

SELEÇÃO DE SURFACTANTES PARA A SOLUBILIZAÇÃO E REMOÇÃO DE LNAPLs DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Elizabeth Fátima de Souza¹; Mariana Rodrigues Peres; Samara Boaventura de Moraes

Resumo - Fases líquidas não-aquosas leves (LNAPLs) formadas por compostos aromáticos derivados de petróleo, como benzeno, tolueno e xilenos (BTX), são perigosas ao meio ambiente por suas elevadas capacidades de migração e toxicidades. LNAPLs deslocam-se até o lençol de água subterrânea e se acumulam, sob forma de lentes, flutuando sobre a água. Com baixas solubilidades, são lentamente dissolvidas e transportadas devido à movimentação da água no interior do subsolo. Surfactantes aumentam a solubilização de LNAPLs e, portanto, a eficiência da remediação por “bombeamento e tratamento” de solos e águas subterrâneas contaminadas. Um teste de solubilização foi usado para avaliação quantitativa da performance dos surfactantes na remoção de LNAPLs. 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. Os resultados dos testes indicam que soluções aquosas 2,5% m/v de Triton X-100 ou de CTAB possuem potencial para a remoção de LNAPLs de solos contaminados, evitando a contaminação extensiva de águas subterrâneas.

Abstract - Light nonaqueous phases (LNAPLs) formed by aromatic compounds from petroleum, like benzene, toluene and xylenes (BTX) are dangerous to the environment due to their high migration capacity and toxicity. LNAPLs move into the soil towards the groundwater level and accumulate as lenses floating on the water table. Having low solubility, they are slowly dissolved and transported by the groundwater flow within the subsoil. Surfactants improve LNAPLs solubility and, therefore enhance the conventional pumping-and-treatment efficiency at contaminated soil and groundwater remediation. A solubilization test was used to provide a quantitative assessment of surfactant performance in the LNAPLs removal. The surfactant results depend on the organic compound, the dye used to identify the organic phase, and also on the medium temperature, pH and hardness. The tests results indicate that Triton X-100 or CTAB 2.5% w/m aqueous solutions have potential to remove LNAPLs of contaminated soils, avoiding extensive groundwater contamination.

Palavras-chave: águas subterrâneas, remediação, LNAPLs

¹ 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) 3343-7656, fax (19) 3343-7177
e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br

INTRODUÇÃO

O descarte indevido ou acidental de resíduos no solo tem causado danos ao meio ambiente e à saúde humana. A poluição das águas subterrâneas nos países desenvolvidos não havia sido constatada até a década de 70, quando programas detalhados de monitoramento de poços nos Estados Unidos começaram a detectar traços de compostos orgânicos sintéticos em poços de captação de água para abastecimento público. Naquela época foram criados programas governamentais e uma rigorosa legislação (*Federal Water Pollution Control Act Amendments - 1972*) para água subterrânea (Abdanur, 2005).

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 (USA-EPA, 2002).

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 (USA-EPA, 2003).

A contaminação de solo e das águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados e em desenvolvimento. As indústrias petrolíferas são consideradas como potenciais ameaças ao meio ambiente, pois em toda a sua cadeia produtiva existe a possibilidade de contaminação do solo, águas subterrâneas e ar atmosférico. As frações do petróleo compostas por compostos aromáticos são as principais causadoras de morte por toxicidade e entre os aromáticos mais tóxicos estão o benzeno, tolueno e xileno (BTX) (Abdanur, 2005).

Fases líquidas não-aquosas (NAPLs) são formadas por compostos orgânicos líquidos, que existem como fases distintas e imiscíveis em contato com a água. Diferenças nas propriedades físicas e químicas da água e das NAPLs resultam na formação de uma interface física que impede a mistura entre estes líquidos. Fases líquidas não-aquosas são usualmente classificadas como fases líquidas não-aquosas leves (LNAPLs), que tem densidade menor que a água, e fases líquidas não-aquosas densas (DNAPLs), que tem densidade maior do que a água (Geng et al., 2001). Benzeno, decano, tolueno e outros hidrocarbonetos derivados de petróleo formam LNAPLs (Tabela 1).

Enquanto, percloroetileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e outros hidrocarbonetos clorados alifáticos formam DNAPLs.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de compostos orgânicos representativos de LNAPLs derivadas do petróleo (Nguyen, 2007).

Composto	Densidade (g/mL)	Viscosidade (cP)	Solubilidade em água (%)	Pressão de vapor (mm Hg)
Tolueno	0,868	0,59	0,05	22
Hexano	0,664	0,32	0,014	124
Decano	0,728	0,92	Insolúvel	1,3
Hexadecano	0,776	3,3	Insolúvel	1 (a 105°C)

A emissão acidental de LNAPLs tem afetado a qualidade de águas subterrâneas em muitos sítios em todo o mundo. A contaminação mais comum das águas subterrâneas por LNAPLs resulta do despejo de produtos petrolíferos. Estes produtos são tipicamente misturas de multicomponentes compostas por componentes orgânicos com diferentes graus de solubilidade em água e com altas volatilidades. As LNAPLs no subsolo representam fontes potenciais de contaminação continuada em longo prazo das águas subterrâneas em muitas áreas (Geng et al., 2001).

Quando há um grande vazamento de LNAPL no solo acima de um aquífero, a LNAPL migra através da zona insaturada do solo como uma fase separada, sob a influência da gravidade, deixando gotas residuais na zona insaturada (Figura 1).

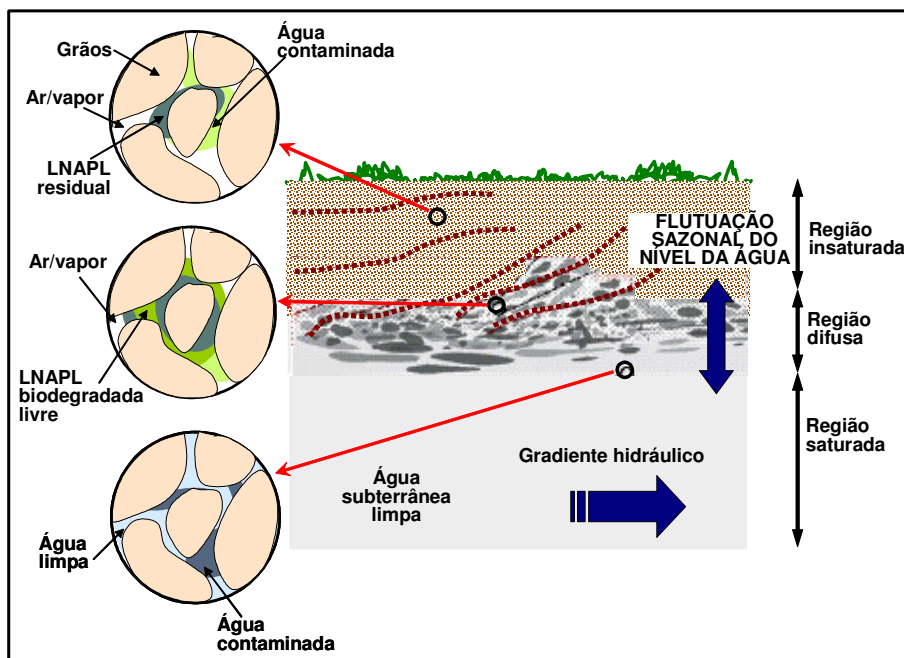


Figura 1. Representação da presença e distribuição de LNAPL no subsolo e água subterrânea (adaptado de Cassidy, 2007).

Depois de chegar ao lençol freático, a LNAPL forma uma pluma flutuando sobre o lençol freático (Figura 2). Em seguida, a LNAPL se espalha lateralmente e se move na direção do gradiente hidráulico, deixando gotículas residuais do contaminante. A pluma de LNAPL está sempre em contato com o solo e com as águas subterrâneas. Uma pluma de LNAPL migrando sobre o lençol freático está sujeita à volatilização e dissolução (Kim e Corapcioglu, 2003) e os constituintes das NAPLs podem vir a sofrer partição, ou mover-se de fase a outra, dependendo das condições ambientais (Abdanur, 2005).

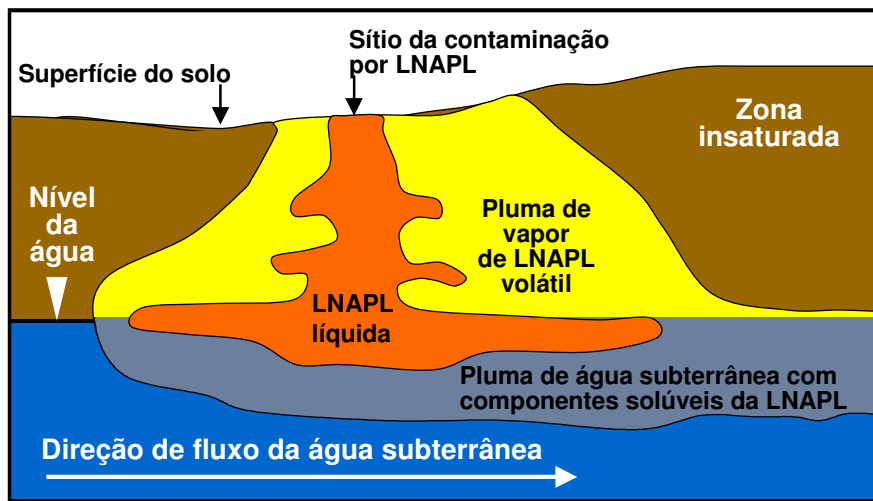


Figura 2. Representação da movimentação da LNAPL no subsolo (adaptado de U.S. Geological Survey, 2008)

A volatilização é o principal mecanismo direto pelo qual os contaminantes passam da fase LNAPL para fase gasosa no solo. Depois da separação da fase gasosa dos contaminantes no solo, os contaminantes volatilizados se movem na zona saturada por difusão (Cassidy, 2007). Pode haver trocas entre as fases, sendo que hidrocarbonetos que se encontram na fase vapor podem ser condensados e adsorvidos em sólidos ou dissolvidos na água do solo. A partição do contaminante entre as fases líquida e gasosa do solo é determinada pela pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água, sendo os dois processos influenciados pela umidade do solo (Abdanur, 2005).

Mesmo considerando que os hidrocarbonetos são relativamente móveis e biodegradáveis quando comparados a outros tipos de contaminantes, como os metais, por exemplo, um grande número de tecnologias vem sendo desenvolvido e aplicado na remediação de locais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (Abdanur, 2005). Existem problemas significativos no uso de tecnologias convencionais de remediação em sítios como refinarias de petróleo, que são altamente contaminados com LNAPLs. A presença de LNAPLs residuais presas acima e abaixo do lençol freático por forças capilares torna extremamente difícil a mobilização da fase não-aquosa sob

gradientes hidráulicos convencionais para fins de recuperação. Algumas tecnologias de remoção, não são efetivas para recuperar as LNAPLs residuais presas na zona saturada. A solubilidade limitada das LNAPLs e as grandes quantidades envolvidas geram custos elevados para a limpeza das áreas contaminadas. Além disso, são necessários longos períodos, inclusive na aplicação de tecnologias de remediação na zona saturada e de métodos biológicos (Palomino, 2004).

A contaminação de aquíferos foi sempre uma questão preocupante tendo em vista a mobilidade das águas e a possibilidade de deslocamento de plumas de contaminantes para fora do domínio físico do sítio da contaminação primária. Além disso, a necessidade de conter as contaminações já identificadas nos 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 (Nobre e Nobre, 2003).

Sistemas convencionais de contenção hidráulica, do tipo “bombeamento e tratamento”, são baseados na extração de águas contaminadas do subsolo e tratamento *ex-situ* dos efluentes para satisfazer critérios ambientais pré-estabelecidos. Este é um dos métodos mais comuns no tratamento de aquíferos contaminados. Apesar da necessidade de remover grandes volumes de água do subsolo, de forma a extrair os contaminantes, essa metodologia pode ser uma medida eficiente de remediação, sob certas condições, devido às lentas taxas de dessorção e dissolução dos compostos orgânicos. Porém, o uso de tecnologias alternativas pode melhorar o desempenho do sistema e reduzir o custo total do projeto de remediação, o que vem se tornando uma prática comum em projetos de reabilitação de aquíferos (Nobre e Nobre, 2003).

Após mais de uma década de experiência, ficou evidente que o uso da tecnologia de “bombeamento e tratamento” como única forma de remediação não era suficiente, na maioria dos casos, para promover a reabilitação do sítio contaminado de forma rápida e com custos reduzidos. A adição de surfactantes durante a lavagem de solo, por exemplo, pode reduzir a tensão superficial entre os contaminantes e a água, promovendo a mobilização da fase orgânica residual e imiscível a ser extraída (Zhao et al., 2007). A mobilização intensificada por surfactante utiliza baixas tensões interfaciais para reduzir significativamente as forças capilares que prendem as LNAPLs, permitindo assim que a fase orgânica seja extraída facilmente como uma fase separada (Flaming et al., 2003). A solubilização intensificada por surfactantes aumenta significativamente a concentração aquosa da NAPL via partição micelar, reduzindo assim o número de volumes de poros de água que deve ser bombeada do subsolo para extrair as LNAPLs. 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. Esta característica aumenta a solubilidade aparente dos compostos orgânicos em fases aquosas em algumas ordens de

magnitude e proporciona maior eficiência ao método clássico de “bombeamento e tratamento” (Flaming et al., 2003; Zhao e Zhu, 2006).

Assim, 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, 2001). Surfactantes catiônicos, aniônicos e não-iônicos podem ser usados para a lavagem de solos contaminados por fases líquidas não-aquosas. Deste modo, 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 (Mulligan et al., 2001).

Muitos fatores podem influenciar na eficiência da recuperação de solos contaminados através de lavagem usando soluções de surfactantes. Águas subterrâneas muito duras podem ser prejudiciais à retirada de contaminantes orgânicos, pois os surfactantes adsorvem partículas dispersas na água, sendo rapidamente biodegradados e inativados. A degradação dos surfactantes é necessária para evitar a sua acumulação no solo, visto que a remoção de surfactantes de águas recuperadas através de lavagem pode ser um processo difícil e caro (Mulligan et al., 2001).

Tecnologias de remediação à base de surfactantes tem sido o foco de inúmeras pesquisas e foram recentemente aplicados em estudos de campo para avaliar a aplicabilidade em larga escala. O sucesso destes e de outros estudos de remediação por surfactantes têm demonstrado que esta tecnologia inovadora pode aliviar eficazmente contaminações subterrâneas (Moreira e Dourado, 2005). Os principais fatores que devem ser considerados para a seleção de um surfactante para remediação de solos contaminados são: eficiência, custos, biodegradabilidade, toxicidade para os seres vivos e habilidade para reciclagem. A primeira consideração é que os surfactantes são eficientes para a remoção de LNAPLs de aquíferos contaminados, mas devem ser testados em laboratório previamente a demonstrações em maiores escalas.

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

METODOLOGIA

Material

Os solventes decano ($C_{10}H_{22}$, Aldrich) e tolueno ($C_6H_5CH_3$, Aldrich) são compostos orgânicos líquidos mais leves que a água e, portanto, podem originar contaminações do tipo LNAPLs, quando ocorrerem vazamentos em maior escala ou descartes inadequados dos mesmos.

Estes solventes foram escolhidos para os ensaios preliminares de identificação do potencial dos surfactantes testados para a solubilização de fases líquidas não-aquosas leves.

O corante Oil Blue N (Oil Blue) é o composto 1,4-di(pentilamino)antraquinona ($C_{24}H_{30}N_2O_2$, Aldrich); o Oil Red O (Oil Red) é o 1-((4-(dimetilfenil)azo)dimetilfenil)azo)-2-naftalenol ($C_{26}H_{24}N_4O$, Aldrich); o Sudan IV é o 1-((2-metil-4-((metilfenil)azo)fenil)azo)-2-naftalenol ($C_{24}H_{20}N_4O$, Aldrich) e o Blue 59 é o 1,4-di(etilamino)-9-10-antraquinona ($C_{18}H_{18}N_2O_2$, Aldrich). Estes corantes são solúveis nos solventes orgânicos e insolúveis em água, possuindo as características necessárias para serem utilizados nos testes de solubilização de LNAPLs por soluções de surfactantes.

Foram testados os surfactantes não iônicos ésteres de sorbitan (Tween 80 e Brij 56) e octilfenol (Triton X-100) etoxilados, sendo que os números nas séries de surfactantes não-iônicos indicam os diferentes graus de etoxilação de cada um. O surfactante catiônico testado foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e o surfactante aniônico testado foi o laurilsulfato de sódio (SDS). As soluções de surfactantes utilizadas foram preparadas com água deionizada (Milli-Q®, resistividade ~18 M Ω /cm) a partir dos reagentes puros, tal como recebidos (Aldrich, Sigma ou Vetec).

As soluções de surfactantes e de corante na fase orgânica foram preparadas com as técnicas usuais de volumetria e a temperatura durante os testes foi controlada utilizando-se um banho termostático.

Identificação do potencial das soluções de surfactantes para solubilização de LNAPLs

A avaliação inicial do potencial de solubilização um determinado surfactante foi realizada de acordo com um procedimento originalmente proposto por Zhou e Rhue (2000) e modificado por Imazaki et al.(2006): 25 mL da solução de surfactante (2,5% m/v) foram transferidos para um frasco de 125 mL, ao qual adicionam-se 10 gotas da LNAPL desejada com 0,001g/mL de corante. O frasco foi agitado várias vezes durante um período de 24 h e, a seguir, permaneceu em repouso por 24 h. A avaliação do desempenho do surfactante foi realizada pela inspeção visual da intensidade de cor da fase aquosa e da quantidade de LNAPL não-solubilizada existente como uma segunda fase no sistema. A seguir, foi realizada a determinação dos espectros de absorbância no UV/vis das fases aquosas, utilizando-se o espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8351. A comparação das absorbâncias das fases aquosas, nos máximos de absorção dos corantes testados, foi utilizada para identificar quantitativamente o desempenho dos surfactantes.

Em estudos realizados com DNAPLs, o procedimento descrito acima e utilizado nos testes de laboratório mostrou-se reprodutível em testes de bancada com colunas de areia (Imazaki et al., 2006)

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. Estudos indicam que 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 completamente dissolvido nas fases orgânicas leves constituídas por tolueno ou por decano, sendo o escolhido para a realização dos testes de desempenho das soluções de surfactantes em diferentes meios. A maior solubilidade do Oil Blue decorre, provavelmente, da presença de uma cadeia alifática maior neste corante do que nos demais, o que lhe confere uma maior afinidade com os hidrocarbonetos testados.

A Figura 3 apresenta a comparação entre os espectros UV/vis obtidos durante a tentativa de solubilização de decano por soluções do surfactante Brij 56 e do CTAB.

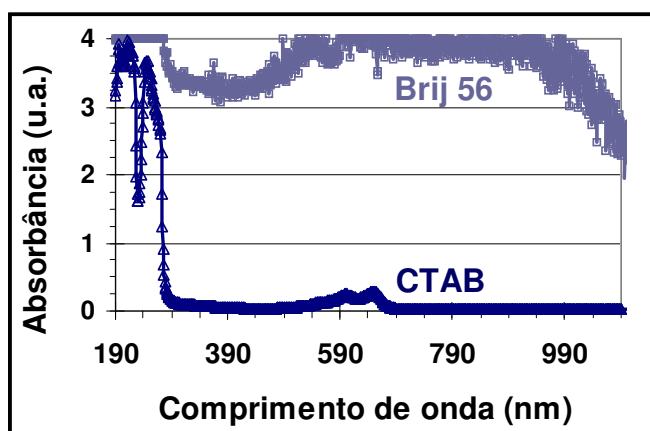


Figura 3. Comparação do desempenho de solubilização de soluções de surfactantes 2,5% m/v contaminadas com decano corado com Oil Blue, após 48 h de contato, no comprimento de onda típico do corante.

No espectro UV/visível da fase aquosa contendo o surfactante Brij 56, a emulsificação da fase orgânica na aquosa é indicada por um forte espalhamento de luz em toda a região do visível. Um espectro de absorção de luz com valores de absorbâncias 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 é causado pela presença de gotículas de fase orgânica emulsionadas na fase aquosa. O espalhamento de luz ocorre na interface água/óleo de todas as gotículas, em todos os comprimentos de onda (Shaw, 1975). A formação de emulsões não é, em princípio, favorável à remoção de NAPLs de áreas contaminadas, pois 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 com as bandas características do corante), com o contaminante incorporado nas micelas do surfactante existentes na fase, como no caso da solução com o surfactante CTAB.

A Figura 4 mostra o desempenho das soluções dos surfactantes testados na solubilização de decano ou de tolueno corados com Oil Blue após 48h de contato. Os valores de absorbância encontrados na Figura 4 e nas demais são referentes aos valores máximos de absorbância no comprimento de onda característico do corante Oil Blue (655 nm).

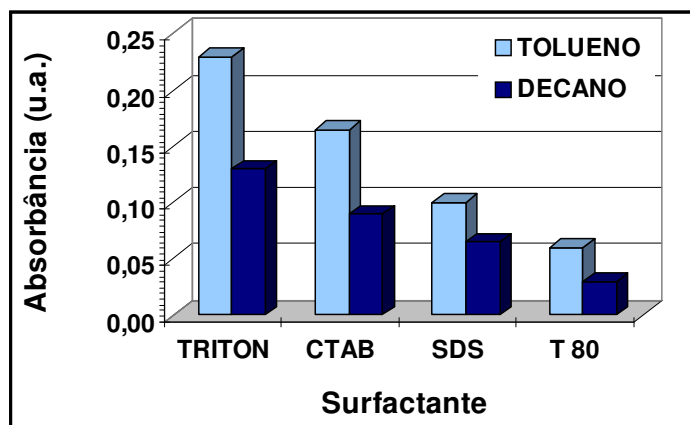


Figura 4. Comparação do desempenho de solubilização de soluções de surfactantes 2,5% m/v contaminadas com tolueno ou decano corados com Oil Blue , após 48 h de contato, no comprimento de onda típico do corante.

Na Figura 4 verifica-se a influência do tipo de composto orgânico no desempenho de solubilização das LNAPLs por soluções de surfactantes, quando o Oil Blue é o corante utilizado. Para as soluções de surfactantes testadas, independentemente do tipo do surfactante, a solubilização de tolueno é maior do que a do decano. O tolueno tende a melhor solubilizado do que o decano, provavelmente por apresentar maior taxa de dissolução na interface orgânico/água, uma vez que a captura de moléculas dissolvidas por micelas é rápida (Neogi e Munden, 2007). Além disto, o tolueno é polarizável e pode ser acomodado tanto no interior como na paliçada das micelas (Cui e Cansleier, 2003).

Influência do pH da fase aquosa na solubilização das LNAPLs por soluções de surfactante

Na comparação do desempenho de solubilização de decano e de tolueno pelas soluções de surfactantes (Figura 5), as soluções com os surfactantes não-iônico Tween 80 e aniônico SDS são as que sofrem menor influência da variação do pH da fase aquosa. Porém, estes são as soluções de surfactantes que apresentam menor eficiência na remoção do contaminante. Já as soluções com os

surfactantes não-iônico Triton X-100 e catiônico CTAB são as que melhor incorporam o decano no interior de suas micelas, ao mesmo tempo em que apresentam maior influência da variação do pH da fase aquosa em seu desempenho.

Um comportamento similar ao anterior foi obtido no caso do tolueno. Soluções com os surfactantes Triton X 100 ou CTAB mostram melhores desempenhos e maior sensibilidade à variação de pH do meio, enquanto as soluções com Tween 80 e SDS com menores capacidades de solubilização, praticamente não sofrem alterações de desempenho em função do pH do meio.

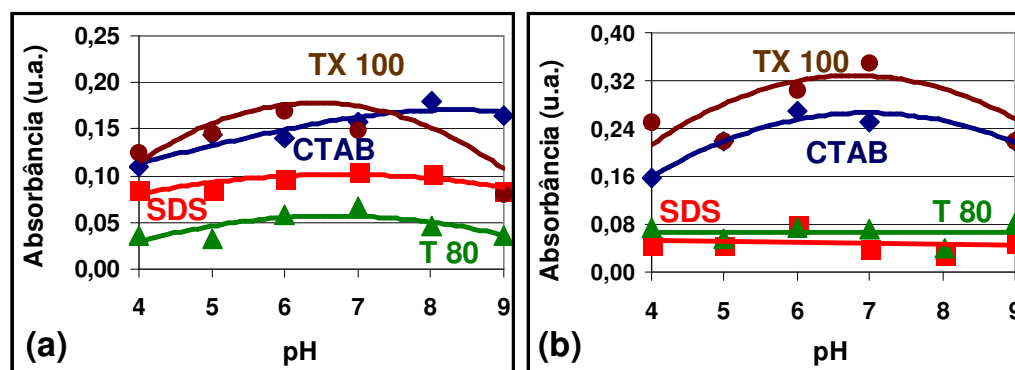


Figura 5. Comparação do desempenho de solubilização das soluções dos surfactantes testados 2,5% m/v contaminadas com (a) decano e (b) tolueno, corados com Oil Blue com os resultados das faixas ótimas de pHs para a atuação de cada surfactante, após 48 h de contato, no comprimento de onda típico do corante.

O aumento do pH da fase aquosa tende a diminuir a hidratação das micelas de surfactantes não-iônicos, o que deveria facilitar a inserção dos contaminantes nos agregados micelares (Bloor et al., 1969). Porém, em pHs muito alcalinos este efeito parece ser revertido. Surfactantes com um grau de etoxilação menor, como o Triton X-100 (8 moléculas de óxido de etileno/nonilfenol), são mais sensíveis às variações de pH do meio aquoso do que surfactantes com maior grau de etoxilação, como o Tween 80 (20 moléculas de óxido de etileno/monooleato de sorbitan). Já no caso de micelas de 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 compostos orgânicos. No caso de micelas de SDS, a substituição de contra-íons Na^+ por íons H^+ , em meios mais ácidos, parece ter o mesmo efeito.

De modo geral, as soluções de surfactantes testadas possuem sua faixa ótima de atuação na região de pH aproximadamente neutro, o que não seria favorável na remediação dos solos brasileiros, visto que a maioria dos solos no Brasil apresenta acidez elevada (Veloso et al., 1992; Amaral e Anghinoni, 2001). Porém, as soluções de surfactantes não-iônico Tween 80 e aniônico

SDS apresentam uma menor sensibilidade ao pH do meio, principalmente no caso da solubilização do tolueno.

Uma alternativa para a aplicação destas soluções de surfactantes na remediação de solos ácidos seria a utilização de misturas de surfactantes. Na literatura existem propostas do uso de soluções com misturas de surfactantes, que intensificariam a solubilização de contaminante e seriam preferíveis ao uso de surfactantes puros (Zhao et al., 2006; Imazaki et al., 2006).

Influência da dureza da água na solubilização das LNAPLs por soluções de surfactante

Na Figura 6 é possível observar a comparação do desempenho de solubilização de decano e de tolueno por soluções de surfactantes. A variação da dureza da fase aquosa pouco influencia o desempenho de soluções das soluções de surfactantes Tween 80 e SDS na solubilização de decano ou de tolueno, mas o desempenho destas soluções é inferior ao das soluções de Triton X-100 ou de CTAB. A solubilização de decano por soluções de Triton X-100 ou de CTAB é reduzida com o aumento da dureza na fase aquosa, enquanto ocorre justamente o contrário na solubilização do tolueno.

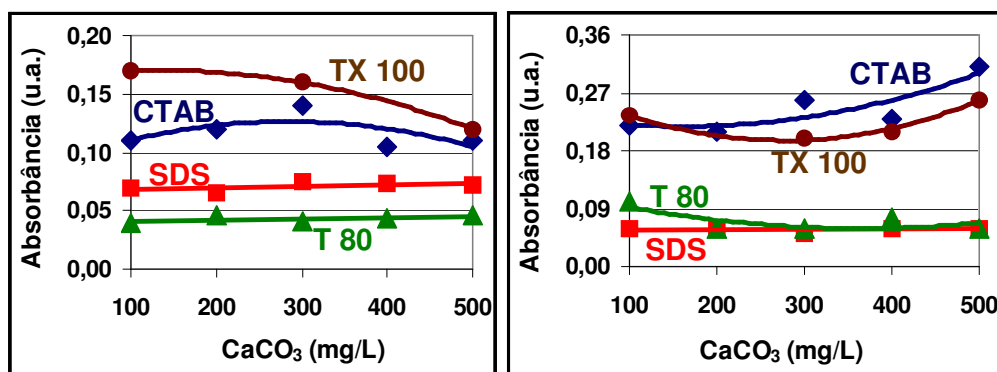


Figura 6. Comparação do desempenho de solubilização das soluções dos surfactantes 2,5% m/v contaminadas com (a) decano e (b) tolueno, corados com Oil Blue nas faixas ótimas de atuação de cada surfactante em diferentes quantidades de CaCO₃ (dureza), após 48 h de contato, no comprimento de onda típico do corante.

A incorporação de compostos orgânicos é mais fácil em micelas catiônicas (Hanna et al., 2005), 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 ligados a estas, o que poderia aumentar a carga superficial das micelas e dificultar a incorporação do decano. Já o tolueno, mais facilmente polarizável do que o decano (Cui e Cansleier, 2003), pode ser mais bem acomodado nas micelas, mesmo nestas condições.

No caso de micelas de SDS, em durezas elevadas pode ocorrer a substituição de contra-íons Na^+ por íons Ca^{2+} , uma vez que a interação entre Ca^{2+} e a micela é exotérmica, o que indica uma situação eletrostática favorável (Stoner et al., 2005), mas esta substituição não modifica significativamente o desempenho da solução do surfactante.

Além disto, com o aumento da concentração de sais no meio aquoso, micelas maiores podem ser formadas devido ao aumento da atração inter-micelar (Abed, 2004), o que, aparentemente, faz com que a incorporação do tolueno seja favorecida.

Influência da temperatura do meio na solubilização das LNAPLs por soluções de surfactante

Em soluções contaminadas com decano (Figura 7), a variação da temperatura influencia pouco o desempenho de solubilização das soluções de surfactantes testadas. Já no caso do tolueno, a variação de temperatura tem uma influência bastante significativa sobre a solubilização do contaminante.

Tanto para a solubilização de decano, como para a de tolueno, as soluções dos surfactantes Triton X-100 e CTAB apresentam os melhores desempenhos e as de Tween 80 e SDS são as menos eficientes. Em geral, a solubilização do contaminante tende a aumentar com a temperatura do meio.

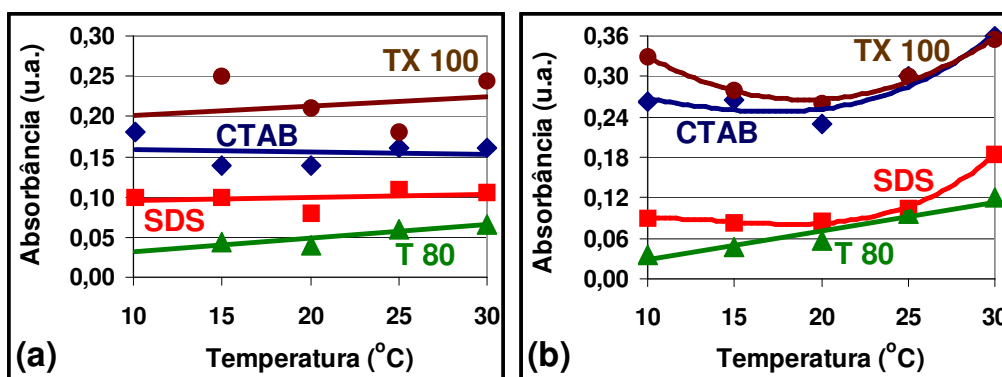


Figura 7. Comparação do desempenho de solubilização das soluções de surfactante 2,5% m/v contaminadas com (a) decano e (b) tolueno corados com Oil Blue em diferentes temperaturas, após 48 h de contato, no comprimento de onda típico do corante.

Em temperaturas altas, as frações de poli(oxietileno) das micelas dos surfactantes não-iônicos do tipo ésteres etoxilados (Tweens) tornam-se mais desidratadas e hidrofóbicas (Kumbhakar, 2004; Liu et al., 1998) e o mesmo ocorre com surfactantes iônicos como o SDS (Mitra et al., 2007). Isto significa que as micelas tornam-se mais hidrofóbicas, o que facilita a inserção dos contaminantes orgânicos, principalmente no caso do tolueno.

CONCLUSÕES

Através de testes simples foi possível classificar o desempenho de soluções de surfactantes na remoção de LNAPLs. Verifica-se que o desempenho de solubilização da solução de cada tipo de surfactante depende do composto a ser solubilizado, da temperatura, pH e da dureza do meio.

As soluções dos surfactantes Triton X-100 e CTAB são as mais eficientes na solubilização de decano e tolueno, em todas as situações testadas.

O tamanho, a forma, a hidratação e o grau de ionização das micelas, determinam a afinidade e o espaço disponível para a solubilização do contaminante e, portanto o desempenho do surfactante em diferentes meios. Temperaturas altas, pHs neutros e durezas baixas facilitam a incorporação dos contaminantes nas micelas dos surfactantes.

Os testes realizados em escala de laboratório foram úteis para avaliar a eficiência de soluções de surfactantes na remoção de LNAPLs de sítios contaminados, quando consideradas as características do meio onde deverá ser feita a aplicação de um determinado surfactante.

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.

ABED, M.A.; SAXENA, A.; BOHIDAR, H.B. Micellization of alpha-olefin sulfonate in aqueous solutions studied by turbidity, dynamic light scattering and viscosity measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. **233**, p. 181-187, 2004.

AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. **36**, p. 695-702, 2001.

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, 1969.

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

CUI, Z.; CANSELIER, J.P. Solubilization in some anionic/cationic surfactant binary systems. *Polymer International*, San Francisco, v. **52**, p. 548-552, 2003

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.

FLAMING, J.E., KNOX, R.C.; SABATINI, D.A.; KIBBEY, T.C. Surfactant effects on residual water and oil saturations in porous media. *Vadose Zone Journal*, Madison, v. **2**, p. 168-176, 2003.

GENG, L.; CHEN, Z.; CHAN, C.W.; HUANG, G.H. An intelligent decision support system for management of petroleum contaminated sites. *Expert Systems with Applications*, Amsterdam, v. **20**, p. 251-260, 2001.

HANNA, K.; DENOYEL, R.; BEURROIES, I.; DUBÈSET, J.P. Solubilization of pentachlorophenol in micelles and confined surfactant phases. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. **254**, p. 231-239, 2005,

HARWELL, J.H.; SABATINI, D.A.; KNOW, R.C. Surfactants for ground water remediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. **151**, p. 225-268, 1999.

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.

KUMBHAKAR, M.; GOEL, T.; MUKHERJEE, T.; PAL, H. Role of micellar size and hydration on solvation dynamics: A Temperature Dependent Study in Triton-X-100 and Brij-35 Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. **108**, p. 19246 -19254, 2004.

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.

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*, Rio de Janeiro, v. **23**, p. 213-220, 2005.

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.

NEOGI, P. E MUNDEN, J.J. Solubilization kinetics of soluble oils by an ionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. **305**, p. 202-203, 2007.

NGUYEN, T.T.; YOUSSEF, N.H.; MCINERNEY, M.J. SABATINI, D.A. Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation. *Water Research*, 2007. Disponível em <www.sciencedirect.com> Acesso em: 4 fev. 2008.

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: 4 fev. 2008.

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.

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.

SHAW, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. 306 p. 4 ed.

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

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: 20 mai. 2006.

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 mai. 2006.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Disponível em <<http://toxics.usgs.gov/definitions/lnapls.html>> Acesso em: 5 fev. 2008.

VELOSO, C.A.C., BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S.; VEIGAS, J.M. Effect of different materials on soil pH. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v.**49**, p.123-128, 1992.

ZHAO, B., CHEN, X.; ZHU, K.; XHU, L. Micellar solubilization of TCE and PCE by mixed surfactant: effects of surfactant partitioning and DNAPL mixing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Amsterdam, v. **296**, p. 167-173, 2007.

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.

ZHAO, B.; ZHU, L.; YANG, K. Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: reduction in partitioning losses of nonionic surfactant. *Chemosphere*, Amsterdam, v.**62**, p. 772-779, 2006.

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

APOIO

PIBIC/CNPq, FAPESP (03/12529-4), CNPq (310347/06-8)