



**Universidade Federal do Rio Grande do Norte**

**Centro de Ciências Exatas e da Terra**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo**

**TESE DE DOUTORADO**

**Injeção de Vapor de Diferentes Sistemas Contendo Tensoativos na  
Remediação de Solos Contaminados por Diesel**

**Rayana Hozana Bezerril**

Orientadores: Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Natal/ RN

Julho/ 2014.

**Rayana Hozana Bezerril**

**Injeção de Vapor de Diferentes Sistemas Contendo Tensoativos na  
Remediação de Solos Contaminados por Diesel.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo-PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e do Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

**Natal, julho de 2014**

**Rayana Hozana Bezerril**

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial

Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Bezerril, Rayana Hozana.

Injeção de vapor de diferentes sistemas contendo tensoativos na remediação de solos contaminados por diesel / Rayana Hozana Bezerril. - Natal, 2014.

113 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.









Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.  
Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Postos de combustíveis – Tese. 2. Contaminação do solo – Tese. 3. Diesel – Tese.  
4. Técnicas de remediação – Tese. 5. Tensoativos – Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de  
Castro. II. Silva, Djalma Ribeiro da. III. Título.


## “Injeção de Vapor de Diferentes Sistemas Contendo Tensoativos na Remediação de Solos Contaminados por Diesel.”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo-PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo.

### Banca Examinadora

1- Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Tereza Neuzma de Castro Dantas	
(Orientador – UFRN)	
2- Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva	
(Membro Interno – UFRN)	
3- Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues	
(Membro Externo ao Programa – UFRN)	
4- Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Adriana Margarida Zamboni Ramalho	
(Membro Externo à Instituição – UFRN)	
5- Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Kátia Regina Souza	
(Membro Externo à Instituição – UFRN)	
6- Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite	
(Membro Externo à Instituição – UFRSA)	
7- Rayana Hozana Bezerra	
(Doutoranda PPGCEP)	
8- Carlos Augusto Macedo Junior	
(Secretário do PPGCEP)	

Natal(RN), 25 de julho de 2014.



**BEZERRIL, Rayana Hozana** — Injeção de vapor de diferentes sistemas contendo tensoativos na remediação de solos contaminados por diesel. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Meio Ambiente.

**Orientadores:** Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas, Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

## **RESUMO**

---

Dentre as atividades econômicas potencialmente poluidoras que comprometem a qualidade do solo e da água subterrânea estão os postos revendedores de combustíveis. O vazamento de combustíveis derivados do petróleo a partir de tanques subterrâneos ou atividades realizadas indevidamente com estes poluentes podem contaminar extensas áreas, causando sérios problemas ambientais e toxicológicos. O número de postos de combustíveis cresceu desordenadamente, sem nenhum tipo de controle, com isso os impactos ambientais gerados por esses empreendimentos cresceram ocasionando a poluição do solo e da água subterrânea. Várias técnicas utilizando tensoativos têm sido propostas para remediação deste tipo de contaminação. Este estudo apresenta como inovação a aplicação de diferentes sistemas contendo tensoativos na fase vapor e compara suas eficiências de remoção de diesel de um solo contendo esse contaminante. Para isso, foi utilizado um sistema que contém sete poços injetores das seguintes soluções vaporizadas : água, soluções de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão, Os tensoativos utilizados foram o Óleo de Coco Saponificado (OCS), em solução aquosa e um álcool etoxilado UNTL-90: em solução aquosa, e em sistemas de microemulsão e nanoemulsão. Dentre os sistemas investigados, a nanoemulsão foi a que apresentou maior eficiência, alcançando 88% de remoção da fase residual de diesel, sendo a mais viável ecológica e tecnicamente por ser um sistema com menor teor de matéria ativa.

**Palavras-chave:** Postos de Combustíveis, Contaminação do solo, Diesel, Técnicas de remediação, Tensoativos.

---

**ABSTRACT**

---

Among the potentially polluting economic activities that compromise the quality of soil and groundwater stations are fuel dealers. Leakage of oil derived fuels in underground tanks or activities improperly with these pollutants can contaminate large areas, causing serious environmental and toxicological problems. The number of gas stations grew haphazardly, without any kind of control, thus the environmental impacts generated by these enterprises grew causing pollution of soil and groundwater. Surfactants using various techniques have been proposed to remedy this kind of contamination. This study presents innovation as the application of different systems containing surfactant in the vapor phase and compares their diesel removal efficiencies of soil containing this contaminant. For this, a system that contains seven injection wells the following vaporized solutions: water, surfactant solution, microemulsion and nanoemulsion, The surfactants used were saponified coconut oil (OCS), in aqueous solution and an ethoxylated alcohol UNTL-90: aqueous solution , and nanoemulsion and microemulsion systems. Among the systems investigated, the nanoemulsion showed the highest efficiency, achieving 88% removal of residual phase diesel, the most ecologically and technically feasible by a system with lower content of active matter.

**Keywords:** Fuel Stations, Soil Contamination, Diesel, Remediation Techniques, Surfactants.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus, e aos meus pais, pois eles são meu tudo!

***“Combati o bom combate,***

*Terminei a corrida,*

*Guardei a fé.”*

*(2 Timóteo 4:7).*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor Deus por tudo que ele faz por mim, ele é o grande responsável por esta vitória!

Agradeço aos meus pais, Solange e Walfran por todo esforço e incentivo para que eu possa conquistar todos os meus sonhos. Deus é conosco! Amo vocês!

A minha sobrinha Júlia, porque você é a melhor parte de mim! Amo-te incondicionalmente!

Ao meu irmão Raynerson pelo esforço e ajuda dada.

As minhas amigas e irmãs, Kátia Souza, Juliana, Bia e Daniela, pela força que sempre me deram, pelos conselhos, momentos de felicidade e pelos 11 anos de amizade... Amo vocês!!!

As maravilhosas, Erleide, Laura, Ellen e Paty. Porque nós somos inesquecíveis.

A todos que compõem o NUPPRAR, pelas análises realizadas, em especial a Eduardo Phillip, Mariela Chagas e Nireide Cardoso.

Aos Técnicos do Laboratório de Química Miquéias e William por construírem meu sistema de injeção, muito obrigada!!!

À Aécia Seleide e Raoni Anjos, por toda ajuda que me deram que Deus os abençoe sempre!

A todos que fazem parte do LTT. Em especial a Kalyne Arruda, Keyla Melo, Cátia Rossi, Susana, Alcides, Ana Paula, Rayanna Assunção, Mônica, Kahildete, e Jéssica. Obrigada pela ajuda, pelas conversas e por todos os momentos de convivência!

À João Victor Anacleto, por toda ajuda dedicada nos experimentos, muito obrigada por tudo!

À Tamyris Souza, por toda a disponibilidade e ajuda na fase decisiva deste trabalho, que Deus te abençoe sempre! Muito obrigada!

À Adriana Zanbotto, por ser minha irmã, amiga, conselheira... Enfim, Deus a colocou em minha vida e sou eternamente grata por você está sempre ao meu lado!

Aos verdadeiros amigos que estão sempre torcendo por mim e as novas amigadas que conquistei nessa caminhada.

A professora Tereza Neuma, pela orientação, ajuda e principalmente pelos ensinamentos tanto na academia como para a vida, eu aprendi muito com você, que Deus te ilumine sempre! Obrigada por tudo!

Ao professor Djalma, por fazer parte de toda minha vida acadêmica, me orientando e dando todo o suporte necessário. Muito Obrigada por tudo!

Ao Professor Marcos Alysson Felipe, pela amizade e disposição em me ajudar.

Ao Professor Wilson da Mata, por tirar minhas dúvidas e pela disponibilidade em sempre me ajudar.

Ao Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite, pela grande ajuda e orientação neste trabalho. Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo pela oportunidade.

À Maria Brunet, pela amizade e por toda a ajuda durante esses 4 anos.

Aos examinadores pela contribuição.

À Petrobras e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio financeiro através do seu Programa de Recursos Humanos PRH-14 com a concessão de bolsa.

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	2
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS</b>	6
2.1 Postos de Combustíveis.	6
2.2 Sistema de Armazenamento subterrâneo de Combustíveis – SASC.	6
2.3 Contaminação por vazamento de postos de combustíveis.	8
2.4 Formação de fase líquida não aquosa leve (LNAPL).	9
2.5. Molhabilidade.	11
2.6 Porosidade.	13
2.7 Saturação residual de Fluidos.	14
2.8 Permeabilidade.	15
2.9 Tensoativos.	17
2.9.1 Classificação dos Tensoativos.	18
2.9.1.1 Tensoativos aniônicos.	18
2.9.1.2 Tensoativos Catiônicos.	18
2.9.1.3 Tensoativos Anfóteros.	19
2.9.1.4 Tensoativos não-iônicos.	19
2.9.2 Micelas.	20
2.9.3 Balanço Hidrofílico/Lipofílico (BHL).	22
2.9.4 Emulsões	22
2.9.5 Microemulsões.	23
2.9.6 Nanoemulsões.	24
2.9.7 Propriedades dos Tensoativos.	26
2.9.7.1 Adsorção	26
2.9.7.2 Mobilização e Solubilização.	28
2.10 Técnicas de Remediação de Solo e Águas Subterrâneas.	28
2.10.1 Remediação com tensoativos.	29
2.10.1 Injeção de vapor de tensoativo.	29
<b>3. ESTADO DA ARTE</b>	34
3.1 Levantamento bibliográfico de trabalhos que utilizaram técnicas convencionais para remediação de solos contaminados por combustíveis.	34

---

3.2 Utilização de soluções de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão como técnicas inovadoras de remediação de solos contaminados por combustíveis.	38
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	45
4.1 Materiais	45
4.1.1 Coleta do Solo.	45
4.1.2 Análise granulométrica.	45
4.1.3. Determinação do teor de umidade.	45
4.1.4 ,Método de contaminação do Solo.	46
4.1.5 Tensoativos utilizados.	46
4.1.5.1 Óleo de Coco Saponificado (OCS).	46
4.1.5.2 Obtenção do OCS.	47
4.1.5.3 UNTL-90® L.	47
4.2 Métodos	48
4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica dos tensoativos.	48
4.2.2 Obtenção e caracterização dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.	48
4.2.2.1 Obtenção dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.	48
4.2.2.2 Caracterização dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.	49
4.2.3 Sistema de Injeção de Vapor.	49
4.2.4 Metodologias Analíticas de extração e quantificação de TPH no solo.	51
4.2.4.1 Metodologia Analítica de Extração.	51
4.2.4.2 Escolha do método analítico de detecção e quantificação de TPH.	52
4.3 Planejamento Experimental	53
4.3.1 Planejamento fatorial.	53
4.3.2 Planejamento fatorial $3^2$ para os testes com os tensoativos OCS e UNTL90.	53
4.3.3. Planejamento fatorial $2^2$ para os testes com os sistemas de injeção Microemulsão e Nanoemulsão.	55
<b>5. RESULTADOS e DISCUSSÕES</b>	58
5.1 Caracterização granulométrica da amostra de solo.	58
5.2 Cálculo do Teor de Umidade.	59
5.3 Concentração Micelar Crítica (C.M.C) do OCS.	59
5.4 Determinação da C.M.C para o tensoativo UNTL-90.	60

---

5.5 Obtenção dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados para o tensoativo UNTL-90.	61
5.6 Caracterização dos sistemas de injeção.	62
5.7 Metodologia analítica de detecção e quantificação de TPH.	64
5.8 Influência do volumes de injeção aplicado na eficiência de remoção do diesel.	64
5.9– Otimização da Remoção de diesel por microemulsão e nanoemulsão utilizando Planejamento Experimental.	66
5.9.1 –Planejamento fatorial $3^2$ para remoção de diesel com OCS.	66
5.9.2 – Efeitos das variáveis: quantidade de volume injetado ( $x_1$ ), concentração do tensoativo OCS ( $x_2$ ).	66
5.9.3. – Influência do volume injetado e da concentração de tensoativo OCS.	69
5.9.4 - Planejamento fatorial $3^2$ para remoção de diesel com o UNTL90.	70
5.9.5 - Efeitos das variáveis: quantidade de volume injetado ( $x_1$ ), concentração do tensoativo UNTL-90 ( $x_2$ ).	71
5.9.6 – Volume injetado e concentração de tensoativo UNTL-90.	74
5.9.7 – Planejamento fatorial $2^2$ para os sistemas de injeção de vapor de Microemulsão e de Nanoemulsão.	75
5.9.7.1-Planejamento experimental I: Volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nanoemulsão.	75
5.9.7.2 Planejamento experimental II: Volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nanoemulsão.	78
5.9.7.3 Planejamento experimental III: Volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.	81
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>88</b>

**LISTA DE FIGURAS****Capítulo 2**

<b>FIGURA 2.1</b> Dispositivos de proteção ambiental no SASC.	8
<b>FIGURA 2.2</b> Tanque de armazenamento de combustível de parede dupla.	9
<b>FIGURA 2.3</b> Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada	11
<b>FIGURA 2.4</b> Equilíbrio de forças na interface óleo-água.	13
<b>FIGURA 2.5</b> Molhabilidade em sistemas óleo-água.	14
<b>FIGURA 2.6</b> Fluxo linear em um meio poroso horizontal.	17
<b>FIGURA 2.7</b> Representação esquemática da molécula de tensoativo	18
<b>FIGURA 2.8</b> Estrutura de um tensoativo catiônico.	19
<b>FIGURA 2.9</b> Processo de formação das micelas.	20
<b>FIGURA 2.10</b> Comportamento de um tensoativo em sistema solo/água/óleo.	21
<b>FIGURA 2.11</b> Tipos de emulsões para um sistema óleo e água.	23
<b>FIGURA 2.12 (a)</b> - Estrutura de uma microgotícula direta (O/A) e (b)- Estrutura de uma microgotícula inversa (A/O).	23
<b>FIGURA 2.13</b> Adsorção de múltiplos componentes em uma região interfacial.	27

**Capítulo 4**

<b>FIGURA 4.1:</b> Reação de Saponificação	46
<b>FIGURA 4.2</b> Molécula do UNTL-90	48
<b>FIGURA 4.3</b> (a): Sistema para injeção de vapor utilizado no tratamento do solo contaminado por diesel. (b): Design gráfico do sistema de injeção.	50
<b>FIGURA 4.4:</b> Dinâmica da fase vapor no solo.	51

**Capítulo 5**

<b>FIGURA 5.1</b> Classificação Granulométrica do Solo	58
<b>FIGURA 5.2</b> – Determinação da concentração micelar crítica C.M.C para o tensoativo UNTL90 em fase aquosa, a 25°C.	60
<b>FIGURA 5.3:</b> Diagrama de fase pseudoternário para o sistema UNT L90 (Tensoativo) + n-butanol (Co-tensoativo) + água destilada + querosene, a 25°C.	61
<b>FIGURA 5.4:</b> Dados de tensão superficial x concentração de tensoativo para a obtenção da nanoemulsão.	62
<b>FIGURA 5.5</b> - Diagrama de Pareto para o OCS.	67
<b>FIGURA 5.6</b> - Valores Observados versus Previstos	69

<b>FIGURA 5.7:</b> Superfície de resposta para o volume de injeção e tensoativo OCS.	70
<b>FIGURA 5.8:</b> Gráfico de Pareto para o UNTL-90.	72
<b>FIGURA 5.9:</b> Gráfico dos valores observados VS valores previstos UNTL-90.	73
<b>FIGURA 5.10 -</b> Superfície de resposta para o volume de injeção e tensoativo UNTL-90.	74
<b>FIGURA 5.11:</b> Diagrama de Pareto para volumes mínimos e máximos de injeção (500 ml e 3000 ml) para micro e nanoemulsão.	76
<b>FIGURA 5.12:</b> Superfície de resposta para mínimos e máximos de injeção para micro e nano emulsão.	77
<b>FIGURA 5.13:</b> Diagrama de Pareto para volumes e intermediários (500 ml e 1750 ml) de injeção para micro e nano emulsão.	78
<b>FIGURA 5.14:</b> Superfície de resposta para volumes intermediários de injeção para micro e nano emulsão.	79
<b>FIGURA 5.15:</b> Diagrama de Pareto para volumes intermediários e máximos (1750 ml e 3000 ml) de injeção para micro e nano emulsão.	81
<b>FIGURA 5.16:</b> Superfície de resposta para volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.	82

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 2

<b>TABELA 2.1-</b> Aplicação dos tensoativos de acordo com a faixa de BHL.	22
<b>TABELA 2.2:</b> Escala granulométrica das emulsões.	26

### Capítulo 4

<b>TABELA 4.1 –</b> Ensaio realizados e a interação entre os fatores para os tensoativos OCS e UNTL-90.	54
<b>TABELA 4.2 –</b> Matrizes experimentais para volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nano emulsão.	55
<b>TABELA 4.3 -</b> Matrizes experimentais para volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nano emulsão.	55
<b>TABELA 4.4 -</b> Matrizes experimentais para volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.	56

### Capítulo 5

<b>TABELA 5.1 -</b> Composição Média do óleo de coco	59
--	----

<b>TABELA 5.2</b> – Caracterização dos sistemas de injeção: Solução de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão.	63
<b>TABELA 5.3</b> - Eficiência de remoção do diesel do solo em função dos volumes de injeção utilizando diferentes sistemas de vapor.	64
<b>TABELA 5.4</b> – Percentual de remoção de diesel pelo método de injeção de solução aquosa de OCS.	66
<b>TABELA 5.5</b> - Análise de variância para os experimentos com o tensoativo OCS.	68
<b>TABELA 5.6:</b> Eficiência de remoção de diesel pelo método de injeção de solução aquosa de UNT L -90.	71
<b>TABELA 5.7:</b> Análise de variância para os experimentos com o tensoativo UNTL90.	73
<b>TABELA 5.8</b> - Influência dos volumes mínimos e máximos de injeção (500 ml e 3000ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.	75
<b>TABELA 5.9</b> - Influência dos volumes mínimos e intermediários de injeção (500 ml e 1750 ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.	78
<b>TABELA 5.10:</b> Influência dos volumes intermediários e máximos de injeção (1750 ml e 3000 ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.	80

## **QUADROS**

### **Capítulo 3**

**QUADRO 3.1:** Trabalhos que utilizaram técnicas convencionais de remediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. 34

**QUADRO 3.2:** Referências que utilizaram soluções de tensoativo, microemulsões e nanoemulsões como técnicas inovadoras de remediação de solos. 38



## NOMECLATURAS

**BHL** - Balanço Hidrofílico-Lipofílico

**CCE** - Custo do consumo energético

**CQSE**: custo com a quantidade de substâncias envolvidas

**CS** – Custo do Sistema.

**CT**- Custo Total

**C/T** – Razão Co-tensoativo/Tensoativo

**CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**EPA** – Environmental Protection Agency

**OCS** – Óleo de Coco Saponificado

**C.M.C** – Concentração Micelar Crítica

**HPA's** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

**NAPL'S** – Líquidos Polares Não Aquosos

**LNAPL** - Fase líquida Não Aquosa Leve

**P**- Potência

**POA** – Processos Oxidativos Avançados

**QS**: Quantidade de Solo.

**T** - Tempo

**TOG**: Teor de Óleos e Graxas.

**TPH** – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

**USD** - Dólar

**USEPA** – United States Environmental Protection Agency (Agencia de Proteção Ambiental)

**VOC** – Compostos Orgânicos Voláteis

**W** – Consumo Energético

**ZPA** – Zona de Proteção Ambiental

---

**CAPÍTULO I:**  
**Introdução**

---

# 1. INTRODUÇÃO

Durante as etapas de exploração, produção e refino do petróleo, bem como no transporte, distribuição e comercialização de seus derivados podem ocorrer diversos tipos de acidentes ambientais como derrames, vazamentos, incêndios, explosões, entre outros. Vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo (UST) de gasolina e diesel em postos de revenda de combustíveis são comuns e contaminam o solo e águas subterrâneas com substâncias que são tóxicas e/ou cancerígenas como: BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) e Total de Hidrocarbonetos de Petróleo (TPH) (LU et al., 2014; RAMALHO et al., 2014).

A facilidade de adsorção dos contaminantes em matriz de solo e a baixa solubilidade em água geram dificuldades de tratamento desse solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo (PARIA, 2008). Para este tipo de contaminação existem algumas tecnologias de tratamento para águas subterrâneas e solo já consolidadas, como: Extração de Vapores do Solo (SVE), Injeção de Ar, *Landfarming*, *Biopilhas*, Bioventilação, Dessorção Térmica, Bioremediação de águas subterrâneas *in situ*, Extração Multifásica, Atenuação Natural Monitorada, Bioremediação Aeróbica Avançada e Oxidação Química (U.S.EPA, 2004).

**Entretanto, tecnologias mais recentes, chamadas de "tecnologias inovadoras", têm ganhado espaço nesta área, como o aquecimento por rádio frequência, co-solventes, tensoativos e lavagem do solo, porém precisam demonstrar as suas viabilidades para locais típicos com vazamentos UST (Tanque de Armazenamento Subterrâneo) (U.S.EPA, 2004).**

A utilização de tensoativo para remediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados vem sendo estudada e tem demonstrado potencial de aplicação na descontaminação de solos (DWARAKANATH; KOSTARELOS; POPE, 1999; URUM; PEKDEMIR; MCMENAMY, 2005; OWSIANIAK et al., 2008). A maioria dos estudos utilizando este tipo de sistema tem mostrado aumento significativo na remoção de compostos orgânicos do solo e de águas subterrâneas (LEE et al., 2002; ELE et al., 2008; LAHA; TANSEL; USSAWARUJIKULCHAI, 2009). Isto porque, os tensoativos são moléculas que possuem dupla afinidade, seja pela água seja pelo óleo, pois são constituídas de uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo ativas superficialmente, com poder de reduzir a tensão interfacial e de se agregarem em meio aquoso para formar microestruturas (micelas) (MITTAL, 1979;

LANGE, 1999). A redução da tensão interfacial pode facilitar o transporte de contaminantes orgânicos do solo para uma solução de lavagem (ZHANG; LO; ASCE, 2007).

Os sistemas aplicados, solução de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão, apresentem tensoativo em sua composição, eles possuem diferenças em sua composição, estrutura e propriedades. As soluções de tensoativos são sistemas homogêneos compostos apenas por água e tensoativo, nas quais as moléculas de tensoativo se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração micelar crítica C.M.C formando agregados (ROSSI et al., 2006; CHIESA et al., 2008). Para concentrações abaixo da C.M.C., o tensoativo se apresenta na forma de monômeros (HINZE e MITTAL, 1979; ROSSI et al., 2006), já para valores próximos ou acima da C.M.C. há equilíbrio entre os monômeros e micelas.

As microemulsões são sistemas homogêneos constituídos por uma fase aquosa, uma fase oleosa e um tensoativo, podendo ser usado um co-tensoativo (geralmente visando estabilizar o sistema ou melhorar a solubilidade do tensoativo). São sistemas isotrópicos e termodinamicamente estáveis, formam pequenos agregados (micelas), dinâmicos e com elevada quantidade de matéria ativa em sua composição (HOLMBERG et al., 2002; GRADZIELSKI, 2008). Os Sistemas nanoemulsionados possuem composição semelhante às de uma microemulsão e aparência transparente, porém não apresentam estabilidade termodinâmica, possuem estabilidade cinética. No que diz respeito a sua obtenção, estes possuem maior complexidade, porém suas vantagens estão associadas a quantidade reduzida de matéria ativa em sua composição (tensoativo + co-tensoativo) e menor tamanho de gotícula (MITTAL e SHAH, 2002; KLANG et al., 2012). O diâmetro comum das partículas de uma nanoemulsão se encontra numa faixa entre 1-100 nm (CHIESA et al., 2008).

Este trabalho utilizou o princípio do método de recuperação de petróleo por injeção de vapor, agregando o tensoativo na fase de vapor e aplicou a remediação de solos contaminados, visando combinar temperatura e poder de miscibilidade, com o objetivo de aumentar a mobilização e a solubilização de hidrocarbonetos através da diminuição da tensão interfacial nas interfaces solo/fase orgânica e nas interfaces água/fase orgânica, aumentando a eficiência na dessorção do diesel do solo (CHU, 2003b).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as eficiências de remediação de solos contaminados com fase residual de diesel através destes diferentes sistemas (solução de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão) aplicados na fase de vapor.

Esta tese é composta de 6 capítulos e as referências bibliográficas

No Capítulo II– Aspectos teóricos – São apresentadas as teorias que envolvem a realização deste trabalho, como a contaminação dos solos e das águas subterrâneas proveniente de vazamentos em postos de combustíveis, as técnicas de remediação de solos contaminados, e a técnica inovadora que utiliza diferentes sistemas contendo tensoativos na fase vapor, para remediar o solo contaminado por fase residual de diesel.

No Capítulo III – Estado da arte – Neste capítulo é apresentado um histórico dos trabalhos que utilizaram técnicas convencionais para remediação de solos contaminados por combustíveis, bem como o levantamento bibliográfico dos trabalhos que utilizaram soluções de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão como técnicas inovadoras de remediação de solos contaminados por combustíveis.

No Capítulo IV – Metodologia – Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados nos experimentos, as formas de obtenção dos sistemas adotados, bem como sua caracterização, o sistema de injeção utilizado para remediar o solo contaminado com diesel, a etapa de extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), e as técnicas de análises na determinação destes compostos.

No Capítulo V – Resultados e discussões –Esta parte da tese apresenta os resultados obtidos com os experimentos mediante o planejamento fatorial e aos tipos de sistemas de vapor utilizados (soluções de tensoativos, microemulsão e nanoemulsão).

No Capítulo VI - Conclusões - são apresentadas as conclusões mais importantes obtidas neste trabalho.

As referências bibliográficas são listadas segundo as normas da ABNT, com todas as referências que foram citadas no trabalho.

---

**CAPÍTULO II:**  
**Aspectos Teóricos**

---

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os aspectos mais relevantes referentes à contaminação do solo e das águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis, as técnicas de remediação de solos com tensoativos, os princípios de cada técnica, bem como a idealização e investigação da injeção de vapor com soluções de tensoativos, sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.

### 2.1 POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

A contaminação de solos e aquíferos por hidrocarbonetos, em decorrência de vazamentos em tanques subterrâneos, tem sido o mais frequente evento de passivo ambiental. Nos últimos anos, os postos de combustíveis foram apontados como os maiores vilões ambientais.

As contaminações provenientes de vazamentos que ocorrem no SASCs (Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis), ou até mesmo de efluentes gerados nas lavagens de carros, troca de óleo e da caixa separadora de água e óleo, tem sido alvo de grande preocupação. Os riscos associados a esses eventos comprometem tanto a segurança e saúde da população, como o meio ambiente, (Adaptado de CETESB, 2010).

De acordo com SOBRINHO (2011), os vazamentos são percebidos quando:

**“Ocorrem o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento d’água, razão pela qual as ações emergenciais requeridas durante o atendimento a essas situações requerem a participação de diversos órgãos públicos, além do envolvimento do agente poluidor e suas respectivas contratadas.”**

### 2.2 SISTEMA DE ARMAZENAMENTO SUBTERRÂNEO DE COMBUSTÍVEIS – SASC.

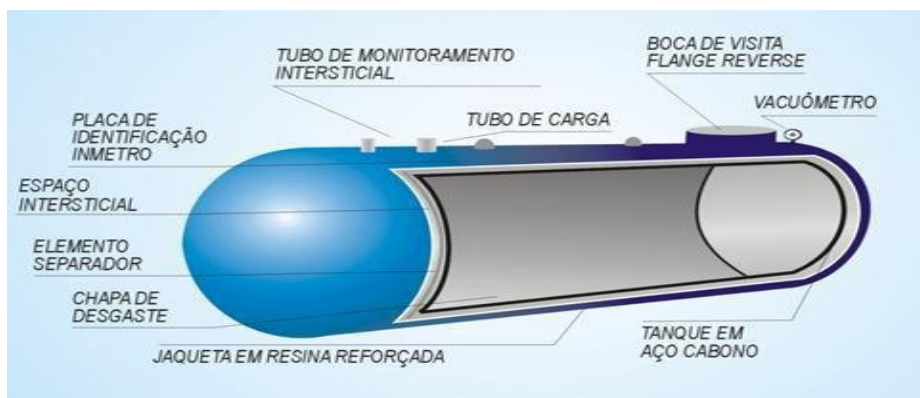
A movimentação de combustíveis exige rigorosas medidas de prevenção, que começam nos projetos dos novos empreendimentos e se estendem às operações de funcionamento dos postos (SILVA, 2011). Os principais dispositivos de proteção ambiental em postos de combustíveis estão no Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustível, cujo esquema é apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Dispositivos de proteção ambiental no SASC.

Fonte: (MOISA, 2005).

As normas NBR 13786/2009 e 13781/2009 determinam que os tanques dos postos de combustíveis das cidades que utilizam o aquífero para abastecimento público de água devem ser obrigatoriamente ecológicos (tanques de parede dupla), também conhecidos como tanques jaquetado, (MATA, 2012), como mostra a Figura 2.2.

**Figura 2.2:** Tanque de armazenamento de combustível de parede dupla.

Fonte: (MOISA, 2005).

De acordo com MATA (2012), os tanques de parede dupla possuem dois revestimentos:

“a parede interna, de aço-carbono e a parede externa, de material não metálico. Entre elas há um sistema de controle de vazamento denominado Monitoramento Intersticial. O controle é realizado por um sensor interligado a um computador, que **avisa quando ocorrem vazamentos da parte metálica para a jaqueta de proteção.**”

### 2.3 CONTAMINAÇÃO ATRAVÉS DE VAZAMENTO EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS.

Os postos de combustíveis se constituem no maior alvo potencializador da contaminação de solos e aquíferos. A quantidade de combustível estocada em cada um deles, quando derramada no solo, pode ser suficiente para inviabilizar o consumo de milhões de metros cúbicos de água subterrânea (OLIVEIRA e LOUREIRO, 1998).

O número de postos que apresentam problemas no Brasil varia de 20% a 30%, nos quais, na grande maioria dos casos, os derramamentos só são descobertos quando seus efeitos são percebidos (TIBURTIUS e PERALTA-ZAMORA, 2003; BARROS, 2011).

O lançamento de hidrocarbonetos pode ocorrer devido à vazamentos e outras perdas nos tanques de armazenamento, oleodutos, linhas de transferência, e muitas outras fontes que resultam em líquido de fase não aquosa leve (LNAPL) no subsolo (PARKER e ISLAM 2000).

A vida útil de um tanque de armazenamento subterrâneo é estimada entre 15 e 20 anos, quando o tanque se encontra instalado em solos pouco agressivos e em condições normais de operação. Tanques com idades superiores a esse período são fortes candidatos à ruptura por

corrosão (OLIVEIRA e LOUREIRO, 1998). Com base no levantamento de dados relativos a eventos passados, é possível estabelecer diretrizes que irão nortear a correção das falhas operacionais e o aprimoramento dos equipamentos que integram os sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SOBRINHO, 2011).

#### 2.4 FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA NÃO AQUOSA LEVE (LNAPL).

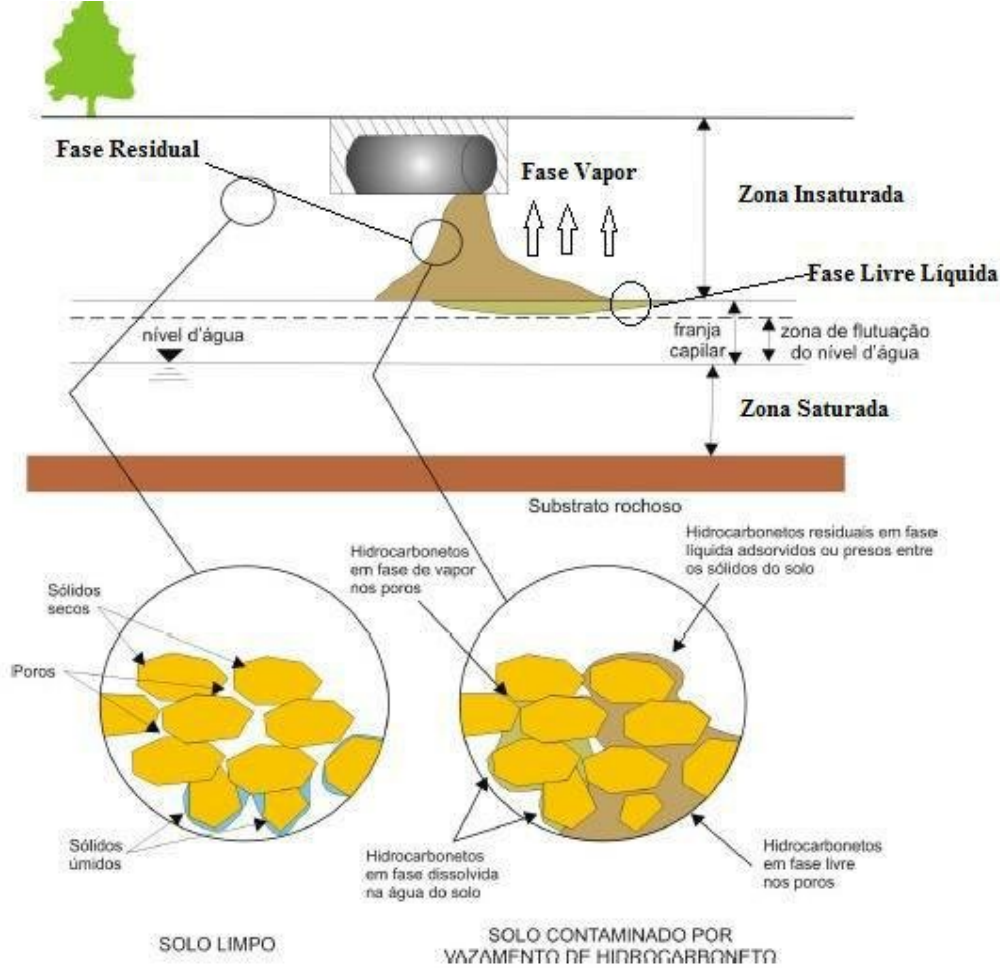
Os Líquidos de fase não aquosa leve (LNAPLs) são contaminantes que existem como uma fase imiscível na zona saturada do solo. Eles incluem produtos derivados do petróleo como a gasolina e óleo diesel comercializados em postos de combustíveis. Os líquidos de fase não aquosa leve (LNAPLs) são mais leves do que a água e são imiscíveis ou parcialmente miscíveis em água (JAEHAK e RANDALL, 2014).

Segundo ZHAO; CHEN; ZHU, (2007), a contaminação de aquíferos por LNAPLs é preocupante, principalmente quando se considera a disponibilidade dos recursos hídricos, a mobilidade das águas subterrâneas e a possibilidade de deslocamento de plumas de contaminantes para fora do domínio físico da área originalmente contaminada.

Quando ocorre um grande vazamento de LNAPLs no solo, elas migram através do solo como uma fase separada, sob a influência da gravidade, deixando gotas residuais na zona não saturada (conhecida como fase residual). Depois de atingir o lençol freático, as LNAPLs formam lentes que flutuam sobre a fase aquosa (conhecida por fase líquida livre). (KIM, 2003; ABDANUR, 2005; CASSIDY, 2007;).

Segundo MOREIRA (2007), no subsolo, as LNAPLs apresentaram maior tendência de migração horizontal, concomitante ao movimento da água subterrânea. Ao mesmo tempo, os constituintes das LNAPLs podem vir a sofrer partição, ou mover-se de uma fase para a outra, dependendo da pressão de vapor da substância contaminante e sua solubilidade em água e das condições ambientais (KIM, 2003; ABDANUR, 2005; CASSIDY, 2007;). A formação das quatro fases distintas: fase líquida livre, fase livre retida ou residual, fase dissolvida (compostos da fase livre líquida miscíveis no aquífero) e fase vapor (composto orgânicos voláteis da LNAPL), que regulam o processo de migração dos hidrocarbonetos no subsolo são mostrados na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada



(Fonte: Adaptado de GUIGUER, 2000).

De acordo com GUIGUER (2000):

“A fase líquida residual pode existir no solo como resíduos líquidos relativamente imóveis, adsorvidos ou retidos entre os sólidos do solo. O líquido livre não residual que passa pelo solo é chamado de fase líquida livre, que quando atinge o nível d’água subterrâneo passa a flutuar sobre o mesmo. Hidrocarbonetos em fase dissolvida podem estar presentes na superfície sólida do solo formando películas, ou na água do solo; quando atingem o nível d’água subterrâneo formam a chamada pluma de contaminação. Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, podendo também se condensar e se adsorver na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo.”

## 2.5. MOLHABILIDADE

Eventos em que ocorrem vazamentos de combustíveis no solo e consequente contaminação de aquíferos devem-se conhecer os efeitos da molhabilidade.

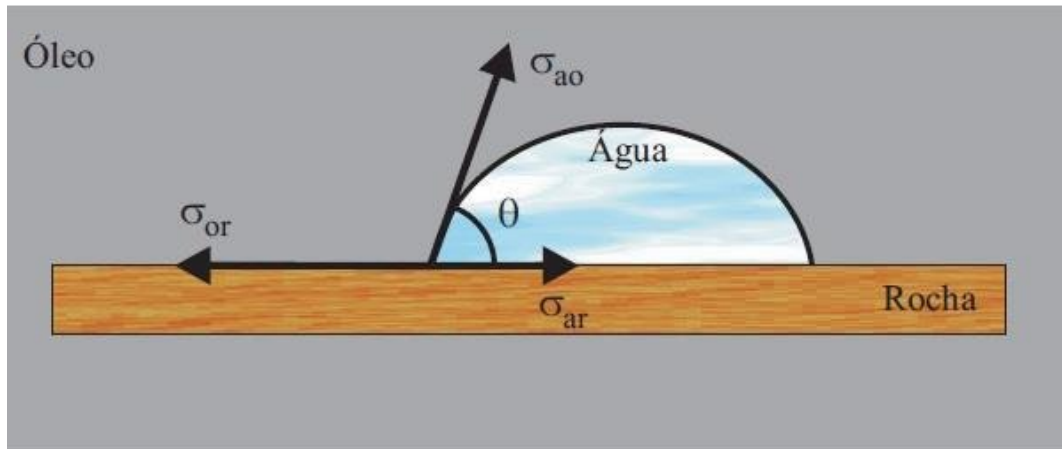
A molhabilidade é a tendência de um fluido (ex: combustível) se espalhar ou aderir em uma superfície sólida (ex. solo) na presença de outro fluido imiscível (ex: água). As propriedades que são determinantes para o bom escoamento de fluidos no interior dos poros das rochas reservatório, dependem das características morfológicas da rocha, como tamanho e conectividade entre os poros, e da distribuição de fluidos no espaço poroso, sendo essa distribuição controlada pela molhabilidade da rocha.

Quando se trata de sistemas que envolvem a presença de fluidos imiscíveis, é necessário considerar não só a interface entre um gás e um líquido, mas também as forças que estão atuando na interface de duas fases líquidas imiscíveis, e entre os líquidos e a superfície sólida. A combinação de todas estas forças determina tanto a molhabilidade como a pressão capilar do meio poroso (FILHO, 2007).

A forma da interface entre fluidos imiscíveis resulta da interação entre as forças moleculares que atuam nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido. Assim, num sistema óleo-água em contato com uma superfície sólida, a tensão de adesão  $At$  é definida segundo Núñez (2007):

$$At = \sigma_{or} - \sigma_{ar} = \sigma_{ao} \cos \theta \quad (1)$$

Onde:  $\sigma_{or}$  é a tensão interfacial entre o óleo e o solo,  $\sigma_{ar}$  é a tensão interfacial entre a água e o solo,  $\sigma_{ao}$  é a tensão interfacial água-óleo, e  $\theta$  é o ângulo de contato. A Figura 2.4 mostra o equilíbrio de forças na interface óleo-água.

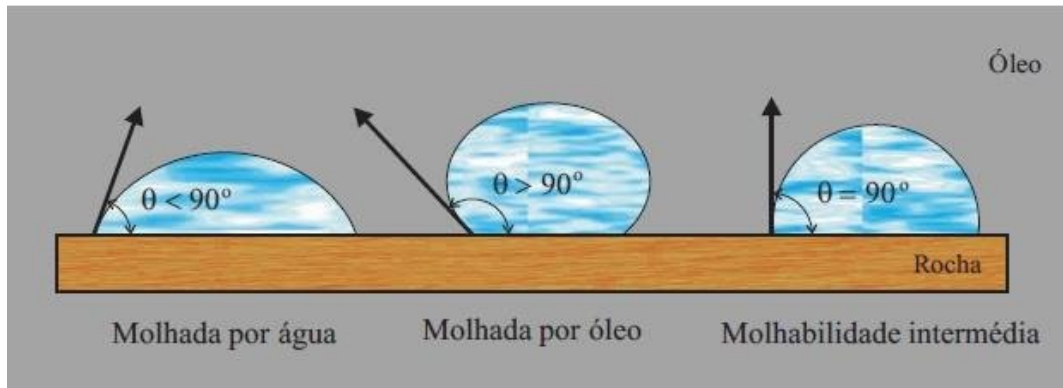
**Figura 2.4:** Equilíbrio de forças na interface óleo-água.

(Fonte: NÚÑEZ, 2007).

A distribuição dos fluidos no reservatório é função da molhabilidade. Devido às forças atrativas, a fase molhante tende a ocupar os poros menores, enquanto a fase não-molhante ocupa os poros e canais mais abertos.

De acordo com NÚÑEZ, (2007), se  $\sigma_{ar} < \sigma_{or} \rightarrow At > 0$ , a superfície sólida é molhada preferencialmente pela água. Se  $\sigma_{ar} > \sigma_{or} \rightarrow At < 0$ , a superfície sólida é molhada preferencialmente pelo óleo e  $At = 0$  indica que ambas as fases têm a mesma afinidade pela superfície sólida. A molhabilidade pode também ser definida pelo ângulo de contato  $\theta$  (medido pela fase aquosa).  $\theta < 90^\circ$  indica que o líquido molhante é água,  $\theta > 90^\circ$  indica que o líquido molhante é o óleo, e  $\theta = 90^\circ$  indica molhabilidade neutra, conforme indicado na Figura 2.5. Finalmente, deve-se ressaltar que o conceito de molhabilidade é de grande importância, já que pode afetar os seguintes fatores (NÚÑEZ, 2007):

- A localização e saturação de água residual.
- A distribuição dos fluidos.
- O valor e a localização do óleo residual.
- O mecanismo de deslocamento.

**Figura 2.5:** Molhabilidade em sistemas óleo-água.

(Fonte: NÚÑEZ, 2007).

## 2.6 POROSIDADE

A porosidade é uma propriedade física que está diretamente relacionada à textura e estrutura dos solos. Segundo a EMBRAPA (2003), a porosidade é constituída pelos espaços vazios, após o arranjo dos componentes da parte sólida do solo e que, em condições naturais, é ocupada por água e ar.

A porosidade inicial de uma formação depende do grau de seleção dos grãos de areia, como o tamanho, os arranjos, a forma e a homogeneidade desses grãos. A porosidade em geral será menor se os grãos de areia possuir tamanhos diversificados, quando comparado a um caso em que haja uniformidade entre os grãos, pois o esperado é que os menores grãos se posicionem nos espaços vazios entre os grãos maiores (PAULINO, 2007).

O cálculo da porosidade é feito a partir da razão entre o volume poroso do solo pelo seu volume total, conforme a Equação (2.2).

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \cdot 100 \quad (2.2)$$

ONDE:

$\phi$  – Porosidade;

$V_p$  – Volume de vazios;

$V_t$  – volume total.

## 2.7 SATURAÇÃO RESIDUAL DE FLUIDOS

A saturação residual de hidrocarbonetos é a razão entre o volume de hidrocarbonetos retido nos poros e o volume total de poros e pode ser expressa pela Equação (2.3):

$$S_R = (V_h/V_t) \times 100 \quad (2.3)$$

Onde:  $S_r$  é a saturação residual,  $V_h$  é o volume de poros ocupados pelos hidrocarbonetos e  $V_t$  é o volume total de poros.

De acordo com MERCER e COHEN, (1990) no contexto da contaminação das águas subterrâneas, a saturação residual tem sido descrita como o grau de saturação no qual o LNAPL torna-se descontínuo e é imobilizado por forças de capilaridade.

Se um LNAPL for derramado na superfície do solo em quantidade suficiente, este vai se mover pela zona vadosa sob o efeito da gravidade até o lençol freático. Ainda, eventualmente vai ocorrer o deslocamento lateral e a difusão desta fase será em função do gradiente de pressão capilar (FILHO, 2007).

De acordo com SCHWILLE (1981, 1984), o avanço da frente de saturação do LNAPL na zona vadosa<sup>1</sup> ocorre:

“enquanto a saturação da [fase livre líquida] no meio for maior do que a residual. Caso contrário, o fluxo do contaminante vai cessar e a fase ficará imóvel sob a forma de glóbulos isolados nos poros, isto ocorre também pela quantidade de volume de hidrocarbonetos. Isto pode acontecer em função das forças capilares ou **da adsorção de constituintes no solo.**”

A saturação residual é um importante parâmetro para a remediação de água subterrânea e é usualmente maior na zona saturada do que na zona vadosa (BICALHO, 1997).

A compreensão dos mecanismos que controlam o fluxo multifásico e a distribuição de fases dos contaminantes é fundamental para impedir o avanço de uma contaminação no solo e ter êxito nos esforços de remediação, uma vez que ocorra um vazamento ou derramamento de LNAPL (HULING e WEAVER, 1991).

---

<sup>1</sup> Zona superficial do solo em que os poros se encontram cheios de ar.



## 2.8 PERMEABILIDADE

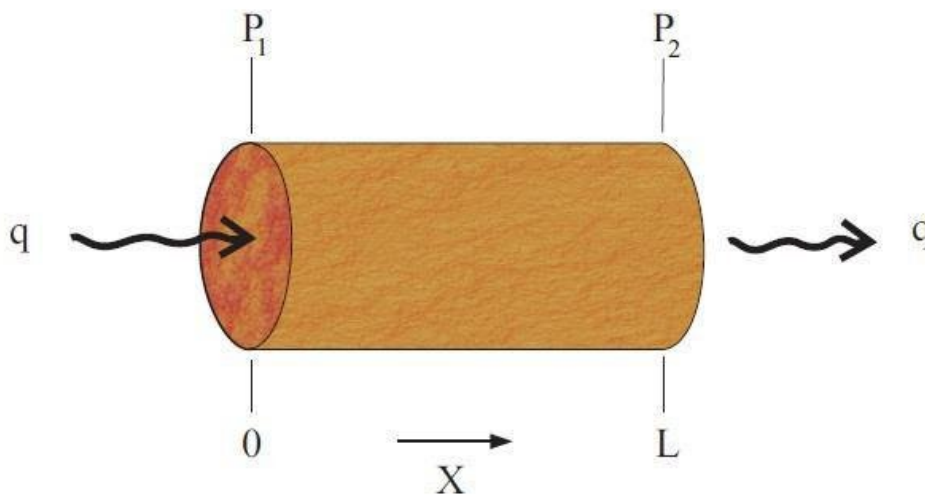
A permeabilidade ou condutividade hidráulica é uma constante de proporcionalidade relacionada com a facilidade com que um fluido atravessa uma seção transversal de um meio poroso ao fluxo (FILHO, 2007). A equação de maior utilização prática para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos foi formulada por Henry Darcy (1856), Equação 4. De acordo com ROSA; CARVALHO; XAVIER, (2006), adaptando a equação de Darcy para exprimir o fluxo de fluidos viscosos, ela pode ser expressa da seguinte forma: **“A vazão através de um meio poroso é proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão, e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade.”**

$$Q = - \frac{A.K (\Delta P)}{\mu L} \quad (4)$$

Onde:

$Q$  é a vazão,  $A$  é a seção transversal ou aparente da rocha,  $k$  é a permeabilidade absoluta do meio poroso,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica,  $P$  é o gradiente de pressão e  $L$  é o comprimento do meio poroso.

Se o meio poroso estiver no plano vertical, a pressão hidrostática deve ser incluída na equação. A permeabilidade é função da porosidade efetiva do meio e da conectividade e forma dos poros (NÚÑEZ, 2007). A Figura 2.6 mostra o esquema de um fluxo linear em um meio poroso horizontal.

**Figura 2.6:** Fluxo linear em um meio poroso horizontal.

(Fonte: NÚÑEZ, 2007).

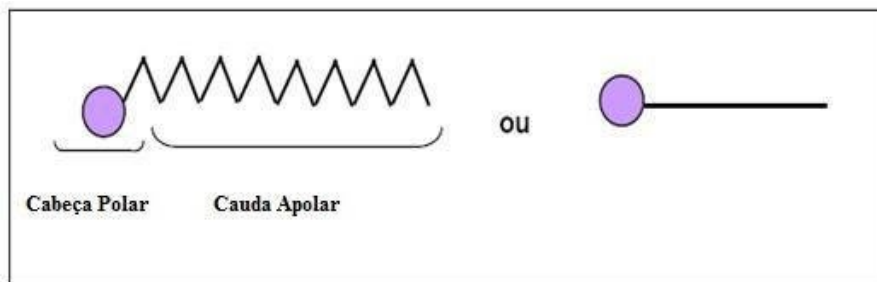
## 2.9 TENSOATIVOS

Tensoativos são moléculas anfifílicas que possuem dupla afinidade por serem constituídas por uma parte hidrofílica, que tem afinidade por água, e outra parte hidrofóbica, possuindo afinidade pelo óleo. Estas moléculas são ativas superficialmente e promovem a diminuição da tensão interfacial. (MITTAL, 1979; LANGE, 1999).

De acordo com PELIZZETTI e PRAMAURO (1985):

**“as moléculas de tensoativos se comportam de maneira distinta e são usadas para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade. Ainda podem promover um novo meio e modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos sua estereoquímica, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e da forma dos agregados de tensoativos”.**

A redução da tensão interfacial pode facilitar o transporte de contaminantes orgânicos do solo para uma solução de lavagem (ZHANG et al., 2007). Na Figura 2.7 encontra-se uma representação de uma molécula anfifílica (tensoativo).

**Figura 2.7:** Representação esquemática da molécula de tensoativo.

(Fonte: CORRER, 2008).

### 2.9.1 Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com sua parte polar em: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

#### 2.9.1.1 Tensoativos aniônicos

Segundo ROSSI et al. (2006), os tensoativos aniônicos:

**“ao se ionizarem em solução aquosa fornecem íons carregados negativamente. Os mais conhecidos são os alquil alcanoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais, por reações de saponificação, sendo até o momento os mais estudados e compreendidos com relação à sua estrutura e função.”**

Os tensoativos aniônicos são os mais utilizados para remoção de poluentes do solo (SHAW, 1992; SCHMITT, 2001). Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{-Na}^+]$  e o dodecilsulfato de sódio  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{-Na}^+]$  (MOURA, 1997).

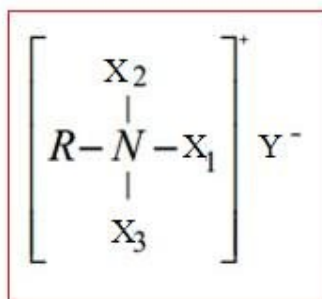
#### 2.9.1.2 Tensoativos Catiônicos

De acordo com (GOMES, 2009), os tensoativos catiônicos:

**“possuem um ou mais grupos que quando em contato com água liberam íons carregados positivamente. Em geral sua fórmula estrutural é dada por  $\text{R}_n\text{X}^+\text{Y}^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra-íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas.”**

Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio. Estes são utilizados principalmente em composições antissépticas ou em formulações de amaciantes de roupa e de condicionadores de cabelos (SANTOS, 2009). A Figura 2.8 ilustra a estrutura de um tensoativo catiônico.

**Figura 2.8:** Estrutura de um tensoativo catiônico.



Fonte: (GOMES, 2009).

#### 2.9.1.3 Tensoativos Anfóteros

Esses compostos quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes caráter anfótero, permitindo classificá-los como moléculas *zwitteriônicas*, ou seja, de caráter híbrido (LANGE, 1999). Os principais representantes desta classe são as betaínas e os aminoácidos.

#### 2.9.1.4 Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (FENDLER et al., 1972).

Esta classe de tensoativos não fornece íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água (ROSSI et al., 2006).

Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos tensoativos não-iônicos são dominadas por impedimento estérico. Sua solubilização pode ser promovida por contribuições de uma cadeia de grupos de óxido de etileno, por exemplo, e uma cadeia geralmente lipofílica (LANGE, 1999).

### 2.9.2 Micelas

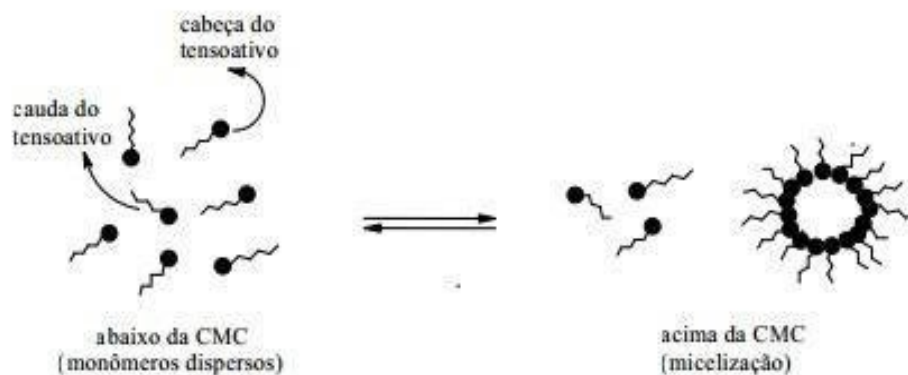
As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Weest e Harwell, 1992).

De acordo com HINZE e MITTAL (1979), as micelas são:

“**agregados moleculares**, formados por tensoativos, possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica C.M.C, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da cmc, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da cmc, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.”

A Figura 2.9 mostra o processo de formação das micelas.

**Figura 2.9:** Processo de formação das micelas.



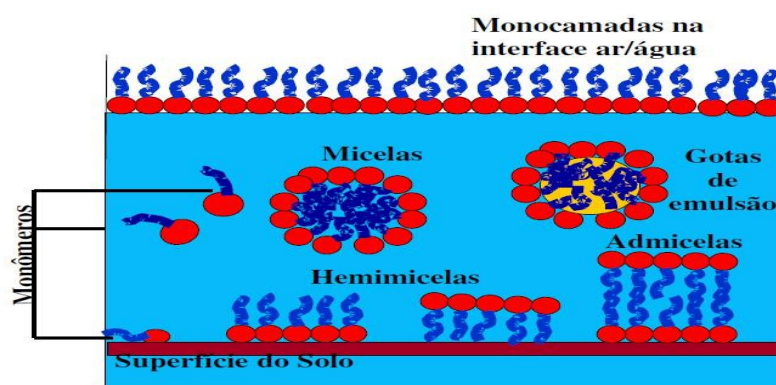
Fonte: (ROSSI et al., 2006).

Numa interface óleo/água (O/A), o tensoativo adsorvido diminui a tensão interfacial provocando um impedimento estérico ou repulsão eletrostática contra a coalescência. Estas barreiras não só impedem que as gotas de emulsão entrem em contato direto, mas também

servem para estabilizar o filme líquido entre duas gotas adjacentes (CAPEK , 2004; VIBHOR et al., 2006). A tensão interfacial está relacionada à quantidade de tensoativo adsorvido na interface e a natureza da camada interfacial e diminui com o aumento em carga na superfície. A carga de superfície é diretamente relacionada à concentração e tamanho do tensoativo embora, dependendo do tipo de tensoativo, muitos outros efeitos podem ser importantes (CAPEK , 2004).

Num sistema composto de solo/água/óleo há possibilidade de formação dessas micelas como é mostrada na Figura 2.10. (MILLIOLI, 2009).

**Figura 2.10:** Comportamento de um tensoativo em sistema solo/água/óleo.



Fonte: (OU, 2000).

De acordo com (HAIGH, 1996; OU, 2000):

**“Quando pequenas concentrações de tensoativos são adicionadas ao sistema solo/água, parte das moléculas (monômeros) é adsorvida pelas partículas do solo e o restante forma uma monocamada na interface ar/água, resultando na redução da tensão superficial. Quando a concentração está acima da CMC, os monômeros se agregam formando micelas com duplas camadas de moléculas de tensoativos (admicelas) na superfície do solo, sendo que as moléculas de tensoativos que estão na superfície do solo ocasionam, também, a redução da tensão interfacial, melhorando a superfície de contato entre as fases aquosas e sólidas. Quando há compostos orgânicos hidrofóbicos presentes neste meio, dependendo da concentração do tensoativo, há, também, a formação de emulsão.”**

### 2.9.3 Balanço Hidrofílico/Lipofílico (BHL)

O balanço hidrofílico/lipofílico (Hydrophilic/lipophilic balance - BHL) é a relação entre as partes hidrofílica e hidrofóbica da molécula do tensoativo. Os compostos mais hidrofóbicos têm um baixo valor de BHL (1-10), enquanto o aumento no valor de BHL corresponde a um aumento no caráter hidrofílico (MILLIOLI, 2009). Além de fatores como caráter iônico, pH em solução, entre outros, o valor de BHL também serve para identificar possíveis aplicações de um tensoativo (PORTER 1994 ). O cálculo do BHL para cada tensoativo baseando-se nas suas fórmulas químicas utilizando a contribuição dos grupos lipofílicos e hidrofílicos foi realizado por DAVIES (1957), de acordo com a Equação 5:

$$\text{BHL} = 7 + \square(\text{n}^\circ \text{ de grupos hidrofílicos}) - \square(\text{n}^\circ \text{ de grupos lipofílicos}) \quad (5)$$

O valor de BHL para uma mistura de tensoativos é dado de acordo com o valor do BHL de cada tensoativo multiplicado pela fração mássica de cada grupo (GOODWIN, 2004). A Tabela 2.1 apresenta os tensoativos de acordo com sua faixa de BHL e suas aplicações.

**Tabela 2.1** - Aplicação dos tensoativos de acordo com a faixa de BHL.

APLICAÇÃO	Faixa de BHL
Emulsionante A/O	3-6
Agente Molhante	7-9
Emulsificante O/A	8-18+
Detergente	13-16
Solubilizante	15-18

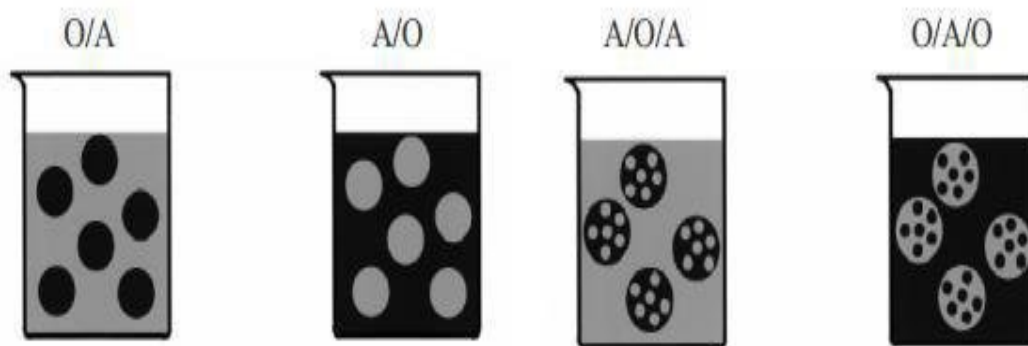
Fonte: (GOODWIN, 2004).

### 2.9.4 Emulsões

Emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com as gotas da fase dispersa com diâmetros que variam entre 0,1 e 10,0 µm aproximadamente (SHAW, 1992). A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Quando o meio orgânico é a fase dispersa e a água é a fase

contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A); e quando o meio disperso é a água e a fase oleosa é a fase contínua a emulsão é dita água em óleo (A/O). Emulsões múltiplas, como por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O) são apresentadas na Figura 2.11 (GOODWIN, 2004; SCHRAMM, 2005).

**Figura 2.11:** Tipos de emulsões para um sistema óleo e água.



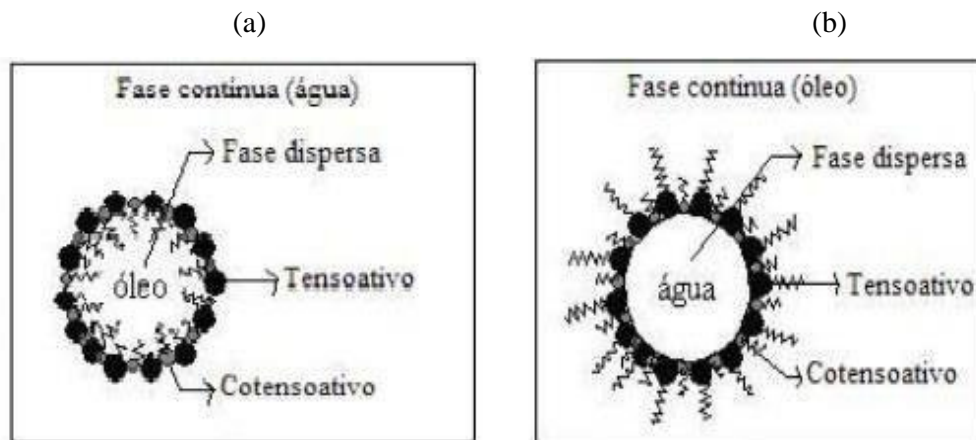
Fonte: (GOODWIN, 2004; SCHRAMM, 2005).

### 2.9.5 Microemulsões

Microemulsões são sistemas homogêneos compostos por água, óleo e tensoativo (co-tensoativos são geralmente utilizados para estabilizar o sistema). São sistemas isotrópicos e estáveis termodinamicamente, formam pequenos agregados (micelas) com tamanho de aproximadamente 3-30 nm, dinâmicos e com elevada quantidade de matéria ativa em sua composição (HOLMBERG et al., 2002 ; GRADZIELSKI, 2008). Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser do tipo óleo em água (O/A), onde o sistema é rico em água e as microgotículas são ditas diretas ou do tipo água em óleo (A/O), onde o sistema é rico em óleo e as microgotículas são ditas inversas, como ilustra a Figura 2.12 (ROSSI et al., 2006).



**Figura 2.12:** (a)- Estrutura de uma microgotícula direta (O/A) e (b) - Estrutura de uma microgotícula inversa (A/O).



Fonte (ROSSI et al., 2006).

Os co-tensoativos podem ser um álcool possuindo em torno de quatro carbonos, o qual deve se localizar em uma posição para neutralizar as forças de repulsão (OLIVEIRA, et al., 2004). Eles têm o objetivo de diminuir a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo, e desta forma estabilizar a microemulsão, quando presentes podem causar interferência nas microestruturas dependendo do seu tamanho molecular e sua concentração (OLIVEIRA et al., 1998).

De acordo com MELO, (2012):

“A razão co-tensoativo/tensoativo, também chamada de razão C/T, é um fator que influencia na solubilização de um sistema microemulsionado. Quando aumentada a razão C/T, aumenta a solubilidade de compostos orgânicos. Porém, quando em valores muito elevados, diminui a solubilidade devido à pequena quantidade de **tensoativo no sistema.**”

### 2.9.6 Nanoemulsões

Nanoemulsões são dispersões onde o tamanho das gotas dispersas estão em escala nanométrica, na qual a faixa de tamanho está compreendida entre 10 e 100 nm, (MASON et al., 2006). Os tamanhos de gotícula das nanoemulsões dão característica de transparência ou translucidez a olho nu, aparência semelhante às microemulsões (MITTAL e SHAH, 2002).

Diferente das microemulsões, as emulsões em escala nanométrica não apresentam estabilidade termodinâmica e, pelo fato de apresentarem pequenas gotículas, não sofrem

efeito da gravidade, porém são suscetíveis ao (movimento browniano)<sup>12</sup> (KLANG et al., 2012).

As nanoemulsões com o diâmetro de gotículas variando entre 20 e 300 nm são mais vantajosas em relação às demais nanoemulsões por apresentarem maior estabilidade frente à (cremação)<sup>3</sup> e sedimentação, utilizarem baixa concentração de tensoativos, serem transparentes e fluídas e aumentarem a molhabilidade, poder de espalhamento e penetração devido à baixa tensão interfacial (SOLANS et al., 2005). O uso de tensoativos é o fator responsável pela estabilidade das nanoemulsões e esses compostos anfifílicos posicionam-se entre as duas fases da emulsão (aquosa e oleosa), originando uma película interfacial que estabiliza o sistema (FERNANDEZ et al., 2004).

Para formar nanoemulsões é necessário o fornecimento de energia, geralmente, de dispositivos mecânicos ou do potencial químico dos componentes (ABISMAIL et al., 1999). Segundo KOURNIATIS et al., (2010), mecanicamente, uma alta energia necessária para promover uma taxa de cisalhamento capaz de deformar a partícula, geralmente, é alcançada através de homogeneizadores de alta pressão ou geradores de ultrassom. A aplicação de alta energia gera forças que podem romper as gotas da fase dispersa, de forma que a diferença entre as pressões interna e externa da gota seja superada (Lei de Young-Laplace) (TADROS et al., 2004).

As nanoemulsões também podem ser obtidas pela emulsificação de baixa energia, em que se alteram as propriedades físico-químicas do sistema. Estes métodos fazem uso da energia armazenada dentro dos agregados moleculares formados por moléculas de tensoativo presentes na emulsão (MILLER; HENNING; GRUNBEIN, 2001).

Outra técnica de obtenção de nanoemulsões é através da emulsificação espontânea, que é simples, rápida e de baixo custo. Essa técnica se dá através da emulsificação espontânea de uma fase oleosa com tensoativo que possua afinidade pela fase orgânica. Um solvente orgânico é utilizado para dissolver a fase oleosa e, em seguida, essa fase é vertida em uma fase aquosa, que consiste em água e tensoativo hidrofílico, em agitação. A etapa seguinte consiste na remoção do solvente através da evaporação à pressão reduzida (SOUZA, 2013).





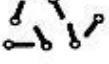
---

<sup>2</sup> O [movimento aleatório](#) de partículas num fluido (líquido ou gás) em decorrência dos choques entre todas as moléculas ou átomos presentes nele.

<sup>3</sup> As partículas da emulsão tendem a se separar do corpo da emulsão, sedimentando ou emergindo de acordo com a diferença de densidade entre as fases (SOUZA, 2003).

Depois de adicionada a fase oleosa na fase aquosa, ocorre um rápido espalhamento da interface, como resultado da difusão mútua entre os solventes, fornecendo a energia necessária para a formação de gotículas (BOUCHEMAL et al., 2004). A Tabela 2.2 mostra a escala granulométrica das emulsões.

**Tabela 2.2:** Escala granulométrica das emulsões.

	<b>Aparência</b>	<b>Denominação</b>	<b>Aspecto</b>
<b>2000 – 20000 nm</b>		Macro emulsão	Branca leitosa
<b>100 – 300 nm</b>		Nanoemulsão	Branca azulada
<b>&lt; 100 nm</b>		Microemulsão	Translúcida
<b>10 nm</b>		Soluções micelares	Transparentes
<b>1 nm</b>		Soluções moleculares	Transparentes

Fonte: (Adaptada de ANSEL et al., 1999).

## 2.9.7 Propriedades dos Tensoativos

### 2.9.7.1 Adsorção

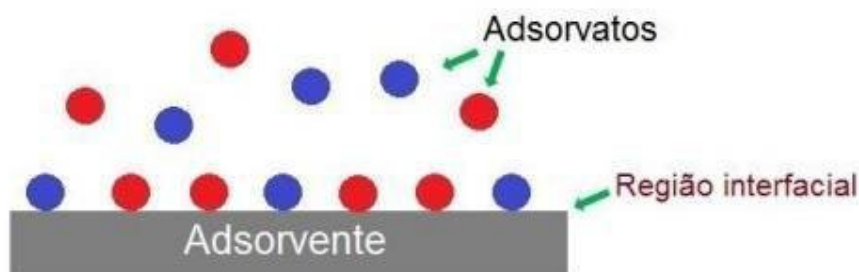
A adsorção de tensoativos em interfaces sólido/líquido é um fenômeno amplamente estudado devido à sua relação direta com estabilidade de colóides. (BROWN e ZHAO, 1993). Além disso, a adsorção de tensoativos em superfícies de óxidos minerais é um processo importante no estudo de detergência, flotação de minerais, dispersão/floculação, crescimento de partículas em suspensão, melhoria da recuperação de óleos, lubrificação, cromatografia, entre outros processos (VANJARA e DIXIT, 1995; WILSON e CARTER, 1983). De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry), a adsorção pode ser

definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como quimissorção (AIROLDI e FARIAS, 2000).

A adsorção química ou quimissorção ocorre por interação química entre adsorvato e adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, ocorrendo desta forma compartilhamento de elétrons (KOENIG, 2007). Portanto, este processo ocorre somente em monocamada, podendo ser seguido de camadas adicionais de moléculas ligadas fisicamente, além de ser seletivo.

A adsorção física ou fisissorção é resultado de forças de interação entre moléculas do adsorvente e do adsorvato maiores do que forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (KLEINÜBING, 2006). A Figura 2.13 mostra a adsorção de múltiplos componentes em uma região interfacial.

**Figura 2.13:** Adsorção de múltiplos componentes em uma região interfacial.



(Fonte: ROSA, 2012).

Os principais mecanismos de adsorção de tensoativos podem ser divididos em troca iônica, que envolve a troca de contra-íons da solução adsorvidos no substrato pelos íons do tensoativo igualmente carregados; pareamento iônico, no qual ocorre a adsorção de íons do tensoativo na solução sobre sítios com cargas opostas na superfície do adsorvente; ligação de hidrogênio pela formação de ligações de hidrogênio entre adsorvente e adsorvato; adsorção por polarização de elétrons  $\pi$ , que ocorre quando o adsorvato contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o substrato sólido tem sítios fortemente positivos; adsorção por forças dispersivas, a qual ocorre via forças de Van der Waals entre o adsorvente e as moléculas do adsorvato; e interação hidrofóbica quando a mútua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas do adsorvato e sua tendência em sair do ambiente polar (aquoso) se torna grande o

suficiente para permitir que se adsorvam no substrato através da agregação de suas cadeias (RIOJA, 2009).

#### 2.9.7.2 Mobilização e Solubilização

A remoção dos contaminantes do solo ocorre em duas etapas: mobilização e solubilização. A mobilização (*Rollup*) ocorre numa concentração abaixo da C.M.C, reduzindo a tensão superficial e interfacial entre os sistemas: óleo/água e solo/água. As moléculas de tensoativos adsorvidas na superfície do óleo causam uma repulsão entre a cabeça do tensoativo e o solo, promovendo a separação (DESHPANDE et al., 1999).

A solubilização é uma importante propriedade das soluções de tensoativos, a qual está relacionada à sua estrutura micelar. No caso dos tensoativos iônicos, essa propriedade se deve ao grupo iônico do tensoativo, que interage com a água. Para os tensoativos não iônicos, a solubilidade está ligada a hidratação dos grupos etoxilados ou propoxilados do tensoativo. O comprimento da cadeia do tensoativo influencia na solubilidade de compostos apolares, dessa forma quando se aumenta o tamanho da cadeia, aumenta-se a capacidade de solubilização de compostos apolares (YANG e ROBB, 2005).

### 2.10 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

A remediação de solos contaminados pode ser feita utilizando-se vários processos que podem ser divididos, basicamente, em duas classes (EPA, 1995):

1) Convencionais – envolvem tecnologias já estabelecidas e bastante conhecidas como, por exemplo: incineração, lavagem de solo, dessorção térmica, *air sparging*, *bioventing*, etc.

2) Alternativos – envolvem tecnologias inovadoras que vêm sendo recentemente estudadas e utilizadas. Portanto, estas tecnologias ainda não são totalmente conhecidas.

A seleção do método apropriado constitui um processo complexo, envolvendo considerações detalhadas das características do local, do poluente, e um estudo da viabilidade técnico-econômica de aplicação das várias alternativas para o local específico.

Vários processos de remediação de solos contaminados por óleos e outros produtos da indústria do petróleo têm sido propostos na literatura. Dentre os quais podemos citar a bioremediação; a degradação dos poluentes por processos avançados de oxidação, tais como o processo Fenton; a injeção de vapor; e a lavagem com soluções de tensoativos.

De acordo com (NOBRE e NOBRE, 2005), as alternativas que utilizam soluções mais naturais e com menores impactos no subsolo vêm ganhando maior destaque nos últimos anos. Porém, vale lembrar que, essas soluções, devido ao maior tempo requerido na remediação, nem sempre são suficientes para atingir os objetivos do projeto e devem, na maioria dos casos, serem aplicadas em complemento às tecnologias convencionais já existentes.

### 2.10.1 Remediação com tensoativos

A contaminação dos solos por componentes hidrofóbicos é um dos principais tipos de poluição (ADEME, 2006). Até agora, foram desenvolvidas várias técnicas de remediação (LECOMTE, 1995) entre eles, os processos de lavagem com tensoativos e biotensoativos são os mais utilizados (CHU, 2003b).

O princípio básico destes métodos consiste na mobilização e solubilização de hidrocarbonetos através da diminuição da tensão interfacial nas interfaces solo / fase orgânica e nas interfaces água /fase orgânica (CHU e KWAN, 2003a). Em geral, a remediação de solos por tensoativos é feita separando as moléculas orgânicas adsorvidas sobre o solo e presas nos poros, seguido pelo seu encapsulamento dentro de micelas formadas a uma concentração superior à concentração crítica de micelas C.M.C (LEE et al., 2005).

### 2.10.2 Injeção de vapor com tensoativo

Como esse trabalho visa adaptar os conceitos de recuperação avançada à remediação de solos contaminados por diesel combinando três tipos diferentes de métodos de recuperação: **método miscível**, pois o fluido injetado é miscível com o óleo que se encontra em estado residual retido por forças capilares; **método térmico**, que consiste na injeção de um fluido quente (vapor de solução e sistemas contendo tensoativos), em que o calor é gerado antes de entrar em contato com a fase livre residual de diesel, a fim de reduzir sua viscosidade; e o **método químico**, que tem como objetivo injetar tensoativos na fase vapor, que irá diminuir a tensão interfacial água-óleo com consequente diminuição das forças de retenção capilar.

O vapor injetado (fluido deslocante) deve deslocar o diesel residual (fluido deslocado) para fora dos poros do solo e ao mesmo tempo em que deve ocupar o espaço deixado por ele à medida que este vai sendo expulso (Adaptado de THOMAS et al., 2001). A porção do solo quando invadida apenas com vapor deslocante, não deslocará todo diesel lá contido, devido a efeitos de capilaridade.

Associando aos conceitos de engenharia de reservatórios, a eficiência na recuperação da fase livre residual de diesel no solo poderia ser avaliada através dos parâmetros de "eficiência de varrido horizontal", "eficiência de varrido vertical" e "eficiência de deslocamento." (THOMAS et al., 2001), embora nunca tenha sido aplicada para este propósito:

- "eficiência de varrido horizontal" é o percentual da área da pluma que foi invadida pelo vapor até determinado instante. Esta depende da maneira como os poços de injeção e sucção estão distribuídos na pluma, da razão de mobilidade entre o vapor injetado e o diesel deslocado;
- **"eficiência de varrido vertical" representa o percentual da área de secção vertical da pluma** que foi invadida pelo vapor. Esta depende da variação vertical da permeabilidade, da razão de mobilidades e do volume injetado;
- "eficiência de volumétrica" é o produto da eficiência de varrido horizontal e eficiência de varrido vertical, que é a relação do volume da pluma invadida pelo volume total de vapor injetado.

Através dos conceitos apresentados por THOMAS et al. (2001) podemos prever que a eficiência volumétrica não será suficiente para determinar a quantidade de diesel deslocado. O vapor pode penetrar numa extensão muito grande da pluma, porém a sua capacidade de retirar o diesel do interior dos poros pode ser muito pequena. O parâmetro que mede a capacidade do vapor injetado de deslocar o diesel para fora dos poros **poderá ser chamado de "eficiência de deslocamento"**.

Desta forma, enquanto a eficiência volumétrica exprime o quanto da pluma foi alcançada pelo vapor, a eficiência de deslocamento exprime a quantidade percentual de diesel que foi expulso dos poros pelo vapor. A eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o vapor, o solo e o diesel (no qual o tensoativo atuará reduzindo estas tensões) e o volume injetado.

Para se obter boas recuperações, seria necessário que todas as eficiências fossem altas. A previsão seria de quando as eficiências de varrido fossem baixas, significaria que o vapor injetado encontrou caminhos preferenciais e se dirige para os poços de sucção, deixando grandes porções da pluma intactas. Quando a eficiência de deslocamento fosse baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o vapor injetado não desloca apropriadamente o

diesel para fora da região invadida (Adaptado de THOMAS et al., 2001). Provavelmente, solos com alto teor de argila teriam eficiências de varrido baixas.

A eficiência volumétrica, que é a relação do volume da pluma invadida pelo vapor injetado e o volume total da pluma, poderá não ser suficiente para a determinação da quantidade de óleo deslocado. O fluido pode penetrar numa extensão muito grande da área contaminada, porém a sua capacidade de retirar o óleo do interior dos poros pode ser pequena. (Adaptado de THOMAS et al., 2001).

De acordo com (MARINHO, 1989), a eficiência global de deslocamento de qualquer processo de recuperação de óleo pode considerar-se como o produto da eficiência de deslocamento microscópico e macroscópico. Isto se pode expressar mediante a Equação 6:

$$E = E_D \times E_V \quad (6)$$

Onde: E é a eficiência de recuperação (óleo recuperado),  $E_D$  é a eficiência de deslocamento microscópica, expressa como uma fração e  $E_V$  é a eficiência de deslocamento macroscópica (volumétrica) expressa como uma fração.

Adaptando os conceitos apresentados por ROSA et al., (2006), espera-se que na recuperação térmica ocorra à expansão da fase livre residual, que o diesel quando aquecido sofra dilatação durante uma injeção de vapor. Devido à temperatura pode ocorrer a evaporação das frações mais leves da fase livre residual. Durante a injeção contínua, zonas de vapores se formam e se expandem em torno do poço injetor, na qual a temperatura dessa zona é aproximadamente igual a do vapor injetado, entretanto, adiante do vapor é formada uma zona de água condensada, na qual a temperatura é reduzida a partir dos poços injetores até o solo.

A recuperação por injeção de vapor pode depender de vários fatores. Espera-se que a quantidade de calor recebida e retida pelo solo determine a resposta a esse processo. Para que haja um crescimento rápido e contínuo da zona de vapor, resultando em uma alta vazão de deslocamento, é necessário que o mínimo de calor seja perdido através das linhas de superfície, nos poços de injeção para o solo e subsolo. As perdas de calor durante uma injeção poderão ser em função da temperatura de injeção, das características do solo contaminado e do equipamento utilizado (Adaptado de ROSA et al., 2006).



A fase livre residual pode sofrer um aumento da sua permeabilidade devido a influência da temperatura e a pressão de ebulição da água, podendo vir a fluir mais livremente. Dependendo da permeabilidade alguns parâmetros podem vir a serem considerados, como as vazões de injeção, as pressões e as temperaturas de vapor. Um sistema fechado pode requerer altos valores de pressão e temperatura de injeção podendo provocar altas perdas de calor (Adaptado de ROSA et al., 2006).

---

**CAPÍTULO III:**  
**Estado da Arte**

---

### 3. ESTADO DA ARTE

Uma vez que este trabalho é uma proposta inovadora de remediação de solos contaminados por combustíveis utilizando a injeção de vapor de tensoativo, o estado da arte deste trabalho será dividido em duas etapas:

- Fazer um levantamento de trabalhos que utilizaram técnicas convencionais para remediação de solos contaminados por combustíveis;
- Fazer um levantamento de trabalhos que utilizaram soluções de tensoativo, microemulsões e nanoemulsões como técnicas inovadoras de remediação de solos.

#### 3.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE TRABALHOS QUE UTILIZARAM TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS.

O quadro 3.1 apresenta de forma resumida um levantamento bibliográfico de trabalhos que utilizaram técnicas convencionais de remediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.

**Quadro 3.1:** Trabalhos que utilizaram técnicas convencionais de remediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.

Autor	Tipo de Remediação	Tipo de contaminante	Resultados encontrados
ABDANUR (2005)	Injeção de ar (AS) e Extração de vapor (SVE) em área industrial	BTEX	Redução do contaminante em 52,8%
		LNAPLs	Redução do contaminante em 97,9%
BRAGATO (2006)	Oxidação química in situ utilizando reagente de Fenton	Benzeno	Degradação em 05 dias
	Biorremediação in situ		Degradação em 19 dias

DUTRA (2006)	Oxidação química utilizando Peroximonossulfato de Potássio em solos argilosos, visando substituição do reagente de Fenton	Benzeno, tolueno e etil-benzeno	Eficiência comparada ao reagente de Fenton para benzeno e tolueno, porém menor para o etil-benzeno.
LOURENÇO (2006)	Barreiras reativas permeáveis (BRP) de AS ( $H_2O_2$ + solo) e de ACA ( $H_2O_2$ + carvão ativado)	BTEX	A barreira reativa ACA foi mais eficiente na redução da concentração de BTEX.
RINALDI (2006)	Processos Oxidativos Avançados – POA (peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio em solução 4,5%) de solos contaminados com borra oleosa.	BTX	Eficiência do Peróxido de hidrogênio: 95,2%, 93,5% e 95,5% para benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente.
			Eficiência do permanganato de potássio: 95,2%, 89,3% e 94,4% para benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente.
SOARES (2007)	Investigou o transporte de $H_2O_2$ em um meio poroso, importantes em Processos Oxidativos Avançados.	BTEX	O método utilizando a variação do potencial redox mostrou-se eficiente para monitorar percolação do oxidante por um

			meio poroso contaminado com gasolina.
LABRE et al. (2008)	Processo de atenuação natural monitorada (ANM) em solo contaminado com 5% de óleo cru	TPH	degradação de cerca de 20% do óleo após 180 dias
TIBURTIUS, (2008)	Oxidação química por processo Fenton e lavagem com biossurfactantes (Rammnolipídio) em matrizes de solo e águas contaminadas com gasolina	BTX	<p>Águas contaminadas com gasolina apresentaram degradação superior a 90% das espécies aromáticas, em tempos de tratamento da ordem de 10 -90 min, utilizando-se processos Fenton assistidos por radiação.</p> <p>Efluentes da lavagem de solos com Rammnolipídio foram tratados por processo foto-feton obtiveram remoção de 90% DQO, em tempo de tratamento de 30-120 minutos.</p>

CIVIDATTI (2009)	Monitoramento das reações de Fenton e foto-Fenton em solo contaminado por petróleo.	HPAs	<p>Na área remediada predominou apenas as reações foto-Fenton, isto porque a ausência de luz nas camadas inferiores do solo dificultou a redução do ferro presente, tornando muito mais lento o processo de degradação por Fenton.</p> <p>As reações foto-Fenton promovem uma degradação de 39% do poluente presente em 1h de irradiação, podendo chegar a 99% de degradação após 4 h de irradiação.</p>
FALCIGLIA, et al. (2011)	Dessorção térmica em 05 tipos de granulometria de solo contaminados por diesel: grossa (500-840 mm), (200-350 mm), areia (75-200 mm) fina, silte (10-75 mm) e argila (<4 mm).	N-alcanos de C <sub>10</sub> -C <sub>25</sub>	A remoção de contaminantes foi afetada pela textura do solo com variação de até 37,1%; e o solo de areia fina exibiu o maior grau de dessorção do diesel

			por um tratamento térmico de 30 min.
ALBERGARIA <i>et al.</i> (2012).	Extração de vapor do solo (SVE) em solos arenosos	BTEX, tricloroetileno e tetracloroetileno	Redução dos contaminantes acima de 92%

Fonte: Autora

### 3.2 UTILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE TENSOATIVO, MICROEMULSÃO E NANOEMULSÃO COMO TÉCNICAS INOVADORAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS.

O quadro 3.2 apresenta de forma resumida um levantamento bibliográfico de trabalhos que utilizaram soluções de tensoativo, microemulsões e nanoemulsões como técnicas inovadoras de remediação de solos.

**Quadro 3.2:** Referências que utilizaram soluções de tensoativo, microemulsões e nanoemulsões como técnicas inovadoras de remediação de solos.

<b>Autor</b>	<b>Tipo de Remediação</b>	<b>Tipo de contaminante no solo</b>	<b>Resultados encontrados</b>
DWARAKANATH <i>et al.</i> (1998)	Lavagem do solo com soluções de tensoativos diamil sulfosuccinato de sódio, dihexilsulfosuccinato de sódio e dioctil sulfosuccinato de sódio	NAPLs em coluna	99,9% dos contaminantes foram removidos utilizando volumes entre 1,0 a 2,0 vezes o volume poroso com a aplicação da solução do tensoativo dihexilsulfosuccinato de sódio.

CHU e KWAN (2003),	Lavagem do solo com soluções aquosas de tensoativo Brij 35, Tween 80 e dodecilsulfato de sódio (SDS) nas concentrações $9,9 \times 10^{-6}$ , $4,3 \times 10^{-5}$ e $8,4 \times 10^{-4}$ (mol. $L^{-1}$ ), respectivamente	4,4-diclorobifenila (DCB)	O SDS foi o que apresentou menor eficácia na lavagem de solo; O tensoativo Brij 35 e a trietilamina como co-solvente, onde se removeu cerca de 99% da DCB quando se utilizou a razão de 20 mol /L.
LEE; KANG; DO (2005).	Lavagem “in situ” com solução de tensoativo e cosolvente (Monooleato de sorbitano, 2,0% + 0,07% de álcool isopropílico) em escala piloto.	Concentração Inicial de TPH (95% diesel) > 2.000 mg/Kg.	Após a injeção da solução (3 vezes o $V_p$ ) de sorbitano a 2% e álcool isopropílico a 0,07% + água subterrânea (2 vezes o $V_p$ ), obteve-se uma eficiência de remoção de 88%.
VREYSEN e MAES (2005)	Lavagem do solo com soluções do tensoativo não iônico Tergitol NP-10 nas concentrações de $10^{-6}$ a $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ .	Concentração inicial de diesel no solo= 10.000 mg/Kg.	Na ausência de micelas, 20% do diesel foi removido. Quando a concentração aumentou para $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ , acima da C.M.C, a remoção foi aumentada em até 50%.
KIM e ANNABLE (2006)	2 experimentos com Air Sparging: O primeiro possuía uma tensão superficial de 69	VOC	Observaram que a taxa de remoção do tolueno por <i>air sparging</i> era mais rápido na tensão



	<p>dine/cm sem nenhum agente tensoativo aplicado e com uma concentração de tolueno de 110 mg/L;;</p> <p>O segundo, possuía uma tensão superficial de 50 dines/cm, 110 mg/L de surfactante aniônico e 99 mg/L de tolueno.</p>		<p>superficial menor;</p> <p>O tempo de pulverização necessário para a remoção de 50% da massa inicial de tolueno foi de 16,8 horas a 50 dyne/cm, bem menor do que 82,5 horas medidos a 69 dyne/cm;</p> <p>As recuperações de massa finais nas tensões superficiais de baixa e alta foram de 92,1% e 56,6%, respectivamente.</p> <p>Concluíram que o air sparging com a tensão superficial reduzida (devido a presença do surfactante) melhorou a eficiência de remoção de compostos orgânicos voláteis no meio poroso, em relação ao air sparging sem surfactante.</p>
<p>DANTAS et al., (2007)</p>	<p>Lavagem em coluna com solução de tensoativo e cotensoativo, C/T = 0,5, %MA = 0,5%, (OCS 0,33% + 0,17% de 1-butanol ), contendo 3% de NaCl.</p>	<p>Diesel</p>	<p>75,9 % (após 50mL de solução de lavagem)</p>

COUTO et al., (2009)	Lavagem com solução de surfactante (SDS, 2,3 a 11,7 g/L), contendo microbolhas de espuma em coluna de solo.	Diesel	96% (após 0,5Vp)
KHALLADIA et al. (2009).	Soluções de tensoativo (SDS) 4 mmol.L <sup>-1</sup> e 8mmol.L <sup>-1</sup>	Diesel	4 mmol.L <sup>-1</sup> - 3,5% de n-alcanos; 8mmol.L <sup>-1</sup> - 73% e após 10 de contaminação 97,2% de diesel.
VILLA et al., (2009).	Lavagem com tensoativo e oxidação Foto-Fenton; A lavagem com a solução de Triton X-100 foi realizada em três concentrações diferentes, 2,1; 4,1 e 8,3 g/L, o que correspondia a 3, 6 e 12 vezes a concentração micelar crítica C.M.C.	Diesel	Na primeira lavagem a solução foi capaz de remover 49% do diesel, a uma concentração de tensoativo 3 vezes o valor da C.M.C; Quando utilizou 12 vezes o valor da C.M.C a remoção aumentou para 87%;  Ao final das três lavagens a remoção aumentou entre 13% e 25%, quando a concentração de

			tensoativo foi 12 vezes o valor da c.m.c., todo o óleo foi removido.
SALEHIAN et al. (2012)	Lavagem de solo com tensoativo Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Diesel com concentrações iniciais de 10.000 ppm e 20.000 ppm	35% (para solução de tensoativo a 0,3% e pH=11); 45% (para solução de tensoativo a 0,1% e pH=11).
OLIVEIRA (2010)	Nanoemulsões, onde as fases oleosas foram o óleo de laranja e o solbrax (solvente extraído da nafta do petróleo, com baixo teor de aromáticos) e o tensoativo utilizado foi o éter laurílico etoxilado (UNTL-90 L70);  Foi avaliada a eficiência das duas nanoemulsões mais estáveis (contendo 5% de solbrax e 12% de UNTL-90 L70 e contendo 20% de óleo de laranja e 10% de UNTL-90 L70).	TPH	A maior eficiência de remoção foi utilizando a fase oleosa solbrax, apresentando eficiências superiores a 90 %.

RODRIGUEZ-ESCALES et al. (2011)	Lavagem do solo utilizando os tensoativos Tween 80, Gold Crew e BS-400.	HPA´s Contaminação inicial: 2.500 mg.kg <sup>-1</sup> de pireno diluído em diclorometano	O tensoativo Tween 80 foi mais eficiente removendo 89% do contaminante.
MELO (2012).	Lavagem em leito de solo com solução de tensoativo e cotensoativo, C/T = 4,0, %MA = 20% (OCS 4% + 16% de butanol)	Diesel	99,9 % (após 3,68Vp)

Fonte: Autora

Diferenciando de outros trabalhos, que realizaram lavagem do solo com soluções de tensoativos, (DUFFIELD et al., 2002; CHU, 2003b; DARBAN et al., 2010; SALEHIAN; KHODADADI; HOSSEINI, 2012), este trabalho tem por objetivo injetar vapor de soluções de tensoativos, microemulsão e nanoemulsão na remediação de solos contaminados com diesel. Embora estes sistemas apresentem tensoativo, eles apresentam diferenças em sua composição e propriedades, constituindo-se em uma excelente alternativa para remediação de solos contaminados com diesel.

---

**CAPÍTULO IV:**  
**Metodologia Experimental**

---

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A investigação experimental deste trabalho consistiu em diversas etapas. Neste capítulo serão descritos as formas de obtenção dos sistemas adotados, bem como sua caracterização, o sistema de injeção utilizado para remediar o solo contaminado com diesel, a etapa de extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), e as técnicas de análises na determinação destes compostos.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 coleta do solo

Este solo foi escolhido devido à cidade de Natal possuir característica de solo arenoso, o que possibilita desta forma, a descontaminação de solos da própria região. A coleta foi realizada na zona não saturada de dunas da via costeira, com condutividade hidráulica (K) de  $2,2 \times 10^{-4}$  m/s, indicando alta permeabilidade (PEREIRA e GUIMARÃES JR. 2011). Os solos foram coletados e armazenados em sacos plásticos e guardados ao abrigo da luz e do calor, para que não houvesse alteração do mesmo. Antes de cada experimento o solo foi previamente seco em estufa a 100° C por 24h.

#### 4.1.2 Análise granulométrica do solo

A análise granulométrica tem por objetivo a determinação da distribuição do tamanho de partículas. Através do analisador de tamanho de partículas da Microtrac, modelo S3500, a amostra de solo foi caracterizada como areia com granulometrias: 8,9% de areia grossa, 88,33% de areia média e areia fina 2,77%.

#### 4.1.3. Determinação do teor de umidade

De acordo com MELO (2012), o teor de umidade no solo pode influenciar na adsorção ou não de compostos orgânicos no solo. Desta forma, faz-se necessário o estudo do teor de umidade do solo em seu estado natural e após secagem em estufa. A balança analítica usada para pesagem dos solos foi a balança analítica AY-220, da ORYON, o qual foi estabilizada por meia hora antes do experimento ser iniciado. O solo sem secagem em estufa e o solo seco por 24h, em estufa, a 105°C, foram pesados e dessa forma foi calculado o teor de umidade.

#### 4.1.4 Método de contaminação do solo

Inicialmente foram pesadas várias amostras de 1Kg de solo, de acordo com o proposto pelo planejamento experimental.

O solo previamente seco foi contaminado com 5000 mg de diesel S-500 da Petrobras, que foram misturados em 20 mL de N-Hexano, com o objetivo de homogeneizar a contaminação.

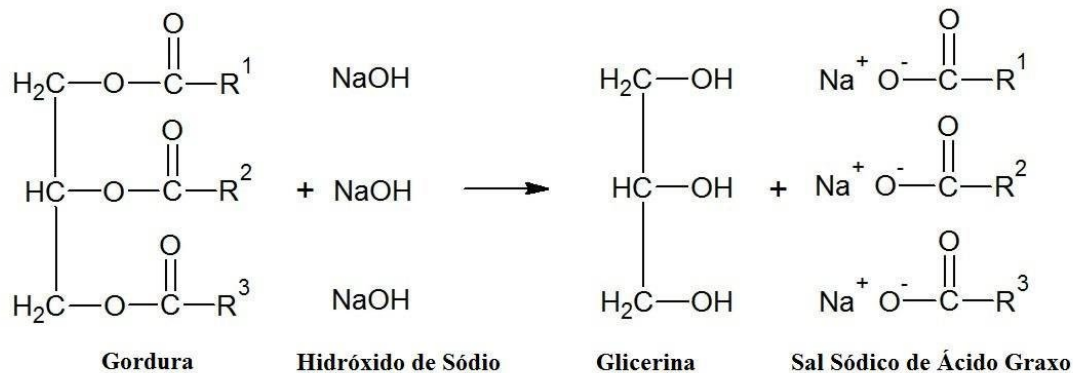
#### 4.1.5 Tensoativos utilizados

Na remediação dos solos contaminados com diesel foram preparadas soluções do tensoativo OCS (Óleo de Coco Saponificado) e do UNTL-90 (Oxiten). Foram analisados também, sistemas microemulsionados e nanoemulsionados a partir do UNTL-90.

##### 4.1.5.1. Óleo de Coco Saponificado (OCS)

É um tensoativo aniônico, obtido através da reação de saponificação onde se reage uma gordura ou óleo com um álcali, tendo-se como produto da reação um sal, como mostra a Figura 4.1. Esse tipo de tensoativo se caracteriza por fornecer íons carregados negativamente quando se ioniza em solução aquosa. Uma solução do tensoativo OCS foi utilizada como fluido de lavagem, sob a forma de vapor para remediação do solo.

**Figura 4.1:** Reação de Saponificação.



Fonte: Autora

#### *4.1.5.2 Obtenção do OCS*

Para obtenção do sabão de coco é necessário à determinação do índice de saponificação, que é a quantidade do hidróxido de potássio, em miligramas, necessárias para saponificar 1,0 g do óleo (MORETO e FETT, 1989). Neste trabalho o índice de saponificação (IS), bem como a C.M.C do OCS, foram adotados seguindo a metodologia de obtenção descrita por (NETO, 2005).

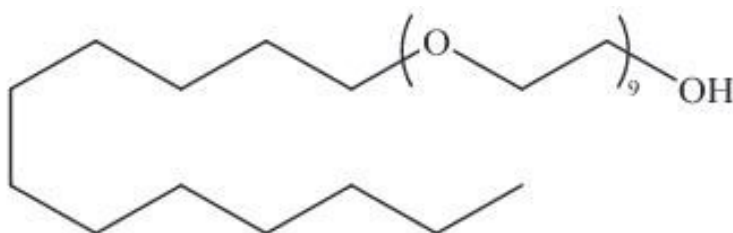
Para o preparo do OCS adicionou-se em um balão de fundo redondo de 500 mL, 100 g de óleo de coco e 20 g de NaOH dissolvidos em 80 mL de água destilada. Foi adicionado, também, 300 mL de etanol, e o balão foi acoplado a um condensador de refluxo e colocado em uma manta de aquecimento, o qual permaneceu em refluxo por 2 horas, contadas a partir do início da ebulição.

Na etapa seguinte, o conteúdo do balão foi transferido para um becker de 600 ml, o qual foi aquecido a 100 °C, até que o álcool fosse evaporado do sabão, isto é observado quando o sabão passa a ficar pastoso. Em seguida, o conteúdo foi colocado em uma placa de alumínio e colocado para secar. Quando o sabão apresentou-se seco foi macerado através de um pistilo e almofariz e armazenado em um frasco de plástico.

#### *4.1.5.3 UNTL-90*

O tensoativo UNTL-90 foi utilizado como fluido de lavagem para injeção, tanto em solução aquosa, como também na obtenção dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados. É um tensoativo do tipo não iônico obtido da reação de álcool laurílico com óxido de eteno, cujo caráter lipofílico da molécula é proveniente do álcool de partida, e hidrofílico, resultante da cadeia de óxido de eteno. A simbologia L-90 indica o grau de etoxilação que influencia na hidrofilia da molécula e, conseqüentemente, na solubilidade, detergência e molhabilidade, fazendo com que este produto possa ser usado com emulsionante, detergente e solubilizantes (GOMES, 2009; OXITENO, 2011). A Figura 4.2 mostra molécula do UNTL-90.



**Figura 4.2:** Molécula do UNTL-90.

Fonte: (SILVA, 2011).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica dos tensoativos

O estudo da concentração micelar crítica C.M.C do OCS foi adotada segundo a metodologia descrita por (NETO, 2005). Foram realizadas medidas de condutimetria (concentração x condutância) do tensoativo em solução aquosa. As medidas foram feitas no condutivímetro (modelo DM 31 - TECNAL), à temperatura constante de 27 °C.

Para o tensoativo UNTL-90, a C.M.C foi determinada em água destilada. Para tal, foi construída a relação de concentração de tensoativo versus tensão superficial, partindo de uma solução concentrada de tensoativo (20 g/L) até soluções diluídas, com tensão superficial próxima a da água (72 dinas/cm). As medidas de tensão superficial foram determinadas usando um tensiômetro (QC6000, SensaDyneInstruments) a 25°C.

### 4.2.2. Obtenção e caracterização dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados

#### 4.2.2.1 Obtenção dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.

O ponto de microemulsão utilizado neste estudo foi escolhido com base no diagrama pseudoternário, que priorizou uma maior quantidade de fase aquosa e, conseqüentemente, menor percentual de matéria ativa.

O sistema nanoemulsionado foi obtido a partir do ponto de microemulsão escolhido, seguindo a metodologia de obtenção descrita por SOUZA (2013). A metodologia utilizada teve como objetivo reduzir o percentual de cotensoativo/tensoativo, mantendo o sistema

límpido e estável, utilizando a tensão superficial como parâmetro para definição da concentração de matéria ativa.

#### *4.2.2.2 Caracterização dos sistemas microemulsionados e nanoemulsionados.*

Os sistemas microemulsionados e nanoemulsionados foram submetidos à avaliação de pH, condutividade, tensão superficial e tamanho de partícula, além da temperatura do vapor em contato com o solo.

O vapor obtido foi condensado, sem passar pelo sistema de injeção, a fim de analisar o efeito de condensação da coluna de solo. As medidas de pH e condutividade foram obtidas utilizando um pHmetro (TEC-3P-MP, Tecnal) e um condutivímetro (dm31, Digimed) a 25°C.

As medidas de tamanho de partícula foram determinadas apenas para a solução de tensoativo na concentração micelar crítica, microemulsão e nanoemulsão utilizando o Nanotrak (252, Microtrac). Todas essas medidas foram feitas a 25°C.

#### **4.2.3 Sistema de Injeção de Vapor**

Para o tratamento do solo contaminado por diesel, foi utilizado um sistema em escala de bancada, conforme mostra a Figura 4.3, que consiste em um cubo feito de vidro laminado com dimensões de 12,5 cm x 12,5 cm, que suporta uma temperatura de aproximadamente 200 °C e com capacidade para 1 Kg de solo. No Sistema de Injeção foram vaporizados os volumes de 500, 1.750 e 3.000 mL para todos os ensaios deste trabalho. As soluções foram transferidas por um tubo injetor conectado a outros sete tubos também de injeção. As eficiências de tratamento por cada fluido injetado foram comparadas.

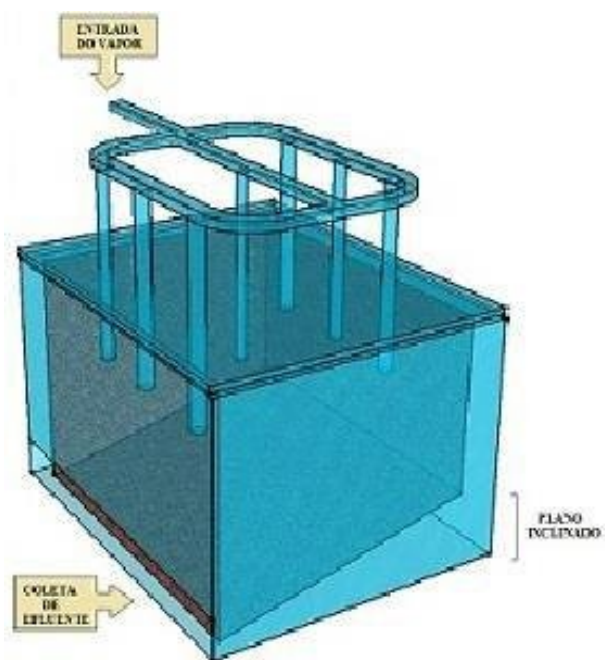
**Figura 4.3:** (a): Sistema para injeção de vapor utilizado no tratamento do solo contaminado por diesel. (b): Design gráfico do sistema de injeção.

(a)



Fonte: Autora

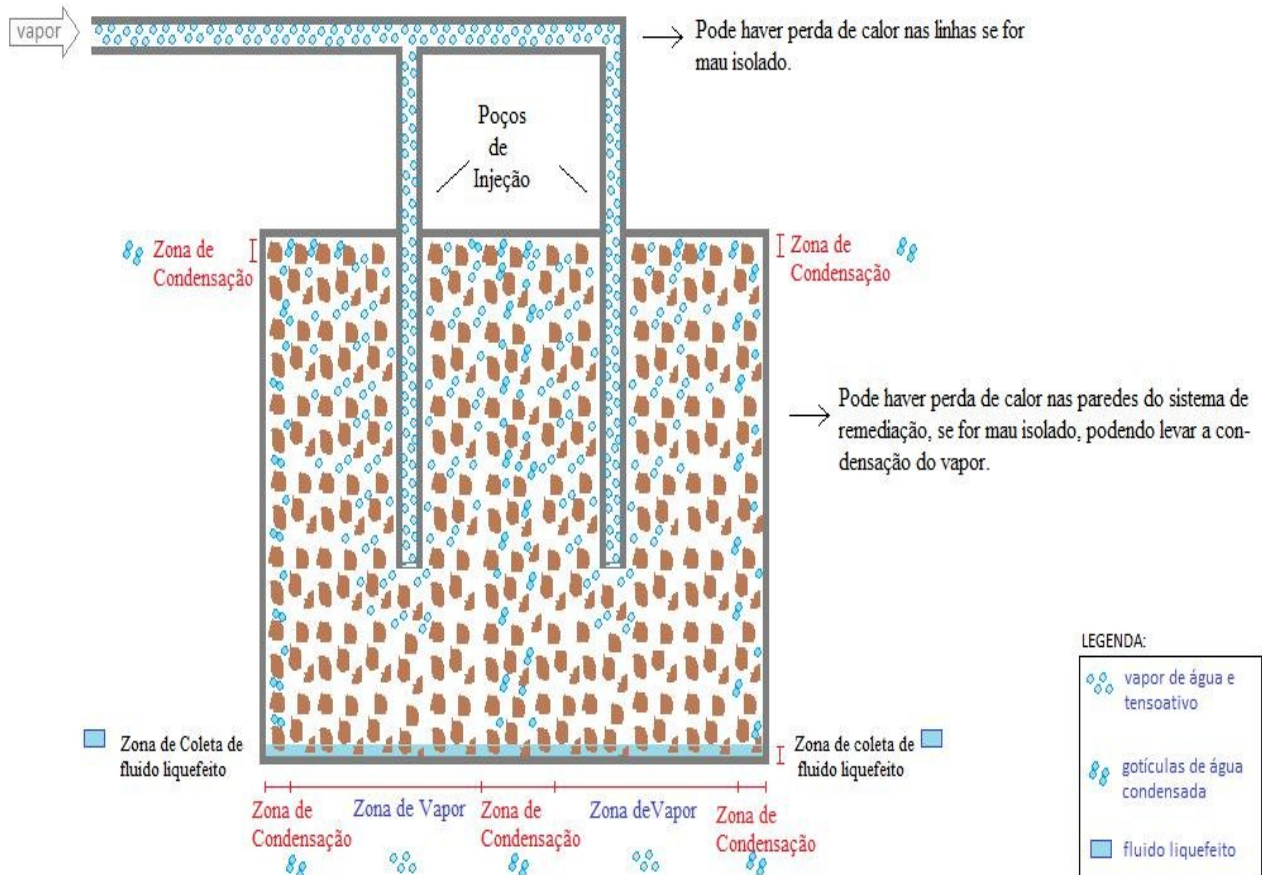
(b)



Fonte: Autora

Após o aquecimento, o fluido de lavagem vaporizado entra no sistema, e sua dinâmica percorrendo toda a área contendo o solo contaminado por diesel é mostrada na Figura 4.4.

**Figura 4.4:** Dinâmica da fase vapor no solo .



Fonte: Autora

#### 4.2.4 Metodologias Analíticas de extração e quantificação de TPH no solo.

##### 4.2.4.1 Metodologia Analítica de Extração

Para determinar a concentração de diesel presente no solo, realizou-se a extração com ultrassom (método EPA-3550), que usa menos solvente, mas requer etapa de manuseio da amostra (filtração) com risco de perda de amostra e exposição de solventes (OLIVELLA, 2005). O procedimento para extração consistiu em pesar 25 g da amostra de solo + 50 mL de

hexano, que foram colocadas em um erlenmeyer (100 mL), sob agitação mecânica por 15 minutos no ultrassom Transsonic (T460 – Elma).

Após a extração, as amostras foram colocadas em papel de filtro contendo 1 g de sílica cromatográfica, e foram filtradas para remover traços de água. Utilizou-se o parâmetro TPH (Total de Hidrocarbonetos de Petróleo). A eficiência de tratamento das amostras de solo é calculada de acordo com a Equação 7.

$$Et = \frac{(Ci) - (Cf)}{Ci} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

Et: Eficiência do tratamento;

Ci: Concentração inicial de TPH;

Cf: Concentração final de TPH;

#### 4.2.2.4 Escolha do método analítico de detecção e quantificação de TPH.

Como critério de escolha da técnica analítica de detecção e quantificação foram utilizadas duas técnicas de detecção analítica, a cromatografia e o infravermelho, para análise de uma amostra de concentração conhecida de diesel em hexano (3.102 mg/L), repetida três vezes, a fim de determinar sua precisão e exatidão. Os equipamentos e metodologias EPA estão descritas a seguir.

##### a) Infravermelho

A determinação de TOG/TPH por infravermelho baseia-se na medida da absorbância da ligação C-H, dos hidrocarbonetos presentes na amostra. O equipamento utilizado foi o analisador Infracal TOG/TPH da Wilks Enterprise, em que os dados de medição são correlacionados com a EPA 1664.

### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo do planejamento é obter informação que permite desenvolver novos processos, compreender melhor o sistema estudado, tomar decisões como aperfeiçoar e melhorar sua eficiência. Então, para se obter mais informações a cerca do sistema estudado, o ideal é realizar um planejamento experimental.

A escolha do planejamento está relacionada ao tipo de sistema usado, às variáveis envolvidas: de controle ou de processo e se elas são do tipo dependente ou independente. Além disso, é importante ressaltar que, o planejamento é feito antes de se realizar qualquer ensaio experimental.

A vantagem de se fazer um planejamento antes de realizar um ensaio, primeiramente, é otimizar o tempo, pois reduz a quantidade de experimentos e com isso, pode-se acelerar a análise dos testes e obter resultados mais rápidos. Com a redução do número de testes, reduz-se também, a quantidade de reagentes usados e assim, os custos experimentais podem ser minimizados. Após o planejamento são feitos os ensaios de acordo com os parâmetros estabelecidos, retoma-se ao uso da ferramenta estatística e insere-se os resultados obtidos para avaliar sua incerteza e também, o comportamento do sistema observando quais foram as melhores eficiências e condições que levaram a esse resultado. Caso não sejam atingidas as melhores eficiências, é possível modificar os valores e as condições envolvidas até que essa seja alcançada.

#### 4.3.1 Planejamento fatorial

O planejamento aplicado inicialmente foi o fatorial, do tipo  $2^n$  ou  $3^n$ , onde n corresponde à quantidade de fatores (variáveis de controle) envolvidos no experimento, 2e 3, representam o número de níveis de variação de cada fator.

#### 4.3.2 planejamento fatorial $3^2$ para o teste com os tensoativos OCS e UNTL90.

Neste planejamento foram estudadas as seguintes variáveis:

- Volume de injeção ( $x_1$ ),
- Concentração de Tensoativo (OCS e UNTL90) ( $x_2$ ).

A Tabela 4.1 apresenta a variações e os fatores codificados desses planejamentos.

**Tabela 4.1:** Ensaios realizados e a interação entre os fatores para os tensoativos OCS e UNTL-90.

Ensaio	Valores codificados	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	0	1
2	1	0
3	-1	-1
4	-1	0
5	1	1
6	0	-1
7	1	-1
8	-1	1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

O 1º teste foi realizado com 9 ensaios e 2 pontos de repetição, denominado de ponto central, totalizando 11 **ensaios**. A **réplica do ponto central, “0”**, foi feita para estimar o erro no planejamento e evitar que os demais experimentos sejam feitos em duplicata ou triplicata e assim, consumiria mais reagente e mais tempo para realizar os ensaios. Esse teste teve como objetivo avaliar a influencia dos tensoativos OCS e UNTL-90 e suas concentrações a fim de remover o diesel presente no solo. Os valores foram tratados no software *Statistica 7.0*.

### 4.3.3. Planejamento fatorial $2^2$ para os testes com os sistemas de injeção Microemulsão e Nanoemulsão.

Nesta etapa foram realizados três planejamentos fatoriais  $2^2$ , cada um com 04 ensaios, utilizando volumes mínimos, intermediários e máximos para verificar a influência na remoção de diesel do solo e o mecanismo de atuação da microemulsão e nanoemulsão em relação ao seu percentual de matéria ativa. Os resultados destes planejamentos também foram comparados com os resultados das soluções de tensoativos e da água.

Foram construídas matrizes experimentais considerando as seguintes variáveis: Quantidade de matéria ativa ( $x_1$  = microemulsão e nanoemulsão) e quantidade de volume de injeção ( $x_2$ ). Estas matrizes estão apresentadas nas Tabelas (4.2, 4.3 e 4.4), respectivamente.

**Tabela 4.2-** Matrizes experimentais para volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nano emulsão.

Variáveis	Nome	Mínimo inferior	Máximo superior
		-1	+1
$X_1$	Matéria ativa (%)	Nanoemulsão (1,5%)	Microemulsão (15%)
$X_2$	Volume de injeção	500	3.000

**Tabela 4.3-** Matrizes experimentais para volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nano emulsão.

Variáveis	Nome	Mínimo inferior	Máximo superior
		-1	+1
$X_1$	Matéria ativa (%)	Nanoemulsão (1,5%)	Microemulsão (15%)
$X_2$	Volume de injeção	500	1.750



**Tabela 4.4-** Matrizes experimentais para volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.

Variáveis	Nome	Mínimo inferior	Máximo superior
$X_1$	Matéria ativa (%)	-1 Nanoemulsão (1,5%)	+1 Microemulsão (15%)
$X_2$	Volume de injeção	1.750	3.000

Os dados obtidos foram tratados no *software Statistica 7.0* e, em seguida, avaliados estatisticamente.

---

**CAPÍTULO V:**  
**Resultados e Discussão**

---

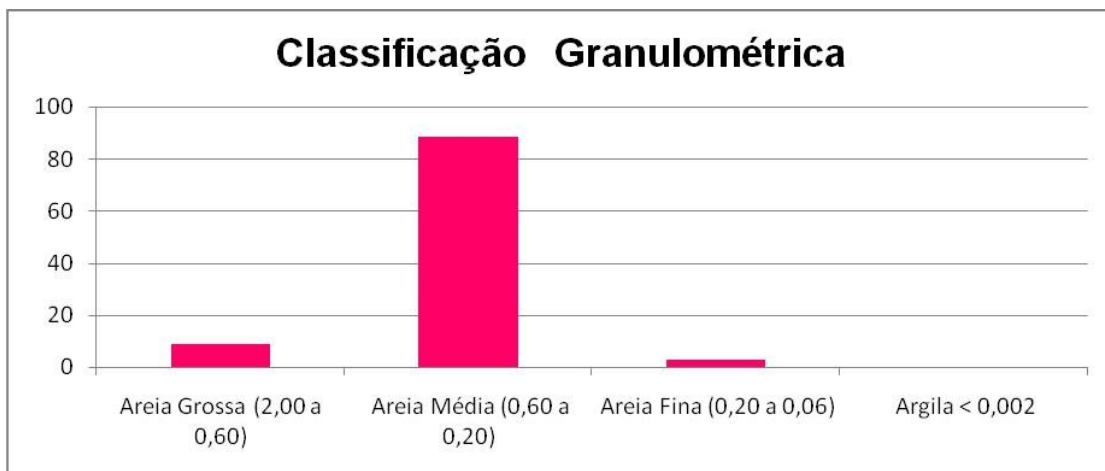
## 5. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste capítulo estão relacionados às condições experimentais descritas no capítulo 4, aos tipos de sistemas de vapor utilizados (soluções de tensoativos, microemulsão e nanoemulsão), as variáveis de controle de processo estabelecidas, as variáveis respostas de interesse, as amostras de solo com diesel usadas nos experimentos e também, as equações usadas nos cálculos para obtenção dos resultados.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE SOLO

A Figura 5.1 apresenta o gráfico com a classificação granulométrica do solo utilizado (zona de proteção ambiental-ZPA 2 da cidade de Natal-RN).

**Figura 5.1** : Classificação Granulométrica do Solo.



Fonte: Autora

A análise dos resultados apresentados na Figura 5.1 mostra que o solo em estudo é 100% composto de areia, e em sua grande maioria por areia média. Esta composição é compatível com o solo de praia. O fato do solo não apresentar argila e silte na sua composição pode facilitar os ensaios no sistema proposto já que este não retém a solução de lavagem.

## 5.2 CÁLCULO DO TEOR DE UMIDADE DO SOLO.

Os teores de umidade do solo foram determinados na temperatura de 105°C. O teor de umidade obtido foi de 0,18% para o solo seco e 2,0% para o solo úmido.

## 5.3 Concentração Micelar Crítica (C.M.C) do OCS

A composição média do óleo de coco que servirá de base para o cálculo da sua massa molar está apresentada na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Composição Média do óleo de coco

Ácido graxo	Massa Molar (g/mol)	Nº de Carbonos	Teor no óleo de coco (%)
Ácido Láurico	200,3	12	45,6
Ácido Mirístico	228,3	14	18
Ácido Palmítico	256,4	16	10,5
Ácido Esteárico	284,4	18	2,3
Ácido Ricinoléico	298,0	18	-
Ácido Oléico	282,4	18	7,5
Ácido Linoléico	280,4	18	-
Ácido Linolênico	278,4	18	-

Fonte: (MORETTO e FETT, 1989).

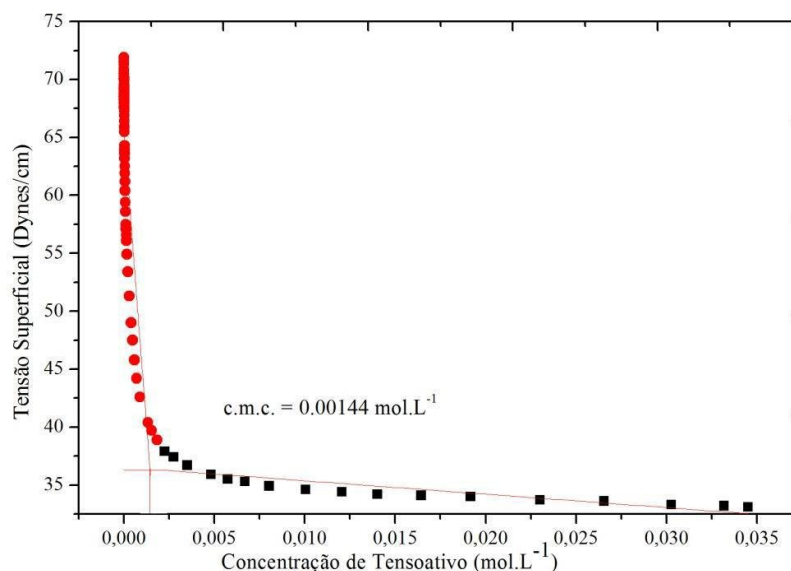
Massa Molar so óleo de coco (g/ mol) = 195, 8872

A concentração micelar crítica C.M.C do OCS igual a  $7,28 \times 10^{-3}$  mol/L utilizada nesse trabalho, foi determinada na pesquisa desenvolvida por (NETO, 2005), através de medidas de condutividade versus concentração de OCS.

#### 5.4 Determinação da C.M.C para o tensoativo UNTL-90.

A Figura 5.2 mostra o gráfico de tensão superficial versus concentração de tensoativo (UNT-L90), no qual o valor da C.M.C é determinado no ponto de intersecção do prolongamento da região linear dos dois eixos.

**Figura 5.2** – Determinação da concentração micelar crítica C.M.C para o tensoativo UNTL-90 em fase aquosa, a 25°C.



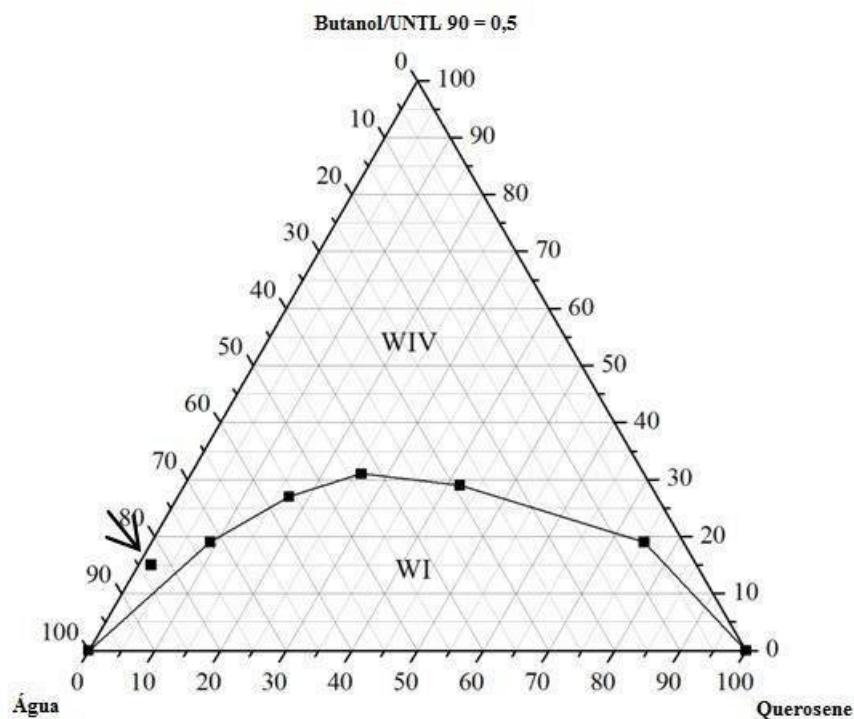
Fonte: Autora.

Para o estudo de injeção de vapor de tensoativos, as concentrações de tensoativo nas soluções aquosas foram adotadas três valores: igual ao valor da C.M.C ( $1,44 \times 10^{-3}$  mol/L), 60% acima e 60% abaixo desse valor. Esses percentuais foram escolhidos levando em consideração o arranjo das moléculas de tensoativo no sistema. Para valores menores que a C.M.C o tensoativo se apresenta na forma de monômeros, já para as concentrações igual ou superior à C.M.C ocorre à formação de agregados, sendo quanto maior a concentração maior o número de agregados formados.

### 5.5 OBTENÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS E NANOEMULSIONADOS COM UNTL-90.

O sistema escolhido para realização deste estudo apresenta a seguinte composição: UNT L90 (Tensoativo) + n-butanol (Cotensoativo) + água destilada + querosene, a 25°C. A Figura 5.3 mostra o diagrama de fase pseudoternário adotado para este sistema, segundo a metodologia de obtenção desenvolvida por (DANTAS, 2010).

**Figura 5.3:** Diagrama de fases pseudoternário para o sistema UNTL-90 (Tensoativo) + n-butanol (Co-tensoativo) + água destilada + querosene, a 25°C.



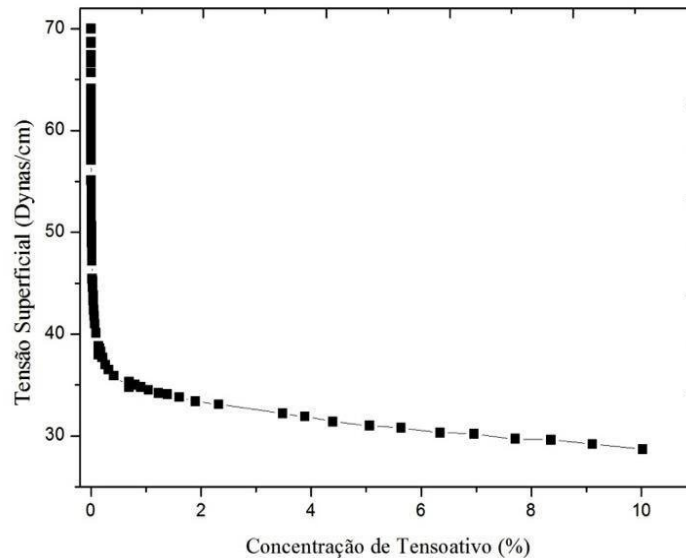
Fonte: (DANTAS, 2010).

Após a obtenção do diagrama, escolheu-se o ponto de microemulsão com a seguinte composição: 83% de água, 15% C /T, C/T=0,5 e 2% de Quesorene, que está localizado na região de microemulsão, rica em água, e possui uma menor quantidade de matéria ativa.

A preparação da nanoemulsão seguiu a metodologia de obtenção desenvolvida por (SOUZA, 2013), que utilizou o parâmetro tensão superficial para determinação da diluição ideal da microemulsão, tomando como base um valor de tensão superficial aceita para uma

concentração mínima de tensoativo. A Figura 5.4 mostra o gráfico de tensão superficial versus concentração de tensoativo obtido na diluição da microemulsão em estudo.

**Figura 5.4:** Dados de tensão superficial x concentração de tensoativo para a obtenção da nanoemulsão.



Fonte: Autora

No gráfico de tensão superficial versus concentração de tensoativo verifica-se um aumento mais acentuado da tensão superficial para concentração de tensoativo inferior a 1%. Portanto, o percentual de tensoativo na nanoemulsão foi reduzido para uma diluição de 10 vezes ao contido na microemulsão. Dessa forma, os demais componentes também têm seus percentuais alterados levando a uma nanoemulsão com a seguinte composição: 1,0% de UNTL90, 0,5% de n-Butanol, 0,2% de querosere e 98,3% de fase aquosa.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE INJEÇÃO

Os sistemas de injeção que serão utilizados na remoção de diesel do solo foram caracterizados através dos parâmetros: pH, condutividade, diâmetro de partícula, temperatura e tensão superficial.

A Tabela 5.2 mostra os resultados da etapa de caracterização dos sistemas de injeção em estudo.

**Tabela 5.2** – Caracterização dos sistemas de injeção: Solução de tensoativo, microemulsão e nanoemulsão.

FLUIDOS DE INJEÇÃO	pH	Condutividade de ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Diâmetro de Partícula (nm)	Temperatura do sistema na superfície do solo no início do contato ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tensão superficial ( $\text{Dinas.cm}^{-1}$ )	
					Sistemas Líquidos ( $25^{\circ}\text{C}$ )	Vapor Condensado ( $25^{\circ}\text{C}$ )
Água	5,55	147,84	-	98	-	-
ST 60% <c.m.c	6,06	3,33	-	92	39,5	39,8
ST na c.m.c.	6,41	6,30	6,5	95	34,8	38,0
ST 60% >c.m.c	6,13	6,97	1,0	97	34,8	35,2
Microemulsão	5,33	113,6	6,7	95	28,7	37,2
Nanoemulsão	5,50	16,1	1,1	96	33,5	33,8

\*ST = Solução de Tensoativo. Fonte: Autora

A análise dos resultados apresentados na Tabela 5.2 mostra que os valores de condutividade indicam a presença e mobilidade das espécies iônicas em cada sistema, bem como o seu grau de estabilidade. A condutância da água destilada ( $147,84 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) está relacionada à sua acidez ( $\text{pH} = 5,55$ ). Nas soluções de tensoativo ocorre um aumento do pH (6,06 - 6,41) devido a leve protonação dos oxigênios presentes na molécula de UNTL90, diminuindo a concentração de  $\text{H}^+$  do meio e, conseqüentemente, as suas condutividades ( $3,30 - 6,97 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Entretanto, nos sistemas de microemulsão e nanoemulsão volta a ocorrer um decréscimo no pH para 5,33 e 5,50, isto acontece porque existe a presença do butanol que possui radical hidroxila e forma ligações de hidrogênio com os oxigênios do UNTL90 e os íons  $\text{H}^+$  do meio não são mais utilizados para protonação dos heteroátomos da molécula de tensoativo.

A temperatura do vapor dos seis fluidos (água, ST 60% < C.M.C, ST na C.M.C., ST 60% > C.M.C, microemulsão e nanoemulsão) variou entre  $92 - 98^{\circ}\text{C}$ , esse efeito térmico certamente influenciará na eficiência de remediação. Os resultados de diâmetro de partícula de  $1,1 - 6,7 \text{ nm}$  mostram que se obteve nano sistemas, o que possivelmente facilitará a percolação no solo e conseqüentemente poderá contribuir para a eficiência de remoção do diesel do solo.



A comparação dos resultados de tensão superficial dos fluidos de injeção à temperatura ambiente com a tensão do vapor condensado mostra que ao serem vaporizadas as soluções de tensoativos, microemulsão e nanoemulsão não perderam suas propriedades de reduzir a tensão superficial, mantendo-se os valores de tensão semelhantes.

### 5.7 METODOLOGIA ANALÍTICA DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE TPH.

A Espectroscopia na região do infravermelho foi a técnica adotada para detecção e quantificação do parâmetro TPH utilizando o analisador Infracal TOG/TPH (HATR-T2). Esta técnica apresentou erro absoluto entre 6 a 8% e precisão de  $\pm 1\%$  na análise de uma amostra de concentração conhecida de diesel em hexano (3.102 mg/L), realizada em triplicata.

Em função dos resultados de erro e precisão das duas técnicas, foram adotados para este trabalho, apenas os resultados obtidos por espectroscopia na região do Infravermelho.

### 5.8 INFLUÊNCIA DO VOLUME DE INJEÇÃO APLICADO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO DIESEL.

A Tabela 5.3 apresenta os percentuais de remoção do diesel no solo, obtidos com diferentes volumes de solução dos sistemas de injeção (500, 1750 e 3000 mL) e determinados por espectroscopia no infravermelho.

**Tabela 5.3:** Eficiência de remoção do diesel do solo em função dos volumes de injeção utilizando diferentes sistemas de vapor.

Volume de injeção (mL)	Eficiência de Remoção de diesel no solo em (%) para os sistemas de injeção					
	Vapor d'água	60% < C.M.C	C.M.C	60% > C.M.C	Micro emulsão	Nano emulsão
3.000	66%	59%	67%	67%	86%	88%
1.750	32%	28%	58%	60%	67%	85%
500	29%	13%	21%	23%	60%	67%

Analisando os resultados obtidos com diferentes volumes de injeção (Tabela 5.3), observa-se um aumento na eficiência de remoção, quando o volume é aumentado, independente do sistema injetado, caracterizando uma remoção por arraste forçado.

Comparando os resultados da injeção de água com a injeção da solução de tensoativo abaixo da CMC (quando só há monômeros) observa-se que para essa quantidade de tensoativo, o arraste tem uma eficiência inferior a da própria injeção de água, isso porque o arraste não se dá pela diminuição da tensão superficial e sim por um deslocamento térmico promovido pelo vapor de água.

Para os volumes injetados de soluções de tensoativos de 500 e 1.750 mL nota-se o aumento da remoção do diesel quando se aumenta a concentração de tensoativo no meio, porém quando se analisa o volume de 3.000 mL observa-se eficiências com valores muito próximos, para as três concentrações utilizadas, um indicativo de que, após a saturação do solo, existe um limite de remoção, e ainda, analisando a concentração de tensoativo abaixo da C.M.C, os tensoativos na forma monomérica não conseguem encapsular o diesel, o que possivelmente justifica a sua baixa eficiência, quando comparados a sistemas micelares. Já quando se injeta soluções de tensoativo, com concentrações na C.M.C e acima dela, há a presença de micelas nos fluidos que podem encapsular o diesel, e removê-lo do solo através do sistema de injeção. Assim, tem-se, para valores abaixo da C.M.C uma eficiência menor quando comparado a valores na CMC e acima dela, bem como quando comparado com a injeção de água. Este comportamento é observado para os três volumes de injeção.

Analisando o comportamento dos sistemas à base de microemulsão e nanoemulsão observa-se que estes apresentaram eficiências de remoção superiores às da água e às das soluções de tensoativo nos três volumes injetados. Comparando apenas estes dois sistemas, observa-se uma semelhança nos percentuais de remoção, principalmente para o volume de 3000 mL, também devido a redução da tensão interfacial. Mas, evidencia-se a maior eficiência desses sistemas quando comparados aos vapores d'água e de soluções de tensoativo. Os sistemas microemulsionados e nanoemulsionados apresentam estruturas que favorecem a remoção do diesel por interações, pela diminuição da tensão superficial, e pelo maior poder de solubilização, uma vez que possuem uma fase óleo que tem compatibilidade com o contaminante. Assim, a aplicação dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionado aumentam significativamente os valores de remoção do diesel. A partir destes resultados pode-se dizer que o parâmetro de tensão superficial associado à presença da fase óleo (neste caso, querosene) atua como responsável pela maior eficiência de remoção, pois as microgotículas de óleo em água dos sistemas de microemulsão e de nanoemulsão conseguem

melhorar a penetração no diesel, o que facilita o arraste e, conseqüentemente, as eficiências de deslocamento.

## 5.9 - OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE DIESEL POR MICROEMULSÃO E NANOEMULSÃO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Os resultados apresentados neste item estão relacionados às condições experimentais descritas no capítulo anterior, aos tipos e concentrações dos tensoativos (UNTL-90 e OCS) usados, aos tipos de sistemas de injeção (Micro e Nanoemulsão), além das variáveis de controle do processo estabelecidas, das variáveis respostas de interesse, das equações envolvidas nos cálculos para obtenção dos resultados de percentual de remoção do contaminante. Para o tratamento dos dados utilizou-se o *software Statistica 7.0* e foi adotada como técnica analítica de detecção de TPH, a Espectroscopia na região do infravermelho.

### 5.9.1 –Planejamento fatorial $3^2$ para remoção de diesel com OCS.

Neste teste foram estudadas as seguintes variáveis: volume de injeção ( $x_1$ ), e concentração de OCS ( $x_2$ ). Essas variáveis de acordo com o planejamento experimental da Tabela 4.1 apresentaram os seguintes resultados com relação à remoção do contaminante, como mostra a Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** – Percentual de remoção de diesel pelo método de injeção de solução aquosa de OCS.

Experimentos N°	Matriz		Eficiência de remoção (%)
	Concentração de OCS (g)	Volume de Injeção ( ml)	
1	1,0 g	3.000ml	36
2	2,0g	1.750ml	38
3	0	500ml	29
4	0	1.750ml	32
5	2,0g	3.000ml	53
6	1,0g	500ml	46
7	2,0g	500ml	29
<b>8</b>	<b>0</b>	<b>3.000ml</b>	<b>66</b>
9	1,0g	1.750ml	40
10	1,0g	1.750ml	40
11	1,0g	1.750ml	42

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.4 o maior percentual de remoção obtido foi no experimento de nº 8 com 66%, que utilizou água (0g de tensoativos) com um volume de injeção de 3.000ml, pois a remoção neste caso se deve ao deslocamento térmico promovido pela água em fase vapor.

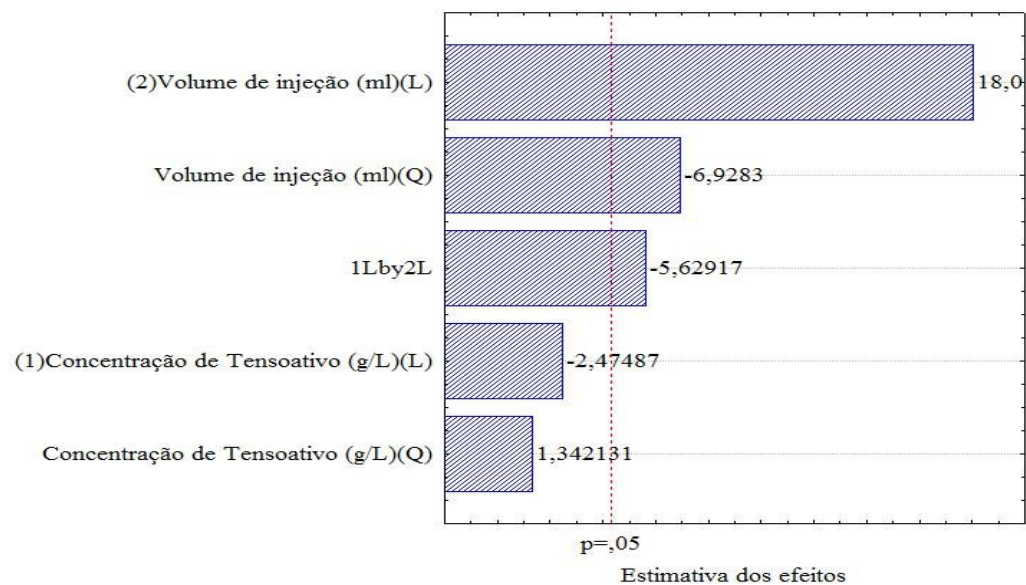
### 5.9.2 Efeitos das variáveis: quantidade de volume injetado ( $x_1$ ), concentração do tensoativo OCS ( $x_2$ ).

Os valores referentes às variáveis e aos resultados de percentuais experimentais de remoção foram os descritos na Tabela 5.4. A partir desses dados foram gerados além de gráficos, equações e Tabelas, que delinearam informações a cerca do comportamento do sistema estudado e foi analisado como as variáveis envolvidas nesse estudo influenciaram no aumento da remoção do diesel do solo (função resposta, % de remoção).

Os efeitos dos fatores envolvidos foram analisados isoladamente e, em seguida, a interação entre eles e seus respectivos níveis de variação.

Na avaliação da interação entre os fatores, o diagrama de Pareto (Figura 5.5) mostra que apenas uma das variáveis de controle apresentou probabilidade de significância ( $p$ ) maior que 0,05, o volume de injeção, que também mostrou o maior efeito sobre a variável resposta.

Figura 5.5 - Diagrama de Pareto



A Tabela 5.5 mostra os valores determinados na análise de variância para os experimentos com volume injetado e concentração de tensoativo. O valor do coeficiente de determinação,  $R^2$  foi igual a 0,44, e o erro relativo igual a 0,47 refere-se à falta de ajuste entre os resultados experimentais e o modelo representado pela Equação modelo 10.

Quanto ao teste de significância dos experimentos, apresentados na Tabela 5.5, observa-se que a razão entre o valor da regressão e dos resíduos, resultou em  $F_{\text{Calculado}} < F_{\text{Tabelado}}$  e a razão entre a falta de ajuste e o erro puro resultou em  $F_{\text{Calculado}} > F_{\text{Tabelado}}$ , indicando que a regressão não foi estatisticamente significativa e preditiva para os testes realizados e o modelo proposto não se ajustou ao planejamento experimental.

**Tabela 5.5** -Análise de variância para os experimentos com o tensoativo OCS.

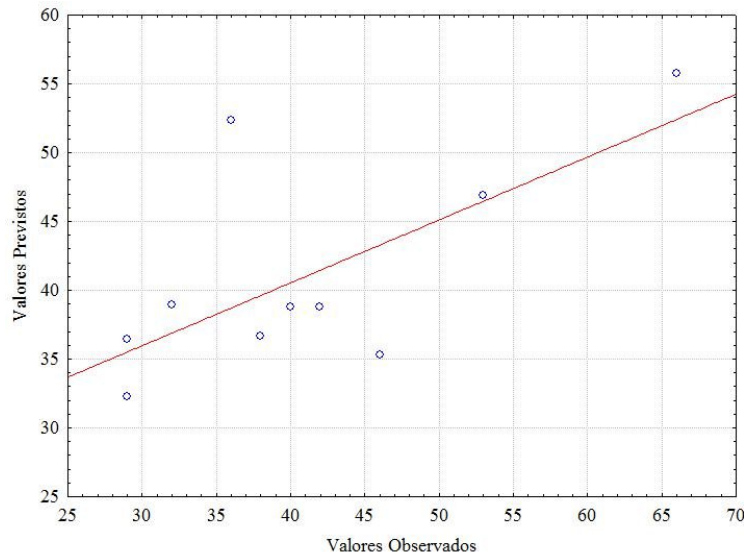
<b>Análise de Variância</b>						
<b>FV</b>	<b>SQ</b>	<b>nGL</b>	<b>MQ</b>	<b>F<sub>calc.</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>	<b>P</b>
<b>Regressão</b>	548,2851	5	109,657	0,84129591	5,05	0,236955
<b>Resíduos</b>	651,7149	5	130,343			
<b>F. Ajuste</b>	649,0482	3	216,349	162,262061	19,16	0,006131
<b>Erro Puro</b>	2,666667	2	1,33333			
<b>Total</b>	1200,00	10,00				

$$F_{\text{calc.}} / F_{\text{tab}} = 0,84/5,05 = 0,17$$

$$F_{\text{calc.}} / F_{\text{tab}} = 162,20/19,16 = 8,47$$

FV (fonte de variação), SQ (soma quadrática), nGL (nº de graus de liberdade), MQ (média quadrática), F calc. (valor do teste F (Fisher) calculado), Ftab. (valor do teste F (Fisher) tabelado), p (nível de probabilidade).

De acordo com Rodrigues e Iemma (2005), uma das condições exigidas pelo modelo estatístico utilizado na análise de variância é que os erros de ajustamento sejam independentes e normalmente distribuídos. Essas verificações não podem ser vistas no gráfico dos valores observados versus previstos (Figura 5.6), conforme já eram esperados após a análise de variância, como pôde ser visto na Tabela 5.5.

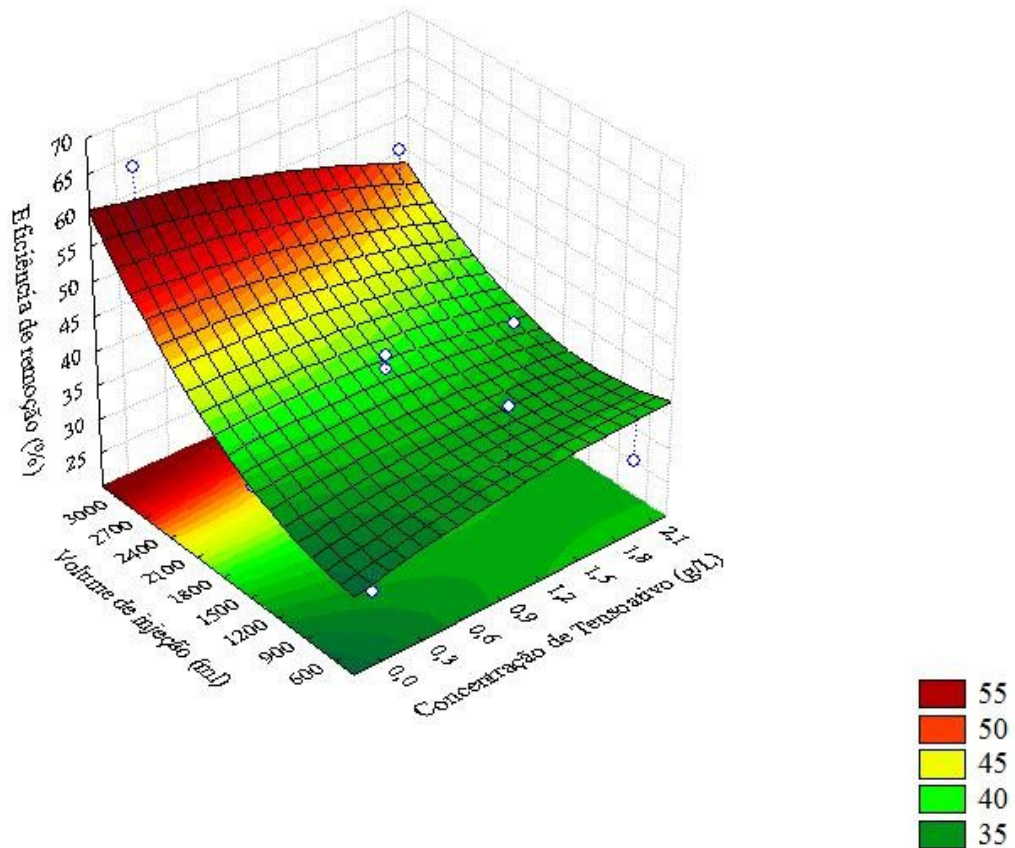
**Figura 5.6 - Valores Observados versus Previstos**

Fonte: Autora

### 5.9.3. – Influência do volume injetado e da concentração de tensoativo OCS

No caso da superfície de resposta apresentada na Figura 5.7 o percentual de remoção foi 66% quando se utiliza a água com um volume de injeção de 3.000 mL. Para o OCS independentemente da faixa de concentração, a remoção foi inferior à água, isso porque ocorre a formação de micelas diretas, nas quais as porções hidrofílicas do tensoativo (carregadas negativamente) estão voltadas para fora da micela não tendo afinidade com o diesel, causando um efeito negativo na eficiência de remoção, o que pode ser comprovado pelo diagrama de Pareto na Figura 5.7. Substituindo os valores máximo de concentração de OCS de 2,0 g/L e o volume injetado de 3.000 mL na Equação 10 (equação modelo), o resultado de remoção foi de 47%, enquanto que o experimental foi de 53 %, uma diferença de 11,32%.

$$Y = 32,38(\pm 0,36) + 5,33(\pm 0,47) * [\text{Concentração de tensoativo (L)}] - 0,97(\pm 0,36) * [\text{Concentração de tensoativo (Q)}]^2 - 0,0019(\pm 0,47) * [\text{Volume de injeção (L)}] + 0,0000032 (\pm 0,36) * [\text{Volume de injeção (Q)}]^2 - 0,0026(\pm 0,58) [\text{Concentração de tensoativo (L)}] * [\text{Volume de injeção (L)}] \quad (10)$$

**Figura 5.7:** Superfície de resposta para o volume de injeção e tensoativo OCS.

De acordo com o previsto, não se obteve um bom rendimento na remoção do diesel do solo utilizando o OCS, pois os valores experimentais não se ajustam ao valor proposto, o que é comprovado pela ferramenta estatística. Porém, a ferramenta estatística sugere através do modelo que a região ótima é obtida quando se tem baixas concentrações de tensoativo e elevados valores de volumes injetados.

Sugestão do modelo: Para uma remoção de 76,87% deve utilizar os seguintes valores: [Concentração de tensoativo] = 0,3 g e [Volume de injeção] = 4.000 mL.

#### 5.9.4. Planejamento fatorial $3^2$ para remoção de diesel com o UNT L-90.

Neste teste foram estudadas as seguintes variáveis: volume de injeção ( $x_1$ ), e concentração de UNT L -90 ( $x_2$ ). Essas variáveis de acordo com o planejamento experimental da Tabela 4.1 apresentaram os seguintes resultados com relação à remoção do contaminante, como mostra a Tabela 5.6.

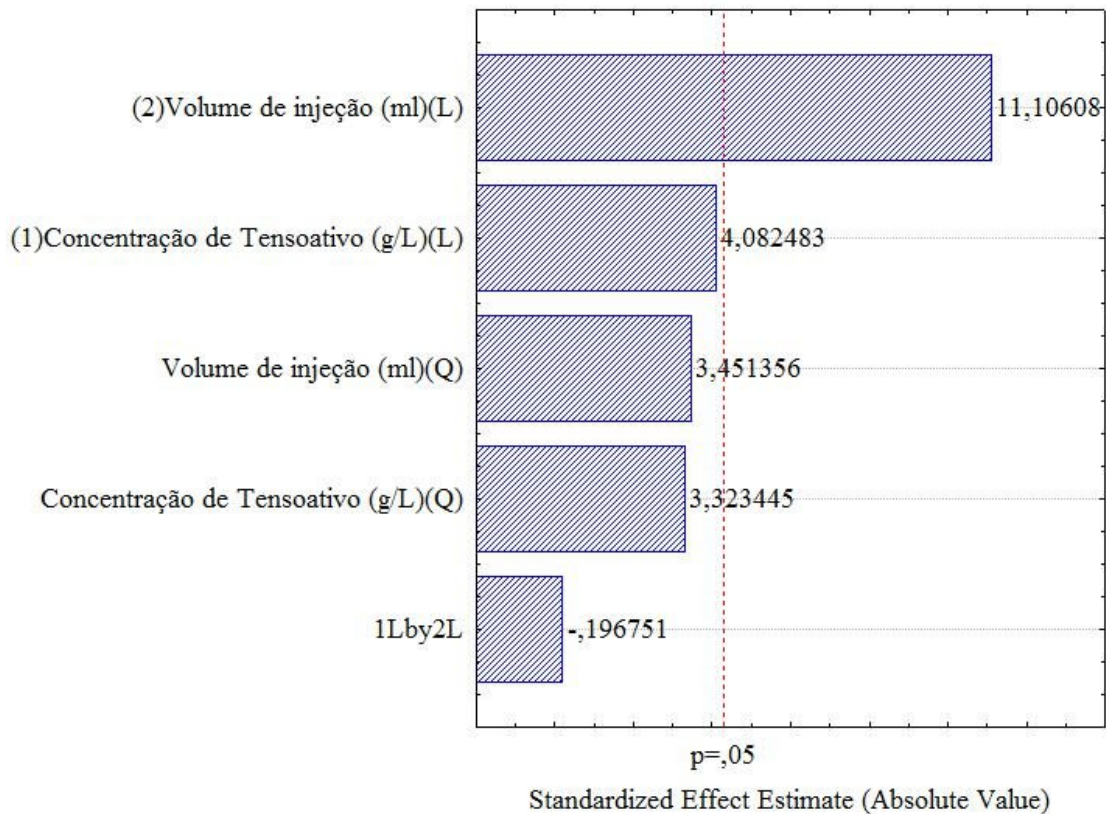
**Tabela 5.6:** Eficiência de remoção de diesel pelo método de injeção de solução aquosa de UNTL-90.

Experimentos Nº	Matriz		Eficiência de remoção (%)
	Concentração de UNT L-90 (g)	Volume de Injeção (ml)	
<b>1</b>	<b>0,9 g</b>	<b>3.000ml</b>	<b>67</b>
2	1,4g	1.750ml	60
3	0,35	500ml	13
4	0,35	1.750ml	28
<b>5</b>	<b>1,4g</b>	<b>3.000ml</b>	<b>67</b>
6	0,9g	500ml	21
7	1,4g	500ml	23
8	0,35	3.000ml	59
9	0,9g	1.750ml	58
<b>10</b>	<b>0,9g</b>	<b>1.750ml</b>	<b>68</b>
11	0,9g	1.750ml	63

#### 5.9.5 - Efeitos das variáveis: quantidade de volume injetado ( $x_1$ ), concentração do tensoativo UNTL-90 ( $x_2$ ).

Na avaliação da interação entre os fatores, o diagrama de Pareto da Figura 5.8 mostra que apenas uma das variáveis de controle apresentou probabilidade de significância ( $p$ ) maior que 0,05, o volume de injeção (linear), que também mostrou o maior efeito sobre a variável resposta. Por outro lado, a concentração do tensoativo UNTL-90 e as interações entre esses fatores, concentração de tensoativo e volume injetado, não apresentaram nenhuma influência para o aumento da remoção, e isso implica dizer que se deve avaliar cada fator isoladamente.



**Figura 5.8:** Gráfico de Pareto para o UNTL-90.

A Tabela 5.7 mostra os valores determinados na análise de variância para os experimentos com volume injetado e concentração de tensoativo. O valor moderado do coeficiente de determinação,  $R^2$  foi igual a 0,91, e o erro relativo igual a 6%.

Quanto ao teste de significância dos experimentos, pela mesma Tabela 5.6, observa-se que a razão entre o valor da regressão e dos resíduos, resultou em  $F_{\text{Calculado}} > F_{\text{Tabelado}}$  e a razão entre a falta de ajuste e o erro puro resultou em  $F_{\text{Calculado}} < F_{\text{Tabelado}}$ , indicando que a regressão foi estatisticamente significativa e preditiva para os testes realizados e o planejamento experimental se ajusta ao modelo previsto.

**Tabela 5.7:** Análise de variância para os experimentos com o tensoativo UNTL-90.

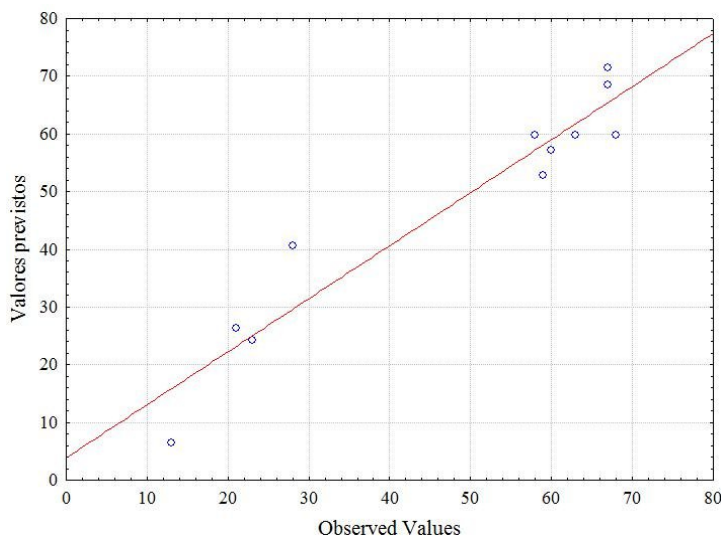
Análise de Variância						
FV	SQ	nGL	MQ	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab</sub>	P
<b>Regressão</b>	4.312,47	5	862,49	11,39	5,05	0,94
<b>Resíduos</b>	378,43	5	75,687			
<b>F. Ajuste</b>	328,43	3	109,48	4,38	18,51	0,19
<b>Erro Puro</b>	50	2	25			
<b>Total</b>	4690,91	10,00				

$$F_{\text{calc.}} / F_{\text{tab}} = 11,39/5,05 = 2,26$$

$$F_{\text{calc.}} / F_{\text{tab}} = 4,38/19,16 = 0,23$$

FV (fonte de variação), SQ (soma quadrática), nGL (nº de graus de liberdade), MQ (média quadrática), F calc. (valor do teste F (Fisher) calculado, Ftab. (valor do teste F (Fisher) tabelado, p (nível de probabilidade).

No gráfico da Figura 5.9, que mostra os valores observados versus calculados, os erros de ajustamento são independentes e normalmente distribuídos.

**Figura 5.9:** Gráfico dos valores observados VS valores previstos UNTL-90.

Fonte: Autora

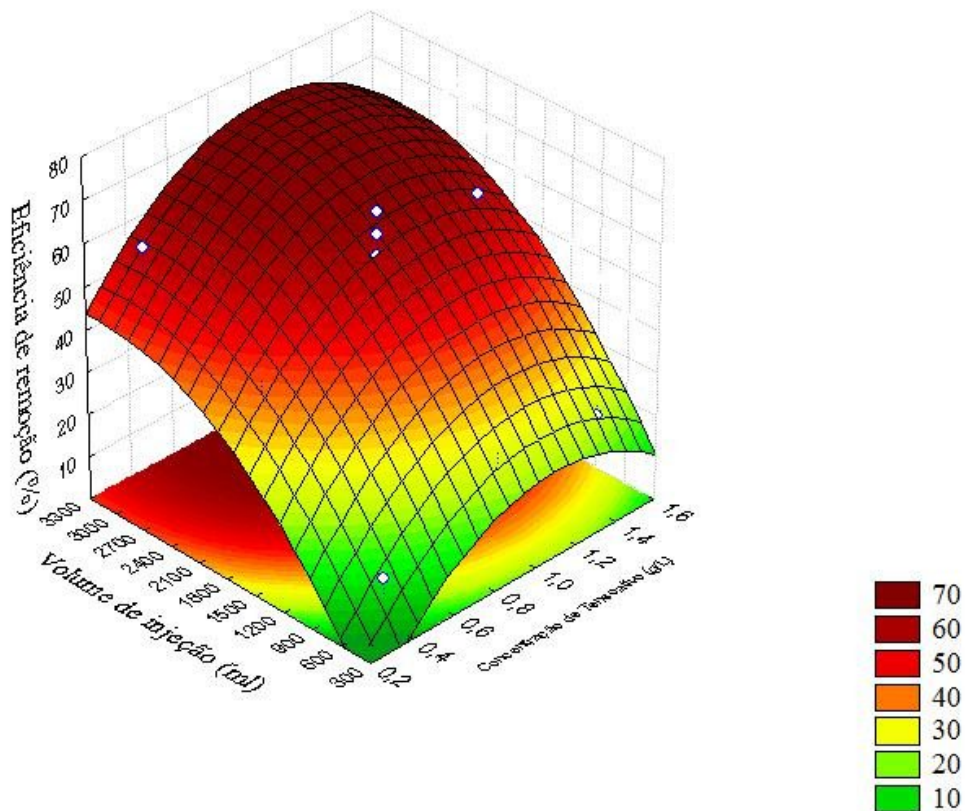
### 5.9.5 – Volume injetado e concentração de tensoativo UNTL-90

A superfície de resposta apresentada na Figura 5.10 mostra que a região ótima de trabalho é obtida para elevados valores de volume de injeção e valores intermediários de concentração. Quando a concentração de tensoativo foi igual a 0,9 g/L e o volume de injeção foi de 3.000 mL, o percentual de remoção ocorreu acima de 60%, parte mais elevada da superfície. Este tensoativo que é não-iônico, quando comparado ao OCS, foi mais eficiente. Porém, quando comparado com a injeção de água, o mesmo obteve remoção semelhante. Substituindo os valores máximo de concentração de UNTL-90 de 0,9 g/L e o volume injetado de 3.000 mL na Equação 11 (equação modelo), o resultado do percentual (%) de remoção foi de 69,85 %, enquanto que o experimental foi de 67%, uma diferença de 2,3%.

#### Equação Modelo – Volume (mL) de injeção versus Concentração m(g/L) de UNTL-90

$$Y = -37,7478 (\pm 1,57) + 83,6542 (\pm 2,04) * [\text{Concentração de tensoativo (L)}] - 37,9828 (\pm 1,57) * [\text{Concentração de tensoativo (Q)}]^2 + 0,0431 (\pm 2,04) * [\text{Volume de injeção (L)}] - 0,0000069 (\pm 1,57) * [\text{Volume de injeção (Q)}]^2 - 0,0007 (\pm 2,49) [\text{Concentração de tensoativo (L)}] * [\text{Volume de injeção (L)}] \quad (11)$$

**Figura 5.10** - Superfície de resposta para o volume de injeção e concentração de UNTL-90.



De acordo com o modelo obtido na Equação 11, a ferramenta estatística sugere que para se obter a melhor condição de remoção de 72,68 % deve-se utilizar os seguintes valores: [Concentração de tensoativo] = 1,07 g/L e [Volume de injeção] = 3.046,494 mL.

### 5.9.6 - Planejamento fatorial $2^2$ para os sistemas de injeção de vapor de Microemulsão e de Nanoemulsão

Neste item serão apresentados os resultados dos três planejamentos fatoriais  $2^2$ , utilizando volumes mínimos, intermediários e máximos de injeção de microemulsão e de nanoemulsão, comparando o percentual de matéria ativa, como estão apresentadas nas Tabelas (5.8, 5.9 e 5.10)

#### 5.9.6.1-Planejamento experimental I: Volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nanoemulsão.

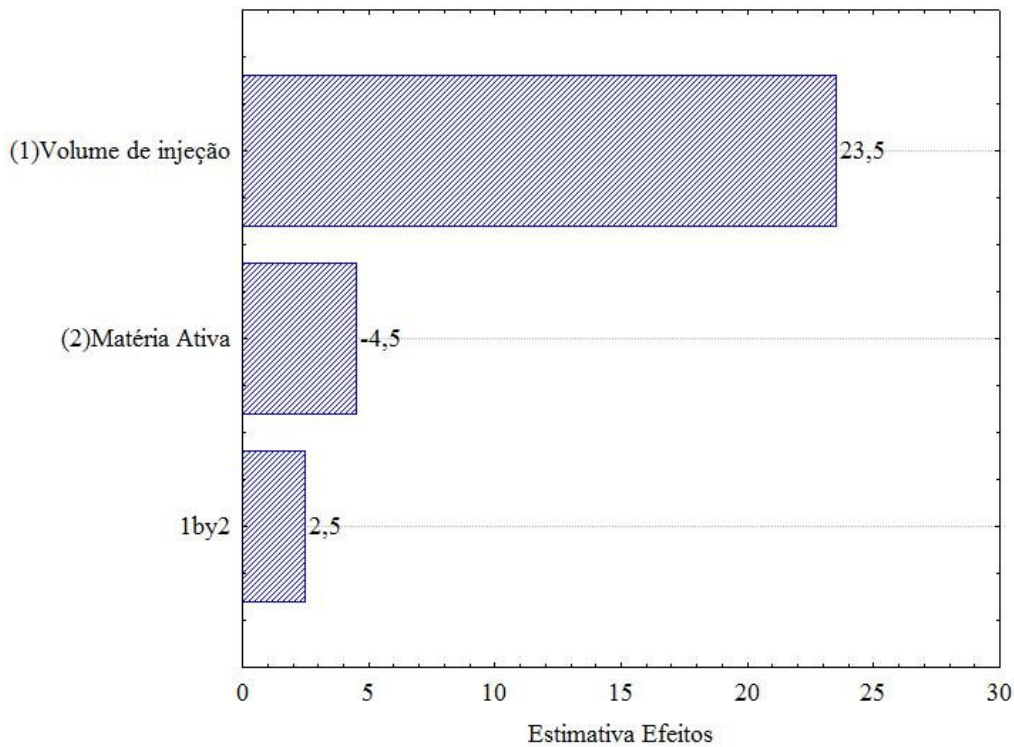
A Tabela 5.8 apresenta os resultados de eficiência de remoção de diesel para o primeiro planejamento experimental que considera os volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nanoemulsão.

**Tabela 5.8:** Influência dos Volumes mínimos e máximos de injeção (500 ml e 3000 ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.

Matriz		Eficiência de remoção do diesel (%)
Quantidade de Matéria Ativa (%)	Volume injetado (mL)	
1,5	500	67
<b>1,5</b>	<b>3.000</b>	<b>88</b>
15	500	60
<b>15</b>	<b>3.000</b>	<b>86</b>

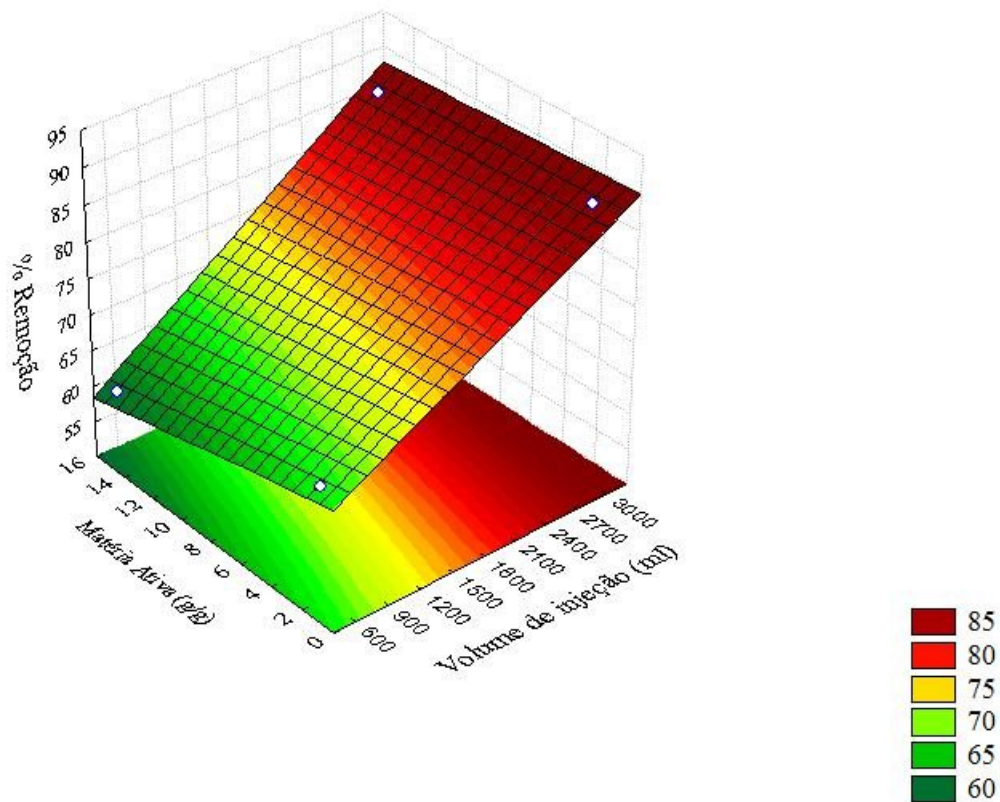
Na avaliação da interação entre os fatores, o diagrama de Pareto (Figura 5.11), mostra que apenas uma das variáveis de controle apresentou significância, o volume de injeção (linear), que também mostrou o maior efeito sobre a variável resposta. Por outro lado, o aumento da concentração de matéria ativa apresentou influência negativa em relação à variável resposta; e a interação entre os fatores apresentou baixa significância positiva.

**Figura 5.11:** Diagrama de Pareto para volumes mínimos e máximos de injeção (500 ml e 3.000ml) para micro e nanoemulsão.



A superfície de resposta apresentada na Figura 5.12 mostra que o ponto ótimo de remoção foi de 88% quando a quantidade de matéria ativa é mínima = 1,5% e o volume de injeção for máximo = 3.000 mL. Porém, a eficiência de remoção independe da quantidade de matéria ativa, sendo o volume de injeção a variável determinante. Quando comparado com a injeção de água, o ponto ótimo obteve uma diferença de 22% acima na remoção de diesel. Quando se compara com o melhor resultado das soluções de UNTL-90 esta diferença é 21% acima. A equação modelo desse planejamento é mostrada na Equação 12.

**Figura 5.12:** Superfície de resposta para volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nanoemulsão.



**Equação Modelo – Volume (mL) de injeção versus Concentração m(g/L) para o Planejamento experimental I - Volumes mínimos e máximos de injeção para micro e nanoemulsão.**

$$\% \text{ Remoção} = 63,69 + 0,0081 [\text{Volume de injeção}] - 0,59 [\text{Matéria Ativa}] - 0,00015 [\text{Volume de injeção}] [\text{Matéria Ativa}] \quad (12)$$

*5.9.6.2 Planejamento experimental II: Volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nanoemulsão.*

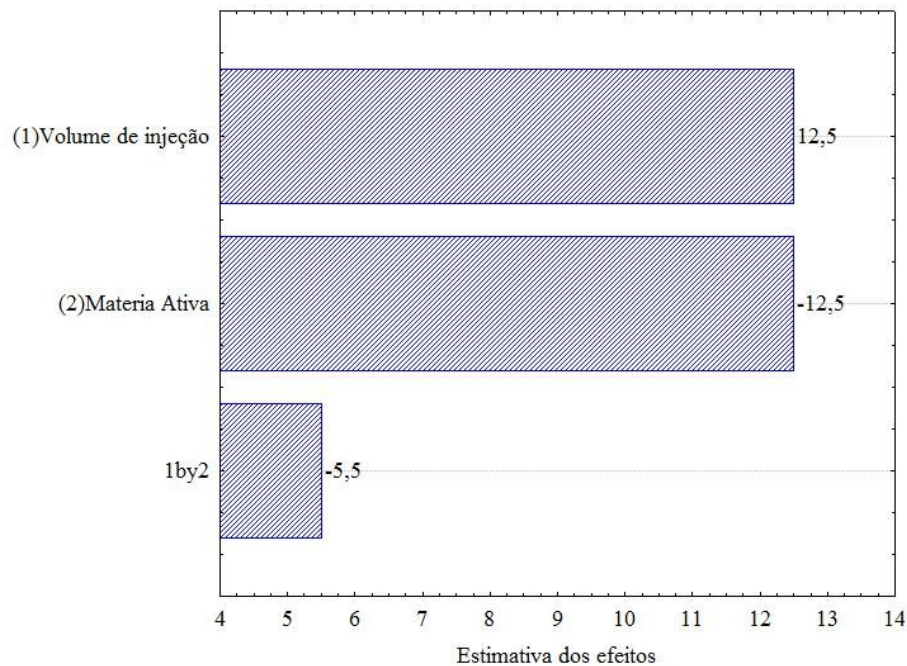
A Tabela 5.9 apresenta os resultados de eficiência de remoção de diesel para o segundo planejamento experimental que considera os volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nanoemulsão.

**Tabela 5.9:** Influência dos Volumes mínimos e intermediários de injeção (500 ml e 1.750 ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.

Matriz		Eficiência de remoção do diesel (%)
Quantidade de Matéria Ativa (%)	Volume injetado (mL)	
1,5	500	67
<b>1,5</b>	<b>1.750</b>	<b>85</b>
15	500	60
15	1.750	67

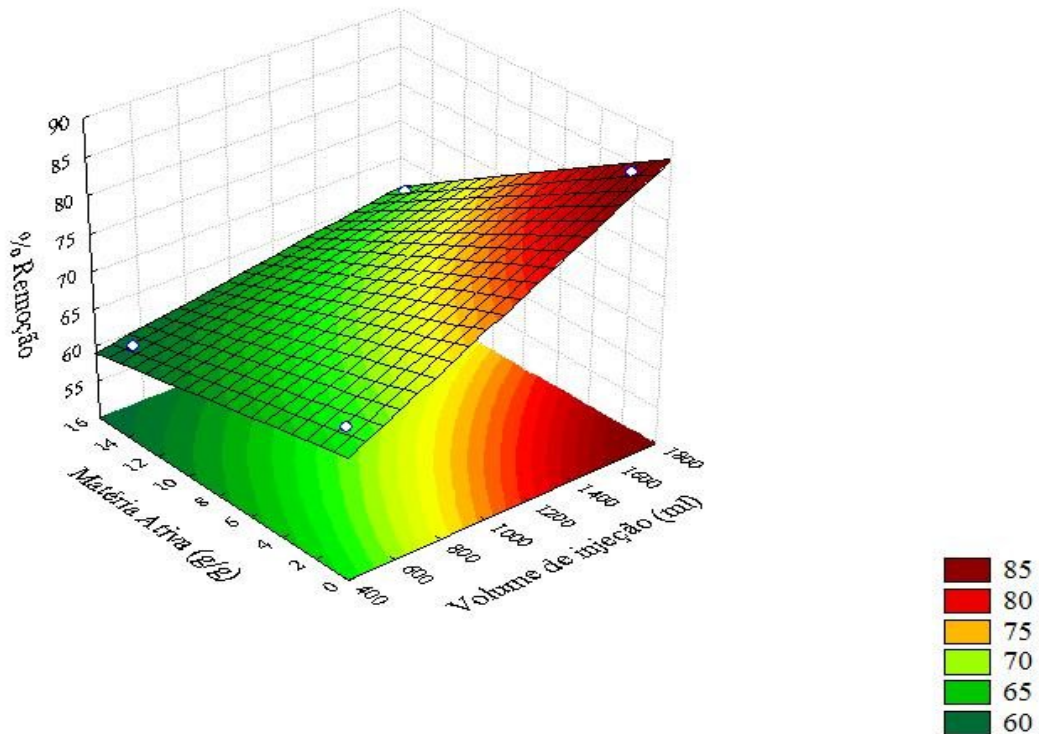
Na avaliação da interação entre os fatores, o diagrama de Pareto (Figura 5.13) mostra novamente que apenas uma das variáveis de controle apresentou significância positiva, o volume de injeção (linear), que também mostrou o maior efeito sobre a variável resposta. Por outro lado, o aumento da concentração de matéria ativa apresentou influência negativa em relação à variável resposta; e a interação entre os fatores apresentou baixa significância negativa.

**Figura 5.13:** Diagrama de Pareto para volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nano emulsão.



Observando a Figura 5.14, superfície de resposta, verifica-se que utilizando o volume mínimo, os percentuais de remoção são próximos, indicando que a concentração de matéria ativa não tem influência. Já quando se utiliza o volume de 1.750 mL, verifica-se que a estrutura da nanopartícula atua favoravelmente na remoção do contaminante. Quanto maior a porcentagem de matéria ativa menor a remoção, pois há uma saturação na superfície do solo pela mesma que dificulta a sua mobilidade para o interior dos poros. Assim, no caso da nanoemulsão (mínimo de matéria ativa), tem-se uma melhor eficiência de remoção para o volume de injeção de 1.750 mL, intermediário no estudo global, que é quase limite entre o excesso de solução e o volume adequado para que a matéria ativa atue com eficiência. A equação modelo para esse planejamento é mostrada na Equação 13.

**Figura 5.14:** Superfície de resposta para volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nanoemulsão.



**Equação Modelo – Volume (mL) de injeção versus Concentração m(g/L) para o Planejamento experimental II: Volumes mínimos e intermediários de injeção para micro e nanoemulsão**

$$\% \text{ Remoção} = 60,09 + 0,015 [\text{Volume de injeção}] - 0,19 [\text{Matéria Ativa}] - 0,00065 [\text{Volume de injeção}] [\text{Matéria Ativa}] \quad (13)$$



5.9.6.3 Planejamento experimental III: Volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.

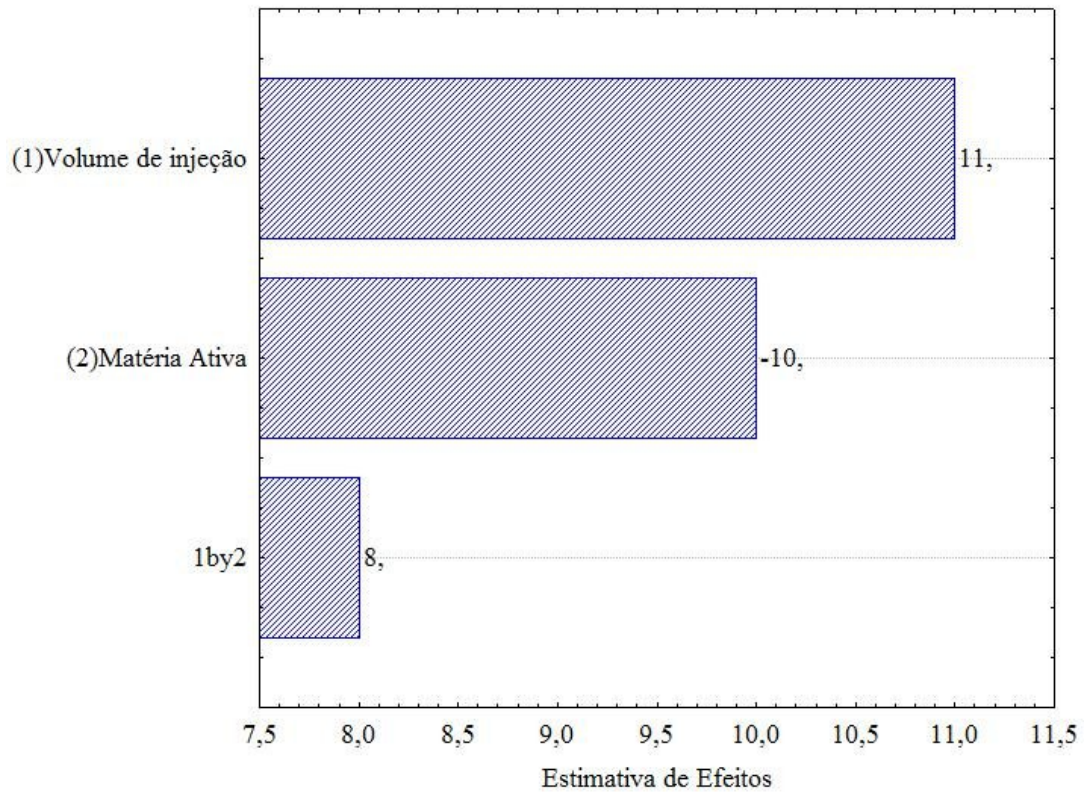
A Tabela 5.10 apresenta os resultados de eficiência de remoção de diesel para o terceiro planejamento experimental que considera os volumes intermediários máximos de injeção para micro e nano emulsão.

**Tabela 5.10:** Influência do Volumes intermediários e máximos de injeção (1.750 ml e 3.000 ml) para micro e nanoemulsão na remoção do diesel do solo.

Matriz		Eficiência de remoção do diesel (%)
Quantidade de Matéria Ativa (%)	Volume injetado (mL)	
1,5	1.750	85
1,5	3.000	88
15	1.750	67
15	3.000	86

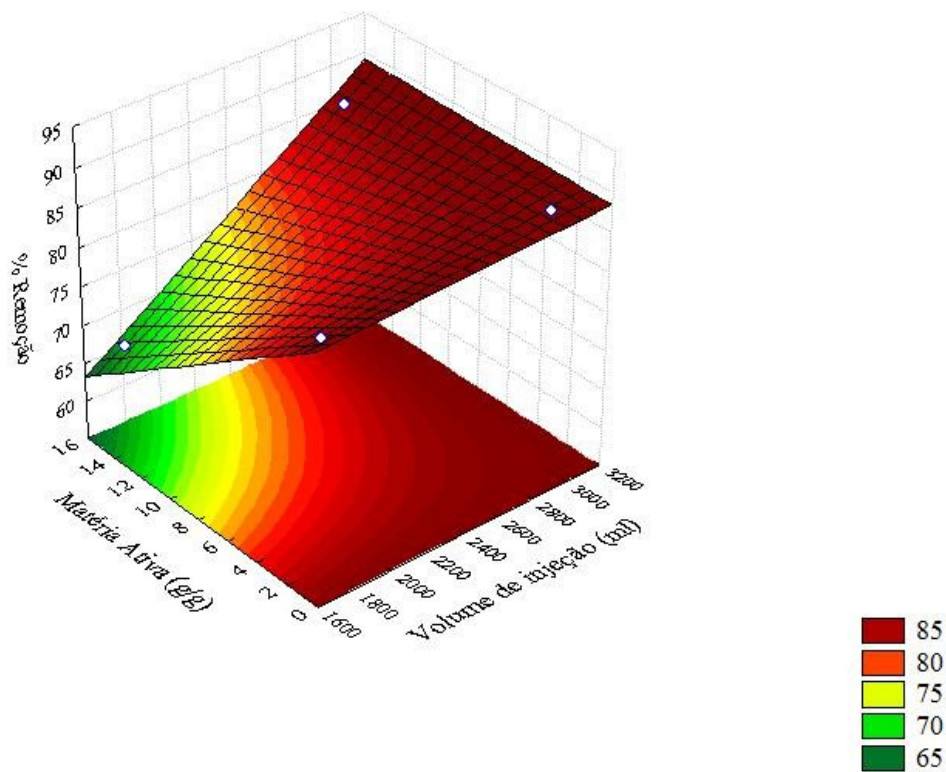
Na avaliação da interação entre os fatores, o diagrama de Pareto (Figura 5.15) mostra que a variável de controle, volume de injeção (linear), apresentou significância positiva sobre variável resposta, bem como a interação com o fator quantidade de matéria ativa. Por outro lado, a análise individual do fator quantidade de matéria ativa apresenta influência negativa.

**Figura 5.15:** Diagrama de Pareto para volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.



Observando a Figura 5.16, superfície de resposta, verifica-se que utilizando volume de 1750 mL, verifica-se que a estrutura da nanopartícula atua mais favoravelmente na remoção do contaminante (85%), em relação a microemulsão (67%). O volume adequado para que a matéria ativa atue com eficiência é de aproximadamente 1750 mL, pois acima deste, como é o caso de 3000 mL, ocorre à saturação do solo, no qual os poros estão totalmente preenchidos com líquido (vapor condensado) impedindo a migração de vapor para o interior dos poros, fazendo com que a remoção do diesel ocorra somente por deslocamento do líquido. A Equação 14 mostra a equação modelo para este planejamento.

**Figura 5.16:** Superfície de resposta para volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.



**Equação Modelo – Volume (mL) de injeção versus Concentração m(g/L) para o Planejamento experimental III: Volumes intermediários e máximos de injeção para micro e nano emulsão.**

$$\% \text{ Remoção} = 63,29 + 0,0098 [\text{Volume de injeção}] - 2,99 [\text{Matéria Ativa}] - 0,00095 [\text{Volume de injeção}] [\text{Matéria Ativa}] \quad (14)$$

---

**CAPÍTULO VI:**  
**Conclusões**

---

## 6. CONCLUSÕES

O estudo da remediação de solos contaminados por diesel utilizando os diferentes sistemas de injeção permitiu as seguintes conclusões:

### Sistema de Injeção utilizando solução aquosa de OCS e UNTL-90:

- ✓ Conclui-se que o OCS não apresentou boa eficiência de remoção de diesel no solo, apresentando percentuais de remoção inferiores a água.
- ✓ Para o tensoativo UNTL-90, comparando os resultados da injeção de água conclui-se que esse tensoativo em solução aquosa apresentou eficiências de remoção semelhantes às da água.

### Sistema de Injeção utilizando microemulsão e nanoemulsão:

- ✓ Para os sistemas a base de microemulsão e nanoemulsão pode-se concluir que estes apresentam eficiências de remoção superiores à água e às soluções de tensoativo nos três volumes injetados;
- ✓ Os sistemas microemulsionados e nanoemulsionados apresentam estruturas que favorecem a remoção do diesel por interações, pela diminuição da tensão superficial, e pelo maior poder de solubilização, uma vez que possuem uma fase óleo que tem afinidade com o contaminante. A fase contínua dos sistemas micro e nano consegue melhorar a penetração no diesel, o que facilita o arraste e assim melhora as eficiências de deslocamento;
- ✓ A nanoemulsão, além de possuir eficiência de remoção um pouco melhor que a da microemulsão, se torna mais vantajosa devido ser um sistema rico em água, porcentagens mínimas de fase óleo e tensoativo, sendo mais viável econômica e ecologicamente.

- ✓ Avaliando o sistema com maior eficiência na remoção de diesel, que foi a nanoemulsão, com um volume de 3000 ml e 1750 ml, com percentual de remoção de 88% e 85%, respectivamente, conclui-se que o custo do tratamento para o volume de 1750 ml é economicamente mais viável.
  
- ✓ A realização deste trabalho mostrou pela primeira vez a utilização de sistemas de vapor de tensoativos em solução aquosa em microemulsão e nanoemulsão, constituindo-se em uma excelente alternativa para remediação de solos contaminados com diesel.

---

## **Referências Bibliográficas**

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, A. Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso na refinaria duque de Caxias/RJ. 2005. 156p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Ultrason. Sonochem. v. 6, p. 75-83, 1999.

ABNT. NBR 13.786 - Seleção de Equipamentos e Sistemas para Instalações Subterrâneas de Combustíveis em Postos de Serviços. Disponível em: [www.abnt.org.br/](http://www.abnt.org.br/) Acessado em: 23 de Maio de 2014.

ABNT. NBR 13.781 - Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Manuseio e instalação de tanque subterrâneo. Disponível em: <http://www.abntcatalogo.com.br/> Acessado em: 23 de Maio de 2014.

ADEME, Biological Treatment of Contaminated Soils: Research and Innovation, French Environment and Energy Management Agency, February 2006.

AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel orgânica funcionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**: Sociedade Brasileira de Química, v. 23, n. 4, p.496-503, 2000.

ALBERGARIA, J.T.; ALVIM-FERRAZ, M.C.; MATOS, C.D. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction.

***Journal of Environmental Management***, v. 104, p. 195–201, 2012.

ANSEL, M.C.; POPOVICH, N.G.; ALLEN, L.V.J. Farmacotécnica: Formas farmacêuticas & sistemas de liberação de fármacos. 6<sup>a</sup> ed. São Paulo: Premier (Ed.), p. 281-316, 1999.

BARROS, D.C. (Org.). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2011.

BICALHO, K.V. Dissolução de Gasolina em Presença de Água e Etanol. 1997. 163 p. Tese. (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

BOUCHEMAL, K.; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESS, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 280(1–2), p. 241-251, 2004.

BROWN, W.; ZHAO, J. X. *Macromolecules* 1993, 26, 2711-2715.

CAPEK, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. ***Advances in Colloid and Interface Science***, v. 107, p. 125-155, 2004.

CASSIDY, N.J. Evaluating LNAPL contamination using GPR signal attenuation analysis and dielectric property measurements: practical implications for hydrological studies. ***Journal Contaminant Hydrology*** v. 94(1-2), p.49-75, 2007.



CETESB. 1100: O gerenciamento de áreas contaminadas. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas\\_contaminadas/anexos/download/1100.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/anexos/download/1100.pdf) Acessado em: 07 de novembro de 2010.

CHIESA, M.; GARG, J.; KANG, Y.T.; CHEN, G. Thermal conductivity and viscosity of water-in-oil nanoemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 326, (1-2), p. 67-72, 2008.

CHU, W; KWAN, C.Y. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system. **Chemosphere**, v.53, p.95-15, 2003a.

CHU, W. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant-Aided Soil Washing. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v.7, p. 19-24, 2003b.

CIVIDATTI, L.N. **Tratamento in situ de solo argiloso com reagentes de fenton para degradação de petróleo residual**. 2009. 75p. Dissertação. (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, 2009.

CORRER, C.J. Tratamento *in situ* de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio. 2008. Dissertação 80f. (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, 2008.

**COUTO, H.J.B; GUILIO, M.G.; BISCAIA Jr., E.C.; SANT'ANNA Jr., G.L. Remediation of Sandy Soils Using Surfactant Solutions and Foams. Journal of Hazardous Materials**, v.164, n.2-3, p. 1325-1334, 2009.

DANTAS, T.N.C.; MOURA, M.C.P.A.; DANTAS NETO, A.A.; PINHEIRO, F.S.H.T.; BARROS NETO, E.L. The use of microemulsion and flushing solutions to remediate diesel-polluted soil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, p.28-33, 2007.

DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; ROSSI, C.G. F.T.; GOMES, D.A.A.; GURGEL, A. Use of microemulsion systems in the solubilization of petroleum heavy fractions for the prevention of oil sludge waste formation. **Energy Fuels** v. 24, 2312-2319, 2010.

DARBAN, A.K.; GANJIDUST, H.; SALEHIAN, E. Factors Affecting Site Remediation of Diesel Contaminated Soils Using Surfactants. *Environment, Ecosystems and Sustainable Development*,: 6 th WSEAS International Conference on Energy, Timisoara, p.253-259, 2010.

DAVIES, J.T. A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent. **In proceedings of the Second International Congress in Surface Activity**, v. 1, n.2, p. 426-428, 1957.

DESHPANDE, S.; SHIAU, B. J. ; SABATINI, D. A. Surfactant Selection for Ex Situ Soil Washing. *Water Research*, n. 33, p. 351-360, maio, 1999.

DUTRA, F. Persulfate as an alternative to Fenton s reagent in ISCO processes.. In: 27th Annual Meeting - SETAC North America, 2006, Montreal. 27th Annual Meeting - SETAC Abstract Book, 2006. v. 1. p. 386-386. Disponível em: [sec.sbgq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0456-1.pdf](http://sec.sbgq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0456-1.pdf). Acesso em: 03/01/2011.

DUFFIELD, A.R.; RAMAMURTHY, R.S.; CAMPANELLI, J.R. Surfactant Enhanced Mobilization of Mineral Oil Withing Porous Media. *Water, Air and Soil Pollution*. Holanda. 2002.

DWARAKANATH, V. KOSTARELOS, K.; POPE, G. A. Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. **Journal Contaminant Hydrology**, v. 38, n. 1, p. 465-488, 1999.

ELE, L.; HUANG, G.H.; LU, H.W.; ZENG, G.M. Optimization of surfactant-enhanced aquifer remediation for a laboratory BTEX system under parameter uncertainty. **Environ. Sci. Technol.** v.42, p. 2009-2014, 2008.

EMBRAPA Algodão Sistemas de Produção, 3. ISSN 1678-8710, Versão Eletrônica Jan/2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. (EPA 510-B-95-007), 1995. Disponível em: <http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tums.htm>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA. Method 1664, Revision A: n-hexano extractable material (HEM; oil and grease) and silica gel treated. n-hexane extractable material (SGT-HEM; non polar material) by extraction and gravimetry. February 1999. 23p

FALCIGLIA, P.P.; GIUSTRA, M.G.; VAGLIASINDI, F.G.A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. **Journal of Hazardous Materials** v. 185, n.1, p. 392-400, 2011.

FENDLER, E.J.; DAY, C.L.; FENDLER, J.H. Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. **Journal Physical Chemistry**, v. 76, p. 1460-1466, 1972.

FERNANDEZ, P.; ANDRÉ, V.; RIEGER, J.; KÜHNLE, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251 (1-3), p. 53-58, 2004.

FILHO, G.B.C. Estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol em meios porosos não saturados. 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro -PUC, Rio de Janeiro/RJ, 2007.

GOMES, D.A.A. Aplicações de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN. 2009.

GOODWIN, J. W. Colloids and interfaces with surfactants and polymers - an Introduction. Portland, Oregon, USA, John Wiley & Sons, Ltd. 2004.

GRADZIELSKI, M. Recent developments in the characterization of microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** v.13, p. 263-269, 2008.

GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. Waterloo Hydrogeologic, Inc. Canadá. 2000. 356p.

GUPTA, M.K.; SRIVASTAVA, R.K.; SINGH, A.K.. Bench Scale Treatability Studies of Contaminated Soil Using Soil Washing Technique. **E-Journal of Chemistry**, v.7, p.73-80. 2010.

HAIGH, S. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **The Science of the Total Environment**, v. 185, 161-170, 1996.

HINZE, W. L.; MITTAL, K.L. Solution chemistry of surfactants. Ed Plenum Press, New York, 1979.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B; LINDAMAN, B. Surfactantes and polymers in aqueous solution. John Wiley& Sons, Ltd. 2002. ISBN: 0-471-49883-1.

HULING, S.G.; WEAVER, J.W. Dense nonaqueous phase liquids, groundwater Issue, EPA/540/4-91-002, U.S.EPA, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, OK, 1991, 21 p.

JAEHAK JEONG, RANDALL J. CHARBENEAU. Um Modelo Analítico para a Previsão de Distribuição LNAPL e Recuperação de Solos Multi-Camadas. *Journal of Hydrology Contaminant*. Volume 156, Janeiro 2014, páginas 52-61.

KHALLADIA, R.; BENHABILES, O.; BENTAHAR, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n.2-3, p.1179-1184. 2009.

KIM, H.; ANNABLE, M.D. Effect of surface tension reduction on VOC removal during surfactant-enhanced air sparging. **Journal Environment Science and Health. Part A, Tox Hazard Subst. Environ. Eng.** 41(12), p. 2799-2811, 2006.

KIM, J.M.; CORAPCIOGLU, Y. Modeling dissolution and volatilization of LNAPL sources migrating on the groundwater table. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, p. 137-158, 2003.

KLANG, V.; MATSKO, N.B.; VALENTA, C.; HOFER, F. Electron microscopy of nanoemulsions: An essential tool for characterisation and stability assessment. **Micron**, v. 43(2-3), p. 85-103, 2012.

KLEINUBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo. Jul. 2006. 103p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Orientador Meuris Gurgel Carlos da Silva, P.D. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006.

KOENIG, V. Estudo da eficiência de remoção de sulfato por sorção com o uso de carvão ativado modificado. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais – PPGEAM. Universidade Luterana do Brasil-UIbra, 2007.

KOURNIATIS, L.R.; SPINELLI L. S.; MANSUR C. R. E.; GONZÁLEZ .G. Nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas em homogeneizador de alta pressão. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, 295-300, 2010.

LABRE, J.C.C.; PEREIRA, S.D.; MILLIOLI, V.S.; CARVALHO, D.D. DE. Atenuação natural monitorada de solo contaminado com óleo cru: avaliação da toxicidade e degradação do óleo cru. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CETEM, 16, 2008, Centro de Tecnologia Mineral. **Resumo...** Rio de Janeiro: 2008.

LAHA, S.; TANSEL B.; USSAWARUJIKULCHAI, A. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. **J. Environ. Management** v. 90, p. 95-100, 2009.

LANGE K.R. Surfactants - A Pratical Handbok. Hanser Publishers, Munich-Germany, 1999.

LEE, D.H.; CODY, R.D.; KIM, D.J.; CHOI, S. Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. **Environ. Int.** v. 27, p. 681-688, 2002.

LEE, M.; KANG, H.; DO, W. Aplication of nonioninc surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. **Water Research**, v.39, p.139-146. 2005.

LECOMTE, P. The Polluted Sites: Treatment of Soil and Groundwater. Ed. Tec & Doc, Lavoisier (1995).

LOURENÇO, E.S.O. Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX. 2006. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, PR, 2006.

LU, L.; YAZDI, H.; JIN, S.; ZUO, Y.; FALLGREN, P.H.; REN, Z.J. Enhanced bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale bioelectrochemical systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 8-15, 2014.

MARINHO JR., I.P. Petróleo: Política e poder – Um novo choque do petróleo?. Rio de Janeiro: José Olympio Editora, 1989.

MASON, T.G.; WILKING, J.N.; MELESON, K.; CHANG, C.B.; GRAVES, S.M. J. Phys.: Condens. Matter. v.18, R635, 2006.

MATA, G. Ministério Público do Rio Grande do Norte – 45ª Promotoria de Defesa de Justiça do Meio Ambiente de Natal. Adequação dos postos de combustíveis de Natal e recuperação de áreas degradadas. 352p. Natal, Dezembro de 2012.

MELO, J.F.C.; Remediação de solos contaminados com diesel por lavagem com solução de tensoativos. 2012. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2012.

MERCER, C.J.; COHEN, R.M. A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation, **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6, p. 107-163, 1990.

MILLER, D.J.; HENNING, T.; GRUNBEIN, W. Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant - a technique for making cosmetics products. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.183, p.681-688, 2001.

MILLIOLI, V.S. Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminada com hidrocarbonetos de petróleo. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro 2009.

MITTAL, K. L. Solution Chemistry of Surfactants.1. ed., New York: Plenum Press, 1979. v.1

MITTAL, K.L.; SHAH, D.O. Adsorption and aggregation of surfactants in solution. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.

MOISA, R. **Avaliação qualitativa de passivos ambientais em postos de serviço através do método de análise hierárquica de processo**. 2005. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Processos Químicos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná.

MOREIRA, C.A.; AQUINO, W.F.; DOURADO, J.C. Monitoramento da atenuação natural de pluma de contaminação pelo método de radar de penetração no solo (GPR). **Rev. Bras. Geofis.** v. 25(4), 413-420. 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

MOURA, M. C. P. A. Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris. 1997. Dissertação (Mestrado) –Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de PósGraduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.Natal.

NETO, M.H.L. Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração de Gálio e Alumínio. 2005. **175p**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ RN. 2005.

NOBRE M.M.; NOBRE, C.M. Remediação de Solos. Técnicas alternativas melhoram desempenho. *Química e Derivados*, n° 417, 2005.

NÚÑEZ, G.V.R. Deslocamento de óleo em um meio poroso através de injeção de emulsões óleo-em-água: Análise de fluxo linear. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

OLIVEIRA, P.F.D. Desenvolvimento e avaliação de nanoemulsões na remoção de petróleo de sistemas particulados.151f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010. Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, CERA, M.A.; L.F.R.; FORMARIZ T.P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química. Nova**, v. 27, n.1, p. 131-138, 2004.

OLIVEIRA, L.I.; LOUREIRO, C.O. Contaminação de Aquíferos por Combustíveis Orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação Preliminar. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 9 a 11 de Setembro, São Paulo, SP, 1998.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CHAIMOVICH, H. Effect of Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Based Microemulsions on the Rate of Decomposition of the  $\hat{\alpha}$ -Lactam Antibiotic Cephaclo. **Journal of Pharmaceutical Sciences** v. 86, n. 5, p. 616, 1997.

OLIVELLA, M. A. Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter by accelerated solvent extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** v. 383, p. 107-114, 2005.

OU, Z.Q. Separate and combined environmental behaviour of surfactants and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). 2000. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Departamento de Química, Cadeira de Química Ecológica e Análise Ambiental- Universidade Técnica de Munique, Munique, Alemanha, 2000.

OWSIANIAK, M.; CHRZANOWSKI, L.; SZULC, A.; STANIEWSKI, J.; OLSZANOWSKI, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A.K.; HEIPIEPER, H.J. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 1497-1500, 2008.

OXITENO. Grupo Ultra. <http://www.oxiteno.com.br>

PARKER, J.C.; ISLAM, M. Inverse Modeling to Estimate LNAPL Plume Release Timing. **Journal of Hydrology Contaminant** v. 45, n. 3-4, p. 303-327, 2000.

PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminate soil and water. **Adv. Colloid Interface Sci.** v.138, n.1, p. 24-58, 2008.

PAULINO, L.C. Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo. 2007. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p.1-29, 1985.

PEÑA, B.T.J. Geração de emulsões durante a produção de petróleo de petróleo. 2007. Tese 100 p. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PEREIRA, R.; GUIMARÃES JUNIOR, J. A. Capacidade de infiltração das dunas de Natal, capital do RN. XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2011, Maceió, 12p.

PORTER, M.R.; Handbook of surfactants. Blackie Academic & Professional. Second Edition. 1994. 324p.

RAMALHO, A.M.Z.; AQUINO SOBRINHO, H. L.; ANJOS, R.B.; DANTAS, T.N.C.; SILVA, D. R. Study of contamination by benzene due diesel and gasoline leaks at a gas station in Natal/ Brazil. **International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS**, v. 14, n. 2, p. 49-54, 2014.

RAMALHO, A. M. Z. Investigação e gerenciamento de áreas contaminadas por postos revendedores de combustíveis em Natal/RN. 2013. 100p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal/RN, 2013.

RINALDI, A. Degradação de BTEX em solo contaminado, através de processos oxidativos avançados utilizando peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau - FURB. Blumenau, 2006.

RIOJA, J.C.C. Uso de resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico. 2009. 91 p. Dissertação (Mestrado Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2ª Ed. - Campinas, SP. 2005.

RODRIGUEZ-ESCALES, P.; SAYARA, T.; VICENT, T.; FOLCH, A. Influence of soil granulometry on pyrene desorption in groundwater using surfactants. **Water Air Soil Pollut**, , p.125-133, 2011.

ROSA, A.J.; CARVALHO, R.D.S.; XAVIER, J.A.D. Engenharia de reservatório de petróleo. Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS. 2006.

ROSA, C.F.C.D. Avaliação de soluções e micro-espumas de biotensoativo na remediação de solo contaminado com óleo. 2012. 96p. Tese (Doutorado) - UFRJ/COPPE. Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2012.

ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS, T.N. de C.; NETO, A.A.D.; MACIEL, M.A.M. Tensoativos: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

SALEHIAN, E.; KHODADADI, A.; HOSSEINI, B. Remediation of diesel contaminated soils using surfactants: Couolumn study. **American Journal Environment Science** v.8, p.352-359, 2012.

SANTOS, F. K. G. D. Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

SCHMITT, T.M. **Analysis of Surfactants**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

SCHRAMM, L. L. Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005.

SCHWILLE, F. Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water, **Science Total Environment**, v. 21, p. 173-185, 1981.

SCHWILLE, F. Migration of organic fluids immiscible with water. pollutants in porous media: the unsaturated zone between soil surface and groundwater, **Ecological Studies**, v. 47, p. 27-48, 1984.

SILVA, M.H.C. Estudo da eficiência do tratamento eletroquímico em água subterrânea contaminada por vazamentos de derivados de petróleo de um posto revendedor de combustíveis em Natal/RN. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2011.

SHAW, D.J. Colloid and surface chemistry, 4th ed. Butterworth, Oxford, 1992.

SHONALI LAHA, BERRIN TANSEL, ACHARA USSAWARUJIKULCHAI. Surfactant-soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. Review Article Journal of Environmental Management, Volume 90, Issue 1, January 2009, Pages 95-100.

SOARES, A. Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2007.

SOBRINHO, H.L.A. **Design gráfico da pluma de contaminação por compostos orgânicos voláteis utilizando software CAD na investigação de passivo ambiental em um posto revendedor de combustíveis em Natal/RN.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

SOLANS, C.; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M. J. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 10 (3-4), p. 102-110, 2005.

SOUZA, T.T.C Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SOUZA, E.F.; PERES, M. R.; MORAES, S.B.; Avaliação do Desempenho de Surfactantes para a Solubilização de Fases Líquidas Não Aquosas em Meio Aquoso. *Química Nova*, v. 33, p. 532-538, 2010.

SOUZA, M.A. Desemulsificação e purificação de resíduos gordurosos provenientes de esgotos domésticos. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 2003.

TADROS, T.; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; SOLANS, C. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 303, p.108-109, 2004.

TIBURTIUS, E.R.L. Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos fenton e lavagens com biosurfactantes. 2008. 179p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.



- TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p.441-446, 2003.
- THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 1ª Ed. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.
- U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Remediation/Cleanup Technologies*, 2012. <http://www.epa.gov/oust/cat/REMEDIAL.HTM>
- URUM, K.G.S.; PEKDEMIR, T.; MCMENAMY, S. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p.1403-1410, 2005.
- VANJARA, A. K.; DIXIT, S. G. LANGMUIR 1995, 11, 2504-2507.
- VIBHOR, K.; SRIVASTAVA, A.; GAUTAM KINI, B.; DEELEEP, ROUT. Detergency in spontaneously formed emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 304, p.214-221, 2006.
- VILLA, R.D.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Soil remediation using a coupled process: Soil washing with surfactant followed by photo-fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, n.1-3, p. 770-775, 2010.
- VREYSEN, S.; MAES, A.. Remediation of a diesel contaminated sandy-loam soil using low concentrated surfactant solutions. **Journal Soils Sediments**, p. 240-244, 2005.
- WEEST, C.C.; HARWELL, J.H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p.2324-2330, 1992.
- WILSON, D. J.; CARTER, K. N. Separation Science and Technology 1983, 18, 657-681.
- YANG, Z. ROBB, D.A. "Tyrosinase activity in reversed micelles." **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 23, n.6, p. 423-430, 2005.
- ZAGO NETO, O. G.; DEL PINO, J. C. Trabalhando a química dos sabões e detergentes. Apostila do Instituto de Química da UFRS. v.1, p. 1-72, 2006.
- ZHAO, B.; CHEN, X.; ZHU, K. Micellar solubilization of TCE and PCE by mixed surfactant: Effects of surfactant partitioning and DNAPL mixing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.296, p.167-273, 2007.
- ZHANG, W.; LO, I.M.C.; ASCE, M. Chemical-enhanced washing for remediation of soils contaminated with marine diesel fuel in the presence/absence of Pb. **J. Environ. Eng.** v. 133, n.5, p. 548-555, 2007.

