

USO DE SURFACTANTES NA SOLUBILIZAÇÃO DE LNAPLS COMPOSTAS PARA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS E PROTEÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Samara Boaventura de Moraes¹ & Elizabeth Fátima de Souza¹

Resumo – Fases líquidas não-aquosas leves (LNAPLs) são formadas por compostos com densidade menor do que a da água, como os aromáticos derivados de petróleo, por exemplo, benzeno, tolueno e xilenos (BTX). LNAPLs são perigosas ao meio ambiente, pois possuem alta toxicidade. Quando há vazamentos de LNAPLs no solo, elas migram através da zona não-saturada do solo até atingir o lençol freático, formando plumas de contaminantes. Os surfactantes aumentam a solubilidade aparente das LNAPLs em água, consequentemente, aumentam a eficiência do método de descontaminação por bombeamento e tratamento. Foram realizados testes em bancada com microcosmos de solubilização de LNAPLs compostas por soluções de surfactantes para avaliar o desempenho dos surfactantes na solubilização de misturas de contaminantes. O desempenho do surfactante depende da composição da LNAPL, da temperatura, do pH e da dureza do meio aquoso. Os resultados obtidos mostram que soluções aquosas 2,5% m/v do surfactante CTAB possuem potencial para a remoção de LNAPLs compostas de solos e águas subterrâneas contaminadas.

Abstract – Light nonaqueous phases liquids (LNAPLs) are formed by organic compounds that have density lower than that of the water, such as aromatics compounds, as benzene, toluene and xylenes (BTX). LNAPLs are dangerous to the environment because they have high toxicity. When LNAPLs leak to the ground, they migrate through the unsaturated zone to reach the water table, forming plumes of contaminants. Surfactants increase the apparent solubility of LNAPLs in water; therefore, increase the efficiency of the conventional method of pumping and treatment. Solubilization tests in laboratory with microcosms of complex LNAPLs by solutions of surfactants were conducted to evaluate their performance as solubilizers for the contaminants. The performance of a surfactant depends on the LNAPL composition, and also on the temperature, pH and hardness of the aqueous medium. The obtained results showed that 2.5% w/v aqueous solutions of CTAB surfactant have the potential to remove complex LNAPLs from contaminated soil and groundwater.

Palavras-chave: surfactantes, LNAPLs, descontaminação

¹ Faculdade de Química, CEATEC, 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

A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento ou desrespeito, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante processos produtivos, transporte ou armazenamento de matérias primas e produtos (Cetesb, 2008). Acidentes envolvendo o contato de substâncias químicas tóxicas com o meio ambiente são muito freqüentes, como no caso de derramamentos acidentais de combustíveis e solventes industriais, que ocorrem, por exemplo, quando há perfurações em tanques de armazenagem (Favero *et al.*, 2007).

A existência de uma área contaminada pode gerar problemas, como danos à saúde humana, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades, além de danos ao meio ambiente com o comprometimento da qualidade dos recursos hídricos (Cetesb, 2008). A poluição das águas subterrâneas corresponde à perda da qualidade da água devido à presença de resíduos, ou outras substâncias, que alterem suas propriedades químicas e/ou microbiológicas (Vendetti *et al.*, 2007). A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente (Correr *et al.*, 2007).

Solventes orgânicos e produtos petrolíferos derramados na subsuperfície estão normalmente presentes como fases aquosas imiscíveis em água, conhecidas como fases líquidas não-aquosas (NAPLs). Compostos orgânicos, mais pesados do que a água formam as chamadas fases líquidas não-aquosas densas (DNAPLs) e os mais leves do que a água correspondem às fases líquidas não-aquosas leves (LNAPLs). Clorofórmio, tetracloreto de carbono e outros compostos orgânicos clorados formam DNAPLs, enquanto benzeno, tolueno, e outros hidrocarbonetos derivados do petróleo formam LNAPLs (Tabela 1).

Tabela 1. Algumas propriedades físico-químicas da água e de compostos orgânicos leves na temperatura e pressão ambiente (Lide, 2004-2005).

Propriedade Composto	Densidade (g/mL)	Tensão superficial (dinas/cm)	Viscosidade (cP)	Solubilidade em água (ppm)	Pressão de vapor (mm Hg)	Volume molar (cm³/mol)
Água	0,999	72,2	1,02	----	23,8	18,00
Tolueno	0,868	55,1	0,59	500	22,0	105,7
n-decano	0,728	24,3	0,92	0,052	1,3	193,6
Naftaleno	1,145	40,2	3,4	38,3	0,087	123,5

NAPLs fornecem uma fonte contínua de componentes dissolvidos para as águas subterrâneas e são um dos mais comuns tipos de contaminantes de aquíferos (Jeong *et al.*, 2009). A contaminação dos solos por hidrocarbonetos derivados do petróleo é um problema sério e está espalhada por todo o mundo. Procedimentos de remediação são necessários para restaurar a qualidade do solo e das águas subterrâneas em contato com o solo contaminado (Couto *et al.*, 2009).

Quando há um vazamento de LNAPLs no solo, os contaminantes se infiltram através da zona não saturada do solo, até atingir o lençol freático (Dobson *et al.*, 2007). As LNAPLs se espalham lateralmente e se movem na direção do gradiente hidráulico, deixando gotículas residuais do contaminante (Figura 1). A pluma de água contaminada com as LNAPLs está sempre em contato com o solo e águas subterrâneas, podendo deslocar-se a grandes distâncias da fonte de contaminação (Kim e Corapcioglu, 2003).

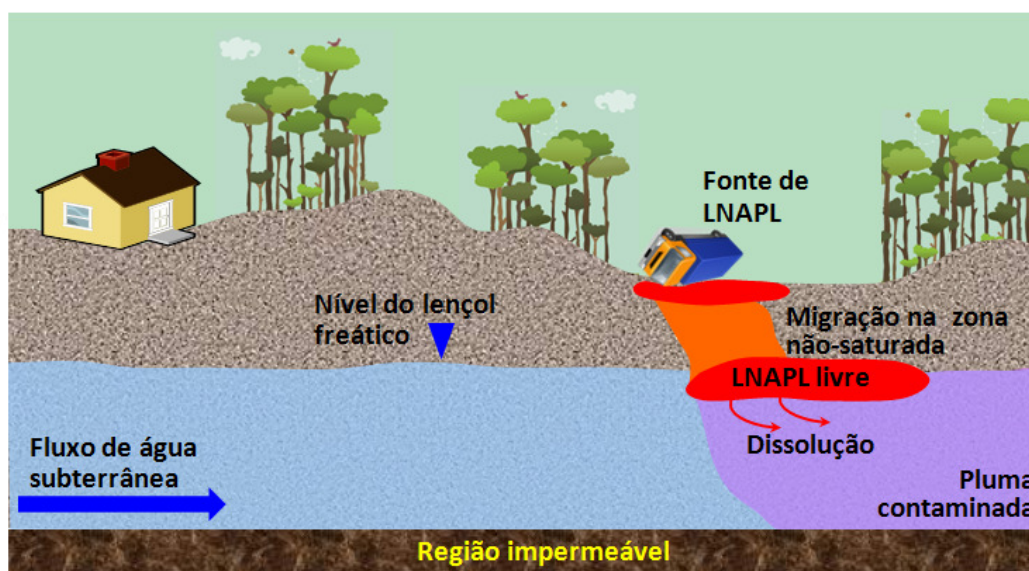


Figura 1. Esquema representando a contaminação do subsolo e de aquíferos causada por vazamentos de LNAPLs (baseado em Harwell *et al.*, 1999).

As LNAPLs no subsolo representam fontes potenciais de contaminação continuada em muitas áreas contaminadas. Isto é, os contaminantes orgânicos permanecem adsorvidos nos poros de rochas sedimentares, sendo lentamente dissolvidos pelas águas subterrâneas. Em função da baixa solubilidade em água das LNAPLs, este processo pode perdurar por longos períodos de tempo (Endo e Schmidt, 2006; Geng *et al.*, 2001). A contaminação de solos e águas subterrâneas por LNAPLs, decorrentes de vazamentos de petróleo e derivados, é uma das possíveis ameaças a sua qualidade devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX) (Nunes e Corseuil, 2007). Outros contaminantes perigosos são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), compostos formados por dois ou mais anéis

aromáticos, como naftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, fluoranteno, indeno, pireno e vários outros (Jacques *et al.*, 2007). A solubilidade em água dos componentes destas LNAPLs é baixa: de 500 mg/L para tolueno, de 0,05 mg/L para decano e de 31 mg/L (Lee *et al.*, 1998; Johsen *et al.*, 2005). Ainda assim, a solubilidade destes compostos em água é muito superior àquelas do padrão de potabilidade de águas brasileiras, em que as concentrações máximas permitidas para benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e benzo(a)pireno são, respectivamente, de 5, 170, 200, 300 e 0,7 µg/L (Brasil, 2004).

Mesmo considerando que os hidrocarbonetos são relativamente móveis e biodegradáveis quando comparados a outros tipos de contaminantes (Abdanur, 2005), existem problemas significativos no uso de tecnologias convencionais de remediação em áreas altamente contaminadas com LNAPLs. Por exemplo, a presença de quantidades de LNAPLs residuais presas acima e abaixo do lençol freático por forças capilares torna extremamente difícil e lenta a mobilização da fase não-aquosa para fins de recuperação (Palomino, 2004).

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. Sistemas convencionais do tipo bombeamento e tratamento são baseados na extração de águas contaminadas do subsolo e tratamento *ex-situ* de efluentes para satisfazer os critérios ambientais pré-estabelecidos. Porém, o uso de tecnologias alternativas pode melhorar o desempenho do sistema e reduzir o custo total do projeto de remediação (Nobre e Nobre, 2003). A remediação de aquíferos intensificada por surfactantes (*Surfactant-enhanced aquifer remediation – SEAR*) é uma das técnicas possíveis para aumentar a efetividade do clássico método de remediação de “bombeamento e tratamento” (Schaerlaekens e Feyen, 2001).

O uso de surfactantes para facilitar a reabilitação de aquíferos subsuperficiais tem sido objeto de grande investigação nas duas últimas décadas (Zhang *et al.*, 2006). Surfactantes são utilizados 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 de apenas de água (Paria, 2008). Os surfactantes podem acelerar a remoção de NAPLs a partir de dois mecanismos: por aumento de solubilização, na presença de micelas de surfactante, ou por mobilização dos líquidos residuais presos em meios porosos por forças capilares. Tecnologias de solubilização geralmente apresentam menor risco em relação à migração descontrolada do contaminante e são menos complexas quanto à concepção (Zhou e Rhue, 2000).

O princípio básico das técnicas de remediação que utilizam surfactantes consiste na solubilização de compostos orgânicos, reduzindo as tensões interfaciais entre solo/fase orgânica e água/fase orgânica (Khalladi *et al.*, 2009). A solubilização de fases orgânicas por soluções de

surfactantes é induzida pela sua capacidade de formar micelas acima da concentração micelar crítica (CMC). As micelas dispersas na fase aquosa possuem um núcleo hidrofóbico que pode armazenar e transportar moléculas orgânicas e esta característica proporciona ao método clássico de bombeamento e tratamento uma maior eficiência (Schaerlaekens e Feyen, 2001; Zhao e Zhu, 2006).

Surfactantes catiônicos, aniônicos e não-iônicos 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 economicamente mais viável, também é importante que os surfactantes possam ser recuperados e reutilizados (Mulligan *et al.*, 2001).

O objetivo deste trabalho foi o de testar em escala de laboratório a utilização de surfactantes para o aumento da solubilização de LNAPLs compostas e, portanto, da eficiência de processos de remediação de solos contaminados por bombeamento e tratamento.

2 – METODOLOGIA

O desempenho das soluções de surfactantes na solubilização de LNAPLs compostas foi avaliado em diferentes condições do meio aquoso. Foram testadas soluções dos surfactantes não-iônicos do tipo ésteres de sorbitan (Tweens 20, 40 e 80), os números indicando o grau de etoxilação médio das moléculas do surfactante; o catiônico testado foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e o aniônico foi o laurilsulfato de sódio (SDS). Os compostos orgânicos escolhidos para os testes foram o tolueno (C_7H_8), o n-decano ($C_{10}H_{22}$) e o naftaleno ($C_{10}H_8$). O Oil Blue N (1,4-di(pentilamino)antraquinona – $C_{24}H_{30}N_2O_2$), 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 adicionados 0,5 mL da solução de LNAPLs composta desejada (1:9 de n-decano + tolueno, 1:9 de tolueno + n-decano, 1:9 de naftaleno + tolueno ou 1:9 de naftaleno + n-decano) corados 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 de cada um dos surfactantes.

A Tabela 2 apresenta as condições dos testes realizados utilizando-se um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} para identificação da influência da composição da LNAPL testada 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 n-decano nas misturas variou entre 35 e 70 % (q.s.p. 100%).

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

Variável	Nível (-)	Nível (+)			
Naftaleno	0%	5%			
Tolueno	30%	60%			
pH	5	9			
Dureza (mg/L)	50	250			
Temperatura (°C)	20	30			
	Variáveis				
Experimento	C ₁₀ H ₈	C ₇ H ₈	pH	Dureza	Temperatura
1	(-) ^a	(-)	(-)	(-)	(+)
2	(+) ^a	(-)	(-)	(-)	(-)
3	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
4	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)
5	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)
6	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
7	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)
8	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)
9	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)
10	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)
11	(-)	(+)	(-)	(+)	(+)
12	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)
13	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)
14	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)
15	(-)	(+)	(+)	(+)	(-)
16	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

^a As indicações (-) e (+) correspondem em cada teste, respectivamente, ao uso do menor ou do maior valor (nível) de cada variável estudada, porcentagem de tolueno, porcentagem de naftaleno, pH, dureza e temperatura, conforme indicado em Nível (+) e Nível (-).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros testes foram realizados em temperatura ambiente, sem alteração de pH ou de dureza da água utilizada no preparo das soluções. A capacidade de solubilização dos surfactantes é significativamente dependente do corante utilizado (Choi, 2000; Imazaki *et al.*, 2006). Dos corantes testados, o Oil Blue foi o único que apresentou solubilização total nas LNAPLs compostas, provavelmente, devido à presença de uma grande cadeia alifática em sua molécula, o que lhe confere uma maior afinidade com as misturas de hidrocarbonetos testadas.

A formação de emulsões (com espalhamento de luz identificado por valores de absorbâncias elevados em toda a faixa de comprimentos de onda) pode propiciar uma mobilização extensiva da fase orgânica, com um aumento na área contaminada (Harwell, 1999). A situação preferível corresponde à solubilização (identificada por espectros UV/visível com as bandas características do corante), com o contaminante incorporado nas micelas do surfactante. Desta forma, nos testes descritos a seguir foram avaliados os surfactantes capazes apenas de solubilizar as LNAPLs compostas preparadas.

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

Na comparação do desempenho de solubilização das LNAPLs compostas testadas por soluções de surfactante em diferentes pHs (Figura 2), observa-se que, para todas as misturas, o surfactante que apresenta o melhor desempenho de solubilização é o catiônico CTAB. Porém, desempenho do CTAB depende da composição da LNAPL e do pH do meio. Por exemplo, na solubilização da LNAPL formada por naftaleno e n-decano, a elevação de pH reduz a eficiência de solubilização do CTAB. Já no caso da LNAPL formada por naftaleno e tolueno, ocorre o contrário. Os surfactantes SDS, Tween 20 e Tween 80 apresentam desempenho sempre inferiores aos do CTAB, com pequenas alterações em função da LNAPL testada e do pH do meio aquoso.

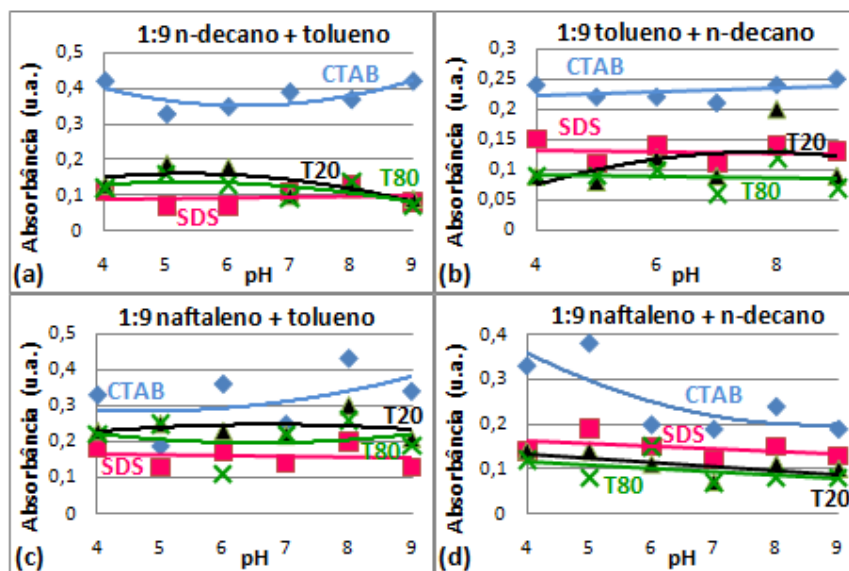


Figura 2. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes pHs das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:9 n-decano + tolueno, (b) 1:9 tolueno + n-decano, (c) 1:9 naftaleno + tolueno e (d) 1:9 naftaleno + n-decano, corados com Oil Blue, após 48 h de contato, em temperatura ambiente, com a absorbância do comprimento de onda típico do corante.

Nas micelas do surfactante catiônico CTAB em pHs elevados pode ocorrer uma substituição dos contra-íons por outros íons menos fortemente ligados ou a formação de pares iônicos (Salehi *et al.*, 2008). No caso do surfactante catiônico CTAB, 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 inserção de uma mistura com o componente majoritário apolar e pouco polarizável (n-decano), como pode ser observado na Figura 2.d. Nesta mesma situação, a mistura rica em tolueno, um composto facilmente polarizável e que pode ser acomodado na paliçada das micelas (Kandori *et al.*, 1989), a solubilização é aumentada (Figura 2.c.). Já no caso do SDS, em pHs baixos pode haver uma substituição dos contra-íons Na⁺ por íons H⁺, dificultando a incorporação do contaminante, porém essa substituição não parece modificar de forma significativa o desempenho do surfactante. O mesmo ocorre com os surfactantes do tipo não-iônico, em que o aumento do pH tenderia a reduzir a hidratação da micela e facilitar a inserção de contaminantes orgânicos mais apolares (Bloor *et al.*, 2006; Salehi *et al.*, 2008).

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

Comparando o desempenho de solubilização das LNAPLs compostas por soluções de surfactante em diferentes durezas (Figura 3), verifica-se novamente que o surfactante CTAB possui os melhores desempenhos de solubilização das soluções de contaminantes. Porém, no caso da LNAPL formada por tolueno e n-decano, em dureza elevada, o desempenho do Tween 80 foi ligeiramente superior ao do CTAB. Tanto para o CTAB quanto para os Tweens 20 e 80, a variação da dureza do meio aquoso altera os desempenhos de solubilização. No caso dos surfactantes SDS, com o menor desempenho de solubilização, a variação da dureza do meio pouco influi nos resultados obtidos.

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. Além disto, na série de Hofmeister, os íons CO₃²⁻ ocupam aproximadamente a mesma posição que os íons Cl⁻, ambos com maior efeito sobre a estrutura da água do que os íons Br⁻ (F⁻ ≈ SO₄²⁻ > HPO₄⁻ > Cl⁻ ≈ CO₃²⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ > ClO₃⁻ > I⁻ > ClO₄⁻ > SCN⁻) (Zhang e Cremer, 2006; Vlachy *et al.*, 2009). Desta forma a substituição dos contra-íons Br⁻ por CO₃²⁻ pode facilitar a incorporação nas micelas de misturas mais ricas em um contaminante polarizável como o tolueno, como observado na Figura 3.a. Ao mesmo tempo, esta substituição tende a dificultar a incorporação nas micelas de misturas mais ricas em um contaminante pouco polarizável como o n-decano, como observado nas Figuras 3.b e 3.d.

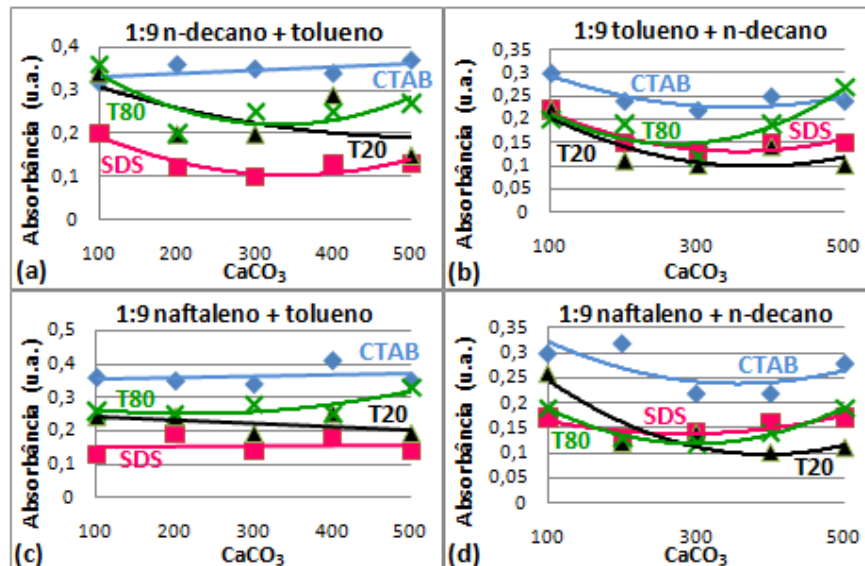


Figura 3. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes durezas das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:9 n-decano + tolueno, (b) 1:9 tolueno + n-decano, (c) 1:9 naftaleno + tolueno e (d) 1:9 naftaleno + n-decano, corados com Oil Blue, após 48 h de contato em temperatura ambiente, com a absorbância do comprimento de onda típico do corante.

No caso do SDS, pode haver uma substituição dos íons Na⁺ por íons Ca²⁺, o que poderia facilitar a inserção dos contaminantes nas micelas do surfactante, uma vez que a interação entre Ca²⁺ e a micela é exotérmica, indicando uma situação eletrostática favorável (Stoner *et al.*, 2005). De acordo com os resultados apresentados Figura 3, esta substituição tende a elevar levemente o desempenho de solubilização do surfactante aniônico.

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

Na Figura 4 estão representados os resultados obtidos na comparação do desempenho de solubilização das LNAPLs compostas testadas por soluções de surfactante em diferentes temperaturas. Observa-se que o surfactante catiônico CTAB, entre os surfactantes testados, é o que possui melhor desempenho de solubilização das soluções de contaminantes testadas. Apesar disso, dependendo da LNAPL testada, a elevação de temperatura do meio aquoso pode melhorar (para a mistura de naftaleno e tolueno) ou reduzir (para n-decano e tolueno) a eficiência de solubilização da solução do surfactante.

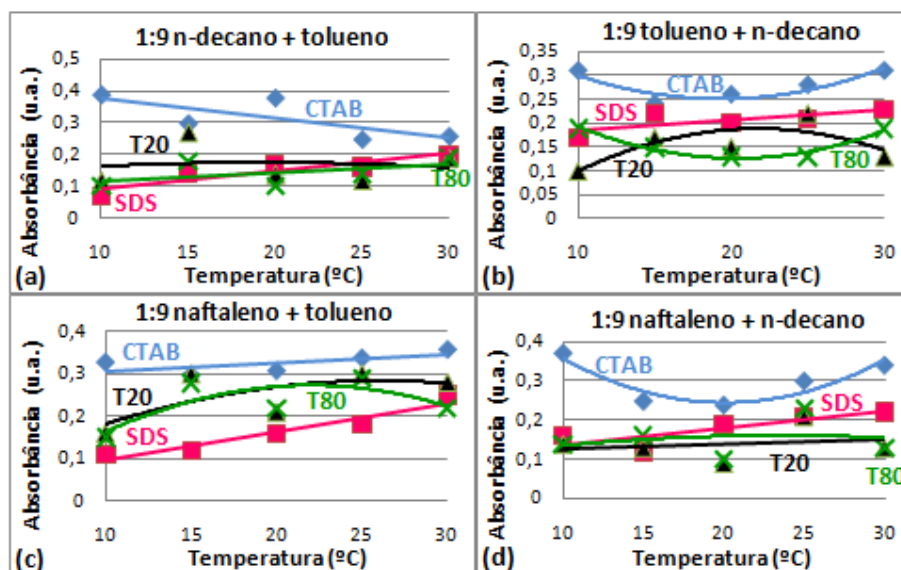


Figura 4. Comparação do desempenho de solubilização em diferentes temperaturas das soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados contaminadas com (a) 1:9 n-decano + tolueno, (b) 1:9 tolueno + n-decano, (c) 1:9 naftaleno + tolueno e (d) 1:9 naftaleno + n-decano, corados com Oil Blue, após 48 h de contato na temperatura indicada, com a absorbância do comprimento de onda típico do corante.

Entretanto, o efeito mais pronunciado da temperatura sobre o desempenho de solubilização ocorre para as soluções de SDS que, para todas as LNAPLs testadas, é maior com a elevação da temperatura. Os surfactantes não-iônicos, Tweens 20 e 80, são menos sensíveis ao efeito da temperatura no caso de misturas de tolueno/n-decano e apresentam melhor desempenho em temperaturas intermediárias para misturas que contém naftaleno.

O efeito da temperatura sobre a solubilização decorre da desidratação das micelas em temperaturas elevadas (Liu *et al.*, 1998; Mitra *et al.*, 2007). A forte dependência da hidratação micelar com a temperatura decorre do fato de que as micelas são formadas e estabilizadas por interações fracas como as forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. Porém já na temperatura ambiente, existe uma redução no movimento de reorientação de moléculas de água junto às micelas, uma vez que pontes de hidrogênio tendem a prender as moléculas de água junto aos grupos polares das micelas (Pal *et al.*, 2002). Estas pontes de hidrogênio, uma vez formadas, são estabilizadas por um efeito de fortalecimento cooperativo, que pode afetar o transporte de solutos através desta região, o que já foi observado, por exemplo, na solubilização da 4-aminofalimida por micelas do surfactante não-iônico Triton X-100 (González-Pérez e Ruso, 2010).

Finalmente, além da dependência da concentração micelar crítica com a temperatura, verificou-se que a elevação da temperatura tende a favorecer uma transição na forma das micelas de

esferas para cilindros (Sen *et al.*, 2004), o que influi no empacotamento dos grupos polares e, portanto, na facilidade ou não de inserção do contaminante na micela.

3.4. – Aplicação de planejamento fatorial na avaliação do desempenho de surfactantes na solubilização de LNAPLs 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 tolueno, n-decano e naftaleno, bem como das condições de pH, dureza e temperatura da fase aquosa sobre a solubilização de LNAPLs compostas coradas com Oil Blue por soluções 2,5% m/v de CTAB, SDS ou Tween 40.

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 LNAPLs compostas coradas com Oil Blue por soluções 2,5% m/v de CTAB, SDS ou Tween 40.

Experimento	CTAB			SDS			Tween 40		
	Respostas	Média		Respostas	Média		Respostas	Média	
1	0,25	0,22	0,24 ± 0,02	0,17	0,15	0,16 ± 0,01	0,20	0,23	0,22 ± 0,02
2	0,14	0,19	0,17 ± 0,03	0,11	0,12	0,12 ± 0,01	0,17	0,13	0,15 ± 0,02
3	0,20	0,20	0,20 ± 0,00	0,17	0,14	0,16 ± 0,02	0,11	0,10	0,11 ± 0,01
4	0,20	0,25	0,23 ± 0,03	0,13	0,09	0,11 ± 0,02	0,14	0,18	0,16 ± 0,02
5	0,23	0,26	0,25 ± 0,02	0,11	0,14	0,13 ± 0,02	0,10	0,09	0,10 ± 0,01
6	0,21	0,19	0,20 ± 0,01	0,10	0,12	0,11 ± 0,01	0,15	0,11	0,13 ± 0,02
7	0,26	0,23	0,25 ± 0,02	0,16	0,15	0,16 ± 0,01	0,18	0,13	0,16 ± 0,03
8	0,22	0,24	0,23 ± 0,01	0,08	0,09	0,09 ± 0,01	0,11	0,11	0,11 ± 0,00
9	0,25	0,24	0,25 ± 0,01	0,14	0,15	0,15 ± 0,01	0,08	0,09	0,09 ± 0,01
10	0,18	0,20	0,19 ± 0,01	0,11	0,11	0,11 ± 0,00	0,13	0,10	0,12 ± 0,02
11	0,26	0,27	0,27 ± 0,01	0,17	0,14	0,16 ± 0,02	0,16	0,12	0,14 ± 0,02
12	0,20	0,16	0,18 ± 0,02	0,12	0,16	0,14 ± 0,02	0,13	0,10	0,12 ± 0,02
13	0,19	0,20	0,20 ± 0,01	0,16	0,15	0,16 ± 0,01	0,18	0,22	0,20 ± 0,02
14	0,20	0,21	0,21 ± 0,01	0,14	0,12	0,13 ± 0,01	0,11	0,14	0,13 ± 0,02
15	0,18	0,20	0,19 ± 0,01	0,10	0,09	0,10 ± 0,01	0,15	0,19	0,17 ± 0,02
16	0,30	0,25	0,28 ± 0,03	0,12	0,15	0,14 ± 0,02	0,16	0,20	0,18 ± 0,02

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 (2006 e 2008), com os valores significativos destacados em negrito.

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 LNAPLs compostas, formadas por tolueno, n-decano e naftaleno coradas com Oil Blue, por soluções 2,5% m/v de CTAB, SDS e Tween 40.

EFEITOS	CTAB	SDS	Tween 40
Média	0,218	0,130	0,141
1	-0,020	-0,030	-0,010
2	0,016	-0,000	0,003
3	0,010	-0,010	0,010
4	1×10^{-17}	0,006	0,001
5	0,021	0,013	0,043
12	0,021	0,004	0,009
13	0,028	0,009	-0,010
14	0,008	0,018	-0,010
15	0,006	-0,010	-0,020
23	0,007	-0,010	0,014
24	0,003	-0,000	0,018
25	0,031	0,008	-0,010
34	-0,010	0,004	0,045
35	-0,010	0,018	-0,000
45	0,005	-0,000	-0,010

Quando utilizado o corante hidrofóbico Oil Blue para a identificação da fase orgânica, na solubilização da solução de misturas de tolueno, n-decano e naftaleno por soluções de CTAB foram detectados seis efeitos significativos. O primeiro foi um efeito primário negativo (efeito 1) quando se passa do nível inferior para o nível superior de naftaleno, outros dois são efeitos primários positivos (efeitos 2 e 5) quando se passa dos níveis inferiores para os superiores de tolueno e de temperatura, respectivamente. Os últimos três são efeitos secundários positivos (interações 12, 13 e

25) quando se passa dos níveis inferiores para os níveis superiores de naftaleno e tolueno, de naftaleno e pH e de tolueno e temperatura, respectivamente.

Para as soluções de SDS, também foram detectados seis efeitos significativos. Dois efeitos primários negativos (efeitos 1 e 3) quando se passa dos níveis inferiores para os superiores de naftaleno e pH, respectivamente. Um efeito primário positivo (efeito 5) ocorre quando se passa do nível inferior para o superior de temperatura. Dois efeitos secundários positivos (interações 14 e 35) foram detectados quando se passa dos níveis inferiores para os superiores de naftaleno e dureza e de pH e temperatura. Finalmente, um efeito secundário negativo (interação 15) ocorre quando se passa do nível inferior para o superior de naftaleno e temperatura.

Já para as soluções de Tween 40 foram detectados apenas três efeitos significativos. O primeiro, um efeito primário positivo (efeito 5) quando se passa do nível inferior para o superior de temperatura. Um efeito secundário positivo (interação 34) é detectado quando se passa do nível inferior para o superior de pH e dureza e um efeito secundário negativo (interação 15) quando se passa do nível inferior para o superior de naftaleno e temperatura.

Estes resultados mostram que alguns dos efeitos significativos encontrados quando os efeitos de composição, pH, dureza e temperatura foram estudados de forma isolada não foram detectados durante a execução do planejamento fatorial, sugerindo que possam ocorrer compensações entre eles quando estes três parâmetros são modificados simultaneamente. Além disto, demonstra que o surfactante não-iônico parece ser menos sensível às alterações de composição das LNAPLs e das condições do meio (3 efeitos significativos) do que os catiônico e aniônico (6 efeitos significativos cada um) testados.

4 – CONCLUSÕES

Através de testes simples foi possível classificar o desempenho de surfactantes na remoção de LNAPLs compostas. Para uma mesma LNAPL composta, cada classe de surfactantes (catiônicos, aniônicos e não-iônicos) apresenta desempenhos diferentes quando propriedades físico-químicas (pH, dureza e temperatura) do meio aquoso são alteradas. Em todas as situações testadas, o surfactante que apresentou melhor eficiência na solubilização de misturas de tolueno, n-decano e naftaleno foi o catiônico CTAB.

O tamanho, a forma, a hidratação e o grau de ionização das micelas, que dependem das características como o pH, a dureza e a temperatura da fase aquosa, determinaram a afinidade e o espaço disponível para a solubilização dos contaminantes. Já composição das LNAPLs testadas pode modificar a afinidade entre a fase orgânica e as micelas do surfactante. Estes dois fatores são determinantes do desempenho de solubilização do surfactante em diferentes meios.

O sistema multivariado de planejamento fatorial utilizado permitiu a avaliação das interações entre as composições das misturas e as condições do meio aquoso, na solubilização de LNAPLs compostas coradas com Oil Blue por soluções 2,5% m/v dos surfactantes testados, a partir de um reduzido número de experimentos. Além disto, mostrou a importância da caracterização adequada da composição da LNAPL e de parâmetros físico-químicos da fase aquosa, de modo que os resultados de testes de seleção de surfactantes para solubilização de LNAPLs conduzidos em laboratório possam ser reproduzidos na aplicação em campo.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, A. Remediação de solo e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso na refinaria Duque de Caxias/RJ. 2005. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BLOOR, J. R.; MORRISON, J. C.; RHODES, C. T. Effect of pH on the micellar properties of a nonionic surfactant. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Washington, v. **59**, p. 387-391, 2006.

BRASIL, Ministério da Saúde do Brasil, Brasília, Portaria Federal n. 518 de 25.03.2004.

CETESB, Texto Áreas Contaminadas, São Paulo, Novembro de 2008. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_08.pdf>. Acesso em 9 de setembro de 2009.

CHOI, T.-S.; SHIMIZU, Y.; SHIRAI, H.; HAMADA, K. Solubilization of disperse dyes in cationic gemini surfactant micelles. *Dyes and Pigments*, Amsterdam, v. **45**, p. 145-152, 2000.

CORRER, C. J.; MAZZOCHIN, L. F.; LOBO, I.; ABI SAAB, O. J. G.; GUEDES, C. L. B. Aplicação “*in situ*” de surfactantes em solo contaminado com petróleo e tratamento da água residual com agente oxidante. In: Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Natal: ABPG, 2007.

COUTO, H. J. B.; GUILIO MASSARANI, G.; BISCAIA Jr., E. C.; SANT’ANNA Jr., G. L. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. **164**, p. 1325-1334, 2009.

DOBSON, R.; SCHROTH, M. H.; ZEYER, J. Effect of water-table fluctuation on dissolution and biodegradation of a multi-component, light nonaqueous-phase liquid. *Journal of Contaminant Hydrology*, Amsterdam, v. **94**, p. 235-248, 2007.

ENDO, S.; SCHMIDT, T. C. Prediction of partitioning between complex organic mixtures and water: application of polyparameter linear free energy relationships. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. **40**, p. 536-545, 2006.

FAVERO, J. L.; MUNIZ, A. R.; SANTOS, R. P. B. Análise teórico-experimental da dispersão de poluentes líquidos em solos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. **12**, p. 410-416, 2007.

GENG, L.; *et al.* An intelligent decision support system for management of petroleum contaminated sites. *Expert Systems with Applications*, Amsterdam, v. **20**, p. 251-260, 2001.

GONZÁLEZ-PÉREZA, A.; RUSO, R. M. Temperature dependence of micellar sphere-to-rod transition using adiabatic compressibility, Amsterdam, doi:10.1016/j.colsurfa.2009.12.034, 2010.

HARWELL, J. H.; SABATINI, D. A.; KNOX, R. C. Surfactants for groundwater remediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. **151**, p. 255-268, 1999.

IMAZAKI L. T., COELHO L. H. S., PERES M. R., SOUZA E. F. Seleção de surfactantes para a solubilização e remoção de DNAPLs de águas subterrâneas. In: Anais do XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, São Paulo: ABAS, 2006.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. **37**, p. 1192-1201, 2007.

JEONG, S-W; JU, B-K; LEE, B-J. Effects of alcohol-partitioning type and airflow on cosolvent flooding to benzene-LNAPL saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. **166**, p. 603-611, 2009.

JOHNSEN, A. R.; WICH, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, Amsterdam, v. **133**, p. 71-84, 2005.

KANDORI, K.; MCGREEVY, R. J.; SCHECHTER, R. S. Solubilization of phenol and benzene in cationic micelles: binding sites and effect on structure. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. **93**, p. 1506-1510, 1989.

KHALLADI, R.; BENHABILESA, O.; BENTAHARA, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. **164**, p. 1179-1184, 2009.

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

LEE, C. M.; MEYERS, S. L.; WRIGHT Jr., C.L.; COATES, J. T.; HASKELL, P. A.; FALTA Jr., R. W. NAPL Compositional Changes Influence Partitioning Coefficients. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. **32**, p. 3574-3578, 1998.

LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2004-2005. 84 ed.

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*, Washington, v. **31**, p. 2236-2244, 1998.

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.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, Amsterdam, v. **60**, p. 371-380, 2001.

NOBRE, M. M.; NOBRE, R. C. M. Remediação de solos – técnicas alternativas melhoram desempenho. *Revista Química e Derivados*, São Paulo, ed. 417, 2003. Disponível em: <www.quimica.com.br/revista/qd417/solo2.htm>. Acesso em: 05 de janeiro de 2009.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. **12**, p. 259-265, 2007.

PAL, S.; BALASUBRAMANIAN, S.; BAGCHI, B. Temperature dependence of water dynamics at an aqueous micellar surface: Atomistic molecular dynamics simulation studies of a complex system. *Journal of Chemical Physics*, Philadelphia, v. **117**, p. 2852-2859, 2002.

PALOMINO, A. M.; GRUBB, D. G. Recovery of dodecane, octane and toluene spills in sandpacks using ethanol. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. **110**, p. 39–51, 2004.

PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. **138**, p. 24-58, 2008.

SALEHI, M.; JOHNSON, S. J.; LIANG J.-T. Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs. *Langmuir*, Washington, v. **24**, p. 14099-14107, 2008.

SCHAERLAEKENS, J.; FEYEN, J. Effect of scale and dimensionality on the surfactant-enhanced solubilization of a residual DNAPL contamination. *Journal of Contaminant Hydrology*, Amsterdam, v. **71**, p. 283-306, 2001.

SEN, P.; MUKHERJEE, S.; HALDER, A.; BHATTACHARYYA, K. Temperature dependence of solvation dynamics in a micelle. 4-Aminophthalimide in Triton X-100, *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. **385**, p. 357-361, 2004.

STONER, M. R.; DALE, D. A., GUALFETTI P. J., BECKER T., RANDOLPH T. W. Ca²⁺-Surfactant Interactions Affect Enzyme Stability in Detergent Solutions. *Biotechnology Progress*, Washington, v. **21**, p. 1716-1723, 2005.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, São Paulo, v. **29**, p. 338-350, 2006.

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.

VENDITTI, F.; ANGELICO, R.; CEGLIE, A.; AMBROSONE, L. Novel surfactant-based adsorbent material for groundwater remediation. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. **41**, p. 6836-6840, 2007.

VLACHY, N.; JAGODA-CWIKLIK, B.; VÁCHA, R.; TOURAUA, D.; JUNGWIRTH, P.; KUNZ, W. Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. **146**, p. 42-47, 2009.

ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Interactions between macromolecules and ions: The Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology*, Amsterdam, v. **10**, p. 658-663, 2006.

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*, Washington, v. **40**, p. 208-214, 2006.

ZHAO, B.; ZHU, L. Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: synergism and solubilization capacity. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, ed. **B136**, p. 513-519, 2006.

ZHOU, M.; RHUE, R. D. Screening commercial surfactants suitable for remediating DNAPL source zones by solubilization. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. **34**, p. 1985-1990, 2000.

APOIO

PIBIC/CNPq, CNPq (304411/2009-4)