

APLICAÇÃO DE SURFACTANTES NA SOLUBILIZAÇÃO E REMOÇÃO DE FASES LÍQUIDAS NÃO-AQUOSAS DENSAS COMPOSTAS

Samara Boaventura de Moraes, Elizabeth Fátima de Souza¹

Resumo – A contaminação de águas subterrâneas por fases líquidas não-aquosas densas (DNAPLs) tem recebido grande atenção na última década. As DNAPLs de hidrocarbonetos alifáticos clorados possuem baixa biodegradabilidade e solubilidade, contaminando grandes quantidades de água por longos períodos. As DNAPLs migram nos aquíferos devido à gravidade e forças capilares, podendo ficar presas na forma de gotas ou formar lentes sob o aquífero. Surfactantes aumentam a solubilização de DNAPLs, aumentando assim a eficiência da remediação pelo método convencional de bombeamento e tratamento. Foram realizados testes de solubilização de DNAPLs compostas (multicomponentes) para avaliar o desempenho dos surfactantes na remoção do contaminante. O desempenho do surfactante depende do composto orgânico, do corante utilizado para a identificação da fase orgânica e da temperatura, pH e dureza do meio aquoso. Os resultados obtidos mostram que soluções aquosas 2,5% m/v dos surfactantes não-iônicos Tween 20 e Tween 80 possuem potencial para a remoção de DNAPLs compostas de solos contaminados.

Abstract – The groundwater contamination by dense nonaqueous phase liquids (DNAPLs) has received much attention in the last decade. The DNAPLs such as chlorinated aliphatic hydrocarbons have low solubility and biodegradability, contaminating large quantities of water for long periods. The DNAPLs migrate in aquifers due to gravity and capillary forces, and may be trapped as drops or may form lenses under the aquifer. Surfactants increase the solubilization of DNAPLs, thus increasing the remediation efficiency by the conventional method of pump-and-treat. Solubilization tests of multicomponent DNAPLs were used to assess the performance of surfactants in removing the contaminant. The performance of a surfactant depends on the organic compound, the dye used to identify the organic phase and of the aqueous phase temperature, pH and hardness. The obtained results show that aqueous solutions 2.5% w/v of nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80 have potential for removal of multicomponent DNAPLs of contaminated soil.

Palavras-chave: DNAPLs, remediação, surfactantes

¹Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Rodovia D. Pedro I, km 136, Parque das Universidades, 13086-900, Campinas, SP – Brasil, fone (19) 3343-7656, fax (19) 3343-7177
e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br

1 – INTRODUÇÃO

Todo processo industrial produz resíduos ou efluentes, que podem variar de toxicidade em função dos tipos de compostos utilizados, do grau de refinamento do processo e de sua complexidade, entre outros [1]. A destinação destes resíduos tem sido um dos principais problemas ambientais da atualidade. Muitas vezes não existem opções de reutilização ou o transporte e a disposição em locais adequados demandam investimentos elevados. Procedimentos inadequados resultam em ações danosas ao meio ambiente, como o descarte indevido [2]. Acidentes, como derramamentos acidentais de combustíveis e de solventes industriais, envolvendo o contato de substâncias químicas tóxicas com o meio ambiente são muito freqüentes [3].

Com níveis elevados de poluição, rios e lagos estão apresentando cada vez mais problemas para a utilização como fontes de água potável, e a água do subsolo tem se tornado um recurso importante [4]. Esta migra em direção aos oceanos, da mesma forma que o fazem os rios, ainda que mais lentamente. A poluição das águas subterrâneas é a perda da qualidade da água devido ao contato com substâncias que alterem as suas propriedades químicas e microbiológicas [5].

A remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente [6]. Os compostos orgânicos em uma pluma de contaminação são denominados de fases líquidas não-aquosas (NAPLs), cujas diferenças nas propriedades físicas e químicas resultam na imiscibilidade em água e no ar. Quanto à densidade, as NAPLs podem ser divididas em duas classes: as fases líquidas não-aquosas leves (LNAPLs), com densidades menores do que a da água e as fases líquidas não-aquosas densas (DNAPLs), com densidades maiores do que a da água [1]. Benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos derivados do petróleo formam LNAPLs, enquanto percloroetileno, clorofórmio e outros hidrocarbonetos clorados alifáticos formam DNAPLs.

A contaminação de aquíferos por DNAPLs é uma questão preocupante, principalmente quando se considera a mobilidade das águas e a possibilidade de deslocamento de plumas de contaminantes para fora do domínio físico do sítio contaminado. Entre os fatores críticos em uma operação de remediação de águas subterrâneas contaminadas encontram-se as propriedades do aquífero quanto à geologia e estrutura do subsolo, a determinação do gradiente e direção de fluxo das águas subterrâneas; as propriedades do contaminante; a extensão da contaminação; os objetivos da remediação, o projeto e a operação do sistema de tratamento [8].

Muitas DNAPLs exibem viscosidade reduzida, permitindo a fácil migração no solo. Estes compostos apresentam geralmente uma alta volatilidade (Tabela 1), o que permite a fácil contaminação da zona não-saturada do solo, onde há livre escoamento de água.

Tabela 1. Algumas propriedades físico-químicas da água e de compostos orgânicos representativos de DNAPLs em temperatura e pressão ambiente [7].

Composto	Viscosidade (cP)	Solubilidade em água (ppm)	Volume molar (cm ³ /mol)	Tensão superficial (dinas/cm)	Densidade (g/cm ³)	Pressão de vapor (mmHg)
Água	1,02	----	18,0	72,2	0,999	
Clorofórmio	0,50	8000	79,5	28,9	1,500	160
Tetracloroeto de carbono	0,95	800	90,6	35,2	1,697	90
1,2-dicloroetano	1,5	8690	84,3	25,0	1,173	64

Ainda que as DNAPLs apresentem baixa solubilidade absoluta, o que limita a eficiência dos métodos de bombeamento e tratamento, a solubilidade é alta em relação aos padrões de potabilidade da água, o que se constitui em um problema sério. Finalmente, as DNAPLs apresentam baixas biodegradabilidades, o que faz com que permaneçam no solo por longos períodos [9]. No subsolo, as DNAPLs apresentam uma tendência mais acentuada de migração no sentido vertical [1].

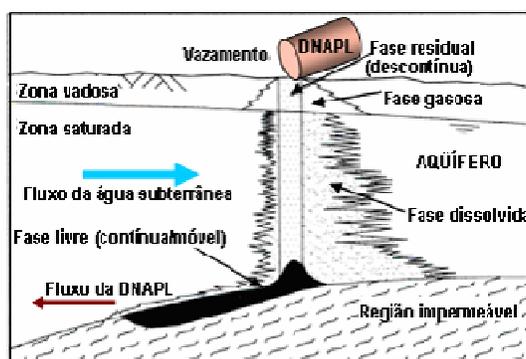


Figura 1. Esquema representando a contaminação do subsolo e de aquíferos causada por vazamentos de DNAPLs [10].

A necessidade de conter as contaminações por compostos orgânicos em seus locais de origem levou a aplicação, em larga escala e de forma irrestrita, de sistemas de bombeamento e tratamento para o controle de fontes e remoção de massa [11]. Sistemas convencionais do tipo bombeamento e tratamento são baseados na extração de águas

contaminadas do subsolo e tratamento *ex-situ* de efluentes para satisfazer critérios ambientais pré-estabelecidos. Este é um dos métodos mais comuns no tratamento de aquíferos contaminados. Porém, o uso de tecnologias alternativas pode melhorar o desempenho do sistema e reduzir o custo total do projeto de remediação [11]. A dificuldade em recuperar aquíferos contaminados com o método padrão de “bombeamento e tratamento” é devida, em parte, à lenta taxa de dissolução dos resíduos de DNAPLs em água [12].

Após uma década de experiência, ficou evidente que o uso de sistemas de bombeamento e tratamento como a única forma de remediação não era suficiente, na maioria dos casos, para promover a reabilitação de sítios contaminados por fases orgânicas de forma rápida e com custos aceitáveis. A adição de surfactantes para a lavagem de solo, por exemplo, reduz a tensão superficial entre os contaminantes e a água, promovendo a solubilização ou a mobilização da fase residual e imiscível a ser extraída [11].

A remediação de aquíferos intensificada por surfactantes (*Surfactant-enhanced aquifer remediation* – SEAR) é uma das técnicas existentes para aumentar a efetividade do clássico método de remediação de bombeamento e tratamento [13, 14]. O uso de surfactante para facilitar a reabilitação de aquíferos subsuperficiais tem sido objeto de grande investigação durante as últimas duas décadas [15]. Surfactantes são usados para acelerar drasticamente o processo de remediação, reduzindo o tempo do tratamento de um sítio em comparação com o tempo necessário para a recuperação do contaminante com uso apenas de água [16].

Dois tecnologias muito diferentes utilizam surfactantes para remover DNAPLs de meios porosos: uma baseia-se no aumento da solubilização que ocorre na presença de micelas de surfactante e a outra na mobilização dos líquidos residuais presos em meios porosos por forças capilares. Tecnologias de solubilização geralmente apresentam menor risco no que diz respeito à migração descontrolada do contaminante e são menos complexas quanto à concepção [17].

A solubilização de fases orgânicas por soluções de surfactantes é induzida pela sua capacidade de formação de micelas acima de uma concentração crítica, a chamada concentração micelar crítica (CMC). As micelas de surfactantes contêm um núcleo hidrofóbico que pode armazenar e transportar moléculas orgânicas. É esta característica que aumenta a solubilidade aparente dos compostos orgânicos em fases aquosas em algumas ordens de magnitude e proporciona ao método clássico de bombeamento e tratamento uma maior eficiência [13, 18].

Surfactantes podem ser usados para a lavagem de solos contaminados por fases líquidas não-aquosas. Assim, os contaminantes mobilizados ou solubilizados pelos surfactantes podem ser recuperados através de poços de extração. Para que o processo se torne econômico, os surfactantes também devem ser recuperados e reutilizados [19].

O objetivo deste trabalho foi o de testar em escala de laboratório, para posterior aplicação no campo, a utilização de surfactantes para o aumento da solubilização de DNAPLs compostas e, portanto, da eficiência do processo de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas contaminadas.

2 – METODOLOGIA

O desempenho das soluções de surfactantes na solubilização de DNAPLs compostas foi avaliado em diferentes condições do meio aquoso. Foram testados os surfactantes não iônicos ésteres de sorbitan (Tween 20 e Tween 80), os números indicando o grau de etoxilação médio das moléculas do surfactante. O surfactante catiônico testado foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e o aniônico foi o laurilsulfato de sódio (SDS). Os compostos orgânicos representativos de DNAPLs escolhidos para os testes foram o clorofórmio (CHCl_3), o tetracloreto de carbono (CCl_4) e o 1,2-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). O Oil Red O (1-((4-(dimetilfenil)azo)dimetilfenil)azo)-2-naftalenol – $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$), um corante hidrofóbico, foi utilizado para identificar a solubilização do contaminante na fase aquosa. Soluções contendo 2,5% m/v de surfactante foram preparadas utilizando-se água deionizada (Mili-Q) nas condições desejadas. Foram adicionadas 0,5 mL de solução 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio ou 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano ou, ainda, 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano corado a um volume de 25 mL cada uma das soluções dos surfactantes. Em seguida, os frascos foram agitados nas primeiras 24h e mantidos em repouso por mais 24h. Foram obtidos espectros de absorção na região do visível das fases aquosas, utilizando-se um espectrofotômetro HP 8351. A comparação das absorbâncias das fases aquosas, no comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção do corante testado, foi utilizada para identificar quantitativamente o desempenho dos surfactantes.

A Tabela 2 apresenta as condições dos testes utilizando-se um planejamento fatorial para identificação da influência da composição da DNAPL e das condições do meio sobre o desempenho dos surfactantes na solubilização de misturas de tetracloreto de carbono, clorofórmio e 1,2-dicloroetano. A quantidade de tetracloreto de carbono nas misturas variou entre 20 e 60 % (q.s.p. 100%).

Tabela 2. Condições do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} para otimização das condições de solubilização de misturas de tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano e clorofórmio, coradas por soluções 2,5% m/v do surfactante desejado.

Variável	Nível (-)	Nível (+)			
1,2-dicloroetano	20%	40%			
Clorofórmio	20%	40%			
pH	5	9			
Dureza (mg/L)	50	250			
Temperatura (°C)	20	30			
	Variáveis				
Experimento	C ₂ H ₄ Cl ₂	CHCl ₃	pH	dureza	Temperatura
1	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)
2	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
3	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
4	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)
5	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)
6	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
7	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)
8	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)
9	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)
10	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)
11	(-)	(+)	(-)	(+)	(+)
12	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)
13	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)
14	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)
15	(-)	(+)	(+)	(+)	(-)
16	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Influência do pH da fase aquosa na solubilização das DNAPLs compostas por soluções de surfactante

Na Figura 2 estão os resultados obtidos na comparação do desempenho de solubilização de soluções 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio; 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano e 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano por soluções de surfactantes em diferentes pHs. Na solubilização de todas as soluções de contaminantes, os surfactantes não-iônicos Tween 20 e Tween 80 foram os que apresentaram maior eficiência. Os desempenhos de solubilização variam com o pH do meio. Entre os

surfactantes testados, o surfactante catiônico apresenta eficiência intermediária e o surfactante aniônico SDS.

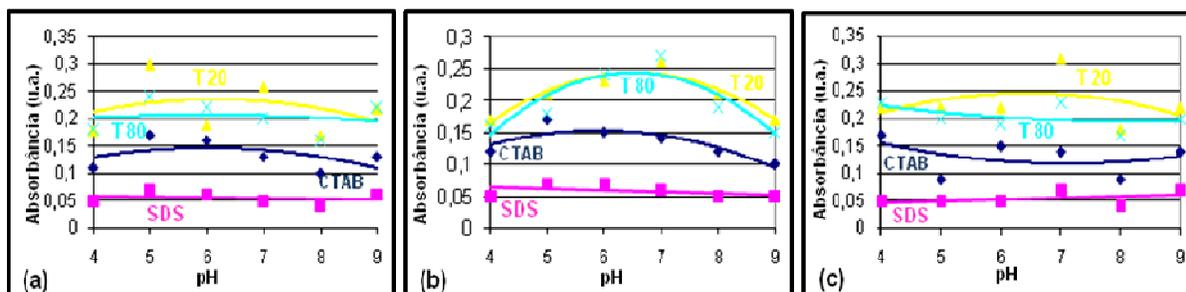


Figura 2. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes pHs das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio, (b) 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano e (c) 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano, corados com Oil Red, após 48h de contato, absorbância medidas no comprimento de onda típico do corante.

Especialmente para os surfactantes do tipo não-iônico, o aumento do pH tende a diminuir a hidratação da micela, facilitando assim a inserção dos contaminantes orgânicos apolares nos agregados micelares [20]. Nas micelas do surfactante catiônico CTAB em pHs elevados pode ocorrer uma substituição dos contra-íons Br^- na camada de Stern por íons OH^- , menos fortemente ligados, o que aumentaria a carga superficial das micelas e dificultaria a incorporação dos contaminantes, como observado na Figura 2. Nas micelas de SDS, em pHs baixos pode ocorrer a substituição dos contra-íons Na^+ por íons H^+ , dificultando a inserção do contaminante nas micelas, porém esta substituição não parece modificar significativamente o desempenho do surfactante. Assim, de modo geral as soluções de surfactantes testadas possuem sua faixa ótima de atuação na região de pH aproximadamente neutro.

3.2 – Influência da dureza da água na solubilização das DNAPLs compostas por soluções de surfactante

Na comparação do desempenho de solubilização de soluções 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio; 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano e 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano pelas soluções de surfactantes (Figura 3), observa-se que para as três soluções de contaminante, o surfactante SDS é o que possui menor desempenho de solubilização, sendo seu desempenho não afetado significativamente com a variação da dureza do meio aquoso. O surfactante CTAB apresenta desempenho

intermediário e seu desempenho é influenciado pela dureza da fase aquosa. Já os surfactantes Tween 20 e Tween 80, que possuem os melhores desempenhos de solubilização, são afetados pela variação da dureza do meio. Por exemplo, em durezas elevadas ocorreu a formação de microemulsão nas soluções de Tween 20.

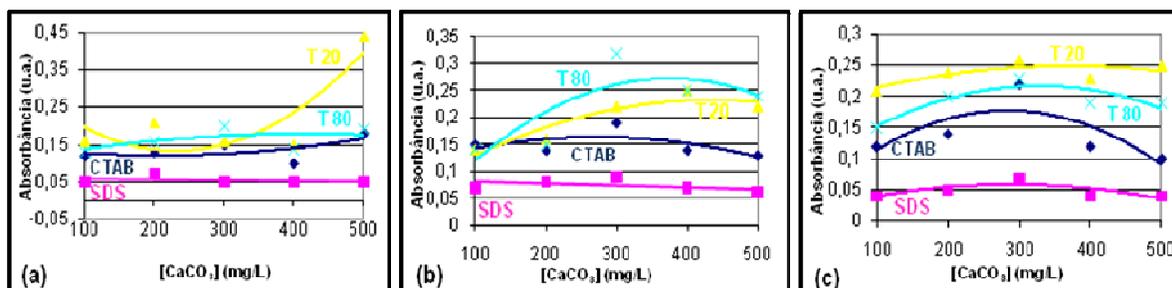


Figura 3. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes durezas das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio, (b) 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano e (c) 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano, corados com Oil Red, após 48h de contato, absorvâncias medidas no comprimento de onda típico do corante.

A incorporação de organoclorados é mais fácil em micelas catiônicas [21], porém em durezas elevadas pode ocorrer uma substituição dos contra-íons Br⁻ da camada de Stern das micelas de CTAB por íons CO₃²⁻, menos fortemente ligado a estas, o que dificultaria a incorporação do contaminante, isto pode ser observado nas misturas (b) e (c). No caso do SDS, a substituição de contra-íons Na⁺ por íons Ca²⁺ facilita a incorporação do contaminante, uma vez que a interação entre Ca²⁺ e a micela é exotérmica, indicando uma situação eletrostática favorável [22], porém esta substituição não parece modificar de forma significativa o desempenho da solução do surfactante.

3.3 – Influência da temperatura do meio na solubilização das DNAPLs compostas por soluções de surfactante

Em soluções aquosas de surfactantes contaminadas com soluções 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio; 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano e 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano (Figura 4), observa-se que para as três soluções de contaminantes, novamente os surfactantes que apresentam o melhor desempenho de solubilização são os não-iônicos Tween 20 e Tween 80. O Tween 20 apresenta a melhor faixa de atuação em temperaturas intermediárias, já o Tween 80 apresenta a melhor faixa de atuação em temperaturas baixas, exceto na solubilização da solução 1:1 de

tetracloroeto de carbono + 1,2-dicloroetano, em que este surfactante apresenta melhor atuação em temperaturas elevadas. O surfactante CTAB apresenta desempenho intermediário, sofrendo alterações significativas em temperaturas intermediárias apenas na solubilização da solução 1:1 de tetracloroeto de carbono + clorofórmio. Entre os tensoativos testados, o surfactante SDS é o que apresenta pior desempenho de solubilização dos contaminantes, sendo também pouco influenciado pela variação da temperatura.

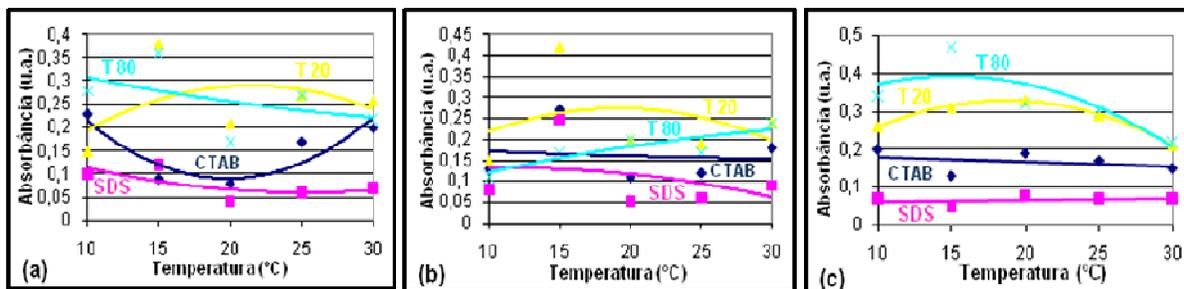


Figura 4. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes temperaturas das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:1 de tetracloroeto de carbono + clorofórmio, (b) 1:1 de tetracloroeto de carbono + 1,2-dicloroetano e (c) 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano, corados com Oil Red, após 48h de contato, absorvâncias no comprimento de onda típico do corante.

Em temperaturas altas, as frações de poli(oxietileno) das micelas dos surfactantes não-iônicos do tipo álcool etoxilado (Tweens) tornam-se mais desidratadas e hidrofóbicas, favorecendo a solubilização do contaminante [23]. O mesmo ocorre com surfactantes iônicos como o SDS [24].

3.4 – Aplicação de planejamento fatorial na avaliação do desempenho de surfactantes na solubilização de DNAPLs compostas

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos testes utilizando-se o planejamento fatorial para a identificação dos efeitos da composição das misturas de tetracloroeto de carbono + 1,2-dicloroetano + clorofórmio, bem como das condições de pH, dureza, temperatura da fase aquosa sobre a solubilização de DNAPLs compostas coradas com Oil Red por soluções 2,5% m/v de CTAB e SDS.

Tabela 3. Resultados da medida de absorvância da fase aquosa obtidos com a aplicação do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} para identificação dos efeitos da composição das misturas e das condições pH, dureza, temperatura da fase aquosa sobre a solubilização de DNAPLs compostas corado com Oil Red por soluções 2,5% m/v de CTAB e SDS.

Experimento	CTAB			SDS		
	Respostas		Média	Respostas		Média
1	0,13	0,11	0,12 ± 0,01	0,05	0,06	0,06 ± 0,01
2	0,08	0,09	0,09 ± 0,01	0,04	0,04	0,04 ± 0,00
3	0,12	0,10	0,11 ± 0,01	0,04	0,04	0,04 ± 0,00
4	0,13	0,14	0,14 ± 0,01	0,05	0,05	0,05 ± 0,00
5	0,08	0,08	0,08 ± 0,00	0,05	0,04	0,05 ± 0,01
6	0,19	0,11	0,15 ± 0,04	0,05	0,05	0,05 ± 0,00
7	0,13	0,11	0,12 ± 0,01	0,06	0,05	0,06 ± 0,01
8	0,11	0,15	0,13 ± 0,02	0,04	0,04	0,04 ± 0,00
9	0,16	0,13	0,15 ± 0,02	0,05	0,03	0,04 ± 0,01
10	0,10	0,10	0,10 ± 0,00	0,07	0,06	0,07 ± 0,01
11	0,12	0,13	0,13 ± 0,01	0,05	0,05	0,05 ± 0,00
12	0,18	0,14	0,16 ± 0,02	0,05	0,04	0,05 ± 0,01
13	0,15	0,21	0,18 ± 0,03	0,06	0,05	0,06 ± 0,01
14	0,14	0,12	0,13 ± 0,01	0,04	0,05	0,05 ± 0,01
15	0,13	0,16	0,15 ± 0,02	0,04	0,05	0,05 ± 0,01
16	0,09	0,13	0,11 ± 0,02	0,08	0,06	0,07 ± 0,01

A Tabela 4 apresenta os efeitos calculados a partir dos resultados de medida de absorvância da fase aquosa da Tabela 3, utilizando-se as planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos fatoriais desenvolvidas por Teófilo e Ferreira [25, 26], com os valores significativos destacados em negrito.

Utilizando-se o corante Oil Red para a identificação da fase orgânica, na solubilização da solução de misturas de 1,2-dicloroetano + clorofórmio + tetracloreto de carbono por soluções de CTAB, foi detectado um efeito primário positivo (efeito 4) quando se passa do nível inferior para o nível superior de dureza e três efeitos secundários negativos (interações 14, 25 e 45), quando se passa dos níveis inferiores para os superiores de 1,2-dicloroetano e dureza, de clorofórmio e temperatura e de dureza e temperatura, respectivamente. No caso de soluções de SDS, foi detectado um efeito primário positivo (efeito 5) quando se passa do nível inferior para o nível superior de temperatura e um efeito secundário positivo (interação 14) quando se passa dos níveis inferiores para os superiores de 1,2-dicloroetano e dureza.

Tabela 4. Efeitos calculados a partir dos resultados obtidos com planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} para identificação dos efeitos da composição das misturas e das condições pH, dureza, temperatura da fase aquosa sobre a solubilização de DNAPLs compostas, formadas por tetracloreto de carbono, clorofórmio e 1,2-dicloroetano coradas com Oil Red, por soluções 2,5% m/v de CTAB e SDS.

EFEITOS	CTAB	SDS
Média	0,127	0,049
1	-0	0,003
2	0,006	0
3	0,008	0,003
4	0,021	0,005
5	0,007	0,014
12	0,012	0,001
13	0,002	-0
14	-0,02	0,006
15	-0,01	0,003
23	-0,01	0,004
24	-0,01	0,001
25	-0,02	0
34	0,0006	0,001
35	0,012	0
45	-0,02	0,003

4 – CONCLUSÕES

Através de testes simples foi possível classificar o desempenho de surfactantes na remoção de DNAPLs compostas. Verificou-se que para cada uma das DNAPLs compostas testadas cada classe de surfactantes (catiônicos, aniônicos e não-iônicos) possui desempenhos de solubilização diferentes quando o pH, a temperatura e a dureza do meio aquoso são alteradas. Porém, os surfactantes mais eficientes na solubilização de soluções 1:1 de tetracloreto de carbono + 1,2-dicloroetano; 1:1 de tetracloreto de carbono + clorofórmio e 1:1 de clorofórmio + 1,2-dicloroetano em todas as situações testadas foram os não-iônicos Tween 20 e Tween 80.

O sistema multivariado de planejamento fatorial utilizado permitiu a avaliação das interações entre as composições das misturas e as condições de solubilização de

DNAPLs compostas coradas com Oil Red por soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados, a partir de um reduzido número de experimentos.

O tamanho, a forma, a hidratação e o grau de ionização das micelas determinaram a afinidade e o espaço disponível para a solubilização dos contaminantes e, portanto, o desempenho de cada surfactante em diferentes meios. Os testes realizados em escala de laboratório foram úteis para tanto para avaliar a eficiência de soluções de surfactantes na solubilização de DNAPLs compostas, como a influência das condições do meio aquoso sobre o desempenho de solubilização.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOREIRA, C.A.; AQUINO, W.F.; DOURADO, J.C. Aplicação do método eletromagnético indutivo (EM) no monitoramento de contaminantes em subsuperfície. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. **25**, p. 413-420, 2007.
- [2] MOREIRA, C.A.; DOURADO, J.C. Análise de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) por aplicação do método eletromagnético indutivo (EM). *Revista Brasileira de Geofísica*, v. **23**, p. 213-220, 2005.
- [3] FAVERO, J.L.; MUNIZ, A.R.; SANTOS, R.P.B. Análise teórico-experimental da dispersão de poluentes líquidos em solos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. **12**, p.410-416, 2007.
- [4] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Drinking water from household wells. EPA 816-K-02-003, 2002. Disponível em <http://www.epa.gov/privatewells/pdfs/household_wells.pdf>. Acesso em Abril 2009.
- [5] VENDITTI, F.; ANGELICO, R.; CEGLIE, A.; AMBROSONE, L. Novel Surfactant-Based Adsorbent Material for Groundwater Remediation. *Environmental Science & Technology*, v. **41**, p. 6836-6840, 2007.
- [6] CORRER, C.J.; MAZZOCHIN, L.F.; LOBO, I.; SAAB, O.J.G.A.; GUEDES, C.L.B. Aplicação “in situ” de surfactants em solo contaminado com petróleo e tratamento da água residual com agente oxidante. *4º PDPETRO*, Campinas (SP), 2007.
- [7] LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2004-2005. 84ed.
- [8] COOPER, C. Pump & Treat Reigns in Groundwater Cleanup. *Chem. Eng.*, v. **01/00**, p.53, 2000.
- [9] DWARAKANATH, V.; KOSTARELOS, K.; POPE, G. A. et al. Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier, v.**38**, p 465-488, 1999.

- [10] DEOTTI, L. O. G. Controle de pH na técnica de biorremediação eletrocinética. Tese de Pós-Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [11] NOBRE, M. M.; NOBRE, R. C. M. Remediação de solos – técnicas alternativas melhoram desempenho. *Revista Química e Derivados*, QD, ed. 417, 2003. Disponível em www.quimica.com.br/revista/qd417/solo2.htm - Acesso em 05 de janeiro de 2009.
- [12] OKUDA, I.; MCBRIDE, J. F.; GLEYZER, S. N.; MILLER, C. T. Physicochemical transport processes affecting the removal of residual DNAPL by nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology*, v. **30**, p. 1852-1860, 1996.
- [13] SCHAEERLAEKENS, J.; FEYEN, J. Effect of scale and dimensionality on the surfactant-enhanced solubilization of a residual DNAPL contamination. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. **71**, p. 283-306, 2001.
- [14] HE, L.; HUANG, G.; LU, H.; ZENG, G. Optimization of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation for a Laboratory BTEX System under Parameter Uncertainty. *Environmental Science & Technology*, v. **42**, p. 2009-2014, 2008.
- [15] ZHANG, C.; ZHENG, G. NICHOLS, C.M. Micellar Partitioning and Its Effects on Henry's Law Constants of Chlorinated Solvents in Anionic and Nonionic Surfactant Solutions. *Environmental Science & Technology*, v. **40**, p.208-214, 2006.
- [16] PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. **138**, p. 24-58, 2008.
- [17] ZHOU, M.; RHUE, R. D. Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization. *Environmental Science & Technology*, v. **34**, p. 1985-1990, 2000.
- [18] ZHAO, B.; ZHU, L. Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: synergism and solubilization capacity. *Journal of Hazardous Materials*, ed. **B136**, p. 513-519, 2006.
- [19] MULLIGAN, C. N.; YONG, R.N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, v. **60**, p. 371-380, 2001.
- [20] BLOOR, J.R.; MORRISON, J.C.; RHODES, C.T. Effect of pH on the micellar properties of a nonionic surfactant. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. **59**, p. 387-391, 1969.
- [21] HANNA, K. et al. Solubilization of pentachlorophenol in micelles and confined surfactant phases. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. **254**, p. 231-239, 2005.
- [22] STONER, M.R. et al. Ca²⁺-Surfactant Interactions Affect Enzyme Stability in Detergent Solutions. *Biotechnology Progress*, v. **21**, p. 1716-1723, 2005.

- [23] LIU, Y.; CHEN, S.-H.; HUANG, J. S. Small-Angle Neutron Scattering Analysis of the Structure and Interaction of Triblock Copolymer Micelles in Aqueous Solution. *Macromolecules*, v. **31**, p. 2236-2244, 1998.
- [24] MITRA, R.M.; SINHA, S.S.; PAL, S.K. Temperature-dependent hydration at micellar surface: activation energy barrier crossing model revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. **111**, p. 7577-7583, 2007.
- [25] TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C.; Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. **29**, p. 338-350, 2006.
- [26] TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C.; Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais. Disponível para download em <http://lqta.iqm.unicamp.br/>, acesso em Setembro 2008.