

# SELEÇÃO DE SURFACTANTES PARA A SOLUBILIZAÇÃO E REMOÇÃO DE DNAPLs DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

**Luciana Taminato Imazaki; Lais Helena Santiago Coelho; Mariana Rodrigues Perez;  
Elizabeth Fátima de Souza<sup>1</sup>**

## **Resumo**

A contaminação de águas subterrâneas por fases não aquosas densas (DNAPLs) é um dos mais desafiadores problemas ambientais da atualidade. As DNAPLs são tóxicas e tendem a penetrar profundamente, sendo lentamente dissolvidas e transportadas nos aquíferos, causando contaminação de longo prazo. Surfactantes aumentam a solubilização de DNAPLs e a eficiência da remediação por “bombeamento e tratamento” de solos e águas subterrâneas contaminadas. Um teste de solubilização foi usado para classificação do desempenho de surfactantes na remoção de DNALPs, que depende do corante utilizado na fase orgânica e mais ainda do tipo de solvente orgânico utilizado. Misturas de surfactantes são mais efetivas na solubilização das DNAPLs do que os surfactantes individualmente. Testes realizados em colunas de areia indicam que a mistura de surfactantes Brij 56 1,25% + SDS 1,25% m/v possui bom potencial para a remoção de DNAPLs de solos contaminados, evitando uma contaminação de águas subterrâneas em larga escala

## **Abstract**

Ground water contamination by dense nonaqueous phases (DNAPLs) is one of the most challenging environmental issues. Toxic DNAPLs tend to penetrate deep, having low water solubility, they are slowly transported within the soil aquifers and cause long term contamination. Surfactants improve DNAPLs water solubility and enhance the conventional pump-and-treatment technique efficiency at contaminated ground water and soil remediation. A solubilization test was used to evaluate the performance of surfactants in DNAPLs removal. The surfactant result depends on the organic phase dye and is far more influenced by the organic solvent itself. Surfactant mixtures are more effective than each one of the isolated surfactants. Tests performed with sand columns corroborate these results indicate that a Brij 56 1,25% + SDS 1,25% w/v surfactants mixture has potential to remove DNAPLs of contaminated soils, avoiding extensive ground water contamination.

**Palavras-chave:** águas subterrâneas, remediação, DNAPLs, surfactantes

---

<sup>1</sup> Faculdade 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) 37567656, e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br

## 1. INTRODUÇÃO

O controle de poluição das águas subterrâneas é uma das áreas em que os fenômenos coloidais determinam tanto as dificuldades existentes em problemas ambientais, quanto qual a abordagem mais eficiente para sua resolução [1].

Observamos a existência de rios, que correm da terra para os oceanos. Entretanto, a maior parte da população não percebe a presença de mananciais de águas subterrâneas que fluem no interior do solo. A água que existe no subsolo migra em direção aos oceanos, da mesma forma que o fazem os rios, ainda que muito mais lentamente. Com níveis elevados de poluição, rios e lagos estão apresentando mais problemas para a utilização como fontes de água potável, e a água do subsolo tem se tornado um recurso importante. Por exemplo, cerca de 15% dos habitantes dos Estados Unidos obtêm água para consumo do subsolo [2].

Estamos cada vez mais conscientes dos problemas de poluição dos rios e lagos, ao mesmo tempo em que, praticamente, ignoramos os problemas de poluição da água subterrânea. Entre os tipos mais comuns de contaminação das águas subterrâneas estão os que provem de vazamentos de combustíveis e solventes orgânicos. A armazenagem e a disposição inadequadas das fases não-aquosas líquidas (NAPLs) resultaram em contaminações do ambiente sub-superficial mundialmente espalhadas [3].

Gasolina, óleo diesel, querosene, solventes clorados, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos, bifenilas cloradas, e vários outros compostos orgânicos perigosos ocorrem comumente em áreas urbanas ou industriais. Quando o volume do vazamento é significativo, compostos orgânicos menos densos que a água, deslocam-se até atingir o lençol de água subterrânea. Neste ponto, a migração vertical dos compostos é interrompida e eles se acumulam, sob a forma de uma lente, flutuando sobre a água. As chamadas fases líquidas não-aquosas leves (Light Non-Aqueous Phase Liquids - LNAPLs), embora possuam uma baixa solubilidade em água, são lentamente dissolvidas pelas águas subterrâneas e transportadas devido à movimentação da própria água no interior do subsolo. Desta forma, a água contaminada, ao afastar-se do local do vazamento, cria uma pluma de contaminantes no interior do lençol freático. Justamente pela baixa solubilidade em água da maioria dos compostos, um vazamento relativamente pequeno pode, eventualmente, contaminar milhões de litros de água subterrânea [1-4].

Já a ocorrência de contaminações no subsolo por fases não aquosas densas (Dense Non-Aqueous Liquid Phases - DNAPLs) é um dos mais desafiadores problemas ambientais do mundo industrializado. As DNAPLs são perigosas para os poços de água potável e outros sistemas ambientais pela sua propriedade de afundar em direção às camadas mais profundas da água subterrânea e da relativamente alta toxicidade da maioria dos contaminantes formadores de DNAPLs. Além disto, misturas de DNAPLs retidas no subsolo podem atuar como fontes de

contaminação de longo prazo, pela sua lenta dissolução no fluxo de águas subterrâneas. Neste caso, em geral, os componentes mais solúveis são removidos mais rapidamente, alterando, desta forma, a composição do restante da contaminação por DNAPLs, o que pode levar a uma lenta modificação das propriedades físico-químicas do contaminante [1-4].

Os problemas de contaminação pelos LNAPLs são sérios e a sua remediação costuma ser cara, porém os danos são ainda mais graves quando os contaminantes são compostos mais densos que a água (DNAPLs). Na verdade, as DNAPLs têm sido o pior pesadelo das operações de remediação de áreas contaminadas, desta última década. Entre os produtos químicos mais comuns estão os solventes orgânicos clorados de larga aplicação, os hidrocarbonetos alifáticos clorados, os benzenos halogenados, os éteres, os ftalatos, os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, as bifenilas policloradas, entre outros. Esses componentes não flutuam ao atingir a água subterrânea e continuam a migrar em direção as partes mais profundas do aquífero, deslocando a água até atingir uma formação do subsolo (horizonte) de baixa permeabilidade, ou meios porosos homogêneos, onde ficam acumulados sob a forma de piscinas ou bolsões. A partir deste ponto, da mesma forma que os compostos leves, as DNAPLs são lentamente dissolvidas e transportadas pelas águas subterrâneas. Uma vez que tanto a solubilidade das DNAPLs em água, como as velocidades das águas são extremamente baixas, a dissolução completa é um processo que pode levar décadas ou até séculos [4,5]. Já foram identificados locais contaminados por DNAPLs distribuídos em países do mundo todo como, por exemplo, em vários pontos dos Estados Unidos [1-5], na Coreia do Sul [6], na África do Sul [7] e no Brasil [8].

Um dos métodos existentes para melhorar o desempenho do método de remediação por bombeamento e tratamento é conhecido como remediação intensificada por surfactantes (Surfactant Enhanced Aquifer Remediation - SEAR). No caso da remediação de contaminações por DNAPLs é desejada a solubilização fase orgânica, uma vez que a mobilização (por formação de emulsões) pode causar riscos de uma contaminação maior ainda no aquífero. A solubilização é induzida pela capacidade de formação de micelas das soluções de surfactantes acima da concentração micelar crítica. As micelas possuem um interior hidrofóbico que pode conter e transportar moléculas orgânicas, o que aumenta a solubilidade aparente das DNAPLs na fase aquosa em várias ordens de magnitude e confere ao bombeamento e tratamento uma extração muito mais efetiva. O risco de uma mobilização indesejável pode ser minimizado pela seleção apropriada do tipo de surfactante e por uma avaliação das forças capilares que atuam nas gotículas de DNAPLs [9].

O objetivo principal 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 e, portanto, da eficiência do processo de “bombeamento e tratamento” de águas subterrâneas contaminadas por esta classe de poluentes.

## 2. METODOLOGIA

Os solventes dicloroetano ( $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), são compostos orgânicos líquidos mais densos do que a água e, portanto, poderiam originar contaminações do tipo DNALPs quando ocorressem vazamentos ou descartes inadequados dos mesmos. Estes solventes foram escolhidos para os ensaios preliminares de identificação do potencial de um determinado surfactante para a solubilização das fases líquidas não-aquosas densas.

O corante Oil Blue N (Oil Blue) é o composto 1,4-di(pentilamino)antraquinona ( $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ ) e o corante Oil Red O (Oil Red) é o 1-((4-(dimetilfenil)azo)dimetilfenil)azo)-2-naftalenol ( $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ ). Estes corantes são perfeitamente solúveis nos solventes orgânicos clorados e insolúveis em água, possuindo, assim, as características necessárias para serem utilizados nos testes de solubilização de DNAPLs por soluções de surfactantes.

Foram testados os surfactantes não iônicos tricedil-éter polióxietileno 10 (Poliox), ésteres de sorbitan etoxilados (Brij 56, Brij 30, Brij 76), álcoois etoxilados (Tween 80, Tween 20, Tween 40, Tween 60) e óxido de tetradecilamina (Aromox 14 DW 970), sendo que os números indicados nas séries de surfactantes não-iônicos indicam os diferentes graus de etoxilação de cada um. Os surfactantes catiônicos testados foram o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), cloreto de hexadeciltrimetilamônio (Arquad 16-50), cloreto de ditallowalquildimetilamônio (Arquad 2T-70), cloreto de ditallowalquildimetilamônio hidrogenado (Arquad 2 HT-75), cloreto de ditetradecildimetilamônio (Arquad 2C-75) e p-toluenosulfonato de cetiltrimetilamônio (CTAPTS). Já o surfactante aniônico testado foi o laurilsulfato de sódio (SDS).

### 2.1. Identificação do potencial dos surfactantes para solubilização de DNAPLs

A avaliação inicial do potencial de solubilização um determinado surfactante foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Zhou e Rhue [10]: 2 mL da solução de surfactante (3% m/m) foram transferidos para um frasco de 5 mL, ao qual adicionam-se 5 gotas da DNAL corada. O frasco foi agitado várias vezes durante um período de 24h e, a seguir, permaneceu em repouso por 48h. A avaliação do desempenho do surfactante foi realizada pela inspeção visual da intensidade de cor da fase aquosa e da quantidade de DNAPL não-solubilizada existente como uma segunda fase no sistema. Para a classificação qualitativa do surfactante utilizou-se uma escala de resultados em que o valor 1 correspondeu à completa ausência de cor na fase aquosa e o valor 4 correspondeu às fases aquosas com a coloração mais intensa. Além disto, foi realizada a determinação dos espectros de absorvância no UV/vis da fase aquosa, utilizando-se o espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8351. A comparação das absorvâncias das fases aquosas, nos máximos de absorção dos corantes testados, foi utilizada para identificar quantitativamente o desempenho dos surfactantes, a serem usados nos ensaios de solubilização de DNAPLs em colunas de vidro.

## 2.2. Ensaios de solubilização de DNAPLs em colunas de vidro

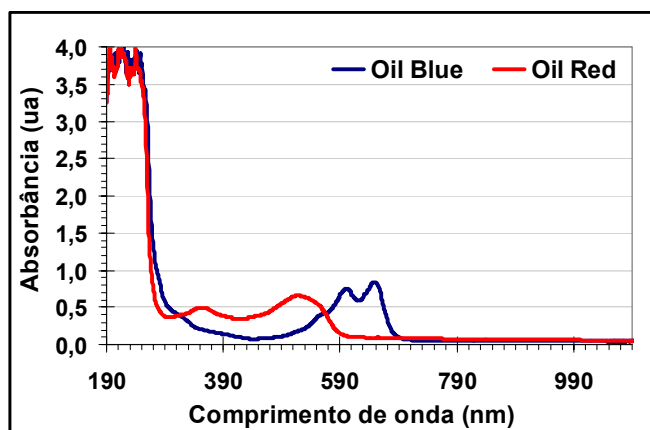
A seleção dos surfactantes com potencial efetivo na solubilização como técnica de remediação de aquíferos foi testada em uma coluna de vidro, empacotada com um leito de areia, composto por areia de duas granulometrias diferentes. A coluna de vidro possuía uma altura de aproximadamente 55 cm e um diâmetro interno de 5,4 cm. O topo da coluna era removível, permitindo o sifonamento da água e o re-empacotamento do leito de areia entre dois testes consecutivos, em um arranjo semelhante ao usado por Longino e Kueper [11]. O fundo da coluna, não removível, continha uma válvula para permitir o controle de admissão da fase líquida para o interior da coluna. O empacotamento da coluna foi executado com uma camada de 19,5 cm de areia fina (70 mesh) seca, agitando-se a coluna a cada 1,5–2 cm de areia fina carregada, de modo que não houvesse a estratificação ou formação de canais durante a passagem de líquido. A seguir, adicionou-se uma camada de 25 cm de areia grossa (16-30 mesh) seca, usando-se o mesmo procedimento da areia fina. A coluna foi lavada exaustivamente com água destilada para eliminação do ar existente no interior do leito de areia, seguida pela injeção de água deionizada até uma altura de 5 cm acima do nível do leito de areia. A coluna foi, então, selada durante 48 h para assegurar a completa degasagem do leito de areia. Um volume de 25 mL de tetracloreto de carbono corado com Oil Red O, para permitir a visualização direta da distribuição do mesmo no interior da coluna, foi adicionado pela parte superior do leito (areia grossa) e se distribuiu na interface entre as regiões de areia fina e areia grossa. Este volume foi suficiente para criar uma região com um bolsão de DNAPL de 5 a 6 cm de altura, com uma saturação média entre 30 e 60% do volume dos poros. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (20 a 25°C). Foram utilizados reservatórios separados para a água e para as soluções de surfactantes, de modo que não houvesse a possibilidade de contaminação da água de condicionamento da coluna. A extração da fase orgânica corada foi realizada por bombeamento, em fluxo ascendente, de água ou uma solução 2,5% m/m do surfactante ou da mistura de surfactantes, através de uma tubulação de Tygon® conectada à válvula de fundo da coluna, mantendo-se uma vazão de 20 mL/min. Foram recolhidas amostras do efluente do topo da coluna a cada 15 minutos de lavagem, durante o intervalo de tempo necessário para que houvesse a retirada completa do tetracloreto de carbono corado do interior do leito de areia. A lavagem da coluna foi realizada com um volume de 5,0 L de água ou das soluções de surfactantes testadas. Durante a lavagem foi verificada a existência de regiões coloridas no interior do leito de areia e a existência de cor no líquido retirado como efluente da coluna. Além disto, foram medidas as intensidades de cor das amostras de efluentes retiradas da coluna por espectrofotometria no UV/visível. A simples inspeção visual do efluente colorido enquanto a fase orgânica corada estava sendo removida e a quantidade de fase orgânica corada no interior da coluna

ao final do teste já permitia uma primeira estimativa da eficiência da lavagem. O acondicionamento da coluna, após cada teste de lavagem com surfactante, foi feito com a retirada da areia, seguida da lavagem da areia com solução aquosa de ácido clorídrico, re-classificação granulométrica e, finalmente, com o novo preenchimento da coluna.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Identificação do potencial de surfactantes para a solubilização de DNAPLs

A Figura 1 apresenta os gráficos de absorvância versus comprimento de onda para soluções dos corantes Oil Blue e Oil Red em tetracloreto de carbono. Observa-se que a solução corada com Oil Blue apresenta os máximos de absorvância em torno dos comprimentos de onda de 600 e de 650 nm, enquanto a corada com Oil Red apresenta máximos em torno de 350 e de 520 nm.

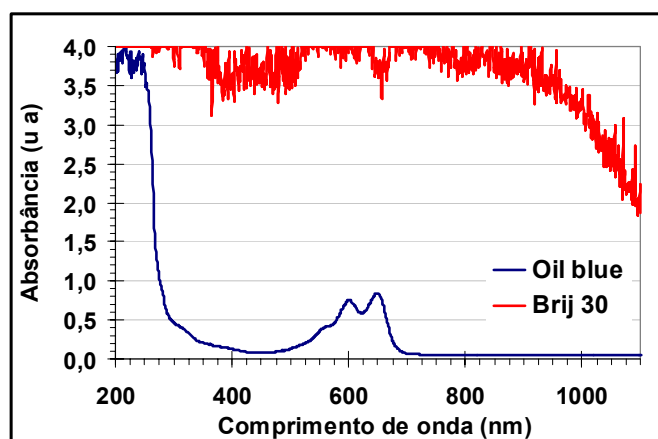


**Figura 1** – Espectros de absorvância na região ultravioleta/visível do tetracloreto de carbono corado com Oil Blue N e com Oil Red.

O primeiro conjunto de ensaios de pré-seleção para a identificação do potencial dos surfactantes para solubilização de DNAPLs foi executado com uma solução de tetracloreto de carbono corada com Oil Blue. Os gráficos das Figuras 2 e 3 apresentam dois resultados típicos encontrados.

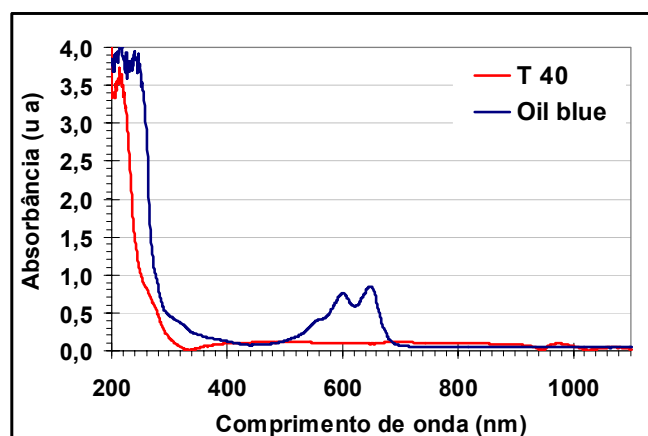
Um espectro de absorção de luz com valores de absorvâncias extremamente elevados (entre 3 e 4) em praticamente toda a faixa de comprimentos de onda do ultravioleta e do visível e, ainda, com flutuações acentuadas é típico do fenômeno de espalhamento de luz e não do fenômeno de absorção. Este espalhamento de luz, observado no espectro de absorvância do Brij 30 (Figura 2) é causado pela presença de gotículas de  $\text{CCl}_4$  emulsionadas na fase aquosa. Estas gotículas, de dimensões coloidais, movem-se aleatoriamente no interior da fase aquosa, de acordo com o movimento Browniano. O espalhamento de luz ocorre na interface água/óleo de todas as gotículas, que espalham a luz em todos os comprimentos de onda [12]. Nestes testes de pré-seleção dos surfactantes, a emulsificação não é um fenômeno desejável pois, quando a quantidade de DNAPLs

mobilizada é muito grande, existe um risco de se aumentar à área contaminada [1]. O surfactante Brij 30 apresentou o comportamento de promover a emulsificação da fase orgânica na fase aquosa.



**Figura 2** – Espectros de absorvância na região ultravioleta/visível do tetracloreto de carbono corado com Oil Blue e da fase aquosa da solução com 2,5% m/v de Brij 30, após 48 h de contato.

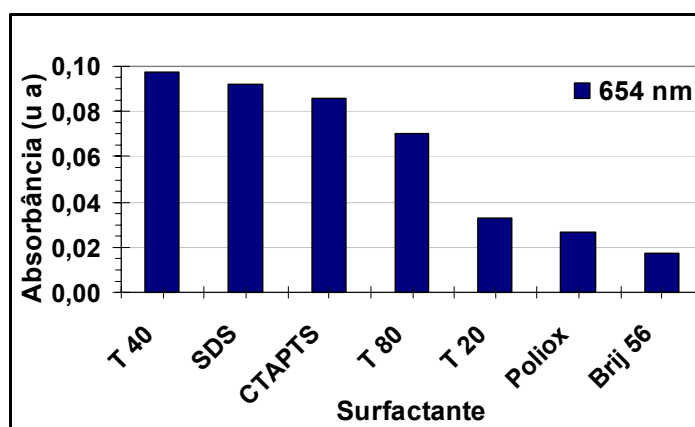
Já no espectro de absorção da fase aquosa com Tween 40 (Figura 3) verifica-se a solubilização do  $\text{CCl}_4$  corado no interior das micelas. A fase aquosa passou a apresentar uma absorção de luz na mesma região do corante, anteriormente apenas solubilizado na fase orgânica. É a incorporação do solvente  $\text{CCl}_4$  no interior das micelas que transporta o corante para a fase aquosa. Esta situação é mais favorável para a remoção controlada das DNAPLs de um aquífero contaminado [1].



**Figura 3** – Espectros de absorvância na região ultravioleta/visível do tetracloreto de carbono corado com Oil Blue e da fase aquosa da solução com 2,5% m/v de Tween 40 (T 40), após 48 h de contato.

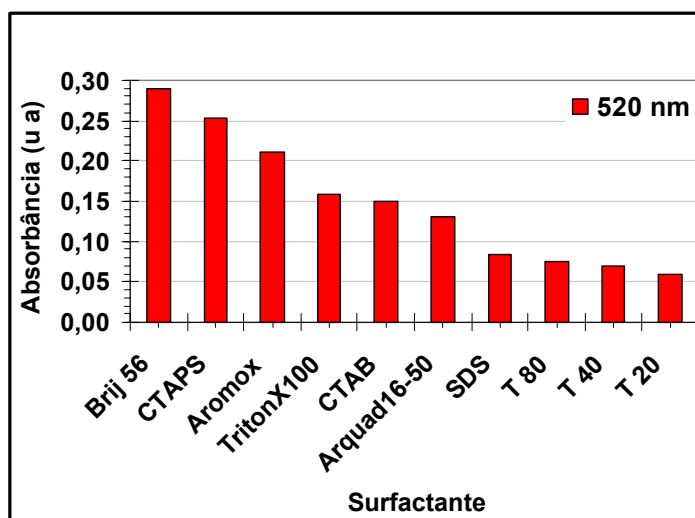
A Figura 4 apresenta os resultados comparativos de desempenho de surfactantes testados com tetracloreto de carbono corado com Oil Blue. Verifica-se que o tipo de surfactante utilizado no teste tem uma influência significativa na quantidade de fase orgânica solubilizada no interior da fase micelar, os surfactantes que apresentaram os melhores desempenhos na solubilização do tetracloreto

de carbono corado com Oil Blue são Tween 40, SDS e CTAPTS, com intensidades de absorbâncias da ordem de 0,08 a 0,10.



**Figura 4** – Comparação do desempenho de solubilização dos surfactantes após 48 h de contato do tetracloreto de carbono corado com Oil Blue e da fase aquosa da solução com 2,5% m/v de cada um dos surfactantes testados, após 48 h de contato

Os testes de potencial de solubilização dos surfactantes foram realizados também com o tetracloreto de carbono corado com o Oil Red. A Figura 5 apresenta os resultados comparativos de desempenho de todos os surfactantes testados com Oil Red O.



**Figura 5** – Comparação do desempenho de solubilização dos surfactantes após 48 h de contato do tetracloreto de carbono corado com Oil Red O e da fase aquosa da solução com 2,5% m/v de cada um dos surfactantes testados, após 48 h de contato.

Nos testes realizados com o Oil Red (Figura 5), observamos que os melhores desempenhos de solubilização do tetracloreto de carbono foram obtidos para os surfactantes Brij 56, CTAPS e Aromox, com intensidades de absorbâncias da ordem de 0,20 a 0,30. Portanto, a avaliação do

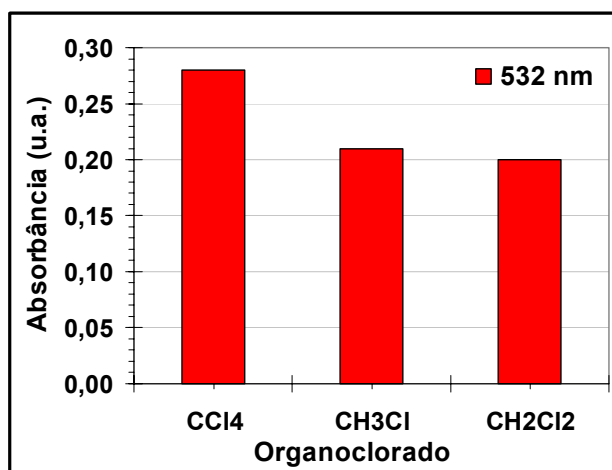


desempenho dos surfactantes no processo de solubilização de DNAPLs através deste tipo de teste, é bastante influenciada pelo tipo de corante utilizado no coramento da fase orgânica.

Como o Oil Blue possui duas cadeias de aminas alifáticas (5 carbonos) ligadas ao grupo aromático condensado (antraquinona), as micelas de surfactantes com partes apolares alifáticas lineares (Tween 40 e SDS) solubilizam maiores quantidades de  $\text{CCl}_4$  quando se utiliza este corante. Já o corante Oil Red possui dois grupos dimetilfenil diazotados entre si e, um destes diazotado com o grupo naftalenol, as micelas dos surfactantes com partes apolares cíclicas (Brij 56 e CTAPS) solubilizam melhor o  $\text{CCl}_4$  com este corante.

Durante a realização destes testes observou-se, ainda, que os surfactantes catiônicos apresentavam uma maior tendência à emulsificação da fase orgânica, portanto, poderiam favorecer a mobilização das DNAPLs no interior do solo. Este fato, aliado à possibilidade de adsorção deste tipo de surfactante em partículas de sílica negativamente carregadas existentes no solo faz com que os surfactantes catiônicos não sejam indicados para esta aplicação.

O próximo passo foi investigar o efeito do tipo de organoclorado sobre o desempenho do surfactante na solubilização dos solventes corados no interior das micelas (Figura 6). Estes testes também foram realizados com os corantes Oil Blue e Oil Red, porém, como em todos os casos a solubilização da fase orgânica corada com Oil Red foi superior a obtida para as soluções coradas com Oil Blue e como os resultados de desempenho obtidos para os dois corantes são similares, apresentamos aqui os resultados obtidos com o corante Oil Red.

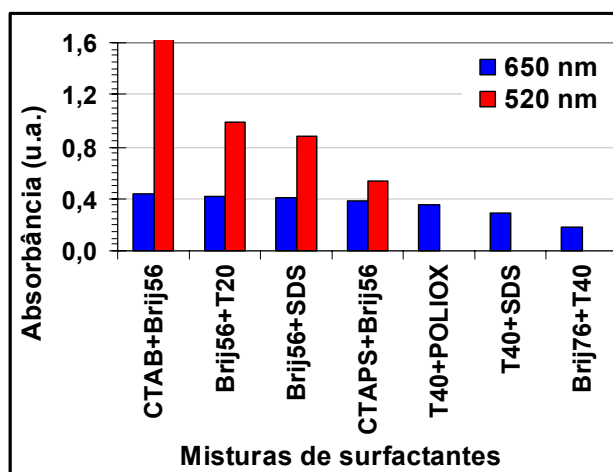


**Figura 6** – Comparação do desempenho de solubilização do surfactante Brij 56 (2,5% m/v), após 48 h de contato com diferentes solventes organoclorados corados com Oil Red O.

Observa-se, na Figura 6 que ocorre uma maior incorporação do tetracloreto de carbono no interior das micelas, seguindo-se o clorofórmio e o dicloroetano. Estes resultados são uma indicação

de que, quanto mais apolar o solvente orgânico, maior a facilidade da sua incorporação no interior das micelas do surfactante.

Passou-se, então, a investigar o comportamento de misturas de surfactantes na solubilização das DNAPLs, de modo a verificar a possibilidade da existência de um efeito sinérgico entre eles (Figura 7).



**Figura 7** – Comparação do desempenho de solubilização de misturas dos surfactantes após 48 h de contato do tetracloreto de carbono corado com Oil Blue (650 nm) ou com Oil Red (520 nm) e da fase aquosa da solução com 2,5% m/v da mistura de surfactantes (1:1).

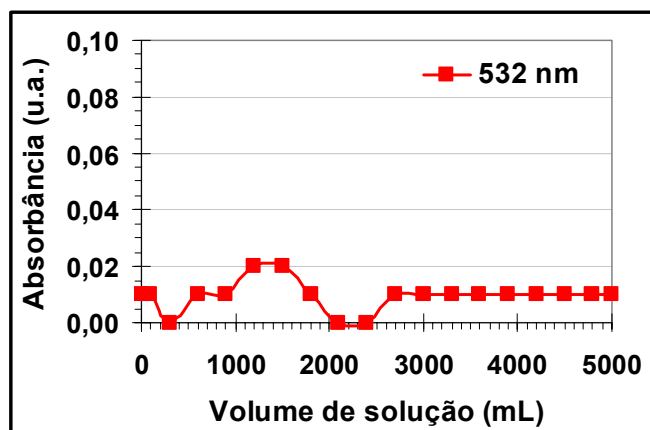
Comparando-se resultados apresentados no gráfico da Figura 7 com aqueles em que foi utilizado apenas um surfactante (Figuras 4 e 5), observa-se que existe efetivamente um efeito sinérgico, quando se utilizam misturas de surfactantes. Quando são utilizadas misturas de surfactantes, as micelas existentes em solução também devem ser compostas pelos dois tipos de surfactantes, o que deve facilitar a inserção do composto orgânico no seu interior [6].

Com base nestes resultados, foram selecionados as seguintes condições para a realização dos testes de solubilização de DNALPs em colunas de vidro: (a) lavagem da areia contaminada com tetracloreto de carbono/Oil Red apenas com água; (b) lavagem da areia contaminada com tetracloreto de carbono/Oil Red com uma solução 2,5% de SDS e (c) lavagem da areia contaminada com tetracloreto de carbono/Oil Red com uma solução de 1,25% de Brij 56 e 1,25% de SDS.

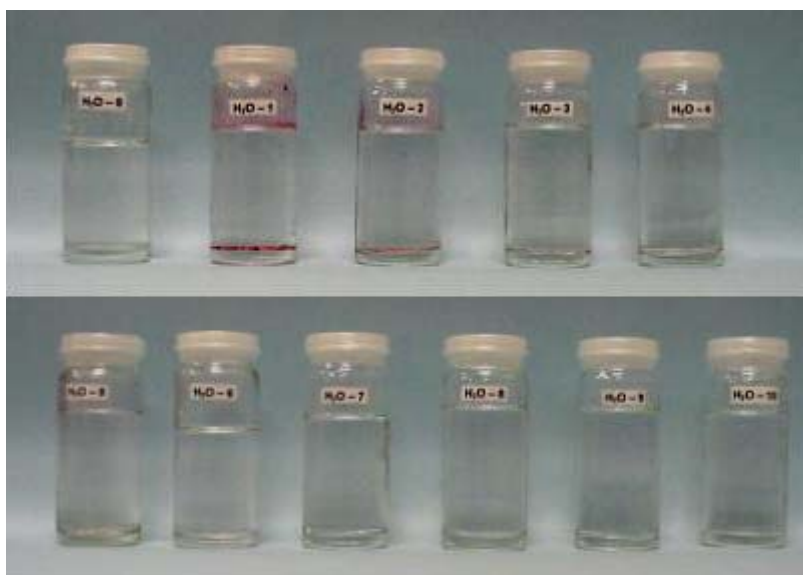
### 3.2. Ensaio de solubilização de DNAPLs em colunas de vidro

O primeiro ensaio foi executado lavando-se a coluna com tetracloreto de carbono corado com Oil Red O, apenas com água deionizada. A Figura 8 apresenta a variação da absorção de luz das amostras do efluente da coluna versus o volume de água utilizado na lavagem, enquanto a Figura 9 mostra as fotografias de amostras retiradas durante o processo de lavagem. Os resultados das Figuras 8 e 9 mostram a baixa eficiência da água na retirada do tetracloreto de carbono corado

da coluna de areia. Isto ficou evidenciado pela baixa absorvância das amostras de efluentes da coluna durante todo o tempo do ensaio e, também, pela quantidade de solvente orgânico corado remanescente no interior da coluna.



**Figura 8** – Absorvância do efluente da coluna versus volume de água deionizada utilizada na lavagem.

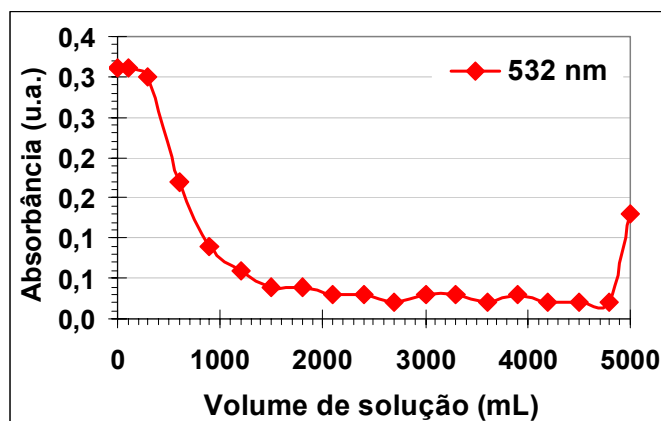


**Figura 9** – Fotografias de amostras de efluentes retiradas durante a lavagem da coluna com água deionizada.

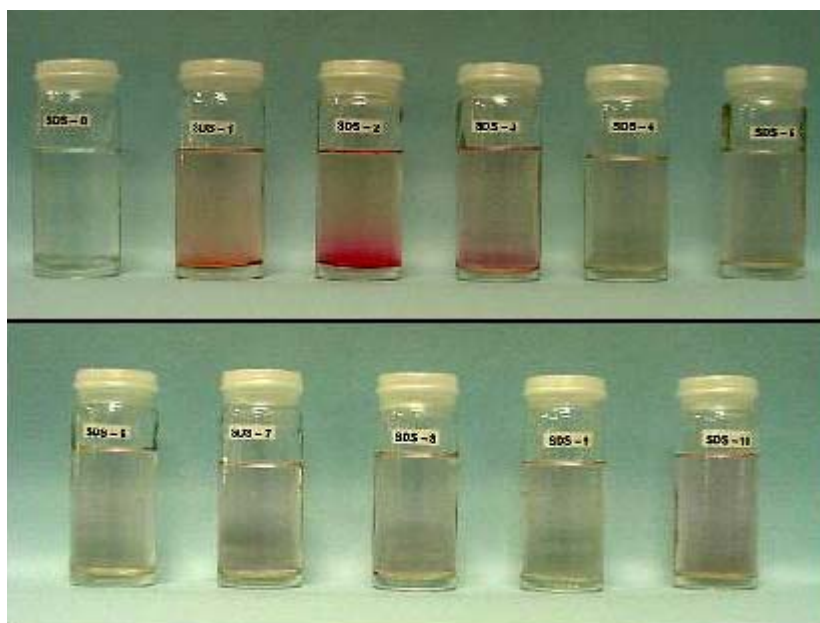
Na Figura 9 observa-se, ainda, que o efeito mais significativo da lavagem com água foi o arraste de gotas de solvente corado que estavam livres no interior da coluna (existência de uma quantidade de fase densa colorida no fundo das amostras identificadas como H<sub>2</sub>O-1 e H<sub>2</sub>O-2), principalmente no início do processo.

O teste seguinte foi realizado com uma solução de SDS 2,5% m/v (Figuras 10 e 11). Verificou-se que o desempenho da solução de surfactante é nitidamente superior ao da água pura, pela efetiva solubilização do solvente orgânico corado nas micelas da fase aquosa, principalmente

no início da lavagem, e pela menor quantidade de solvente orgânico corado residual no interior da coluna de areia.



**Figura 10** – Absorbância do efluente da coluna versus volume de solução de SDS 2,5% m/v utilizada na lavagem.

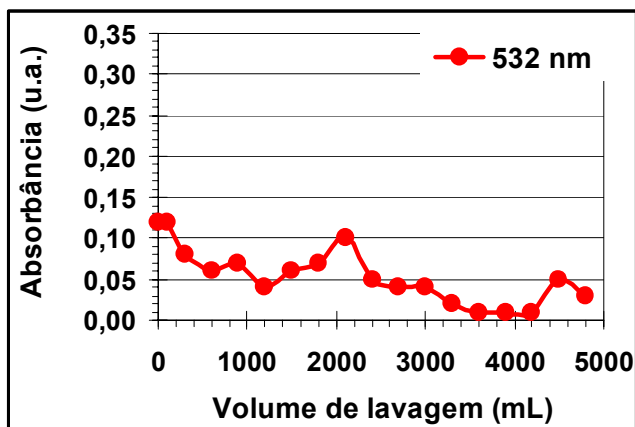


**Figura 11** – Fotografias de amostras de efluentes retiradas durante a lavagem da coluna com água solução de SDS 2,5 % m/v.

Na Figura 11 observa-se, ainda, que ocorreu algum arraste de gotículas de solvente corado que estavam livres no interior da coluna juntamente com a solubilização do corante nas micelas existentes na fase aquosa. Nas amostras de efluente identificadas como SDS-1, SDS-2 e SDS-3, pode-se perceber a provável existência de gotículas do solvente corado emulsionadas em água, que sedimentaram com o tempo e fizeram com que a coloração fosse mais intensa na parte inferior do frasco de amostra. Este efeito de emulsificação da fase orgânica não é desejado, quando se utiliza

uma solução de surfactante para a remoção de DNAPLs de áreas contaminadas, pela possibilidade de mobilização da DNAPLs o que, no caso de poços de retirada mal posicionados, poderia causar um aumento da área contaminada. Assim, embora a introdução do SDS represente um ganho na remoção da fase orgânica, esta ainda não é uma boa alternativa para a utilização em situações reais.

O teste seguinte de lavagem foi realizado com uma solução de Brij 56 1,25% + SDS 1,25% m/v e os seus resultados estão apresentados nas Figuras 12 e 13.



**Figura 12** – Absorbância do efluente da coluna versus volume de solução de Brij 56 1,25% + SDS 1,25% m/v utilizada na lavagem.



**Figura 13** - Fotografias de amostras de efluentes retirados durante a lavagem da coluna com água e solução de Brij 56 1,25 % + SDS 1,25 % m/v.

Neste caso, observamos que a eficiência na lavagem da solução da mistura de surfactantes Brij 56 1,25 % + SDS 1,25 % m/v é significativamente maior do que a da solução do surfactante SDS 2,5 % m/v utilizado isoladamente. Não houve indícios da emulsificação do solvente orgânico clorado com a fase aquosa, uma vez que mesmo as amostras com coloração mais intensa (amostras

identificadas como SDS/Brij56-4 a SDS/Brij56-7) apresentavam uma coloração praticamente homogênea ao longo de todo o frasco. Além disto, não se detectou visualmente a presença de solvente orgânico clorado residual na coluna de areia. Assim, esta seria a mistura mais eficiente e com menor riscos de mobilização das DNAPLs durante uma operação de lavagem em condições reais de solo contaminado.

#### 4. CONCLUSÕES

Os testes realizados mostraram que é possível a utilização de testes simples para a classificação do desempenho de surfactantes na remoção de DNALPs. Porém, é necessário levar em conta que o resultado de um determinado surfactante depende do corante (Oil Red O ou Oil Blue N) utilizado para colorir uma fase orgânica (tetracloroeto de carbono) e, ainda, que o desempenho de um determinado surfactante é influenciado mais pelo tipo de solvente orgânico utilizado (clorofórmio, dicloroetano e tetracloroeto de carbono) do que pelo corante utilizado.

Verificamos a existência de um efeito sinérgico quando se utilizam misturas de surfactantes para a solubilização das DNAPLs, uma vez que estas se apresentaram mais efetivas na sua solubilização do que os surfactantes usados individualmente. Nos testes realizados, a mistura de Brij 56 1,25% + SDS 1,25% m/v foi a que apresentou um maior potencial para a remoção de DNAPLs de solos contaminados e poderia ser utilizada em testes de campo.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Harwell, J.H.; Sabatini, D.A.; Know, R.C. "**Surfactants for ground water remediation.**" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v.151, p. 225-268, 1999.
- [2] 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](http://www.epa.gov/privatewells/pdfs/household_wells.pdf) Acesso em 20/05/2006.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency. "**The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion?**" EPA/600/R-03/143, 2003. Disponível em <http://www.epa.gov/ada/download/reports/600R03143/600R03143.pdf> Acesso em 20/05/2006.
- [4] Schaerlaekens, J.; Feyen, J. "**Effect of scale and dimensionality on the surfactant-enhanced solubilization of a residual DNAPL contamination.**" *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier, v. 71, p. 283– 306, 2004.

- [5] Childs, J. D.; Acosta, E.; Knox, R.; Harwell, J. H.; Sabatini, D. A. **“Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems.”** *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier, v. **71**, p. 27–45, 2004.
- [6] Jeong, S.-W. **“Evaluation of the use of capillary numbers for quantifying the removal of DNAPL trapped in a porous medium by surfactant and surfactant foam floods.”** *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. **282**, p. 182–187, 2005.
- [7] Atagana, H. I.; Haynes, R. J.; Wallis, F. M. **“The Use of Surfactants as Possible Enhancers in Bioremediation of Creosote Contaminated Soil”.** *Water, Air, and Soil Pollution*, Kluwer, v. **142**, p. 137–149, 2003
- [8] Noble, M.M; Noble, R. C. M. **“Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil”.** *Journal of Hazardous Materials* 110 (2004) 119–127
- [9] Hofstee, C.; Ziegler, C. G.; Trötschler, O.; Braun, J. **“Removal of DNAPL contamination from the saturated zone by the combined effect of vertical upward flushing and density reduction”.** *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier, v. **67**, p. 61–68, 2003.
- [10] Zhou, M.; Rhue, R.D., **“Screening commercial surfactants suitable for remediation DNAPL source zones by solubilization”.** *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, v. **34**, p. 1985–1990, 2000.
- [11] Longino, B. L.; Kueper, B. H. **“The use of upward gradients to arrest downward DNAPL migration in the presence of solubilizing surfactants”.** *Canadian Geotechnical Journal*, National Research Council Canada, v. **32**, p. 296–308, 1995.
- [12] SHAW, R. D. **Introdução à química de colóides e de superfícies.** Edgard Blücher/EDUSP: São Paulo, 1975.