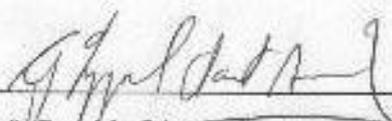


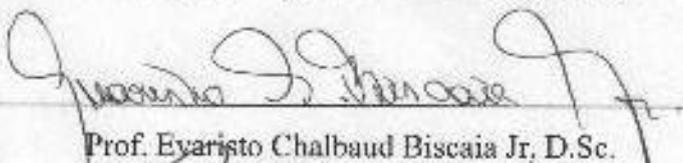
REMEDIAÇÃO DE SOLOS ARENOSOS CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL  
COM SOLUÇÕES SURFATANTES E ESPUMAS

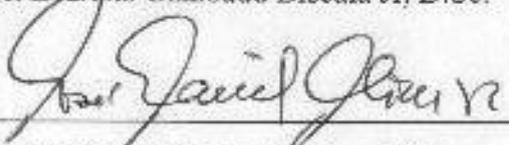
Hudson Jean Bianchini Couto

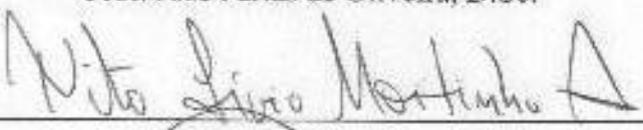
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

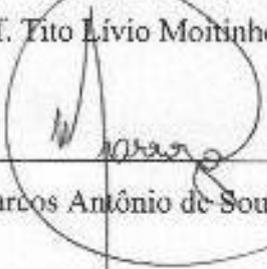
Aprovada por:

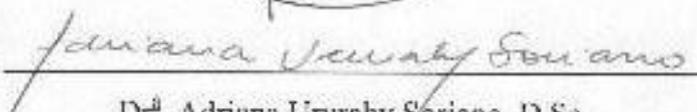
  
Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.

  
Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.

  
Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

  
Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

  
Prof. Marcos Antônio de Souza Barrozo, D.Sc.

  
Dr.ª Adriana Ururahy Soriano, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Classificação de tamanho de partículas do solo em diversos sistemas.....	5
Figura 2.2: Triângulo das classes básicas de textura do solo.....	7
Figura 2.3: Número de ocorrências de acidentes ambientais de 1978 a 2005.....	10
Figura 2.4: Estatística de acidentes ocorridos, de acordo com a atividade envolvida.....	11
Figura 2.5: Estatística do tipo de produto químico de risco envolvido.....	11
Figura 2.6: Estatística do número de acidentes ocorridos em postos de abastecimento no período de 1984 a 2003, no Estado de São Paulo.....	12
Figura 2.7: Produtos químicos envolvidos nos acidentes de 1984 a 2005 no Estado de São Paulo. Total de acidentes: 586.....	13
Figura 2.8: Tecnologias de remediação em função do tipo de estratégia.....	15
Figura 2.9: Determinação da CMC de um surfatante.....	19
Figura 2.10: Representação de uma micela em uma solução de surfatante com concentração acima da CMC.....	19
Figura 2.11: Representação da solubilização micelar de um composto orgânico hidrofóbico.....	20
Figura 2.12: Representação de uma micela e uma micro-emulsão.....	21
Figura 2.13: Representação simplificada dos processos de solubilização e mobilização de NAPL na matriz porosa do solo.....	21
Figura 2.14: Esquema da remediação <i>in-situ</i> com soluções de surfatantes, através de poços de injeção.....	22
Figura 2.15: Esquema da remediação <i>in-situ</i> com soluções de surfatantes, através de irrigação.....	23
Figura 2.16: Estrutura simplificada de uma espuma gás-líquido.....	24
Figura 2.17: Esquema típico de geração de espuma regular.....	25
Figura 2.18: Esquema para geração contínua de micro-espuma.....	25
Figura 2.19: Estrutura das micro-espumas proposta por SEBBA (1987).....	29
Figura 2.20: Micrografia das micro-espumas apresentada por TSENG <i>et al.</i> , (2006).....	30
Figura 2.21: Esquema de determinação da porosidade de gás.....	33
Figura 3.1: Aparelho utilizado no preparo da micro-espuma.....	42
Figura 3.2: Esquema experimental de produção contínua de micro-espuma.....	43

Figura 3.3: Esquema experimental para a produção das espumas regulares em batelada.....	44
Figura 3.4: Aparato experimental utilizado na produção contínua de espumas regulares.....	45
Figura 3.5: Aparato experimental de remediação em coluna com solução surfatante.....	46
Figura 3.6: Aparato experimental de remediação em coluna com espuma regular.....	48
Figura 3.7: Aparato experimental de remediação em coluna com micro-espuma.....	49
Figura 3.8: Montagem experimental da permeamtria com água.....	51
Figura 3.9: Esquema ilustrativo da obtenção experimental da porosidade de gás e da estabilidade das micro-espumas.....	54
Figura 3.10: Esquema experimental para determinação da reologia capilar dos fluidos.....	55
Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas de areia.....	62
Figura 4.2: Queda de pressão no meio poroso de areia com a vazão de água.....	63
Figura 4.3: Obtenção do tempo de meia-vida para quantificação da estabilidade da espuma ( $T_p$ : 1,0 min; $R_o$ : 22000 rpm; $C_s$ : 2,0 g/L).....	66
Figura 4.4: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com o tempo de preparo da mesma ( $R_o$ : 22000 rpm; $C_s$ : 2 g/L).....	66
Figura 4.5: Efeito da concentração de surfatante na estabilidade e porosidade ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm).....	67
Figura 4.6: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com a rotação imposta ( $T_p$ : 1,5 min; Concentração: 2,0 g/L).....	68
Figura 4.7: Efeito da concentração de sal (NaCl) na estabilidade e porosidade de gás ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm; $C_s$ : 2,33 g/L).....	68
Figura 4.8: Diâmetro médio de bolhas das micro-espumas em função da concentração de surfatante ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm).....	69
Figura 4.9: Efeito da rotação na porosidade da micro-espuma produzida continuamente.....	70
Figura 4.10: Porosidade da micro-espuma com a rotação imposta.....	71
Figura 4.11: Densidade da ME produzida com o tempo para diferentes rotações.....	72

Figura 4.12: Densidade da micro-espuma em função da rotação imposta.....	72
Figura 4.13: Variação do diâmetro médio de bolhas das micro-espumas ao longo do ensaio para a rotação de 16900 rpm.....	73
Figura 4.14: Efeito da vazão de ar na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada.....	74
Figura 4.15: Efeito da concentração de surfatante na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada.....	75
Figura 4.16: Efeito da concentração de sal ( $C_{sal}$ ) na porosidade e no volume de ER.....	75
Figura 4.17: Porosidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões e ar.....	76
Figura 4.18: Densidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões e ar.....	77
Figura 4.19: Variação da porosidade e da densidade da ER gerada em função da vazão de ar empregada.....	77
Figura 4.20: Perfil da vazão de solução surfatante em função da vazão de ar utilizada ( $Q_{Ar}$ ).....	78
Figura 4.21: Perfil de porosidade e densidade das ER no equilíbrio com a relação $Q_{Ar}/Q_s$ .....	79
Figura 4.22: Variação do diâmetro médio de bolhas das espumas regulares em função da relação $Q_{Ar}/Q_s$ .....	80
Figura 4.23: Tensão cisalhante dos fluidos em função da taxa de deformação característica.....	81
Figura 4.24: Tensão cisalhante da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações.....	82
Figura 4.25: Viscosidade efetiva da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações.....	82
Figura 4.26: Curva de fluxo considerando o fator de correção volumétrica.....	84
Figura 4.27: Curva de viscosidade considerando o fator de correção volumétrica.....	84
Figura 4.28: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversos surfatantes e água pura.....	85
Figura 4.29: Efeito do tempo de exposição do óleo diesel no meio poroso de areia na eficiência de remoção ( $Q_s = 20\text{mL}/\text{min}$ , $C_s = 7\text{g}/\text{L}$ , $C_{oi} = 60\text{g}/\text{kg}$ ).....	86

Figura 4.30: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversas condições experimentais.....	88
Figura 4.31: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado, para os experimentos do planejamento experimental.....	89
Figura 4.32: Variação do teor de óleo no meio poroso com o tempo (em variáveis adimensionais) ajustado pelo modelo da Equação 5.9.....	93
Figura 4.33: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando soluções surfatantes.....	94
Figura 4.34: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de espuma regular injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais.....	96
Figura 4.35: Visualização da frente de propagação das ER no meio poroso para o Experimento10 ( $Q_{Ar}/Q_s = 82$ , $D_p = 0,08\text{cm}$ , $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ ).....	97
Figura 4.36: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais.....	98
Figura 4.37: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ER, para os experimentos do planejamento experimental.....	98
Figura 4.38: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e ajuste do modelo para os experimentos 2, 5 e 11, utilizando espumas regulares.....	100
Figura 4.39: Efeito da direção de fluxo e vazão de injeção das micro-espumas na eficiência de remoção de óleo diesel ( $Ro = 18000\text{rpm}$ , $D_p = 0,08\text{cm}$ , $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ )....	102
Figura 4.40: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de micro-espuma injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais.....	104
Figura 4.41: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais.....	105
Figura 4.42: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ME, para os experimentos do planejamento experimental.....	106

Figura 4.43: Resultados de porosidade antes e depois da passagem da ME na coluna de remediação para os experimentos avaliados no planejamento experimental.....	107
Figura 4.44: Diâmetro médio de bolhas das ME antes e depois da passagem no meio poroso.....	108
Figura 4.45: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando micro-espumas.....	109
Figura 4.46: Comparação da eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetado, para os três fluidos utilizados na remediação: solução surfatante (SS), espuma regular (ER) e micro-espuma (ME).....	112
Figura 4.47: Queda de pressão em função do número de volume de poro para os experimentos centrais do planejamento utilizando SS, ER e ME.....	113

COUTO, HUDSON JEAN BIANQUINI

Remediação de Solos Arenosos  
Contaminados por Óleo Diesel com Soluções  
Surfatantes e Espumas [ Rio de Janeiro ] 2007.

XVI, 149 p. 29.7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,  
Engenharia Química, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Remediação de solos
2. Surfatantes
3. Espumas

I. COPPE / UFRJ    II. Título (série)

Aos meus pais, **Maria Artemizia e José Maria**, pela paciência, incentivo e dedicação.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor **Giulio Massarani** (in memoriam) pela confiança, companheirismo e dedicação durante os dois primeiros anos de tese, quando foi orientador e grande incentivador desse trabalho. Agradeço também à família Massarani, em especial a Sra. **Edna**, por todo apoio gentilmente prestado.

Aos professores **Geraldo Lippel Jr.** e **Evaristo Biscaia Jr.** pela orientação sempre presente, confiança dispensada e, principalmente, pela colaboração e amizade na realização desse trabalho.

Agradeço **aos professores do PEQ/COPPE** pela amizade, força e valioso incentivo científico.

Aos amigos do LSP e laboratórios conjuntos, especialmente **Amanda, Amaro, Odair, Herval, Simone** e **Vinícius** pela agradável convivência e aos amigos do Laboratório de Controle de Poluição de Águas, que sempre me deixaram muito à vontade e em especial aos parceiros **Antônio, Gelma** e **Jardel** pelos momentos de descontração no Campus da UFRJ.

Aos meus irmãos, **Anderson, Gleydson** e **Jefferson**, e aos meus primos e colegas **Bruno, Dorival, Estael, Jaci, Júlio, Luí, Philippe** e **Tatiane**, pelos momentos de descontração e alegria.

À minha querida **Jaque**, pelo apoio, compreensão e companhia dispensada nos momentos de alegria e tristeza.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, viabilizando a realização deste trabalho.

A todos aqueles que foram amigos e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## REMEDIÇÃO DE SOLOS ARENOSOS CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL COM SOLUÇÕES SURFATANTES E ESPUMAS

Hudson Jean Bianchini Couto

Março/2007

Orientadores: Geraldo Lippel Sant'Anna Jr.  
Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de geração, caracterização e percolação de soluções de surfatante e de espumas através de solos arenosos contaminados com óleo diesel, tendo como foco de aplicação a remediação. Os estudos foram iniciados com a caracterização dos fluidos e dos meios porosos utilizados, seguidos da realização de ensaios de percolação desses fluidos através do meio poroso contaminado com óleo diesel, para avaliação do processo de remediação. Posteriormente, buscou-se relacionar as características das espumas produzidas com as eficiências do processo, além de comparar e avaliar os diferentes tipos de fluido de remediação (solução surfatante, espumas regulares e micro-espumas). De forma geral, pode-se concluir que a micro-espuma foi o fluido de remediação que apresentou o melhor desempenho, atingindo-se eficiências de remoção da ordem de 99%. A micro-espuma apresentou maior capacidade de remoção de óleo, com pequeno consumo de solução surfatante e baixa queda de pressão no escoamento, mostrando-se o fluido mais indicado para o processo de remediação de solos arenosos contaminados por óleo diesel.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## REMEDICATION OF DIESEL-CONTAMINATED SANDY SOIL USING SURFACTANT SOLUTIONS AND FOAMS

Hudson Jean Bianquini Couto

March/2007

Advisors: Geraldo Lippel de Sant'Anna Jr.  
Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to investigate the process of generation, characterization and flow of surfactant solutions and foams through sandy soil contaminated by diesel, focusing the remediation process. Initially, fluids and porous media were characterized and then, experiments using surfactant solutions and foams flushing through the porous media, contaminated by diesel, were conducted to perform the remediation process. Afterwards, the characteristics of the produced foams were related with the process efficiencies and the performances of different remediation fluids (surfactant solution, regular foams and micro-foams) were compared. In conclusion, micro-foam was the remediation fluid that presented the best performance, removing about 99% of the oil. Micro-foam showed a high oil removal capacity, small surfactant consumption and low pressure drop through the porous media, being, among the tested fluids, the most indicated to promote the remediation of diesel-oil contaminated sandy soils.

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	4
<b>2.1 – O Solo</b> .....	4
2.1.1 – Formação do solo.....	4
2.1.2 - Características do solo.....	4
<b>2.2 - Contaminação de solos e subsolos por produtos orgânicos</b> .....	8
<b>2.3 - Técnicas de tratamento de solos e subsolos</b> .....	13
2.3.1 – Introdução.....	13
2.3.2 - Utilização de soluções de surfatantes na remediação de solos.....	18
<b>2.4 – Espumas</b> .....	23
2.4.1 - Formas de geração de espumas.....	24
2.4.2 - Estabilidade de espumas.....	26
2.4.3 - Mecanismos de quebra da espuma.....	26
2.4.4 - Utilização de espumas regulares na remediação de solos.....	27
<b>2.5 - Os afrons gasosos ou micro- espumas</b> .....	28
2.5.1 – Introdução.....	28
2.5.2 - Caracterização das micro- espumas.....	32
2.5.3 - Efeito de parâmetros operacionais na estabilidade das micro-espumas.....	34
2.5.4 - Aplicações das micro-espumas na remediação e biorremediação de solos....	36
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</b> .....	40
<b>3.1 – Materiais</b> .....	40
3.1.1 – O meio poroso.....	40
3.1.2 – Contaminante utilizado no processo de remediação.....	40
3.1.3 – Surfatantes.....	41
<b>3.2 – Produção de espumas regulares e micro-espuma</b> .....	42
3.2.1 – Produção de micro-espuma em batelada.....	42

3.2.2 – Produção contínua de micro-espuma.....	42
3.2.3 – Produção de espumas regulares em batelada.....	43
3.2.4 – Produção contínua de espumas regulares.....	44
<b>3.3 – Aparatos experimentais de remediação em coluna.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 – Aparato experimental de remediação em coluna com solução surfatante....	46
3.3.2 – Aparato experimental de remediação em coluna com espuma regular.....	47
3.3.1 – Aparato experimental de remediação em coluna com micro-espuma.....	48
<b>3.4 – Medidas experimentais.....</b>	<b>49</b>
3.4.1 - Determinação da distribuição de tamanho das partículas de areia.....	49
3.4.2 - Determinação da distribuição do tamanho de bolhas.....	50
3.4.2.1 - Micro-espumas.....	50
3.4.2.2 - Espumas regulares.....	50
3.4.3 - Determinação da densidade da partícula.....	50
3.4.4 - Determinação da permeabilidade do meio poroso.....	50
3.4.5 - Determinação da porosidade do meio poroso.....	51
3.4.6 - Determinação do volume de poro da coluna de areia.....	51
3.4.7 - Determinação da área superficial específica da areia.....	52
3.4.8 - Determinação da concentração de óleo diesel.....	52
3.4.9 – Determinação da eficiência do processo.....	53
3.4.10 – Determinação da porosidade de gás e da estabilidade micro-espumas.....	53
3.4.11 – Reologia dos fluidos utilizados na remediação.....	54
<b>3.5 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação.....</b>	<b>57</b>
3.5.1 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com soluções surfatantes.....	57
3.5.2 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com espumas regulares.....	59
3.5.3 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com micro-espumas.....	60

<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 – Caracterização do meio poroso de areia.....</b>	<b>62</b>
4.1.1 – Distribuição de tamanho das particular de areia.....	62
4.1.2 – Determinação da permeabilidade do meio poroso.....	63
<b>4.2 – Caracterização das espumas regulares e micro-espumas.....</b>	<b>65</b>
4.2.1 – Caracterização das micro-espumas produzidas em batelada.....	65
4.2.2 – Caracterização das micro-espumas produzidas continuamente.....	70
4.2.3 – Caracterização das espumas regulares produzidas em batelada.....	73
4.2.4 – Caracterização das espumas regulares produzidas continuamente.....	76
4.2.5 - Resultados da reologia capilar.....	80
<b>4.3 – Resultados da remediação com soluções surfatantes e espumas.....</b>	<b>85</b>
4.3.1 – Resultados preliminares da remediação com soluções surfatantes.....	85
4.3.2 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação utilizando soluções surfatantes.....	87
4.3.3 – Modelagem matemática simplificada do processo de remediação para a estimativa da eficiência de remoção de óleo.....	90
4.3.4 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com espumas regulares.....	96
4.3.5 – Resultados preliminares da remediação com micro-espumas.....	102
4.3.6 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com micro-espumas.....	103
4.3.7 - Comparação e avaliação dos diferentes tipos de fluídos de remediação, sob a forma de solução e sob a forma de espumas regulares e micro-espumas.....	111
<b>Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>115</b>
<b>Nomeclatura.....</b>	<b>118</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>120</b>
<b>Apêndice A – Detalhes do projeto da coluna utilizada na simulação do processo de remediação.....</b>	<b>130</b>

<b>Apêndice B</b> – Exemplo de uma distribuição de tamanho das micro-bolhas de ar das micro-espumas, obtidas através do equipamento MALVERN MASTERSIZER.....	131
<b>Apêndice C</b> – Avaliação simplificada de custo para os surfatantes comerciais SDS e Triton X-100.....	132
<b>Apêndice D</b> – Curvas de distribuição de tamanhos de bolhas das espumas regulares obtidas para os três níveis da relação $Q_{Ar}/Q_s$ .....	133
<b>Apêndice E</b> – Resultados experimentais.....	135
<b>Anexo</b> – Trabalhos publicados.....	149

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Classificação de tamanho de partículas do solo em diversos sistemas.....	5
Figura 2.2: Triângulo das classes básicas de textura do solo.....	7
Figura 2.3: Número de ocorrências de acidentes ambientais de 1978 a 2005.....	10
Figura 2.4: Estatística de acidentes ocorridos, de acordo com a atividade envolvida.....	11
Figura 2.5: Estatística do tipo de produto químico de risco envolvido.....	11
Figura 2.6: Estatística do número de acidentes ocorridos em postos de abastecimento no período de 1984 a 2003, no Estado de São Paulo.....	12
Figura 2.7: Produtos químicos envolvidos nos acidentes de 1984 a 2005 no Estado de São Paulo. Total de acidentes: 586.....	13
Figura 2.8: Tecnologias de remediação em função do tipo de estratégia.....	15
Figura 2.9: Determinação da CMC de um surfatante.....	19
Figura 2.10: Representação de uma micela em uma solução de surfatante com concentração acima da CMC.....	19
Figura 2.11: Representação da solubilização micelar de um composto orgânico hidrofóbico.....	20
Figura 2.12: Representação de uma micela e uma micro-emulsão.....	21
Figura 2.13: Representação simplificada dos processos de solubilização e mobilização de NAPL na matriz porosa do solo.....	21
Figura 2.14: Esquema da remediação <i>in-situ</i> com soluções de surfatantes, através de poços de injeção.....	22
Figura 2.15: Esquema da remediação <i>in-situ</i> com soluções de surfatantes, através de irrigação.....	23
Figura 2.16: Estrutura simplificada de uma espuma gás-líquido.....	24
Figura 2.17: Esquema típico de geração de espuma regular.....	25
Figura 2.18: Esquema para geração contínua de micro-espuma.....	25
Figura 2.19: Estrutura das micro-espumas proposta por SEBBA (1987).....	29
Figura 2.20: Micrografia das micro-espumas apresentada por TSENG <i>et al.</i> , (2006).....	30
Figura 2.21: Esquema de determinação da porosidade de gás.....	33
Figura 3.1: Aparelho utilizado no preparo da micro-espuma.....	42
Figura 3.2: Esquema experimental de produção contínua de micro-espuma.....	43

Figura 3.3: Esquema experimental para a produção das espumas regulares em batelada.....	44
Figura 3.4: Aparato experimental utilizado na produção contínua de espumas regulares.....	45
Figura 3.5: Aparato experimental de remediação em coluna com solução surfatante.....	46
Figura 3.6: Aparato experimental de remediação em coluna com espuma regular.....	48
Figura 3.7: Aparato experimental de remediação em coluna com micro-espuma.....	49
Figura 3.8: Montagem experimental da permeamtria com água.....	51
Figura 3.9: Esquema ilustrativo da obtenção experimental da porosidade de gás e da estabilidade das micro-espumas.....	54
Figura 3.10: Esquema experimental para determinação da reologia capilar dos fluidos.....	55
Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas de areia.....	62
Figura 4.2: Queda de pressão no meio poroso de areia com a vazão de água.....	63
Figura 4.3: Obtenção do tempo de meia-vida para quantificação da estabilidade da espuma ( $T_p$ : 1,0 min; $R_o$ : 22000 rpm; $C_s$ : 2,0 g/L).....	66
Figura 4.4: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com o tempo de preparo da mesma ( $R_o$ : 22000 rpm; $C_s$ : 2 g/L).....	66
Figura 4.5: Efeito da concentração de surfatante na estabilidade e porosidade ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm).....	67
Figura 4.6: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com a rotação imposta ( $T_p$ : 1,5 min; Concentração: 2,0 g/L).....	68
Figura 4.7: Efeito da concentração de sal (NaCl) na estabilidade e porosidade de gás ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm; $C_s$ : 2,33 g/L).....	68
Figura 4.8: Diâmetro médio de bolhas das micro-espumas em função da concentração de surfatante ( $T_p$ : 1,5 min; $R_o$ : 17000 rpm).....	69
Figura 4.9: Efeito da rotação na porosidade da micro-espuma produzida continuamente.....	70
Figura 4.10: Porosidade da micro-espuma com a rotação imposta.....	71
Figura 4.11: Densidade da ME produzida com o tempo para diferentes rotações.....	72

Figura 4.12: Densidade da micro-espuma em função da rotação imposta.....	72
Figura 4.13: Variação do diâmetro médio de bolhas das micro-espumas ao longo do ensaio para a rotação de 16900 rpm.....	73
Figura 4.14: Efeito da vazão de ar na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada.....	74
Figura 4.15: Efeito da concentração de surfatante na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada.....	75
Figura 4.16: Efeito da concentração de sal ( $C_{sal}$ ) na porosidade e no volume de ER.....	75
Figura 4.17: Porosidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões e ar.....	76
Figura 4.18: Densidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões e ar.....	77
Figura 4.19: Variação da porosidade e da densidade da ER gerada em função da vazão de ar empregada.....	77
Figura 4.20: Perfil da vazão de solução surfatante em função da vazão de ar utilizada ( $Q_{Ar}$ ).....	78
Figura 4.21: Perfil de porosidade e densidade das ER no equilíbrio com a relação $Q_{Ar}/Q_s$ .....	79
Figura 4.22: Variação do diâmetro médio de bolhas das espumas regulares em função da relação $Q_{Ar}/Q_s$ .....	80
Figura 4.23: Tensão cisalhante dos fluidos em função da taxa de deformação característica.....	81
Figura 4.24: Tensão cisalhante da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações.....	82
Figura 4.25: Viscosidade efetiva da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações.....	82
Figura 4.26: Curva de fluxo considerando o fator de correção volumétrica.....	84
Figura 4.27: Curva de viscosidade considerando o fator de correção volumétrica.....	84
Figura 4.28: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversos surfatantes e água pura.....	85
Figura 4.29: Efeito do tempo de exposição do óleo diesel no meio poroso de areia na eficiência de remoção ( $Q_s = 20\text{mL}/\text{min}$ , $C_s = 7\text{g}/\text{L}$ , $C_{oi} = 60\text{g}/\text{kg}$ ).....	86

Figura 4.30: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversas condições experimentais.....	88
Figura 4.31: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado, para os experimentos do planejamento experimental.....	89
Figura 4.32: Variação do teor de óleo no meio poroso com o tempo (em variáveis adimensionais) ajustado pelo modelo da Equação 5.9.....	93
Figura 4.33: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando soluções surfatantes.....	94
Figura 4.34: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de espuma regular injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais.....	96
Figura 4.35: Visualização da frente de propagação das ER no meio poroso para o Experimento10 ( $Q_{Ar}/Q_s = 82$ , $D_p = 0,08\text{cm}$ , $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ ).....	97
Figura 4.36: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais.....	98
Figura 4.37: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ER, para os experimentos do planejamento experimental.....	98
Figura 4.38: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e ajuste do modelo para os experimentos 2, 5 e 11, utilizando espumas regulares.....	100
Figura 4.39: Efeito da direção de fluxo e vazão de injeção das micro-espumas na eficiência de remoção de óleo diesel ( $Ro = 18000\text{rpm}$ , $D_p = 0,08\text{cm}$ , $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ )....	102
Figura 4.40: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de micro-espuma injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais.....	104
Figura 4.41: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais.....	105
Figura 4.42: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ME, para os experimentos do planejamento experimental.....	106

Figura 4.43: Resultados de porosidade antes e depois da passagem da ME na coluna de remediação para os experimentos avaliados no planejamento experimental.....	107
Figura 4.44: Diâmetro médio de bolhas das ME antes e depois da passagem no meio poroso.....	108
Figura 4.45: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando micro-espumas.....	109
Figura 4.46: Comparação da eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetado, para os três fluidos utilizados na remediação: solução surfatante (SS), espuma regular (ER) e micro-espuma (ME).....	112
Figura 4.47: Queda de pressão em função do número de volume de poro para os experimentos centrais do planejamento utilizando SS, ER e ME.....	113

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Porosidade de diferentes tipos de solos.....	7
Tabela 2.2: Principais fontes de contaminação de solos.....	8
Tabela 2.3: Derramamento de petróleo em instalações costeiras e águas marítimas dos EUA. Dados da Guarda Costeira dos EUA no período de 1990-1999.....	9
Tabela 2.4: Processos de tratamento e custos estimados.....	15
Tabela 2.5: Valores das concentrações de hidrocarbonetos residuais no solo.....	17
Tabela 2.6: Aplicações das micro-espumas.....	31
Tabela 2.7: Trabalhos da literatura de remediação em meios porosos.....	38
Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do óleo diesel.....	40
Tabela 3.2: Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel.....	41
Tabela 3.3: Surfatantes comerciais utilizados nos testes preliminares.....	41
Tabela 3.4: Faixas de trabalho das variáveis independentes para soluções surfatantes.....	58
Tabela 3.5: Planejamento experimental fatorial completo para soluções surfatantes.....	59
Tabela 3.6: Faixas de trabalho das variáveis independentes para espumas regulares.....	60
Tabela 3.7: Planejamento experimental fatorial completo para espumas regulares.....	60
Tabela 3.8: Faixas de trabalho das variáveis independentes para micro-espumas.....	61
Tabela 3.9: Planejamento experimental fatorial completo para micro-espumas.....	61
Tabela 4.1: Caracterização do meio poroso de areia – técnica empregada e resultados.....	64
Tabela 4.2: Resultados da caracterização dos três meios porosos avaliados no planejamento experimental.....	64
Tabela 4.3: Valores característicos da reologia da ME para as rotações avaliadas.....	83
Tabela 4.4: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão.....	92
Tabela 4.5: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de $k_v$ utilizando soluções surfatantes ( $R=0,968$ ).....	95

Tabela 4.6: Parâmetros para a correlação obtida de $C_{of}$ com soluções surfatantes (R=0,991).....	95
Tabela 4.7: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão para os experimentos com ER.....	99
Tabela 4.8: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de $k_v$ utilizando ER (R=0,997).....	100
Tabela 4.9: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de $C_{of}$ utilizando ER (R=0,992).....	101
Tabela 4.10: Comparação dos valores de área interfacial entre ER e ME.....	104
Tabela 4.11: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão para os experimentos com ME.....	109
Tabela 4.12: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de $k_v$ utilizando micro-espumas (R=0,969).....	110
Tabela 4.13: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de $C_{of}$ utilizando micro-espumas (R=0,952).....	110

# — CAPÍTULO 1 —

## INTRODUÇÃO

A poluição da natureza por compostos orgânicos vem ocorrendo desde a formação da sociedade humana e tem-se tornado mais preocupante com o aumento e a expansão da população. Com o crescimento na área de síntese de produtos químicos, a partir do século XX, principalmente oriundos da matéria prima petrolífera, a tecnologia para dispor com segurança os resíduos tóxicos, então gerados, não acompanhou esta evolução da indústria química (SEABRA, 1997).

Ainda de acordo com SEABRA (1997), a ocorrência de poluição nas camadas superficiais do solo representa uma ameaça à saúde pública, visto que os contaminantes podem atingir as águas subterrâneas. Nesse contexto, um tipo de acidente particularmente perigoso é o vazamento de tanques ou linhas de combustíveis. Mesmo não sendo um vazamento grande em relação ao volume total do produto estocado, ele pode não ser detectado durante muitos anos. Por estas razões, a contaminação de solos e aquíferos por líquidos de fase não-aquosa (LFNA), ou como conhecido na literatura *Non-Aqueous Phase Liquid* (NAPL), é um dos grandes problemas ambientais da atualidade.

Existem diferentes técnicas aplicáveis à remediação de solos, que podem ser classificadas como *in-situ* ou *ex-situ*. No primeiro tipo, o local contaminado não sofre perturbação física devido à escavação do solo ou à remoção de água do aquífero para posterior tratamento como ocorre na forma *ex-situ*. As principais vantagens da remediação *in-situ* são seus baixos investimentos e custos operacionais.

A utilização dos surfatantes na remediação de solos e aquíferos contaminados com substâncias orgânicas hidrofóbicas foi sugerida pela utilização desses compostos na recuperação terciária de petróleo que vem sendo empregado há vários anos (HILL, 1973). Em muitos locais contaminados, os NAPLs são encontrados como saturação residual, que representa uma fonte poluidora a longo prazo para as águas subterrâneas.

Como será visto na revisão bibliográfica, os surfatantes podem atuar no processo de remediação de solos segundo dois mecanismos principais: aumentando a solubilidade dos NAPLs em fase aquosa, através da solubilização micelar e facilitando a mobilização dos NAPLs devido a tendência de redução da tensão interfacial NAPL/fase aquosa (WEST e HARWELL, 1992; MARTEL e GÉLINAS, 1996; HARWELL *et al.*, 1999; OLIVEIRA, 2004).

A inundação do solo utilizando-se soluções de surfatantes envolve a sua distribuição no meio contaminado, por intermédio de irrigação ou por poços de injeção. A solução contendo o contaminante é recuperada por bombeamento, através de poços, onde na superfície poderá ser tratada e possivelmente reciclada. Desta forma, um estudo geológico deverá ser realizado para avaliar a possibilidade da solução surfatante atingir a zona contaminada e se a fase líquida gerada (solução mais contaminante) poderá ser recuperada.

A utilização de soluções surfatantes na remediação de solos é geralmente aplicada como tratamento primário em locais com altas concentrações de contaminantes. Desta forma, permite reduzir significativamente a concentração de contaminante do local e propiciar melhores condições para aplicação de outras técnicas de remediação, como por exemplo, a biorremediação.

Recentemente, tem-se estudado a utilização de espumas como fluido de remediação de solos contaminados por NAPLs pois, além de servirem como veículo para a injeção do surfatante, também atuam de forma a minimizar as chances de espalhamento da contaminação. Além disso, o emprego de espumas melhora muito a área de contato entre a solução surfatante e o contaminante (devido à minimização de canais preferenciais no subsolo) e ainda, de acordo com ROY *et al.* (1992) e BROCKMAN (1995), auxiliam no fornecimento de oxigênio e nutrientes, essenciais para uma etapa final de biorremediação.

O objetivo geral da presente tese consistiu em investigar o processo de remediação de solos arenosos contaminados com óleo diesel, empregando-se soluções de surfatantes e espumas. Como objetivos específicos pode-se citar:

- Determinar as características das espumas regulares e das micro-espumas em função das variáveis pertinentes à sua formação;

- Investigar o efeito de variáveis operacionais (diâmetro médio de partículas e concentração de óleo no meio poroso) no processo de remediação empregando-se soluções surfatantes e espumas;
- Determinar o efeito da razão (vazão de ar/vazão de solução surfatante) no processo de remediação com espumas regulares;
- Verificar o efeito da vazão de injeção de micro-espuma e do sentido de fluxo (ascendente ou descendente) na eficiência de remediação;
- Determinar a queda de pressão associada ao escoamento dos fluidos de remediação testados;
- Comparar a eficiência do processo e a queda de pressão em relação aos diferentes fluidos de remediação utilizados (soluções surfatantes, espumas regulares e micro-espumas).

Será apresentada no Capítulo 2 uma revisão dos trabalhos da literatura que abrangem a descrição do solo e sua contaminação por compostos orgânicos e das técnicas de tratamento dos locais contaminados. Serão revisados também as técnicas e princípios de utilização de soluções surfatantes e de espumas como fluidos de remediação. No Capítulo 3 serão apresentados os materiais, os sistemas experimentais utilizados e as análises realizadas, enquanto que no Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos e sua discussão. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros na área.

## — CAPÍTULO 2 —

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - O Solo

##### 2.1.1 - Formação do solo

A palavra solo, originária do latim “solum”, significa chão, piso ou terra. Resumidamente, o solo é definido como a camada superficial não consolidada da Terra, distinguindo-se da rocha inalterada. Para SEABRA (1997), esta definição varia de acordo com o interesse de quem o analisa. Para um agricultor, o solo é o meio no qual crescem as culturas. O engenheiro pode ver o solo como o meio mineral que suporta edificações e estradas. Para os geólogos, o solo pode ser visto como o produto do intemperismo da crosta terrestre. De acordo com COUTINHO (1999), o solo pode ser entendido como uma mistura de materiais minerais e orgânicos cujas interações resultam em propriedades específicas, tais como: estrutura, fertilidade, teor de matéria orgânica, etc. Por conseguinte, é um agregado produzido pela ação combinada do vento, da água e dos processos de desintegração orgânica.

##### 2.1.2 - Características do solo

Segundo BAPTISTA (2003), o solo pode ser considerado como um sistema multicomponente, integrado pelas fases sólida, líquida e gasosa; sendo essas duas últimas constituintes da porção do espaço poroso. A fase sólida é constituída de partículas minerais e de substâncias orgânicas. As várias combinações quanto à forma, ao tamanho e à composição química destas fases formam a matriz sólida ou meio poroso.

RISER-ROBERTS (1998) sugere que um solo é constituído de cerca de 45% de material mineral (areia, silte e argila), 25% de ar e 25% de água (sendo aproximadamente metade dos poros saturados com água) e 5% de matéria orgânica. Este último é composto

por detritos vegetais, células de microorganismos, compostos orgânicos dissolvidos e húmus (mistura de macromoléculas orgânicas de ocorrência natural no solo).

Na fase sólida, as partículas minerais do solo são divididas em três frações: areia, silte e argila; sendo que as partículas das duas primeiras frações são consideradas grandes, enquanto as partículas de argila são consideradas extremamente pequenas, a ponto de apresentarem propriedades coloidais. Diferentes proporções de areia, silte e argila resultam em diferentes tipos de classes texturais. De acordo com RESENDE *et al.* (2002), a textura de um solo depende da rocha de origem e do seu grau de intemperização.

A parte inorgânica do solo (partículas minerais) é normalmente dividida quanto ao tamanho de partículas, que independe de sua composição química, cor, ou outras propriedades. De acordo com SEABRA (1997), existem diversos sistemas de classificação, portanto, é importante identificar qual o sistema que será utilizado para classificar um dado solo, para que se possa comparar os dados. Na Figura 2.1, apresentada por este autor, podem ser comparados os diferentes sistemas.

(1)		USDA	CSSC	ISSS	ASTM	EMBRAPA	
0,0002		ARGILA	ARGILA FINA	ARGILA GROSSA	FINOS ( ARGILA e SILTE )	ARGILA	
0,001			ARGILA GROSSA				
0,002	(2)	SILTE	SILTE FINO	SILTE		SILTE	SILTE
0,003					SILTE MÉDIO		
0,004					SILTE GROSSO		
0,006		AREIA MUITO FINA	AREIA MUITO FINA	AREIA FINA	AREIA FINA	AREIA FINA	
0,008			AREIA FINA				
0,01		AREIA MÉDIA	AREIA MÉDIA	AREIA GROSSA	AREIA MÉDIA	AREIA GROSSA	
0,02		AREIA GROSSA	AREIA GROSSA				
0,03		AREIA MUITO GROSSA	AREIA MUITO GROSSA	AREIA GROSSA	AREIA GROSSA	CASCALHO	
0,04		CASCALHO FINO	CASCALHO		CASCALHO FINO		
0,06		CASCALHO GROSSO			CASCALHO GROSSO		
0,08		SEIXOS	SEIXOS	CASCALHO	SEIXOS	SEIXOS	
0,1							
0,2							
0,3							
0,4							
0,6							
0,8							
1,0							
2,0							
3,0							
4,0							
6,0							
8,0							
10	1/2 in						
20	3/4 in						
30							
40							
60							
80	3 in						

USDA: U.S. Department of Agriculture; ISSS: Internacional Soil Science Society  
 CSSC: Canada Soil Survey Committee; ASTM: American Society for Testing & Materials  
 (1) tamanho de partícula , mm e (2) número ASTM de peneira (abertura/in) ou tamanho

Figura 2.1: Classificação de tamanho de partículas do solo (SEABRA, 2005)

Dentre as partículas que compõem o solo, as areias, em função de sua baixa área superficial, possuem reduzida influência nas atividades físico-químicas do solo. A presença de areia no solo aumenta o tamanho do espaço entre as partículas, facilitando assim a percolação do ar e a drenagem da água.

Como as areias e os siltes são constituídos principalmente de partículas resultantes da quebra física de rochas e minerais, num dado solo, eles se diferenciam, basicamente, pelo tamanho médio de suas partículas. Assim, as partículas de silte possuem área superficial e taxa de envelhecimento maiores, em relação às areias (SEABRA, 1997).

Ainda segundo SEABRA (1997), quanto às partículas de argila, as diferenças em relação às de areia e silte não se restringem ao tamanho. O intemperismo químico das superfícies das rochas, areias e siltes resulta em íons que, recombinações, formam partículas na faixa de tamanho da argila. A fração de argila presente na maioria dos solos é constituída de minerais muito diferentes, em composição e propriedades físicas, daqueles presentes nas areias e siltes. Como a maior fração da água presente no solo se encontra como um filme aderido à superfície das partículas de argila, a quantidade de argila presente no solo exerce importante influência na sua capacidade total de retenção de água.

O solo pode ser descrito fisicamente por sua textura, que é determinada com base no seu teor de areia, silte e argila. A Figura 2.2 ilustra a classificação da textura de um determinado solo, na qual as várias classes de solos são separadas por linhas definidas, sem mudanças bruscas das suas propriedades nestas fronteiras.

O perfil do solo pode ser entendido como uma série de camadas dispostas horizontalmente, partindo da superfície até onde a ação do intemperismo alcança, denominadas horizontes. Desta forma, o perfil do solo representa o resultado de vários fatores que influenciam na sua formação, decorrentes do seu histórico de evolução. A natureza e o número de horizontes variam grandemente nas diferentes unidades de solo (VIEIRA, 1975).

Uma característica importante do solo é a sua porosidade, que corresponde à relação entre o volume dos espaços vazios e o volume total. A porosidade é afetada pela forma e a distribuição granulométrica das partículas e pelo grau de compactação do leito de partículas. Na Tabela 2.1 são mostrados os valores típicos de porosidade de diversos meios porosos.

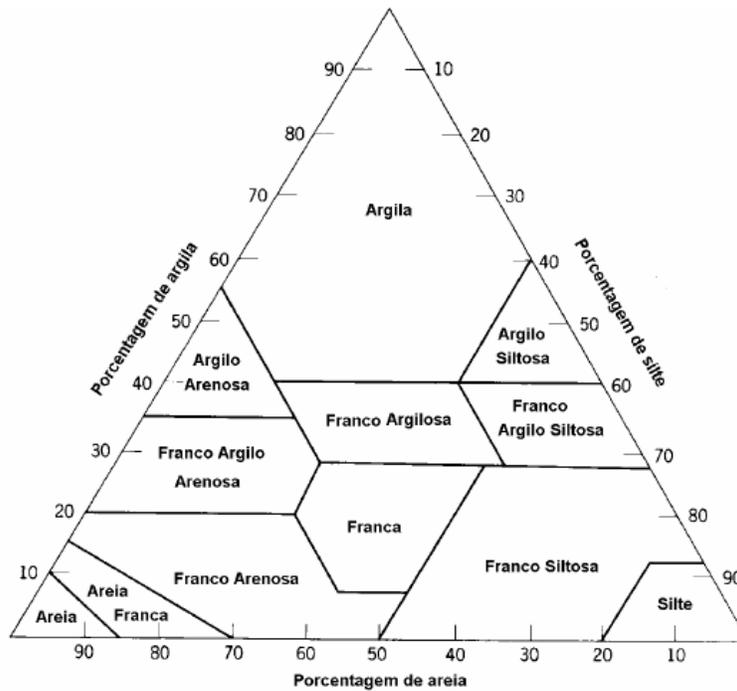


Figura 2.2: Triângulo das classes básicas de textura do solo (VIEIRA, 1975)

Tabela 2.1: Porosidade de diferentes tipos de solos (PREVEDELLO, 1996)

Classes de solos	Porosidade
Arenosos	0,35 - 0,50
Siltosos e Francos	0,30 - 0,55
Argilosos	0,40 - 0,65
Humíferos	0,60 - 0,80
Turfosos	0,80 - 0,85

Outra característica importante do solo é sua permeabilidade, parâmetro que mede a facilidade com que um líquido ou um gás percola no meio poroso. A permeabilidade é afetada, principalmente, pelo tamanho da partícula e porosidade do meio. Normalmente, solos arenosos (partículas maiores) são mais permeáveis que os solos argilosos (partículas menores). Estes últimos impedem o fluxo de água de uma maneira tão efetiva que são considerados impermeáveis. Mas, mesmo rochas com poros grandes podem não oferecer passagem livre se estes estiverem colmatados por materiais minerais (SEABRA, 1997).

## 2.2 - Contaminação de solos e subsolos por produtos orgânicos

O maior risco de poluição das camadas superficiais do solo, segundo SEABRA (1997), é dos contaminantes atingirem as águas subterrâneas, representando uma ameaça à saúde pública,

As fontes de poluição podem ser divididas em três categorias principais: sistemas usados para a disposição direta de produtos perigosos, sistemas usados para disposição indireta de materiais perigosos e fontes não pontuais, como ilustrado na Tabela 2.2 a seguir.

Tabela 2.2: Principais fontes de contaminação de solos (DEVINNY e LU, 1990)

<b>Formas de contaminação</b>	<b>Fontes contaminantes</b>
Disposição direta de material perigoso	Aterros sanitários Lagoa de rejeitos Pilhas de rejeitos Aterros ilegais
Disposição indireta de material perigoso	Vazamento de sistemas de estocagem Vazamento de sistemas de transporte Vazamento de sistemas de tratamento
Fontes não pontuais	Infiltrações urbanas Atividades agrícolas Atividade de mineração

Nos Estados Unidos, de acordo com a sua agência de proteção ambiental (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1981), no início dos anos 80 foi detectada a existência de cerca de 50.000 sítios de despejos perigosos enterrados, 93.500 aterros sanitários e 80.263 sítios, contendo 181.973 lagoas de resíduos. Sendo que muitas destas lagoas encontravam-se assentadas em solos bastante permeáveis (SEABRA, 1997).

Pesquisas mais recentes mostram que ocorreram, em média, 119 derramamentos de petróleo por ano, no período de 1990 a 1999, em águas marítimas e instalações costeiras dos EUA, de acordo com a Tabela 2.3 (COMMITTEE ON OIL IN THE SEA: INPUTS, FATES AND EFFECTS, 2003). Dois tipos de instalações foram responsáveis por 66% de

todo petróleo derramado nesse período, que foi acima de 17.000 toneladas métricas: transporte de produtos refinados em tubulações costeiras, com 33% e terminais marinhos também com 33%. Instalações industriais ficaram em terceiro lugar, com 14,4% de todo óleo derramado.

Tabela 2.3: Derramamento de petróleo em instalações costeiras e águas marítimas dos EUA. Dados da Guarda Costeira dos EUA no período de 1990-1999.

Fonte de derramamento	Nº de derramamento	Volume derramado (toneladas métricas)	Volume derramado (galões)
Aeroportos	25	156	44.652
Tubulações costeiras (produtos refinados)	48	5.377	1.565.072
Instalações industriais	409	2.528	690.053
Ancoradouro de embarcações	26	63	19.343
Terminais marinhos	335	5.727	1.590.378
Instalações industriais	55	914	259.500
Instalações municipais	131	1.181	309.594
Instalações de recepção	4	11	3.110
Refinarias	56	910	255.698
Estaleiro	35	72	19.718
Tanques de estocagem	44	109	31.361
Outros	17	36	10.030
Total	1.185	17.084	4.798.509

Fonte: [http://books.nap.edu/openbook.php?record\\_id=10388&page=222](http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=10388&page=222), acessado em 08/02/2007

Em relação à contaminação de hidrocarbonetos de petróleo em terra, não se conhece uma estimativa confiável até a presente data. Mas, considerando-se que grande parte do petróleo é produzido, refinado, armazenado e utilizado em terra, os descartes de rotina e acidentes devem ser da mesma ordem de grandeza que os ocorridos em mar, se não superiores. Os descartes de baixos teores de hidrocarbonetos (efluentes, operações de limpeza, etc.), tanto nos oceanos como em terra, correspondem à cerca de 90% de toda a poluição por hidrocarbonetos. Os vazamentos acidentais em petroleiros e em tubulações correspondem somente à fração de 5 a 10% de todo o petróleo descartado. No entanto, seus

efeitos altamente visíveis e drásticos, constituem um apelo, ao qual, a mídia e o grande público tem se mostrado sensível, incentivando a busca de soluções para prevenir e remediar este tipo de acidente (SEABRA, 1997).

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) tem registrado o número de ocorrências de acidentes ambientais no Estado de São Paulo, envolvendo produtos perigosos de 1978 até 2005, como é ilustrado na Figura 2.3.

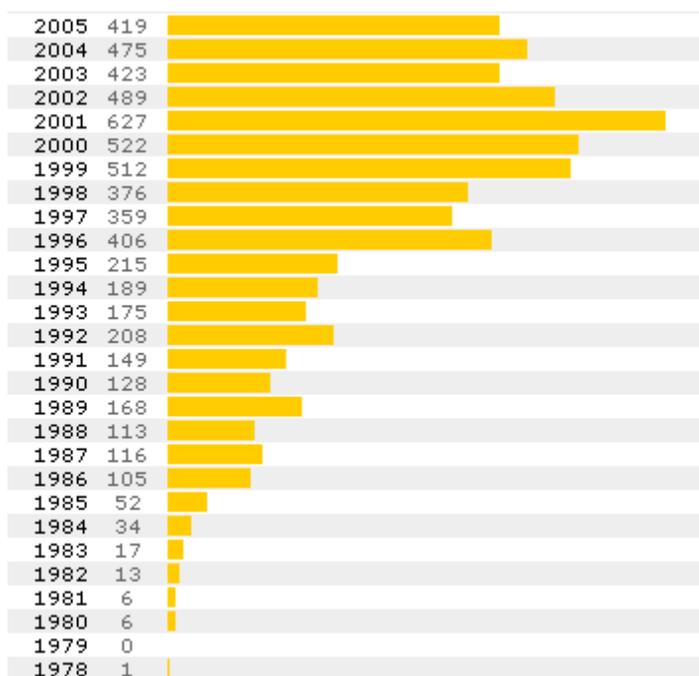


Figura 2.3: Número de ocorrências de acidentes ambientais de 1978 a 2005

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/geral.asp> acessado em 15/08/2006

Pode ser observado na Figura 2.3 que houve aumento significativo do número de acidentes a partir de 1995, sendo totalizados 6303 acidentes de 1978 até 2005. Estes acidentes ambientais registrados são classificados de acordo com a atividade, a saber: transporte por dutos, transporte rodoviário, transporte ferroviário, transporte marítimo, postos de combustíveis, indústria, armazenamento. Na Figura 2.4 é apresentada uma estatística dos acidentes ocorridos, de acordo com a atividade envolvida, e na Figura 2.5 é apresentada uma estatística do tipo de produto químico de risco envolvido.

Armazenamento	2,6	
Descarte	5,0	
Indústria	7,3	
Mancha órfã	1,7	
Nada constatado	9,8	
Não identificada	4,9	
Outras	12,1	
Postos e sistema retalhistas de combustíveis	9,1	
Transporte ferroviário	1,0	
Transporte marítimo	5,1	
Transporte por duto	2,7	
Transporte rodoviário	38,7	

Figura 2.4: Estatística de acidentes ocorridos, de acordo com a atividade envolvida

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/geral.asp> acessado em 15/08/2006

De acordo com a Figura 2.4 a atividade de maior ocorrência de acidentes é a de transporte rodoviário, seguida das atividades envolvendo postos de combustíveis. As atividades denominadas "outras", referem-se aos atendimentos realizados no transporte aéreo, laboratórios, oficinas mecânicas, aterros sanitários, lixões, frigoríficos, estações de tratamento de água e outras que não se enquadram nas atividades citadas. Na Figura 2.5 pode ser visto que os líquidos inflamáveis, incluindo o óleo diesel, são os produtos químicos de maior ocorrência nos acidentes.

Gases	10,4	
Líquidos inflamáveis	34,0	
Sólidos inflamáveis	1,7	
Oxidantes / Peróxidos	1,0	
Tóxicas / Infectantes	2,6	
Corrosivas	10,9	
Substâncias perigosas diversas	6,1	
Diversas	2,6	
Não identificadas	20,6	
Não classificadas	10,1	

Figura 2.5: Estatística do tipo de produto químico de risco envolvido

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/geral.asp> acessado em 15/08/2006

Um tipo de contaminação acidental particularmente danoso é o vazamento de tanques ou linhas de combustíveis. Mesmo não sendo um vazamento grande em relação ao volume total do produto estocado, ele pode não ser detectado durante muitos anos. Os tanques são normalmente enterrados em solos úmidos ou em contato com o lençol freático. Assim, o material do tanque corrói facilmente. Tanques de fibra de vidro, usados com

freqüência, também vazam por defeitos de fabricação, instalações mal feitas ou perturbações geológicas do solo. Muitas vezes o vazamento nos tanques está associado às conexões e tubulações acessórias.

Na Figura 2.6 é apresentada uma estatística do número de acidentes ocorridos em postos de abastecimento no período de 1984 a 2005, no Estado de São Paulo.

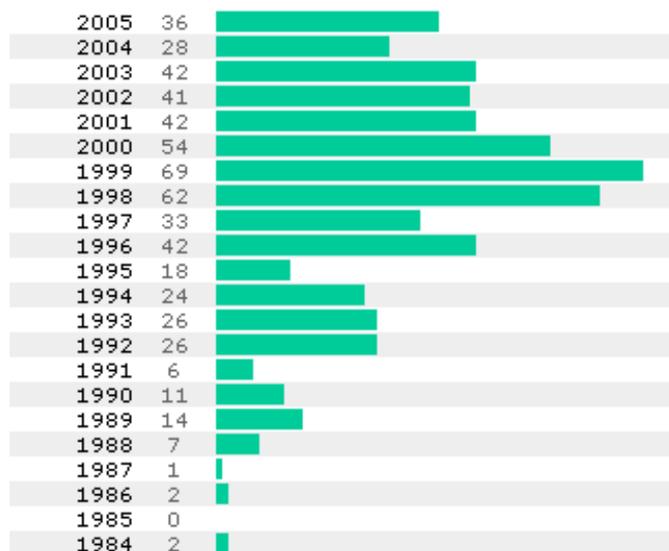


Figura 2.6: Estatística do número de acidentes ocorridos em postos de abastecimento no período de 1984 a 2003, no Estado de São Paulo.

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/revenda.asp> acessado em 15/08/2006

A partir da Figura 2.6, pode ser observado que no período de 2000 a 2005 ocorreram, em média, 38 acidentes por ano envolvendo postos de abastecimento. Levando-se em conta todo o período (1984 a 2005), foram 586 acidentes ocorridos apenas no Estado de São Paulo.

Dentre os acidentes ocorridos de 1984 a 2005 no Estado de São Paulo, em 71% deles o produto químico envolvido foi a gasolina e em 18,6% o óleo diesel, como ilustrado na Figura 2.7.

Gasolina	71,1	
Alcool	1,7	
Diesel	18,6	
GNV	2,0	
Resíduos	2,6	
Óleo lubrificante	1,3	
Não identificado	2,6	

Figura 2.7: Produtos envolvidos nos acidentes em postos de abastecimento, de 1984 a 2005 no Estado de São Paulo. (Total de 586 acidentes)

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/revenda.asp> acessado em 15/08/2006

## 2.3 - Técnicas de tratamento de solos e subsolos

### 2.3.1 – Introdução

As técnicas empregadas para o tratamento de solos e subsolos dependem de uma avaliação da extensão da contaminação, do tipo de poluente, do meio contaminado, dos custos envolvidos e das vantagens e desvantagens de cada uma delas. Existem três estratégias básicas usadas, em separado ou conjuntamente, para a remediação da maioria das locais contaminados (COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, 1997; SEABRA, 1997):

- Destruição ou alteração dos contaminantes;
- Extração ou separação dos contaminantes do local;
- Imobilização dos contaminantes.

De acordo com SEABRA (1997), as tecnologias capazes de destruir os contaminantes, alterando sua estrutura química, são os métodos térmicos, biológicos e químicos. Estes podem ser aplicados *in-situ* ou *ex-situ* ao local contaminado. Na primeira forma, o local contaminado não sofre perturbação física devido à escavação do solo ou à remoção de água do aquífero para posterior tratamento como ocorre na forma *ex-situ*. As principais vantagens da remediação *in-situ* são seus baixos investimentos e custos operacionais.

Em relação aos métodos de extração e separação dos contaminantes em solo, os mais utilizados são:

- Tratamento por dessorção térmica;
- Lavagem;
- Extração com solvente;
- Extração de vapores do solo (Soil Vapor Extration – SVE).

Para escolha da técnica de tratamento mais eficiente deve-se levar em consideração o mecanismo de transporte mais efetivo do poluente. Por exemplo, para contaminantes voláteis que são relativamente insolúveis em água, o SVE pode ser uma tecnologia de separação mais eficiente do que a lavagem do solo, já que o vapor percola através do solo com maior facilidade que a fase líquida (SEABRA, 1997).

No que diz respeito às técnicas de imobilização do contaminante, as mais comuns são: estabilização, solidificação e a contenção (na forma de aterros ou paredes de lama). Essas técnicas são pouco usuais, utilizadas normalmente na remediação de locais contaminados por metais ou outras espécies inorgânicas, por não serem permanentemente efetivas, necessitando de constante manutenção.

Alguns trabalhos pesquisados: Comitê de Transferência Tecnológica Ambiental do Departamento de Defesa dos EUA (DOD ETTC, 1994), Mesa Redonda de Tecnologia de Remediação Federal (FRTR, 2002) e SEABRA (1997), trazem uma classificação das tecnologias de remediação em função do tipo de estratégia, como ilustrado na Figura 2.8. Geralmente, uma única tecnologia não é capaz de remediar totalmente um dado solo contaminado.

SEMPLE *et al.* (2001) levantaram, de forma resumida e comparada, os custos de tratamento envolvidos em diversas estratégias de remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, como apresentado na Tabela 2.4. Na pré-escolha de uma estratégia de tratamento a ser empregada em um determinado local contaminado, deve-se fazer uma classificação do tipo e quantidade do poluente químico, assim como da sua distribuição no local. Pode-se observar que dentre os processo físico-químicos listados na Tabela 2.4, o de remediação *in-situ* representa um dos de menores faixas de custo.

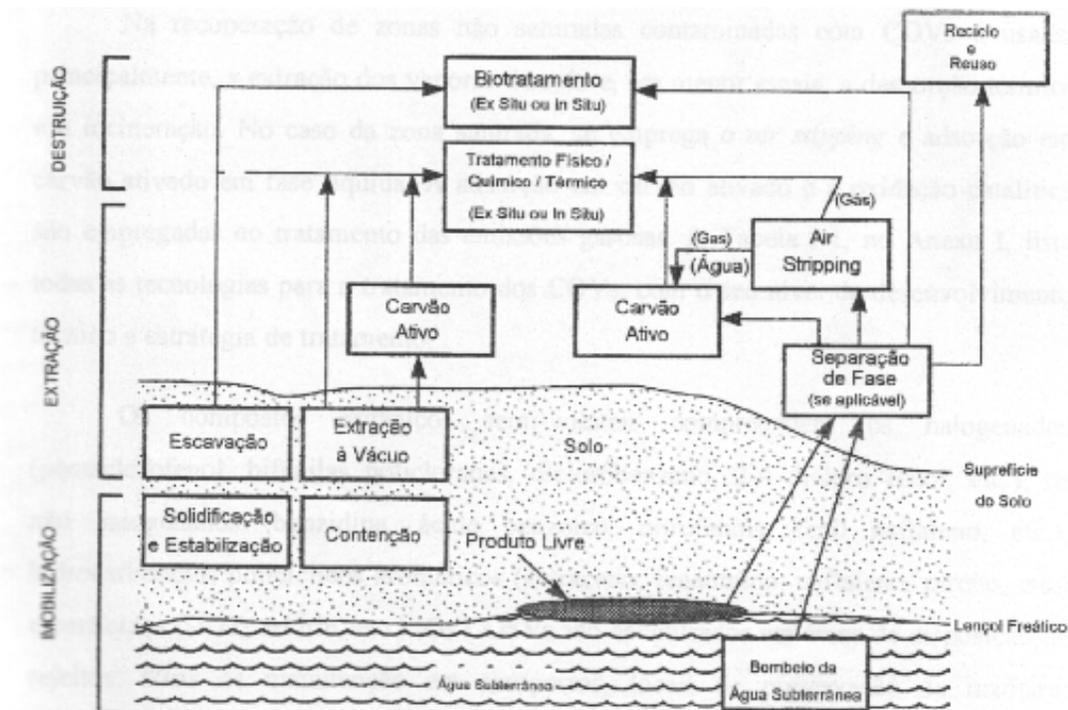


Figura 2.8: Tecnologias de remediação em função do tipo de estratégia (SEABRA, 1997; DOD ETTC, 1994).

Tabela 2.4: Processos de tratamento e custos estimados (SEMPLE *et al.*, 2001)

Tratamento	Custo estimado (£/tonelada de solo)
Remoção do lixiviado	> 100
Solidificação/Estabilização	50 – 525
Processos físico-químicos	
Lavagem do solo	25 – 150
Lavagem físico-química	50 – 175
Remediação in-situ	20 – 80
Extração com vapor	75
Extração com solvente	50 - 600
Tratamentos térmicos	
Dessorção térmica	25 – 225
Incineração	50 - 1200
Tratamentos biológicos	
Landfarming	10 – 90
Bioventing	15 – 75
Biopilhas	15 - 35

Os contaminantes (geralmente compostos orgânicos derivados do petróleo) são geralmente classificados em três grupos: compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs) e combustíveis. Na presente proposta, serão abordados os combustíveis, sendo escolhido, especificamente, o óleo diesel como contaminante alvo.

Os combustíveis podem ser encontrados em bases militares, aeroportos civis, áreas de treinamento de combate a incêndio, parques de tancagem, áreas de manutenção de veículos, postos de distribuição de combustíveis, dutos de transferência, entre outros.

A contaminação de solos e subsolos por combustíveis pode ser encontrada em quatro fases:

- Como vapor nos espaços porosos;
- Sorvida nas partículas sólidas;
- Dissolvida em água; ou
- Como líquido de fase não aquosa (*Non-Aqueous Phase Liquid* – NAPL)

A maioria dos contaminantes combustíveis é menos densa que a água, sendo neste caso, conhecidos como líquido de fase não aquosa leve (*Light Non-Aqueous Phase Liquid* – LNAPL).

De acordo com o Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute – API, 1993), após a ocorrência de um vazamento de combustível no solo, os hidrocarbonetos migram verticalmente em função da força da gravidade e das forças capilares. Ocorre também algum espalhamento horizontal devido às forças capilares e à diferença nas permeabilidades de cada camada de solo. As forças capilares dependem das propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos, das características e do grau de umidade do solo. Camadas de solo impermeáveis também causam o espalhamento horizontal dos hidrocarbonetos nas camadas superiores, que apresentam maior permeabilidade (SEABRA, 1997).

Durante o escoamento dos LNAPLs através do solo, uma parte destes contaminantes ficará aderida às partículas, em função das forças capilares e de processos de adsorção. O conteúdo de hidrocarbonetos aderidos às partículas do solo é chamado de saturação residual. A Tabela 2.5 apresenta as faixas de concentração de hidrocarbonetos

residuais em diversos meios de solos, para diferentes derivados de petróleo e meios porosos (SEABRA, 1997; API, 1993). Dessa tabela, vale a pena observar as elevadas concentrações de hidrocarbonetos em solos arenosos com frações de areia fina a média, tipo similar ao investigado nesse trabalho.

Tabela 2.5: Valores das concentrações de hidrocarbonetos residuais no solo (adaptado de SEABRA, 1997)

Meio poroso	Gasolinas		Destilados médios		Óleos combustíveis	
	(L/m <sup>3</sup> )	(g/kg)*	(L/m <sup>3</sup> )	(g/kg)*	(L/m <sup>3</sup> )	(g/kg)*
Cascalho grosseiro	2,5	0,95	5	2,2	10	4,9
Areia e cascalho grosseiros	4,0	1,50	8	3,5	16	7,8
Areia média a grosseira	7,5	2,80	15	6,0	30	15,0
Areia fina a média	12,5	4,70	25	11,0	50	24,0
Sedimento a areia fina	20,0	7,60	40	17,0	80	39,0

\* Estimativa considerando a densidade do solo de 1,85 g/cm<sup>3</sup> e as densidades dos combustíveis líquidos de 0,7 g/cm<sup>3</sup> para a gasolina, 0,8 g/cm<sup>3</sup> para os destilados médios e 0,9 g/cm<sup>3</sup> para os óleos combustíveis.

Existem diversos trabalhos na literatura (SEABRA, 1997; BORGES, 2001; PALA, 2002; BAPTISTA, 2003) que tratam da biorremediação de solos contaminados por compostos orgânicos (processo no qual se utilizam microorganismos para a degradação dos contaminantes), mas como o tratamento biológico não é foco do presente trabalho não será abordado em detalhes, neste texto.

No presente trabalho será enfocada a remediação *in-situ*, dando-se ênfase aos processos que utilizam soluções de surfatantes, espumas regulares e os afrons gasosos (também conhecidos como micro-espumas) para a remediação do solo contaminado. O processo de remediação *in-situ* será simulado em laboratório através da percolação de soluções de surfatante e de espumas em coluna recheada com um meio poroso contaminado com óleo diesel.

### 2.3.2 - Utilização de soluções de surfatantes na remediação de solos

Conforme já mencionado, uma única tecnologia, em geral, não é capaz de remediar totalmente um local contaminado. A utilização de soluções surfatantes na remediação de solos é um processo mais indicado para solos altamente contaminados onde a biodegradação não é indicada. Além disso, o surfatante residual, remanescente no solo, pode atuar como fonte de carbono específica que auxilia em um tratamento mais refinado posterior como a biorremediação (HARWELL *et al.*, 1999).

Como descrito por SEABRA (1997), os agentes tensoativos ou surfatantes (contração de *surface-active agent*) se concentram em regiões interfaciais: ar-água, óleo-água e sólido-líquido, entre outras e são moléculas anfíporas, ou seja, uma parte da molécula é hidrofóbica (cauda), enquanto que a outra parte é hidrofílica (cabeça). A parte hidrofóbica é usualmente uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada contendo, em geral, doze ou mais átomos de carbono. Já a parte hidrofílica pode ser de caráter iônico ou polar. Os surfatantes podem ser classificados de acordo com a natureza da parte hidrofílica da molécula, podendo apresentar carga negativa (aniônico), carga positiva (catiônico), cargas positiva e negativa (zwitteriônico ou anfotérico) ou ausência de carga (não-iônico).

Uma importante característica de um surfatante, que merece atenção especial, é a sua concentração micelar crítica (CMC), ou seja, concentração na qual se inicia o processo de associação das moléculas de surfatante para formar agregados, denominados micelas. Esta concentração é determinada através de gráficos, que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade, tensão superficial, detergência etc., conforme ilustrado na Figura 2.9.

Dentre as propriedades apresentadas na Figura 2.9, a mais utilizada para determinação da CMC é a medida de tensão superficial da solução, que decresce com o aumento da concentração de surfatante até o valor da CMC, a partir do qual se torna praticamente constante, mesmo com o aumento adicional da concentração de surfatante. Maiores informações sobre a CMC de surfatantes podem ser obtidas na obra de ROSEN (1989).

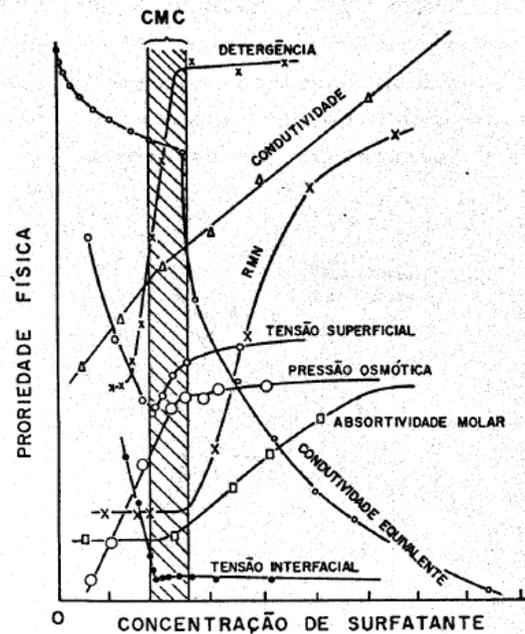


Figura 2.9: Determinação da CMC de um surfatante (ROSEN, 1989).

Fonte: <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~wloh/cursos/qp433/parte4.pdf> acessado em 20/07/04

As cabeças hidrofílicas dos surfatantes encontram-se na superfície esférica da micela e as caudas hidrofóbicas ficam no seu interior, como ilustrado na Figura 2.10.

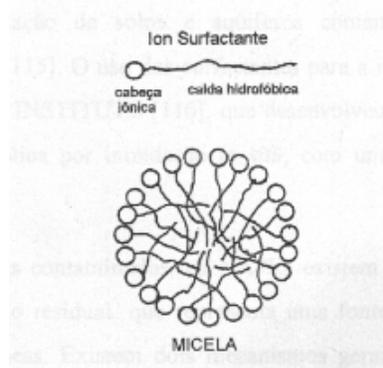


Figura 2.10: Representação de uma micela em uma solução de surfatante com concentração acima da CMC (SEABRA, 1997)

A concentração de surfatante a partir do qual as micelas começam a se formar, ou seja, a CMC, varia com o tipo do surfatante, concentração de sais e ou outros compostos na fase aquosa. Soluções aquosas de surfatantes com concentrações bem acima da CMC contém um volume grande de fase não-polar no interior das micelas. Esta fase não-polar é

capaz de dissolver solutos relativamente não-polares, como as bifenilas policloradas (PCBs), solventes orgânicos, pesticidas clorados, entre outros. Este fenômeno é conhecido como solubilização micelar e é ilustrado na Figura 2.11.

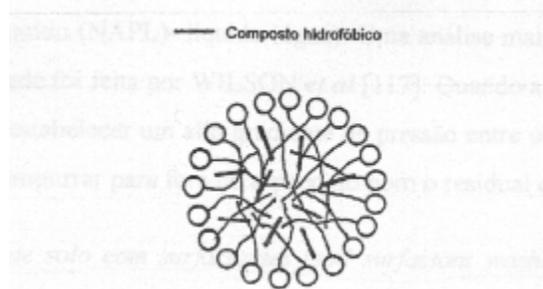


Figura 2.11: Representação da solubilização micelar de um composto orgânico hidrofóbico (SEABRA, 1997)

Os surfatantes atuam no processo de remediação de solos segundo dois mecanismos gerais: aumentando a solubilidade dos NAPLs em fase aquosa, através do mecanismo de solubilização micelar e facilitando a mobilização dos NAPLs devido a tendência dos surfatantes em reduzir a tensão interfacial NAPL/fase aquosa (WEST e HARWELL, 1992; MARTEL e GÉLINAS, 1996; HARWELL *et al.*, 1999, OLIVEIRA, 2004).

Além da solubilização, as soluções surfatantes podem atuar na formação de micro-emulsões, na presença da fase contaminante, elevando a eficiência de remediação de solos contaminados.

Algumas características das micro-emulsões são: opticamente transparentes, termodinamicamente estáveis e apresentam diâmetro de gotas em torno de 5-100 nm, que são dispersas em um segundo líquido imiscível. A estabilidade das gotas é conseguida devido à formação de um filme interfacial misto composto por moléculas de surfatante e de um co-surfatante, por exemplo, um álcool. Na Figura 2.12 é apresentada a diferença entre uma micela e uma micro-emulsão do tipo óleo em água.

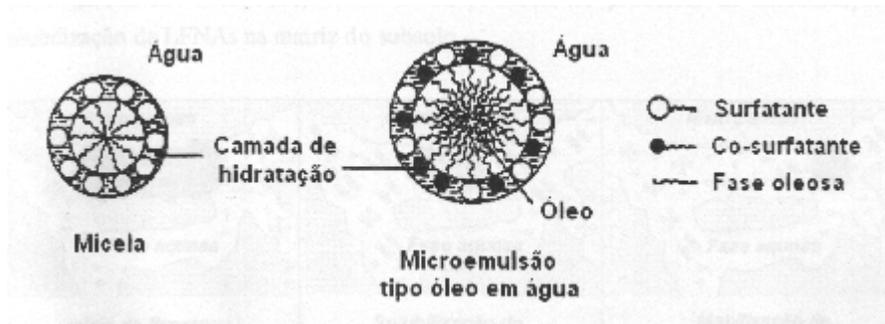


Figura 2.12: Representação de uma micela e uma micro-emulsão (OLIVEIRA, 2004; adaptado de MOULIK e PAUL, 1998)

A Figura 2.13 ilustra, de forma simplificada, os dois processos mais importantes que atuam na remediação de uma matriz porosa do subsolo: solubilização micelar e mobilização dos NAPLs.



Figura 2.13: Representação simplificada dos processos de solubilização e mobilização de NAPL na matriz porosa do solo (HARWELL *et al.*, 1999; OLIVEIRA, 2004)

Quando se fala da lavagem do solo com soluções de surfatantes (*soil surfactant washing*), trata-se de um processo no qual o solo é escavado para sofrer um tratamento *ex-situ*. Já quando se fala da inundação do solo com soluções de surfatantes (*soil surfactant flushing*), o tratamento é realizado *in-situ*, ou seja, no próprio local contaminado. No presente trabalho será dada ênfase à inundação do solo com soluções de surfatantes.

A inundação do solo com soluções de surfatantes é realizada a partir da sua distribuição no meio contaminado, através de irrigação ou por poços de injeção. O efluente contendo a solução surfatante e o contaminante deve ser recuperado por bombeamento, através de poços, para tratamento e possível reciclo. Assim, esta técnica é geralmente

empregada em locais em que a hidrogeologia possa garantir que toda a região contaminada seja atingida pela solução de surfatante, e que a mistura líquida resultante possa ser recuperada. A técnica *in-situ* é ilustrada na Figura 2.14, através de poços de injeção e na Figura 2.15, através de irrigação.

Segundo SEABRA (1997), para se aplicar a técnica de inundação de solo com surfatantes é necessário que o poluente apresente algumas características, sendo a principal, ser hidrofóbico. Algumas das substâncias que apresentam esta característica são os solventes aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno), os pesticidas clorados e os produtos de petróleo da faixa entre a gasolina e as graxas, incluindo o óleo diesel e o querosene.

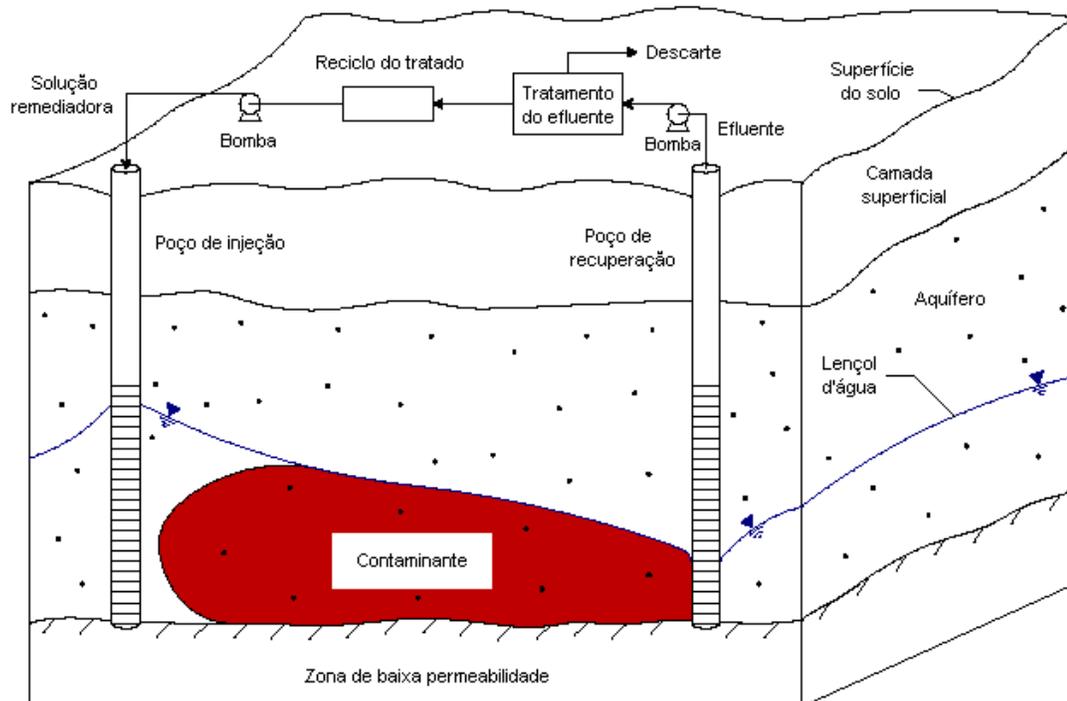


Figura 2.14: Esquema da remediação *in-situ* com soluções de surfatantes, através de poços de injeção (DIANE, 1997). Fonte: [http://clu-in.org/download/remed/flush\\_o.pdf](http://clu-in.org/download/remed/flush_o.pdf) acessado em 25/07/05

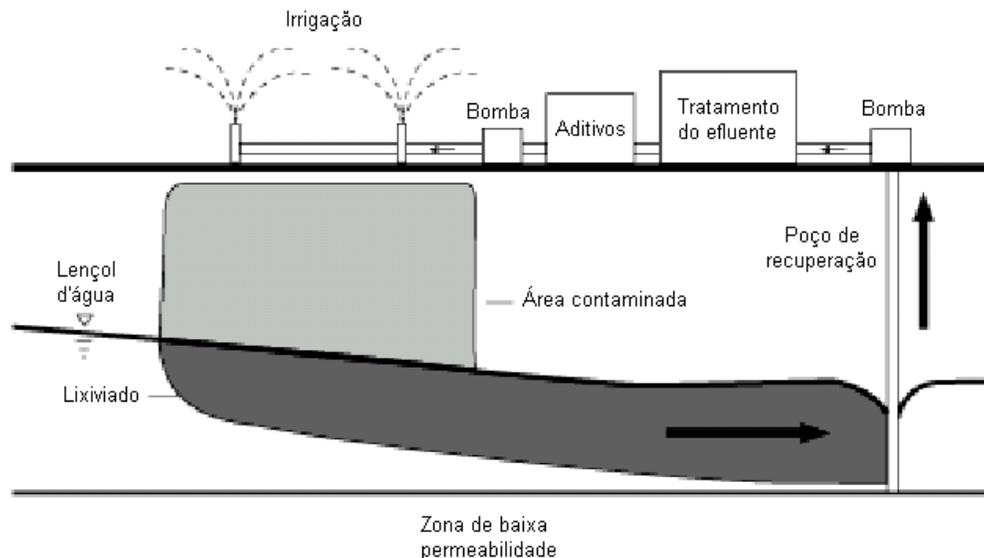


Figura 2.15: Esquema da remediação *in-situ* com soluções de surfatantes, através de irrigação (MOTSCH *et al.*, 2001). Fonte: <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/In-situ%20remediation%20techniques.pdf> acessado em 25/07/05

## 2.4 – Espumas

A espuma é definida como uma dispersão de gás em líquido, na qual a fase gasosa está envolvida por um filme líquido. As espumas normalmente são sistemas termodinamicamente instáveis que apresentam estrutura tridimensional, cujas paredes ou película de líquido são formadas por dois filmes quase planos, chamados de lamela. No ponto de encontro entre três ou mais bolhas a lamela torna-se côncava em direção à célula de gás. Esse fenômeno dá origem à formação da “Borda de Plateau” ou “Triângulo de Gibbs” (ROSEN, 1989), ou ainda, “Canal de Plateau” (FIGUEREDO *et al.*, 1999), como ilustrado na Figura 2.16.

De acordo com OLIVEIRA (2004), as espumas podem ser classificadas como instáveis e metaestáveis. A primeira é caracterizada por tempos de meia-vida na ordem de minutos e se destroem continuamente, sendo também conhecida como transiente. A última mantém-se estável por períodos longos de tempo, como ocorre com as espumas sólidas, a exemplo do isopor, esponjas de limpeza, estofados, dentre outros.

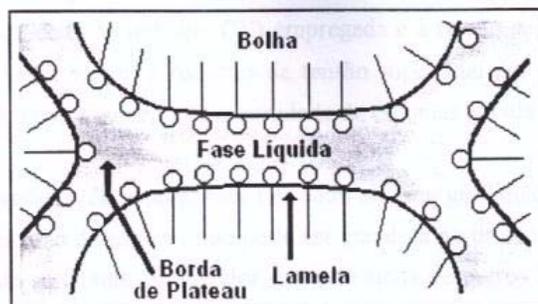


Figura 2.16: Estrutura simplificada de uma espuma gás-líquido (ROSEN , 1989; OLIVEIRA, 2004)

#### 2.4.1 - Formas de geração de espumas

Existem dois métodos principais para formação das espumas que podem ser classificados como batelada ou contínuo (SAVE e PANGARKAR, 1994; DESHPANDE e BARIGOU, 2000; OLIVEIRA *et al*, 2004a). No método em batelada é gerado um simples volume de espuma, o que impede que o processo atinja a condição de estado estacionário, devido à mudança contínua da propriedade da espuma gerada. Normalmente as espumas são produzidas em batelada por agitação mecânica da solução surfatante ou por borbulhamento de gás em solução contida em um recipiente qualquer.

Esses dois métodos principais de produção de espuma (agitação mecânica e borbulhamento de gás) podem ser adaptados para gerar espumas de forma contínua, como já mostrado por outros autores (ROY *et al.*, 1992; HUANG e CHANG, 2000; OLIVEIRA *et al*, 2004b) e realizado no presente trabalho. No método de agitação mecânica, foi utilizado um misturador de alta rotação, empregado para a geração de micro-espumas com diâmetro de bolhas entre 10  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ . Já a obtenção de espumas, pelo método de borbulhamento, foi realizada a partir da alimentação contínua de ar (através de um dispersor poroso) e de solução surfatante, com vazões controladas, em uma coluna de vidro. Esse método foi empregado para a geração de espumas convencionais ou regulares, com diâmetro de bolhas entre 0,5 mm e 2 mm.

A Figura 2.17 ilustra um esquema experimental típico de geração de espuma regular utilizado por HUANG e CHANG (2000). O gás é borbulhado no gerador de espuma, onde é injetada continuamente uma solução surfatante, sendo a espuma regular formada

direcionada para uma coluna onde é simulado o processo de remediação de solo. O gerador de espuma consiste de uma cápsula fechada, na qual são injetados, simultaneamente, a solução surfatante e o ar para a produção de espuma regular.

Na Figura 2.18 é apresentada uma parte do esquema experimental utilizado por OLIVEIRA (2004) para geração contínua de micro-espuma em um agitador de alta rotação. A micro-espuma formada, a partir do cisalhamento imposto pelo agitador na solução surfatante injetada, é direcionada para a uma coluna de simulação do processo de remediação de solo.

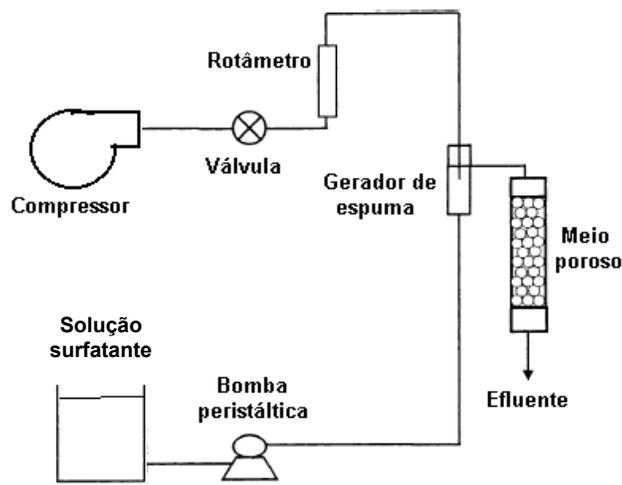


Figura 2.17: Esquema típico de geração de espuma regular (HUANG e CHANG, 2000)

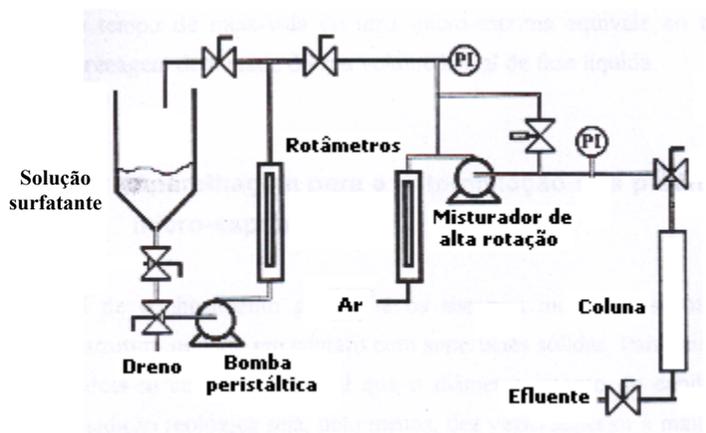


Figura 2.18: Esquema para geração contínua de micro-espuma (OLIVEIRA, 2004)

## 2.4.2 - Estabilidade de espumas

A estabilidade das espumas depende de dois fatores principais: a tendência dos filmes líquidos sofrerem drenagem e se tornarem mais finos e a tendência à ruptura, que pode ocorrer em consequência de perturbações externas ou de forma espontânea. Em condição estática, a estabilidade é comumente determinada através do seu tempo de meia-vida ( $T_{0,5}$ ) ou seja, o tempo necessário para que metade do volume original da espuma seja destruído.

OLIVEIRA *et al.* (2004a) avaliaram o efeito da adição de finas partículas hidrofóbicas sobre a estabilidade e capacidade de produção de espumas regulares, assim como da adsorção de moléculas de surfatante (SDS) sobre essas partículas. Foi verificado que a presença de finas partículas hidrofóbicas causou uma redução muito maior na estabilidade da espuma, comparado à redução causada na capacidade de formação de espumas. Foi mostrado também que partículas hidrofóbicas com tamanhos na escala micrométrica apresentam ação destrutiva mais pronunciada sobre as espumas do que as partículas na escala nanométrica.

## 2.4.3 - Mecanismos de quebra da espuma

A quebra das espumas pode ocorrer por dois mecanismos principais: drenagem gravitacional das lamelas e a difusão de gás das bolhas menores para as bolhas maiores. As espumas mais “molhadas” (com maior fração volumétrica de líquido) são geralmente mais estáveis do que as espumas mais “secas” (com menor fração volumétrica de líquido). O processo de drenagem do líquido retido nas lamelas é influenciado pela força da gravidade e a pela tensão superficial gás/líquido. Em espumas “molhadas”, a gravidade é a principal força responsável pela drenagem das lamelas que apresentam película bastante espessa e, por isso, a tensão superficial é pouco influente. Em relação às espumas “secas”, a principal força associada à drenagem das lamelas é a tensão superficial, em função da sua reduzida espessura (OLIVEIRA, 2004).

A estabilidade das espumas também pode ser aumentada em função da repulsão eletrostática entre os dois filmes da lamela. Segundo ROSEN (1981), neste caso, a

estabilidade é mais pronunciada para espumas formadas a partir de surfatantes iônicos e com espessuras de filme inferior a cerca de 200 nm, característica típica de espumas com elevado conteúdo de fase gasosa (ditas secas). A maior aproximação entre os dois filmes que compõem a lamela causa a repulsão entre as duplas camadas elétricas, o que retarda a drenagem da fase líquida dessa espumas e, conseqüentemente, aumenta a sua estabilidade.

#### **2.4.4 - Utilização de espumas regulares na remediação de solos**

Conforme mencionado, as espumas tem se mostrado promissoras na remediação de subsolos contaminados por NAPLs pois, além de servirem como veículo para a injeção do surfatante, propiciam aumento da área de contato entre a solução surfatante e o contaminante, por minimização de canais preferenciais no subsolo. Além disso, de acordo com ROY *et al.* (1992) e BROCKMAN (1995), auxiliam no fornecimento de oxigênio e nutrientes, essenciais para uma etapa posterior de biorremediação.

Para utilização de espumas regulares como fluido de remediação deve se levar em consideração características importantes como estabilidade e queda de pressão associada à propagação no meio poroso. Alguns trabalhos pesquisados na literatura especializada (MARSDEN e KHAN, 1966; SHARMA *et al.* 1984, 1985 e 1986; OLIVEIRA, 2004), reportam que a percolação de espumas através de meios porosos com diâmetro de poro inferior ao diâmetro das bolhas ocorre por sucessivos processos de deformação e/ou coalescência, seguido da regeneração das bolhas. Além disso, foi verificado que variáveis tais como a concentração de surfatante, presença de sais, presença de agentes co-surfatantes e diâmetro médio de bolhas e das partículas que compõem o meio poroso, podem alterar a queda de pressão gerada na passagem da espuma através do meio poroso, associado à mudança de estabilidade da espuma.

CHOWDIAH *et al.* (1998) estudaram o escoamento de espumas de surfatantes em colunas verticais preenchidas com meio poroso de areia de diversas permeabilidades (0,09 a 900  $\mu\text{m}^2$ ). Estes autores mostraram que o gradiente de pressão da injeção de espuma na entrada do meio poroso, no estado estacionário, decresce com o aumento da quantidade de gás na espuma, quando esta ficar acima de 90%. Além disso, foi mostrada que a fração volumétrica de líquido no meio poroso diminui para meios com maiores permeabilidades

devido à menor área superficial, levando a uma menor adsorção de espuma na mesma. A viscosidade efetiva da espuma, estimada a partir da equação de Darcy, foi aumentada com o aumento da permeabilidade, mas a mobilidade (razão entre permeabilidade e viscosidade efetiva) mostrou-se relativamente independente do meio poroso.

HUANG e CHANG (2000) avaliaram a remoção de n-pentadecano em uma coluna recheada com esferas de vidro, utilizando soluções de surfatantes e espumas produzidas a partir das mesmas. Foi mostrado que a eficiência de remoção de n-pentadecano foi melhorada com o aumento da concentração de surfatante e o aumento da razão volumétrica ar/solução de surfatante no processo de formação da espuma. Suas principais conclusões foram que a remoção do contaminante por espuma foi mais eficiente que a obtida com a utilização das soluções de surfatantes. Segundo os autores, contribuiu para isso a melhor distribuição da espuma no meio contaminado, ou seja, a redução de escoamentos preferenciais.

MULLIGAN e EFTEKLARI (2003) investigaram a utilização de soluções de surfatante e de espumas produzidas a partir destes surfatantes para remoção de pentaclorofenol (PCP) em duas colunas de areia com diferentes granulometrias. Estes autores mostraram que a remoção de PCP foi pelo menos duas vezes maior, quando se utilizou espumas de surfatantes. Segundo os autores, esta maior remoção ocorreu devido à volatilização do PCP para a fase gasosa da espuma, além da intensificação do processo de mobilização. Em adição, a máxima remoção do contaminante foi obtida utilizando um menor volume de poro de espuma para a areia de maior granulometria (maior permeabilidade). Além disso, maiores concentrações de surfatantes levaram a maiores porcentagens de remoção do PCP.

## **2.5 - Os afrons gasosos ou micro-espumas**

### **2.5.1 – Introdução**

Os afrons gasosos, ou “colloidal gas aphrons” (CGAs) como conhecidos na literatura, foram descritos pela primeira vez por SEBBA (1971) como sendo micro-espumas com propriedades coloidais. O termo coloidal foi utilizado devido ao pequeno

tamanho das bolhas (10-100  $\mu\text{m}$ ) geradas por este processo, embora, de acordo com SHAW (1992), as substâncias coloidais possuem dimensões menores, na faixa de 1 nm a 1  $\mu\text{m}$ .

Em um de seus trabalhos, SEBBA (1987) definiu os CGAs como microbolhas criadas quando soluções de surfatantes são submetidas a alta agitação (acima de 5000 rpm). Essa condição provoca a entrada de gás (ar) no sistema promovendo a formação de microbolhas. Este autor descreveu um sistema de agitação, utilizado na geração dos CGAs, formado por discos horizontais capazes de girar em altas velocidades. A geração dos CGAs pode ser feita com soluções de surfatantes iônicos ou não-iônicos.

As principais características que diferem as micro-espumas (CGAs) das espumas regulares residem no maior conteúdo de fase líquida das micro-espumas ao redor das bolhas e devido à sua estrutura, caracterizada por micro-bolhas esféricas. As espumas regulares apresentam uma estrutura poliédrica, composta por finas lamelas líquidas que envolvem a fase gasosa.

SEBBA (1987) propôs que as microbolhas geradas pelos CGAs consistem de um núcleo interno de gás cercado por uma fina película aquosa de surfatante. Esta película é composta por duas camadas de surfatante: uma interna e outra externa e por uma terceira camada para estabilização da estrutura, como pode ser observado na Figura 2.19.

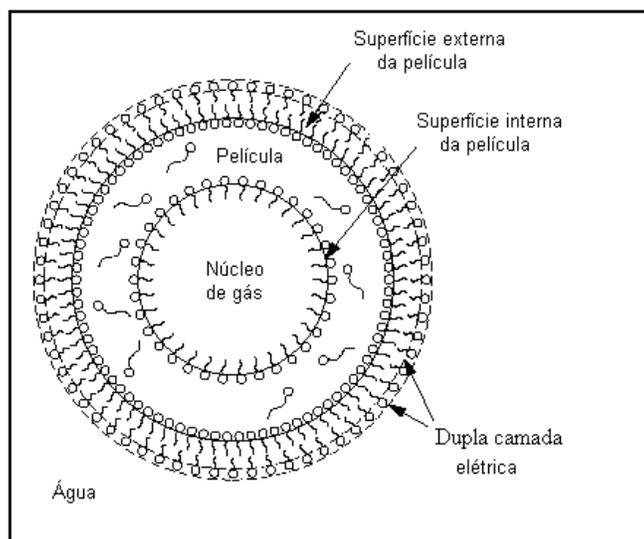


Figura 2.19: Estrutura das micro-espumas proposta por SEBBA (1987)

Este autor afirma que a alta estabilidade das dispersões de micro-espumas, comparada com a das espumas tradicionais, pode ser explicada pela estrutura proposta. Pesquisas mais recentes têm aceitado esta estrutura proposta em 1982, entretanto, não existem estudos conclusivos que evidenciem a arquitetura desta ou de outras estruturas propostas. Na Figura 2.20 é apresentada uma microfotografia das micro-espumas obtida por TSENG *et al.*, (2006), na qual observa-se as micro-bolhas envolvidas pelo filme aquoso de surfatante.

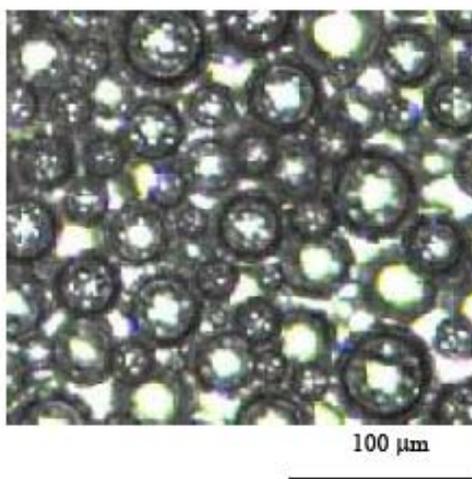


Figura 2.20: Micrografia das micro-espumas apresentada por TSENG *et al.*, (2006)

A respeito da estrutura e propriedades das micro-espumas têm sido feitas as seguintes observações (SEBBA, 1987; SAVE e PANGARKAR, 1994 e JAUREGI *et al.*, 1997):

- As micro-espumas possuem grande área interfacial por unidade de volume devido ao seu pequeno tamanho e à alta porosidade de gás;
- Apresentam estabilidade relativamente alta;
- As propriedades de escoamento das micro-espumas são similares às da água, podendo ser bombeadas com relativa facilidade, sem colapsar.

Em virtude destas propriedades, muitas pesquisas vêm sendo realizadas sobre a aplicação das micro-espumas, principalmente em processos de separação. Um sumário dessas aplicações está apresentado na Tabela 2.6.

Pode-se notar a ênfase da utilização das micro-espumas na flotação de produtos biológicos como células e proteínas. Outras aplicações de interesse das micro-espumas em biotecnologia estão voltados para o aumento da transferência de massa (oxigênio) em processos fermentativos e na remediação e biorremediação de solos contaminados, bem como, na flotação para remoção de metais e pigmentos.

Tabela 2.6: Aplicações das micro-espumas (JAUREGI e VARLEY, 1999)

<b>Aplicações</b>	<b>Escala</b>	<b>Referência:</b>
Extração de enzimas a partir de soluções aquosas bifásicas	Coluna de separação (7 cm de diâmetro e 1 m de altura)	SAVE <i>et al.</i> (1994)
Clarificação de suspensões	Célula de flotação em batelada (5 L)	SUBRAMANIAM <i>et al.</i> (1990)
Clarificação de meios fermentados	Célula de flotação (5 cm de diâmetro e 1 m de altura)	HASHIM <i>et al.</i> (1998)
Aumento da transferência de massa em bioreatores	Tanque de fermentação (6 L)	BREDWELL e WORDEN (1998)
Aumento do transporte de microrganismos em matriz de solo	Volume de CGA de 1,5 L	JACKSON <i>et al.</i> (1998)
Flotação de algas unicelulares	Célula de flotação cônica (1 L)	WALLIS <i>et al.</i> (1985)
Aumento da transferência de oxigênio em fermentador	Tanque de fermentação (2 L)	KASTER <i>et al.</i> (1990)
Recuperação de enzimas	CGA gerado (1 L) Vaso de separação (0,1 L)	JAUREGI e VARLEY (1998)
Recuperação de proteínas	CGA gerado (1 L) Vaso de separação (0,1 L)	NOBLE <i>et al.</i> (1998)
Remediação de solos	Coluna de areia (5,75 cm de diâmetro e 10 cm de altura)	ROY <i>et al.</i> (1995)

Diante do apresentado, pode-se concluir que as micro-espumas possuem grande potencial para várias aplicações. De uma forma geral, as vantagens deste tipo de dispersão estão relacionadas com as suas características, principalmente de estabilidade e grande área interfacial. As micro-espumas têm sido caracterizadas a partir de algumas variáveis como a estabilidade, a porosidade de gás e o tamanho de bolhas em função de alguns parâmetros operacionais, tais como, concentração de surfatante e força iônica do meio.

Neste trabalho será feita uma revisão das características físicas das micro-espumas em relação aos parâmetros operacionais mais importantes do processo, bem como do efeito destes parâmetros na sua caracterização. Finalmente, serão comentados de forma mais detalhada as principais aplicações das micro-espumas, apresentadas na Tabela 2.6.

### **2.5.2 - Caracterização das micro-espumas**

Como mencionado anteriormente, as micro-espumas são microbolhas de gás, constituindo assim um sistema dinâmico submetido a mudanças contínuas, dentre as quais a quebra de bolhas, a coalescência e a desproporcionalidade, fenômeno pelo qual o ar é transferido de bolhas de menor tamanho (maiores pressões internas) para bolhas de maior tamanho (menores pressões internas), conforme citado por DE VRIES (1972). Além disso, as micro-espumas possuem estabilidade relativamente alta e grande área interfacial para adsorção de moléculas. A área interfacial por unidade de volume de leite ( $a_b$ ) é fortemente dependente do tamanho de bolhas ( $D_b$ ) e da porosidade de gás ( $\varepsilon$ ) como descrito pela equação 2.1, considerando bolhas esféricas (COUTO, 2004).

$$a_b = \frac{6 \cdot \varepsilon}{D_b} \quad (2.1)$$

#### **➤ Porosidade de gás**

A porosidade de gás ( $\varepsilon$ ) é a medida da quantidade de ar introduzido na dispersão das micro-espumas. A porosidade de gás imediatamente antes do colapso ( $\varepsilon_0$ ) é definida como a razão entre o volume de gás da dispersão ( $V_g$ ) e o volume total da dispersão ( $V_t$ ), como ilustrado na Figura 2.21 (JAUREGI e VARLEY, 1999).

A porosidade de gás é definida pela equação 2.2 para um recipiente de seção transversal constante.

$$\varepsilon_o = \frac{V_g}{V_t} = \frac{(V_t - V_s)}{V_t} = \frac{(h_d - h_o)}{h_d} \quad (2.2)$$

$V_o$  é o volume inicial de líquido,  $h_d$  é a altura da dispersão e  $h_o$  é a altura inicial de líquido

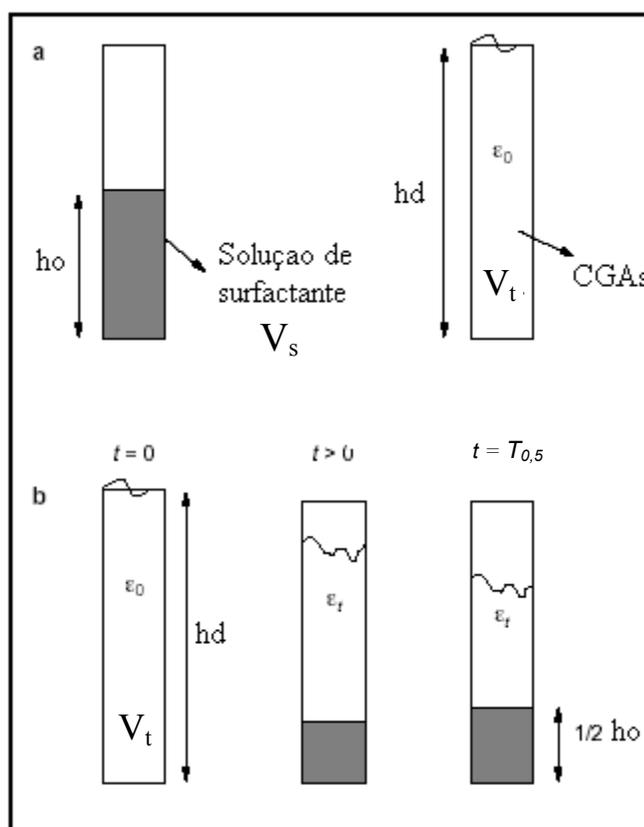


Figura 2.21: Esquema de determinação da porosidade de gás (JAUREGI e VARLEY, 1999)  
(a - Formação das micro-espumas e b - Colapso das micro-espumas)

### ➤ Estabilidade das micro-espumas

As interações eletrostáticas (no caso de surfatantes iônicos) e as forças de superfície são as principais responsáveis pela estabilidade das micro-essumas. A existência de cargas ou grupos polares nas moléculas de surfatantes em interfaces gás-líquido, como esquematizado na Figura 2.19, promove a repulsão das estruturas dos afrons, retardando o

efeito de coalescência, incrementando a estabilidade do sistema. Quando se trata de surfatantes não-iônicos, as interações eletrostáticas não são as principais forças responsáveis para a estabilização do sistema.

A estabilidade das espumas regulares normalmente é avaliada pelo tempo de meia-vida, que corresponde ao tempo gasto na redução do seu volume inicial à metade (OLIVEIRA *et al.*, 2004b). Neste caso, a redução de volume de espuma está associado ao processo de colapso das bolhas, em função de seu reduzido conteúdo de fase líquida. No caso das micro-espumas, a sua estabilidade, em termos do tempo de meia-vida ( $T_{0,5}$ ), é definida como o tempo necessário para drenagem de metade do volume inicial de fase líquida presente na micro-espuma (SAVE e PANGARKAR, 1994; JAUREGI *et al.*, 1997), conforme mostrado na Figura 2.21(b). Segundo esta definição, a estabilidade da micro-espuma é afetada, principalmente, pelas condições hidrodinâmicas do sistema, que influenciam na taxa de drenagem da fase líquida e não na taxa de colapso de suas bolhas.

#### ➤ **Diâmetro das micro-espumas ou tamanho de bolhas**

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a medida da distribuição de tamanho das micro-espumas, tais como a utilização de laser (CHAPALKAR *et al.*, 1993; BREDWELL *et al.*, 1995) e de microscópio ótico com análise de imagem (SAVE e PANGARKAR, 1994; JAUREGI *et al.*, 1997). Os valores de diâmetros das micro-espumas têm sido encontrados na faixa de 10-100  $\mu\text{m}$ .

ROY *et al.* (1995a) avaliaram o efeito da concentração de surfatante sobre o diâmetro médio das micro-espumas e verificaram que em concentrações abaixo da CMC as micro-espumas possuem diâmetro de bolha maior do que aquelas geradas com concentrações acima da CMC. Adicionalmente, para os surfatantes iônicos, o aumento da concentração de sal provoca uma redução do tamanho das micro-bolhas, devido à redução da tensão superficial, da CMC e da repulsão elétrica entre as moléculas do surfatante.

### **2.5.3 - Efeito de parâmetros operacionais na estabilidade das micro-espumas**

A estabilidade das micro-espumas depende de vários parâmetros operacionais, dos quais pode-se destacar a concentração de surfatante e a velocidade de agitação. Alguns

autores (MATSUSHITA *et al.*, 1992; JAUREGI *et al.*, 1997) estudaram o efeito da velocidade de agitação na geração das micro-espumas e encontraram uma velocidade crítica de 5000 rpm. Tem sido reportado que o máximo de estabilidade é obtido quando se utilizam concentrações de surfatantes acima da CMC, (MATSUSHITA *et al.*, 1992; JAUREGI *et al.*, 1997; CHAPALKAR *et al.*, 1993; DE VRIES, 1972; SAVE e PANGARKAR, 1994).

Quando as micro-espumas são geradas utilizando-se surfatantes iônicos, a concentração de sal (força iônica) exerce um efeito importante na sua estabilidade. A adição de NaCl, por exemplo, provoca variação na estabilidade das micro-espumas formadas, dependendo da concentração de sal utilizada. CHAPALKAR *et al.* (1993) verificaram que a adição de uma concentração de sal na faixa de 0,002-0,05 mM de NaCl resultou em aumento de estabilidade. Para uma concentração de NaCl maior, na faixa de 0,07-1,37 M, SAVE e PANGARKAR (1994) e JAUREGI *et al.* (1997) verificaram diminuição da estabilidade dos CGAs formados. Estes mesmos autores avaliaram a influência do pH na estabilidade das micro-espumas e observaram que este parâmetro não teve efeito significativo.

CHAPALKAR *et al.* (1993) estudaram a influência de alguns tipos de surfatantes na estabilidade das micro-espumas e verificaram que para os surfatantes Dodecil Sulfato de Sódio (DSS), Brometo de Cetiltrimetilamônio (BCTA) e Tergitol os CGAs obtidos apresentaram estabilidade similares. MATSUSHITA *et al.* (1992) verificaram que dispersões de micro-espumas mais estáveis foram obtidas utilizando-se surfatantes iônicos em comparação com o uso de surfatantes não iônicos. SAVE e PANGARKAR (1994) estudaram diferentes surfatantes iônicos e concluíram que a estabilidade das micro-espumas aumenta com o comprimento da cadeia alquílica do surfatante.

Como já visto anteriormente, a porosidade de gás e o tamanho das microbolhas são características importantes das micro-espumas, que variam em função dos parâmetros operacionais. Alta porosidade e pequeno tamanho de bolhas são características desejáveis, de forma a maximizar a área interfacial de contato. MATSUSHITA *et al.* (1992) e JAUREGI *et al.* (1997) verificaram que a porosidade de gás aumenta com o tempo de agitação da solução e, em geral, com o aumento da concentração de surfatante, tendendo a um máximo de concentração próximo à CMC do surfatante. Entretanto, BREDWELL *et al.*

(1995) verificaram que a concentração dos surfatantes Cloreto de Cetilpiridínio (CCP) e Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) não influenciaram a porosidade de gás.

CHAPALKAR *et al.* (1993) verificaram que maiores porosidades de gás foram obtidas empregando-se surfatantes não iônicos e SAVE e PANGARKAR (1994) verificaram aumento na porosidade de gás com o aumento do comprimento da cadeia alquílica de surfatantes iônicos e não iônicos.

Em relação ao diâmetros médio das micro-espumas, SAVE e PANGARKAR (1994) e JAUREGI *et al.* (1997) encontraram valores na faixa de 30-90  $\mu\text{m}$ , empregando como técnica de medida a microscopia ótica; enquanto que CHAPALKAR *et al.* (1993) e BREDWELL *et al.* (1995) encontraram valores médios acima de 120  $\mu\text{m}$ , utilizando a técnica de medida a laser. CHAPALKAR *et al.* (1993) reportaram que um aumento na concentração de surfatante até um valor próximo ao da CMC, resultou em menores diâmetros de bolhas. Porém, de acordo com SAVE e PANGARKAR (1994) e JAUREGI *et al.*, (1997), um aumento mais acentuado, acima da CMC de surfatante, resulta em maior tamanho de bolhas. Além disso, CHAPALKAR *et al.* (1993) verificaram que a adição de 3 mM de NaCl resultou em redução do tamanho de bolhas e JAUREGI *et al.* (1997) relataram que a adição de maiores concentrações de sal resultaram em maiores tamanhos de bolhas.

Como pode ser observado, existe abundante literatura a respeito da caracterização das micro-espumas (afrons gasosos). Mas, de uma forma geral, os trabalhos revisados avaliaram o efeito de algumas variáveis operacionais no tipo de micro-espuma produzida sem avaliar seu efeito nos processos de aplicação. No presente trabalho será realizada uma caracterização das micro-espumas produzidas, em batelada e continuamente, pois pretende-se correlacionar o tipo de micro-espuma produzida com a eficiência do processo de remediação.

#### **2.5.4 - Aplicações das micro-espumas na remediação e biorremediação de solos**

Uma série de aplicações das micro-espumas foi exemplificada na Tabela 2.6, mostrando o potencial desta técnica para vários processos, principalmente para os de separação, em geral. Podem-se agrupar as diversas aplicações das micro-espumas em quatro grupos principais:

- 1 – Flotação para remoção de produtos biológicos e não biológicos;
- 2 – Recuperação de proteínas;
- 3 – Aumento da transferência de oxigênio;
- 4 – Remediação ou Biorremediação de solos.

As três primeiras aplicações não serão descritas neste trabalho, visto que não serão investigadas. A seguir será feita uma descrição e uma breve revisão, do processo de remediação de solos utilizando as micro-espumas.

Na remediação de subsolos contaminados com NAPLs, as micro-espumas podem ser utilizadas tanto para a mobilização e solubilização da fase contaminante como, também, para o fornecimento de oxigênio necessário para o processo de biorremediação em subsolos de elevada profundidade.

JACKSON *et al.* (1998) reportaram o uso das micro-espumas para aumento do transporte de bactérias através de uma matriz porosa de solo. Os autores observaram que a utilização dessas espumas mostrou-se vantajosa quando comparada com a simples utilização de soluções de surfatantes.

Alguns dos trabalhos mais completos pesquisados, e que serviram de base para o presente trabalho, foram os de OLIVEIRA (2004) e OLIVEIRA *et al.* (2004b) que estudaram os aspectos reológicos envolvidos no escoamento de espumas e realizaram ensaios em coluna com meio poroso, constituído de esfera de vidro e contaminado com n-dodecano, de forma a avaliar a eficiência de remediação das técnicas de injeção de solução surfatante e espumas. Foi mostrado, através dos estudos reológicos, que as micro-espumas apresentaram um forte comportamento pseudo-plástico e que sua viscosidade aumenta com o incremento da porosidade da micro-espuma. As principais conclusões apresentadas, em relação aos estudos de remediação, foram que a injeção de espumas é mais eficiente que a injeção de solução surfatante e que as micro-espumas apresentaram maior eficiência de remoção do que as espumas regulares quando sua porosidade de gás situa-se abaixo de 0,65.

A Tabela 2.7 apresenta um sumário de vários trabalhos publicados e realizados em escala de bancada, que tratam da remediação em meios porosos utilizando água, solução de surfatante e espumas como fluido de injeção. Tais estudos foram realizados em colunas de

diferentes dimensões e procuraram simular o processo de remediação *in-situ* de um solo contaminado.

Tabela 2.7: Trabalhos da literatura de remediação em meios porosos

Colunas	Meio poroso	Contaminante	Surfatantes	Processo	Referência
D=3cm L=10cm	Esferas de vidro: $D_p=0,1$ cm	n-pentadecano	Triton SP-175 Triton SP-190	$R_{SS}$ e $R_{ER}$	HUANG e CHANG (2000)
D=3,5cm L=15cm	Areia fina e grossa	pentaclorofenol	Triton X-100 JBR425	$R_{ER}$	MULLIGAN e EFTEKHARI (2003)
D=5,75cm L=10cm	Areia $D_p < 2$ mm	óleo de transmissão	SDS	$R_A$ , $R_{SS}$ e $R_{ME}$	ROY <i>et al.</i> (1994)
D=4,8cm L=16,5cm	Esferas de vidro $D_p = 0,42-0,84$ mm	n-dodecano	SDS	$R_A$ , $R_{SS}$ , $R_{ER}$ e $R_{ME}$	OLIVEIRA (2004)
D=7,6cm L=30,5cm	Areia $k=0,09-900\mu m^2$	-	Standapol ES-2	$P_E$	CHOWDIAH <i>et al.</i> (1998)
D=3,7cm L=6,8cm	Areia $D_p = 0,1-1,0$ mm	óleo diesel	Genepol LRO Hostapur SAS	$R_{SS}$	MARTEL e GÉLINAS (1996)
D=6cm L=100cm	Areia $D_{p(50)}=0,4$ mm	óleo diesel	DOS Tween 85	$B_{SS}$	SEABRA (1997)
D=5,75cm L=10cm	Areia $D_p < 2$ mm	Hexacloro- benzeno	Surf. Natural de pericarpo	$R_A$ , $R_{SS}$ e $R_{ME}$	KOMMALAPATI <i>et al.</i> (1998)
D=5,75cm L=10cm	Areia $D_p < 2$ mm	naftaleno	Tergitol HTAB e SDS	$R_A$ , $R_{SS}$ e $R_{ME}$	ROY <i>et al.</i> (1995)
D=6,4cm L=30,5cm	Areia fina	ác. acético 2,4- diclorofenólico	DDBS	$R_A$ , $R_{SS}$ e $R_{ME}$	ROY <i>et al.</i> (1992)

D=diâmetro da coluna, L=altura da coluna, k=permeabilidade do meio poroso,  $D_p$ =diâmetro de partícula

$R_A$ ,  $R_{SS}$ ,  $R_{ER}$  e  $R_{ME}$ : Remediação com água, solução de surfatante, espuma regular e com micro-espuma, respectivamente.  $B_{SS}$ : Biorremediação com solução de surfatante.  $P_E$ : Propagação de espuma no meio poroso

Como pode ser observado na Tabela 2.7, a maioria dos trabalhos da literatura que investiga o processo de remediação, utiliza soluções de surfatantes como fluido de injeção,

alguns trabalhos utilizam as espumas regulares e poucos trabalhos, constantes das bases de informação pesquisadas, investigaram micro-espumas como fluidos de injeção.

De uma forma geral, há um grande número de trabalhos na literatura, que investiga a remediação de solos com soluções de surfatantes, entretanto, relativamente poucos trabalhos utilizando espumas. Neste contexto, mostra-se oportuno o estudo comparativo do processo de remediação de solos arenosos com soluções de surfatantes, espumas regulares e micro-espumas.

## — CAPÍTULO 3 —

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, serão apresentados os materiais utilizados, os sistemas experimentais e as determinações e medidas experimentais realizadas. Serão apresentados também os planejamentos experimentais aplicados ao processo de remediação utilizando solução surfatante, espumas regulares e micro-espumas como fluidos de remediação.

#### 3.1 – Materiais

##### 3.1.1 – O meio poroso

O solo utilizado no presente trabalho foi constituído por areia de quartzo. Foi realizada a caracterização da areia quanto à densidade e distribuição granulométrica, e do meio poroso quando à permeabilidade e porosidade, sendo os resultados apresentados no Capítulo 4.

##### 3.1.2 – Contaminante utilizado no processo de remediação

O contaminante orgânico alvo (NAPL) utilizado no presente trabalho foi o óleo diesel comercial, adquirido nos postos PETROBRAS. Este contaminante foi selecionado devido à baixa volatilidade e sua fácil manipulação, além de representar um importante combustível, de incidência relativamente alta na contaminação de solos e subsolos. Algumas propriedades do óleo diesel comercial da PETROBRAS estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do óleo diesel

Faixa de hidrocarbonetos	~ C <sub>8</sub> a C <sub>30</sub>
Massa molar média	200 - 220
Densidade relativa a 20/24°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.80 – 0.89
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	2.6 – 4.1
Pressão de vapor (mmHg)	10.34
Ponto de ebulição (°C)	139.10

Fonte: CENPES/PETROBRAS

A caracterização do óleo diesel em relação aos hidrocarbonetos presentes foi realizada pelo CENPES/PETROBRAS, conforme ilustrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel

Hidrocarbonetos	% em massa
Saturados	74,8
Monoaromáticos	17,7
Diaromáticos	5,0
Poliaromáticos	2,1
Olefinas	0,4

Fonte: CENPES/PETROBRAS

### 3.1.3 - Surfatantes

Foram testados diversos surfatantes comerciais nos testes preliminares de remediação, nomeados e caracterizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Surfatantes comerciais utilizados nos testes preliminares

Propriedade	CTAB (catiônico)	TX-100 (não-iônico)	SDS (aniônico)	RENEX-400 (não-iônico)	NaOL (aniônico)
Nome	Brometo de cetiltrimetilamônio	Octilfenol etoxilado	Dodecil sulfato de sódio	Nonilfenol etoxilado	Oleato de sódio
Fórmula	$C_{19}H_{42}BrN$	$C_{34}H_{62}O_{11}$	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	$C_{95}H_{184}O_{41}$	$C_{17}H_{33}O_2Na$
Fornecedor	REAGEN	VETEC	VETEC	OXITENO	VETEC
CMC (mM)	0,9	0,2	8	0,3	1
Massa Molar	364,45	646,9	288,4	1980	304,45

## 3.2 - Produção de espumas regulares e micro-espumas

### 3.2.1 – Produção de micro-espuma em batelada

Como já citado anteriormente, as micro-espumas (ME) são produzidas por agitação mecânica de uma solução de surfatante sob alta taxa de cisalhamento. Assim, para a geração das micro-espumas foi utilizado o misturador de alta rotação Ultra-Turrax<sup>®</sup> da IKA<sup>®</sup>, modelo T18 basic. Na Figura 3.1 é apresentada uma foto do aparelho com indicações de seus principais componentes.

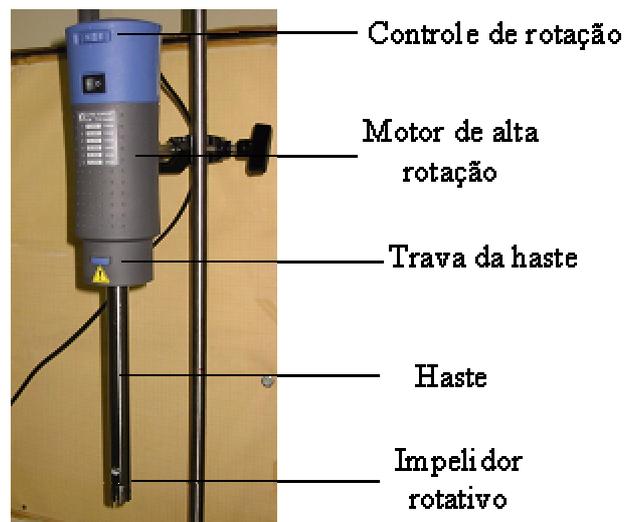


Figura 3.1: Aparelho utilizado no preparo da micro-espuma

Inicialmente as micro-espumas foram produzidas em batelada para sua caracterização, de acordo com o seguinte procedimento experimental. Em um becher, foram preparados 300 mL da solução surfatante, a uma concentração pré-determinada, a qual foi submetida à agitação mecânica, utilizando o misturador de alta rotação apresentado anteriormente. A rotação aplicada e o tempo de preparo foram pré-definidos e a micro-espuma produzida após esse procedimento foi imediatamente direcionada para uma proveta graduada para os testes de caracterização, em termos de porosidade e estabilidade.

### 3.2.2 – Produção contínua de micro-espuma

Visando a aplicação das micro-espumas no processo de remediação, foi utilizada uma metodologia experimental para a sua produção contínua, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.2.

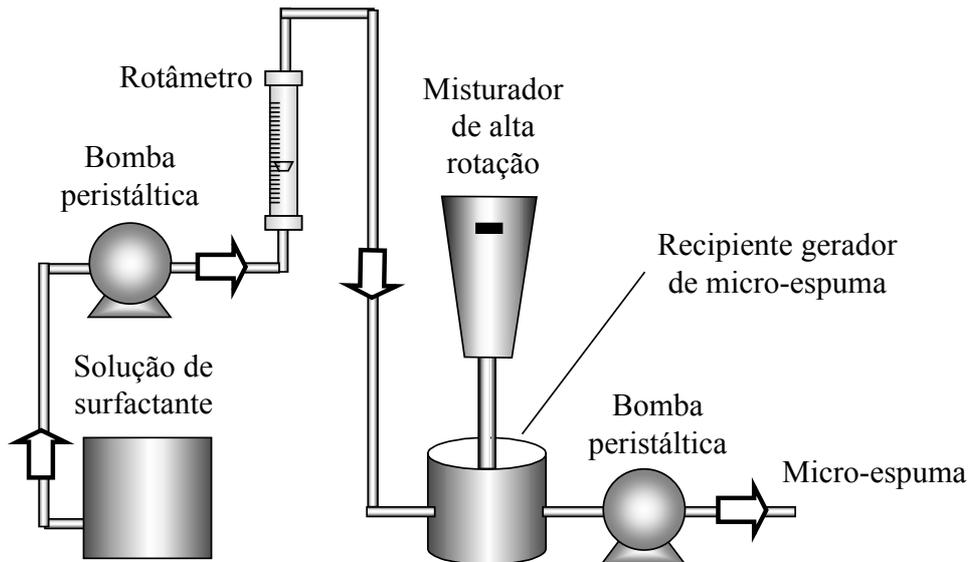


Figura 3.2: Esquema experimental de produção contínua de micro-espuma

Inicialmente, o recipiente gerador de micro-espuma foi carregado com 500 ml de solução surfatante. Com o misturador de alta rotação operando, esta solução foi mantida sob cisalhamento por 2 minutos a uma rotação pré-estabelecida. Em seguida foram acionadas as bombas de alimentação de solução surfatante e de retirada da micro-espuma produzida, mantendo o misturador ligado até o final do processo. A vazão da micro-espuma produzida foi controlada, por uma bomba peristáltica, de forma que o nível do recipiente gerador de micro-espuma fosse mantido constante. Todos os testes foram realizados com concentração do surfatante SDS de 7 g/L.

Durante a operação, amostras da micro-espuma foram recolhidas, em tempos adequados, para sua caracterização através de medidas de vazão mássica e de vazão volumétrica. A vazão mássica foi obtida com auxílio de uma balança digital de duas casas decimais (GEHAKA<sup>®</sup>, BG1000), pesando-se a micro-espuma produzida em tempos adequados. A vazão volumétrica foi obtida diretamente, com auxílio de uma proveta graduada.

### 3.2.3 – Produção de espumas regulares em batelada

Com o intuito de verificar o efeito de algumas variáveis na produção de espuma regular (ER), a mesma foi inicialmente produzida em batelada utilizando o esquema experimental apresentado na Figura 3.3, a seguir.

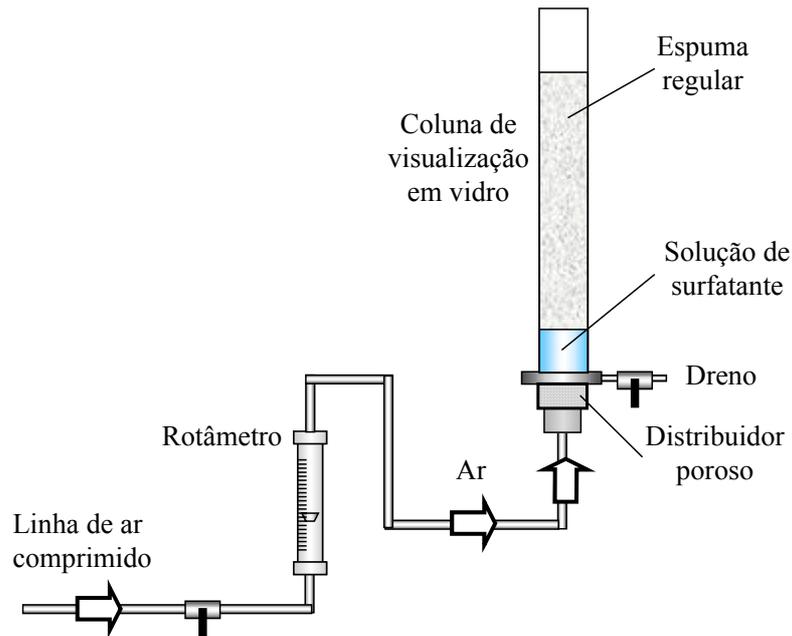


Figura 3.3: Esquema experimental para a produção das espumas regulares em batelada

O princípio de produção das ER consiste no borbulhamento de ar comprimido em uma solução surfatante sob condição controlada de vazão e tempo de borbulhamento. Na base da coluna de 0,05 m de diâmetro interno e 0,5 m de altura, foi instalado um meio poroso, constituído de esferas de vidro consolidadas com 5% de Araldite<sup>®</sup> em peso, para distribuição do ar. Todos os experimentos foram conduzidos com volume inicial de 50 mL de solução surfatante e tempo de borbulhamento de 1 minuto. O volume de espuma gerado foi quantificado a partir de leitura visual, empregando graduação existente na coluna de vidro. A porosidade da ER foi determinada com auxílio da equação 3.1.

$$\varepsilon = 1 - \frac{(M_{si} - M_{sd})}{V_t \cdot \rho_s} \quad (3.1)$$

onde:  $M_{si}$  é a massa inicial de solução surfatante,  $M_{sd}$  é a massa de solução surfatante drenada após a formação da ER,  $V_t$  é o volume total de ER formada e  $\rho_s$  é a densidade da solução de surfatante.

### 3.2.4 – Produção contínua de espumas regulares

Para a produção contínua de espumas regulares utilizou-se o aparato experimental apresentado na Figura 3.4.

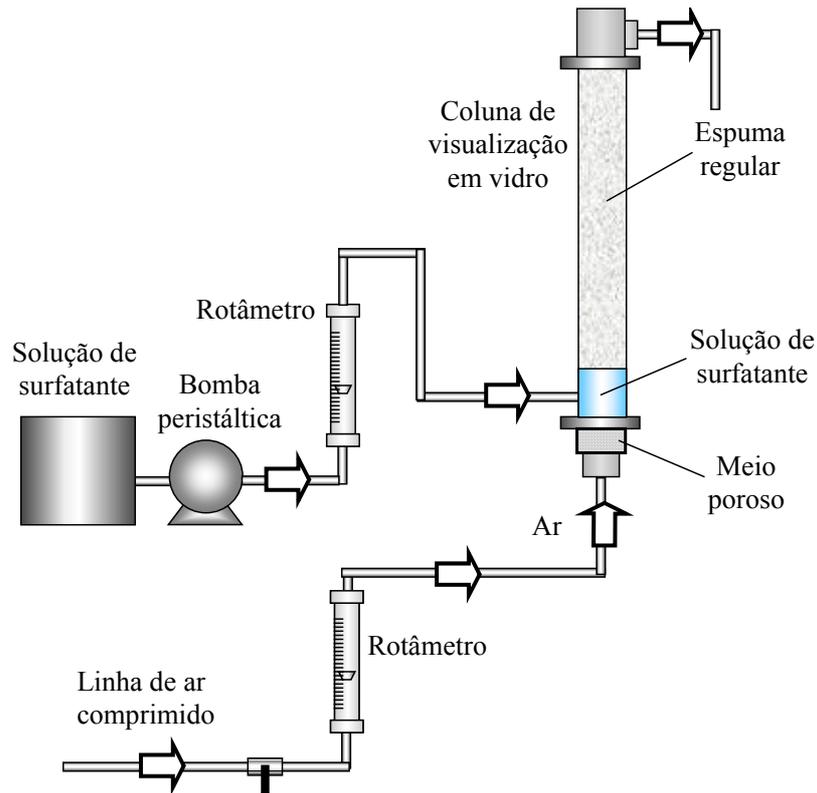


Figura 3.4: Aparato experimental utilizado na produção contínua de espumas regulares

O princípio de produção das espumas regulares de forma contínua é o mesmo utilizado para a produção em batelada, empregando-se borbulhamento de ar. Entretanto, na produção contínua das ER, tanto o ar quanto a solução surfatante são bombeadas continuamente com vazões controladas, através de rotômetros, como ilustrado na Figura 3.4. O procedimento experimental consiste em ajustar primeiramente a vazão de ar para o valor desejado e posteriormente ajustar a vazão de solução surfatante injetada, de forma a manter fixo o nível da solução dentro da coluna de vidro. Atinge-se condição de operação permanente e a ER é produzida com características constantes ao longo do tempo de ensaio.

Para confirmar o estado estacionário de produção das ER, foram realizadas medidas de densidade e porosidade dessas espumas logo após a fixação do nível de solução surfatante no interior da coluna de visualização. A densidade e a porosidade das ER foram determinadas conectando-se um tubo de silicone, de 1,2 cm de diâmetro interno e 32 cm de comprimento, à saída da coluna de visualização até total preenchimento desse tubo com ER. Posteriormente, através de medidas da massa de solução surfatante acumulada no tubo, realizadas com auxílio de uma balança digital (GEHAKA<sup>®</sup>, BG1000), e do volume conhecido do tubo, foram obtidos os valores de porosidade e de densidade das ER através das Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_s}{V_t \cdot \rho_s} \quad (3.2)$$

$$\rho_{ER} = \frac{M_s}{V_t} \quad (3.3)$$

onde:  $M_s$  é a massa de solução surfatante

### 3.3 – Aparatos experimentais de remediação em coluna

#### 3.3.1 – Aparato experimental de remediação em coluna com solução surfatante

De forma a simular o processo de remediação *in-situ* de um solo contaminado, foi montado um aparato experimental, em escala de bancada, como apresentado na Figura 3.5. Este aparato foi montado para utilização de solução surfatante como fluido de remediação, para utilização das espumas regulares e micro-espumas o mesmo será modificado para configurações mais adequadas que serão apresentadas nos itens seguintes. O aparato é constituído basicamente por uma reservatório de solução surfatante, 1 bomba peristáltica (Cole & Parmer®, Mod.302FM-B), 1 rotâmetro (AALBORG Instruments®, 112-02ST) e a coluna propriamente dita. A coluna é construída em vidro para melhor visualização do meio poroso (areia) e fixada, nas extremidades, por flanges de Nylon (detalhes no APÊNDICE A). A pressão do fluido de injeção na alimentação da coluna pode ser medida com auxílio de um “tubo em U”, tendo como fluido manométrico a água.

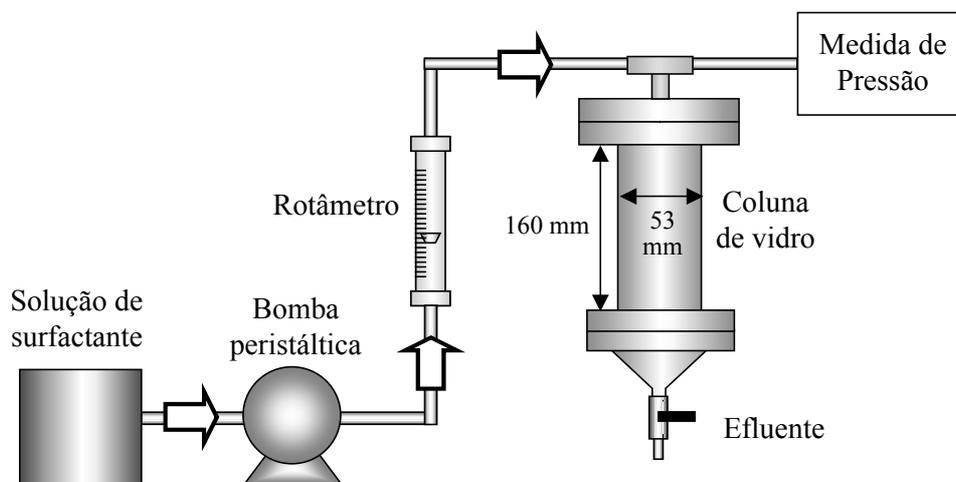


Figura 3.5: Aparato experimental de remediação em coluna com solução surfatante

### ➤ Procedimento experimental

Inicialmente a coluna é carregada com o óleo diesel, pela parte superior da coluna, até um volume pré-estabelecido. Em seguida a areia é introduzida na coluna aos poucos, fazendo-se sempre pequenas batidas na parte externa da coluna com um bastão, de forma a obter a melhor compactação possível do meio poroso. Este procedimento é feito até que toda a coluna seja preenchida com areia. Em seguida a válvula na base da coluna é aberta para liberar o óleo saturado na coluna por gravidade, até que se atinja uma concentração de óleo residual desejada. Desta forma, conhecendo a massa de óleo adicionado na coluna e a massa de óleo drenado por gravidade obtém-se, por diferença, a massa de óleo residual no meio poroso. O processo então é iniciado acionando-se a bomba peristáltica, e ajustando-se a vazão de alimentação, em fluxo descendente, da solução surfatante ao meio poroso. Durante toda a operação, amostras do efluente são recolhidas, em tempos adequados, para determinação da concentração de óleo removida e posterior cálculo da eficiência do processo.

### 3.3.2 – Aparato experimental de remediação em coluna com espuma regular

Para utilização de espumar regular (ER) como fluido de remediação, o aparato experimental do item 3.3.1 foi modificado conforme apresentado na Figura 3.6. O aparato é basicamente o mesmo utilizado na produção contínua de ER, com uma etapa adicional de injeção da ER produzida continuamente na coluna onde foram realizados os testes de remediação.

### ➤ Procedimento experimental

O experimento é iniciado com a preparação da coluna, procedimento apresentado anteriormente no item 3.3.1, até que se atinja a concentração de óleo residual desejada. O processo de remediação é então iniciado ajustando-se primeiramente a vazão de ar e seguidamente a vazão de solução surfatante para valores pré-estabelecidos de forma a produzir a ER que é injetada continuamente, em fluxo descendente, na coluna contendo o meio poroso contaminado com o óleo diesel. Durante toda a operação, amostras do efluente (na forma de solução e de espuma) são recolhidas para determinação da concentração de óleo removida e posterior cálculo da eficiência do processo. Foi necessário esperar a quebra das

espumas regulares, recolhidas em beckés, de forma a desprender a fase gasosa, antes das análises gravimétricas para determinação do teor de óleo no efluente.

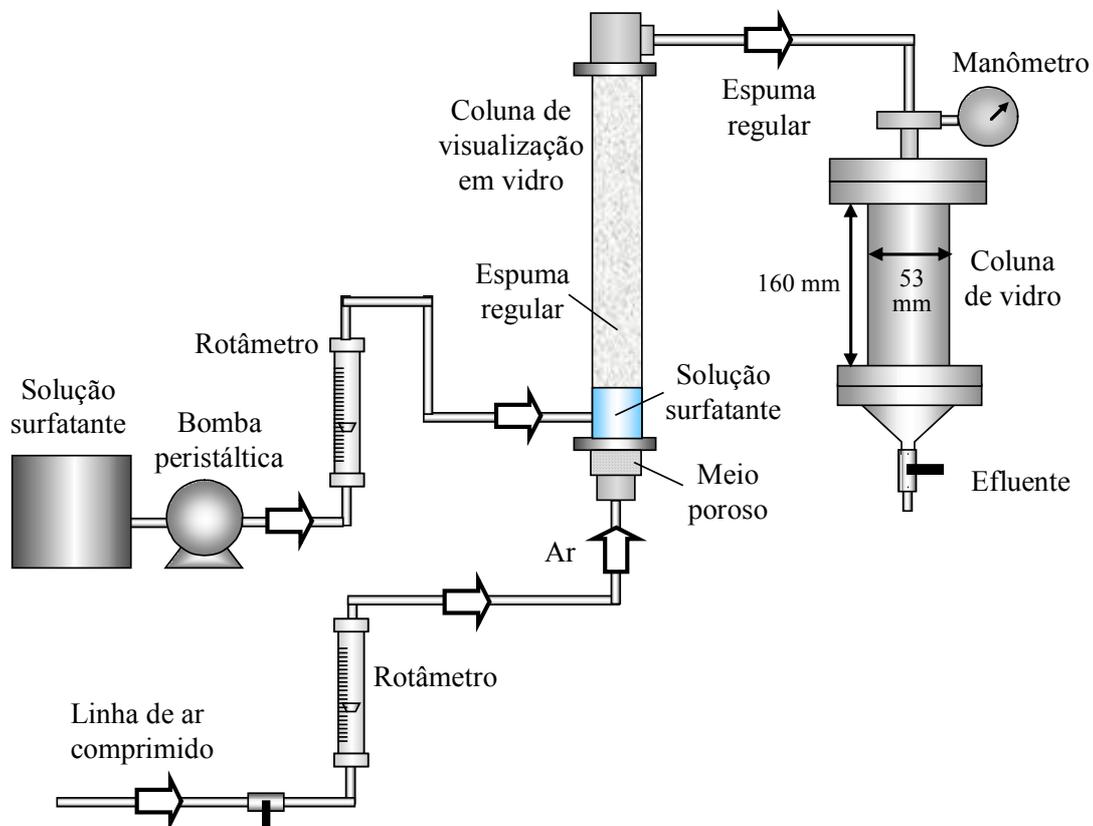


Figura 3.6: Aparato experimental de remediação em coluna com espuma regular

### 3.3.3 – Aparato experimental de remediação em coluna com micro-espuma

Assim como no processo de remediação com espuma regular, o aparato experimental do item 3.3.1 foi modificado conforme apresentado na Figura 3.7. O aparato é basicamente o mesmo utilizado na produção contínua de ME, com uma etapa adicional de injeção da ME produzida continuamente na coluna onde foram realizados os testes de remediação.

#### ➤ Procedimento experimental

O experimento é iniciado com a preparação da coluna, procedimento apresentado anteriormente no item 3.3.1, até que se atinja a concentração de óleo residual desejada. A ME é previamente preparada, conforme o item 3.2.2, e então injetada continuamente para a coluna contendo o meio poroso contaminado com o óleo diesel. De forma similar aos experimentos com ER, amostras do efluente (na forma de solução e de espuma) são recolhidas para

determinação da concentração de óleo removida e posterior cálculo da eficiência do processo. Foi necessário esperar a quebra das micro-espumas recolhidas em becks, de forma a desprender a fase gasosa, antes das análises gravimétricas para determinação do teor de óleo no efluente.

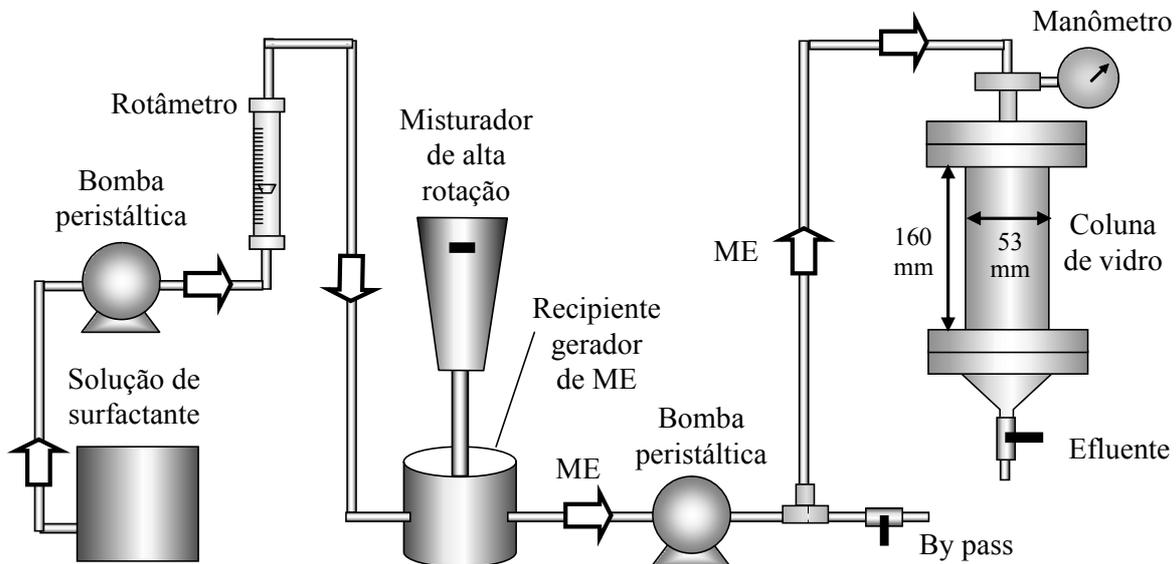


Figura 3.7: Aparato experimental de remediação em coluna com micro-espuma

### 3.4 – Medidas experimentais

#### 3.4.1 - Determinação da distribuição de tamanho das partículas de areia

A análise granulométrica da areia foi realizada através do procedimento clássico de peneiração através do sistema Tyler (PERRY e GREEN, 1998), no qual foram utilizadas peneiras com mesh variando de 12 a 50. Através da distribuição de tamanho, foi determinado o diâmetro médio das partículas, o diâmetro de Sauter, definido como

$$D_p = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{dX}{D_{\#}}} \quad (3.4)$$

em que  $D_p$  é o diâmetro médio de Sauter;  $dX$  representa a fração mássica acumulada, e  $D_{\#}$  é o diâmetro de abertura da peneira.

### 3.4.2 - Determinação da distribuição de tamanho de bolhas

#### 3.4.2.1 - Micro-espumas

A distribuição de tamanho das bolhas das micro-espumas foi determinada por análise no equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para a determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,05 – 550µm. Um exemplo da distribuição obtida pode ser vista no APÊNDICE B.

#### 3.4.2.2 - Espumas regulares

A distribuição de tamanho das bolhas das espumas regulares foi determinada experimentalmente a partir de imagens fotográficas obtidas por uma câmera digital (Sony Mavica, MVC-FD91<sup>®</sup>), utilizando a metodologia proposta por SILVA e LAGE (2000). As imagens digitais das bolhas foram analisadas e processadas através do software comercial de processamento digital de imagens *ImageJ*<sup>®</sup>, versão 1.36b (ABRAMOFF *et al.*, 2004).

A distribuição de tamanhos das bolhas foi determinada com o diâmetro de círculo equivalente, calculado a partir da área projetada, através da seguinte equação:

$$D_b = 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3.5)$$

onde A é a área da bolha projetada, obtida a partir da análise de imagem

### 3.4.3 - Determinação da densidade da partícula

A densidade da areia ( $\rho_p$ ) foi determinada pela técnica clássica de picnometria.

### 3.4.4 - Determinação da permeabilidade do meio poroso

A permeabilidade do meio poroso de areia foi determinada por permeamtria, utilizando a montagem experimental ilustrada na Figura 3.8. O experimento consistiu em fazer percolar água pela matriz porosa, utilizando uma bomba peristáltica, ao mesmo tempo em que se media

a vazão de água e a queda de pressão correspondente a essa vazão. Os resultados obtidos serão apresentados no Capítulo 4.

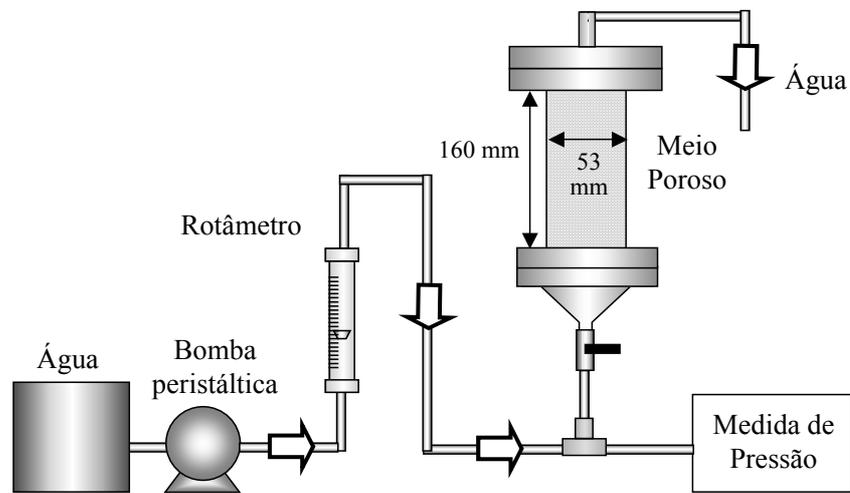


Figura 3.8: Montagem experimental da permeamtria com água

### 3.4.5 - Determinação da porosidade do meio poroso

A porosidade do meio poroso foi determinada por volumetria, a qual consiste em se determinar experimentalmente o volume do leito de partículas (altura e área transversal) e, conhecendo a densidade da partícula e a massa de partículas no leito, pode-se determinar a porosidade ( $\varepsilon$ ) pela equação 3.6.

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho_p A_t h} \quad (3.6)$$

onde  $m$  é a massa de areia na coluna,  $\rho_p$  a densidade da areia,  $A_t$  a área transversal da coluna e  $h$  a altura da coluna

### 3.4.6 - Determinação do volume de poro da coluna de areia

O volume de poro é comumente utilizado para normalizar o volume de solução remediadora injetada na coluna de areia. Um volume de poro ( $V_p$ ) corresponde ao volume de “vazios” da coluna totalmente preenchida com areia, ou seja, o produto da porosidade do meio poroso pelo volume da coluna, como representado pela equação 3.7.

$$V_p = \varepsilon \cdot A_t \cdot h \quad (3.7)$$

### 3.4.7 - Determinação da área superficial específica da areia

A área superficial específica da areia ( $a_p$ ), para partículas consideradas esféricas e não porosas, é definida pela equação 3.8 abaixo, é foi determinada conhecendo-se a massa específica e o diâmetro da areia.

$$a_p = \frac{6}{\rho_p \cdot D_p} \quad (3.8)$$

### 3.4.8 - Determinação da concentração de óleo diesel

Devido à dificuldade na determinação da concentração de óleo diesel, no meio poroso de areia, no interior da coluna, optou-se por determinar a concentração de óleo diesel removida no efluente com a passagem do fluido de remediação. A determinação da concentração de óleo diesel no efluente foi efetuada por gravimetria (OLIVEIRA, 2004), que consiste em determinar a densidade média das amostras, recolhidas em picnômetros, com auxílio de uma balança analítica digital com precisão de quatro casas decimais (OHAUS®). Conhecendo-se a massa específica das fases originais (solução surfatante e óleo diesel), foi determinado o conteúdo de cada fase por meio de um balanço de massa, de acordo com as equações 3.9 e 3.10.

$$\rho_s V_s + \rho_o V_o = M \quad (3.9)$$

$$V_s + V_o = V \quad (3.10)$$

onde  $\rho_s$  e  $\rho_o$  são as densidades da solução surfatante e do óleo diesel,  $V_s$  e  $V_o$  os volumes da solução surfatante e do óleo diesel,  $M$  e  $V$  a massa e o volume do efluente (mistura da solução surfatante e óleo diesel)

Dessas equações é obtido o volume do óleo diesel e então a massa de óleo diesel ( $m_o$ ) na amostra de efluente, conhecida a sua densidade. De acordo com a equação 3.10, foi

considerado não haver alteração do volume na mistura da solução surfatante com o óleo diesel. Baseado em um teste, numa condição do processo que poderia levar a uma variação do volume da mistura, foram misturados 70 mL de uma solução com concentração de surfatante de SDS três vezes acima da CMC com 30 mL de óleo diesel. Depois de uma vigorosa agitação e de um tempo de repouso de pelo menos duas horas, foi observado visualmente uma compressão muito pequena de volume em relação à soma dos volumes adicionados (100 mL), tornando-se aceitável a consideração feita.

A concentração de óleo diesel no efluente ( $C_{os}$ ) é obtida pela relação

$$C_{os} = \frac{m_o}{V} \quad (3.11)$$

#### 3.4.9 – Determinação da eficiência do processo

A eficiência do processo é medida em termos do percentual de remoção de óleo diesel, devido à passagem do fluido de remediação na coluna de areia. A eficiência é dada pela equação 3.12.

$$\eta(\%) = \frac{m_o}{m_{oR}} \times 100 \quad (3.12)$$

onde  $m_{oR}$  é a massa de óleo residual no meio poroso depois da drenagem por gravidade, antes da remediação.

#### 3.4.10 – Determinação da porosidade de gás e da estabilidade das micro-espumas

A porosidade de gás da micro-espuma foi obtida experimentalmente, com auxílio de uma proveta, de acordo com o esquema ilustrativo da Figura 3.9, empregando-se a equação 3.13.

$$\varepsilon = \frac{(V_t - V_s)}{V_t} \quad (3.13)$$

A estabilidade da micro-espuma foi quantificada em termos do tempo de meia-vida ( $T_{0,5}$ ), de acordo com o item 2.5.2 apresentado na Revisão Bibliográfica. O tempo de meia-vida é definido como o tempo necessário para que o volume inicial de fase líquida presente na micro-espuma seja reduzido à metade (Figura 3.9).

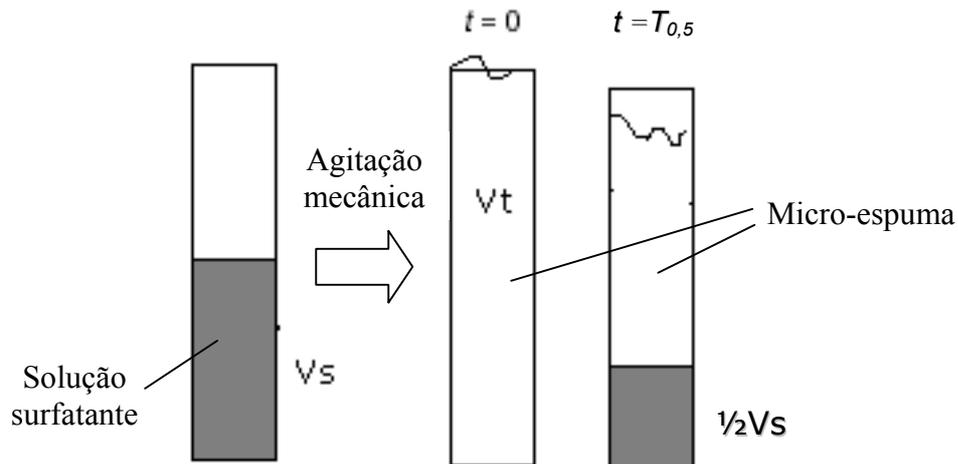


Figura 3.9: Esquema ilustrativo da obtenção experimental da porosidade de gás e da estabilidade das micro-espumas

### 3.4.11 – Reologia dos fluidos utilizados na remediação

De forma a caracterizar o escoamento dos fluidos de injeção, utilizados no processo de remediação, foram estudados alguns aspectos reológicos com auxílio da viscometria capilar, estendendo-se a formulação clássica sobre o escoamento de fluidos newtonianos para o caso de fluido não-newtoniano. A estratégia consistiu em utilizar a viscosidade efetiva ( $\mu_{ef}$ ) no lugar da viscosidade do fluido na formulação clássica, de acordo com SILVA TELLES e MASSARANI (1977) e SCHEID e MASSARANI (2000). A viscosidade efetiva pode ser calculada conhecendo-se a função reológica tensão cisalhante  $\tau$  (uma propriedade material do fluido) e a taxa de deformação característica ou taxa de cisalhamento  $\gamma$  (uma propriedade cinemática do escoamento), de acordo com a equação 3.14.

$$\mu_{ef} = \frac{\tau(\gamma)}{\gamma} \quad (3.14)$$

O desenvolvimento realizado pelos autores, que parte da equação de Poiseuille, pode ser encontrado no trabalho de SCHEID (1997), a partir do qual, se obtém a equação 3.15 para a viscosidade efetiva e 3.16 para a taxa de deformação característica.

$$\mu_{ef} = \frac{\pi D^4}{128 \cdot Q} \left( -\frac{\Delta P}{L} \right) \quad (3.15)$$

$$\gamma = 6,4 \frac{v}{D} \quad (3.16)$$

onde  $v$  é a velocidade de escoamento do fluido, dada pela razão entre a vazão volumétrica do fluido ( $Q$ ) e a área transversal do tubo capilar,  $D$  é o diâmetro interno do tubo capilar,  $L$  é o comprimento do tubo capilar e  $\Delta P$  a queda de pressão associada ao escoamento do fluido.

Esta formulação foi desenvolvida por MASSARANI e SILVA TELLES (1992) a partir dos resultados obtidos para o escoamento laminar de fluidos não-newtonianos em dutos, no qual se enquadra o caso do viscosímetro capilar para número de Reynolds abaixo de 2100.

Os testes experimentais de reologia capilar foram realizados através da passagem contínua dos fluidos por um tubo capilar de vidro com diâmetro interno de 0,30 cm e comprimento de 40,5 cm, como ilustrado pela Figura 3.10.

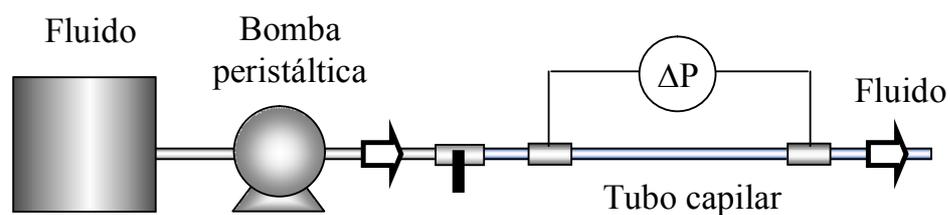


Figura 3.10: Esquema experimental para determinação da reologia capilar dos fluidos

Todos os testes foram realizados em temperatura constante de 23° C. Para minimizar os efeitos de entrada sobre as medidas de diferença de pressão, são recomendados capilares com razão entre comprimento e diâmetro ( $L/D$ ) maior que 20 (SCHRAMM, 1994). Para o tubo capilar utilizado neste trabalho a razão  $L/D$  foi de 135.

A vazão volumétrica de escoamento dos fluidos foi controlada na bomba peristáltica de alimentação do tubo capilar e determinada através de medições de massa recolhida com o tempo com auxílio de um cronômetro e uma balança digital (GEHAKA<sup>®</sup>, BG1000). Para cada vazão foi medida a queda de pressão associada, com auxílio de um manômetro de água, através da equação 3.17.

$$\Delta P = \rho_m \cdot g \cdot h \quad (3.17)$$

sendo  $\rho_m$  a massa específica do fluido manométrico (água),  $g$  a aceleração da gravidade e  $h$  a altura de fluido manométrico deslocado.

De acordo com esse procedimento, foi levantada a reologia dos fluidos, utilizando-se a equação 3.15 para determinação da viscosidade efetiva e a equação 3.16 para determinação da taxa de deformação característica do escoamento. A tensão cisalhante foi obtida pela equação 3.14.

### **Reologia das micro-espumas**

Para o levantamento reológico das micro-espumas foi utilizado o viscosímetro capilar apresentado anteriormente, utilizando-se do esquema e procedimento experimental já citado no item 3.2.2 para a sua produção contínua e posterior passagem no tubo capilar.

### **Modelo de Ostwald-de Waele – Modelo de Potência**

No presente trabalho foi adotado o modelo de Ostwald-de Waele, muito conhecido como Modelo de Potência (Power-law), com o objetivo de descrever o escoamento das micro-espumas em tubos capilares, para estudo de sua reologia. O modelo de potência é comumente utilizado para descrever o comportamento reológico de fluidos não-newtonianos, sendo representado pela equação 3.18.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.18)$$

onde  $K$  representa o índice de consistência e  $n$  o índice de comportamento do fluido

Para descrever o comportamento reológico de espumas regulares, WINKLER *et al.* (1994) utilizaram o modelo de potência corrigido volumetricamente, como apresentado na equação 3.19. O modelo utilizado por esses autores, proposto pela primeira vez por VALKÓ e ECONOMIDES (1992) e utilizado posteriormente por ENZENDORFER *et al.* (1995); OLIVEIRA *et al.* (2004b) e TSENG *et al.* (2006), considera que espumas com diferentes porosidades apresentam comportamento reológico similares de escoamento, uma vez considerado os seus respectivos fatores de expansão volumétrica ( $\varepsilon_s$ ), definido pela equação 3.20. Esses fatores podem ser obtidos a partir da porosidade de gás da espuma ( $\varepsilon$ ) de acordo com a equação 3.21.

$$\frac{\tau}{\varepsilon_s} = K \cdot \left( \frac{\gamma}{\varepsilon_s} \right)^n \quad (3.19)$$

$$\varepsilon_s = \frac{V_t}{V_s} \quad (3.20)$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{(1 - \varepsilon)} \quad (3.21)$$

onde  $V_t$  é o volume total de espuma e  $V_s$  é o volume de fase líquida presente na espuma

### **3.5 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação**

#### **3.5.1 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com soluções surfatantes**

A partir de um número reduzido de experimentos, foi realizado um planejamento experimental aplicado ao processo de remediação em coluna, utilizando-se soluções de surfatantes como fluido de injeção. Com o planejamento experimental pretendeu-se avaliar a influência e a importância de variáveis operacionais inerentes ao processo de remediação (variáveis independentes ou avaliadas) sobre a eficiência do mesmo (variável dependente ou resposta), buscando, a partir daí, melhores condições de trabalho em relação às variáveis de estudo.

O planejamento experimental escolhido foi do tipo fatorial completo com uma variável dependente e quatro independentes, a saber:

*Variável dependente:* eficiência do processo de remoção de óleo ( $\eta$ )

*Variáveis independentes:* Vazão de injeção da solução surfatante ( $Q_s$ ), tamanho médio das partículas do meio poroso ( $D_p$ ) (ligado a permeabilidade do meio), concentração inicial de contaminante no meio poroso ( $C_{oi}$ ) e a concentração de surfatante do fluido de injeção ( $C_s$ ).

Foi admitido para cada variável independente uma faixa de operação localizada entre -1 e +1, dentro de um domínio operacional pretendido. No caso específico foram estudadas as faixas presentes na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Faixas de trabalho das variáveis independentes – ensaios de remediação com solução surfatante

Níveis	$Q_s$ (mL/min)	$D_p$ (cm)	$C_{oi}$ (g/kg)	$C_s$ (g/L)
-1	5	0,04	40	2,3
0	20	0,08	60	7,0
+1	35	0,12	80	11,7

O planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo do tipo  $2^{NX}$ , sendo NX o número de variáveis avaliadas. Neste caso, somando 16 experimentos do planejamento com uma réplica no ponto central para avaliar o erro experimental, foram totalizados 19 experimentos como mostrado na Tabela 3.5, em variáveis normalizadas.

Os experimentos foram realizados utilizando o aparato experimental de remediação em coluna, de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3.2.

Tabela 3.5: Planejamento experimental fatorial completo – ensaios de remediação com solução surfatante

Experimentos	$Q_s^*$	$D_p^*$	$C_{oi}^*$	$C_s^*$
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1
3	-1	-1	+1	-1
4	-1	+1	-1	-1
5	+1	-1	-1	-1
6	-1	-1	+1	+1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	-1	-1
9	-1	+1	+1	+1
10	+1	-1	+1	+1
11	+1	+1	-1	+1
12	+1	+1	+1	-1
13	+1	-1	-1	+1
14	+1	-1	+1	-1
15	-1	+1	-1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17 18 19	0	0	0	0

### 3.5.2 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com espumas regulares

Utilizando-se espumas regulares como fluido de remediação, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial completo com uma variável dependente e três independentes, a saber:

Variável dependente: Eficiência do processo de remoção óleo ( $\eta$ )

Variáveis independentes: Razão entre a vazão de ar e a vazão de solução surfatante ( $Q_{Ar}/Q_s$ ), tamanho médio das partículas do meio poroso ( $D_p$ ) e concentração inicial de contaminante no meio poroso ( $C_{oi}$ ).

No caso específico das espumas regulares foram estudadas as faixas presentes na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Faixas de trabalho das variáveis independentes – ensaio de remediação com espumas regulares

Níveis	$Q_{Ar}/Q_s$ (-)	$D_p$ (cm)	$C_{oi}$ (g/kg)
-1	56	0,04	40
0	82	0,08	60
+1	108	0,12	80

O planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo do tipo  $2^{NX}$ , na qual somando 8 experimentos do planejamento com uma réplica no ponto central para avaliar o erro experimental, foram totalizados 11 experimentos como mostrado na Tabela 3.7, em variáveis normalizadas, para os experimentos com espuma regular.

Tabela 3.7: Planejamento experimental fatorial completo – ensaio de remediação com espumas regulares

Experimentos	$Q_{Ar}/Q_s^*$	$D_p^*$	$C_{oi}^*$
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9. 10. 11	0	0	0

### 3.5.3 – Planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com micro-espumas

Da mesma forma, utilizando-se micro-espumas (ME) como fluido de remediação, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial completo com uma variável dependente e três independentes, são elas:

*Variável dependente:* Eficiência do processo de remoção óleo ( $\eta$ )

*Variáveis independentes:* Rotação empregada na produção contínua de micro-espumas ( $R_o$ ), tamanho médio das partículas do meio poroso ( $D_p$ ) e concentração inicial de contaminante no meio poroso ( $C_{oi}$ ).

Em relação às micro-espumas, foram estudadas as faixas presentes na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Faixas de trabalho das variáveis independentes – ensaios de remediação com micro-espumas

Níveis	$R_o$ (rpm)	$D_p$ (cm)	$C_{oi}$ (g/kg)
-1	13500	0,04	40
0	18000	0,08	60
+1	22500	0,12	80

O planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo do tipo  $2^{NX}$  (8 experimentos) com uma réplica no ponto central para avaliar o erro experimental. Com isso, foram totalizados 11 experimentos como mostrado na Tabela 3.9, em variáveis normalizadas.

Tabela 3.9: Planejamento experimental fatorial completo – ensaios de remediação com micro-espumas

Experimentos	$R_o^*$	$D_p^*$	$C_{oi}^*$
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9. 10. 11	0	0	0

## — CAPÍTULO 4 —

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 – Caracterização do meio poroso de areia

##### 4.1.1 – Distribuição de tamanho das partículas de areia

A distribuição de tamanho das partículas de areia, utilizada nos testes preliminares de remediação, foi realizada por peneiração de acordo com o item 3.4.1 e está ilustrada na Figura 4.1.

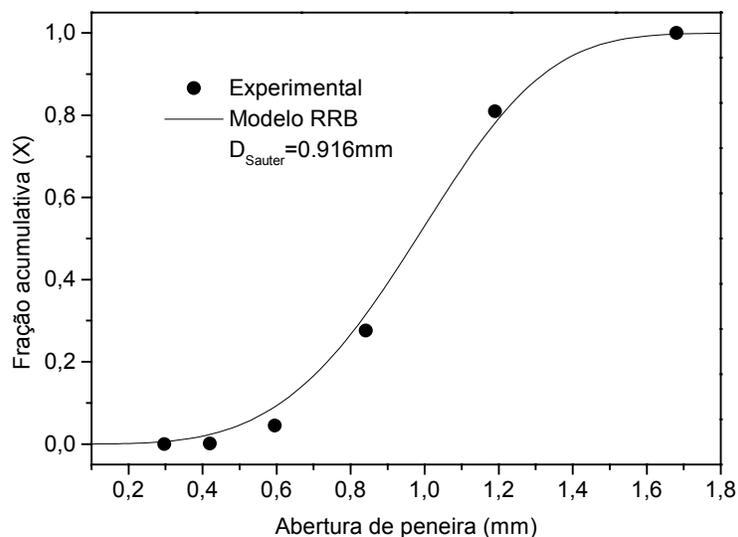


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das partículas de areia

De acordo com a Figura 4.1, pode se observar que as partículas de areia apresentam uma faixa relativamente ampla de tamanhos, cujos valores ficam concentrados na faixa de 0,5 a 1,5 mm, tendo como diâmetro médio de Sauter o valor de 0,92 mm. Os dados experimentais de fração acumulativa foram estimados pelo modelo RRB, apresentado na equação 4.1, com bom ajuste dos pontos experimentais.

$$X(D) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D}{1,072}\right)^{4,786}\right] \quad (4.1)$$

#### 4.1.2 – Determinação da permeabilidade do meio poroso

O resultado experimental da permeabilidade do meio poroso de areia, realizada no permeametro, descrito no item 3.4.4, encontra-se ilustrado na Figura 4.2.

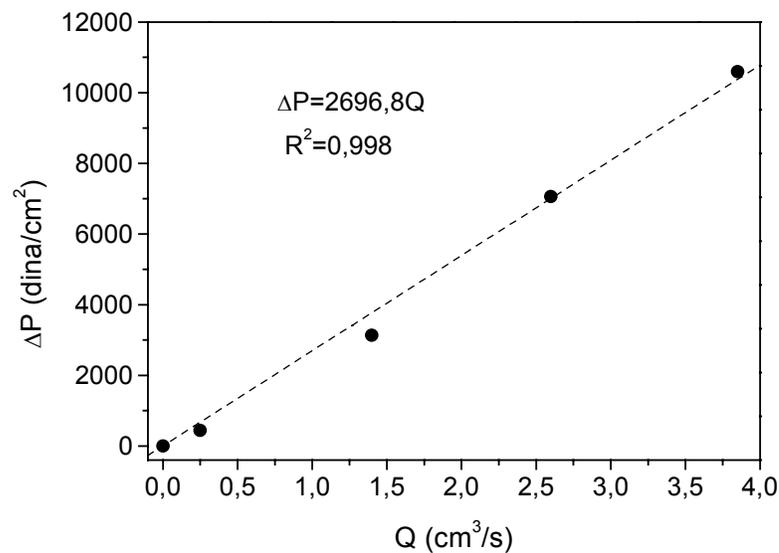


Figura 4.2: Queda de pressão no meio poroso de areia em função da vazão de água

Um ajuste linear foi obtido, permitindo a utilização da Lei de Darcy, aplicada a escoamentos isotérmicos, considerando fluido incompressível, que é definida abaixo.

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} \cdot \frac{Q}{A_t} \quad (4.2)$$

Conhecendo os valores da área da secção transversal do leito, a altura do leito e a viscosidade da água, determinou-se experimentalmente a permeabilidade ( $k$ ) do meio poroso de areia. O número de Reynolds ( $Re$ ) para a faixa de vazão utilizada ficou na faixa de 0 – 100, garantindo o escoamento laminar em tubos, caracterizado por  $Re < 2100$ .

Os valores da permeabilidade e da porosidade do meio poroso, assim como os valores do diâmetro médio, da densidade das partículas de areia e do volume de poro da coluna, encontram-se reunidos na Tabela 4.1. Esta caracterização foi feita para a areia utilizada nos experimentos preliminares de remediação com soluções surfatantes, a qual foi empregada como tal, com partículas de tamanhos diferentes, segundo a distribuição granulométrica obtida (Figura 4.1).

Tabela 4.1: Caracterização do meio poroso de areia – técnica empregada e resultados

<b>Propriedade</b>	<b>Técnica utilizada</b>	<b>Resultado</b>
Densidade da partícula	Picnometria	$\rho_p = 2,637 \text{ g/cm}^3$
Diâmetro médio da partícula	Peneiramento	$D_p = 0,092 \text{ cm}$
Permeabilidade do MP	Permeamtria	$k = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$
Porosidade do MP	Volumetria	$\varepsilon_{MP} = 0,36$
Volume de poro da coluna	Volumetria	$V_p = 178 \text{ cm}^3$

Para os experimentos do planejamento experimental, na qual se buscou avaliar o efeito do diâmetro das partículas que compõem o meio poroso, a areia utilizada nos experimentos preliminares foi fracionada, através de peneiras específicas, em diferentes tamanhos. Dessa forma, de acordo com os planejamentos experimentais apresentados no Capítulo 3, foram avaliados três tamanhos diferentes de partículas, para a composição dos meios porosos de nível -1 (partículas finas), nível 0 (partículas médias) e nível +1 (partículas grossas). A Tabela 4.2 fornece os resultados da caracterização dos três meios porosos avaliados.

Tabela 4.2: Resultados da caracterização dos três meios porosos avaliados no planejamento experimental

<b>meio poroso</b>	<b><math>\varepsilon_{MP}</math> (-)</b>	<b><math>D_p</math> (cm)</b>	<b><math>k</math> (cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>a_p</math> (cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>V_p</math> (mL)</b>
-1	0,424	0,04	1,56E-06	56,9	199,0
0	0,425	0,08	6,31E-06	28,4	199,5
+1	0,427	0,12	1,44E-05	19,0	200,2

De acordo com a Tabela 4.2, obteve-se, como era de se esperar, um aumento da permeabilidade do meio poroso e uma diminuição da área superficial específica com o aumento do diâmetro das partículas. Em relação à porosidade e volume de poro da coluna para os três meios porosos testados não houve mudança significativa de valores, ficando a porosidade em torno de 0,425 e o volume de poro próximo de 200 mL, valores esses superiores aos encontrados na Tabela 4.1 para a areia com todas as faixas de tamanho. Isto é explicado pelo fato, de quando se compacta em leito com partículas de diversos tamanhos, as menores tendem a preencher o espaço intersticial das partículas maiores, diminuindo a porosidade e o volume de poro do leito.

## **4.2 – Caracterização das espumas regulares e micro-espumas**

### **4.2.1 – Caracterização das micro-espumas produzidas em batelada**

Antes de se iniciar os estudos de remediação foi necessário realizar a caracterização das micro-espumas, de forma a encontrar melhores condições para a sua produção. Isso foi feito para as micro-espumas, produzidas em batelada, utilizando o misturador de alta rotação apresentado no item 3.2.1.

Algumas variáveis como o tempo de preparo (ou tempo de cisalhamento imposto pelo misturador), concentração de surfatante, rotação e concentração de sal na solução surfatante foram avaliadas em relação à estabilidade, porosidade e diâmetro médio de bolhas da espuma produzida.

A estabilidade foi quantificada em termos do tempo de meia-vida, já definido anteriormente. A Figura 4.3 mostra um resultado típico, que relaciona o volume de solução drenada da espuma ( $V$ ) por volume inicial de solução surfatante ( $V_s$ ) com o tempo, na qual pode-se observar que o tempo de meia-vida é obtido quando metade do volume de solução surfatante é drenado da espuma. Todos os testes de caracterização da espuma foram feitos utilizando-se 300 mL de solução surfatante de dodecil sulfato de sódio (SDS). O surfatante SDS foi eleito por apresentar melhor relação custo benefício, de acordo com os testes preliminares de remediação, que serão apresentados posteriormente no item 4.3.1, por questão de organização desses resultados.

Quanto maior o tempo de meia-vida ( $T_{0,5}$ ), maior é a estabilidade da espuma formada, o que é desejado para a produção de espuma mais consistente e com melhores características de fluidez. Na Figura 4.4 é mostrado um resultado típico do efeito do tempo de preparo ( $T_p$ ) na porosidade e estabilidade da espuma formada.

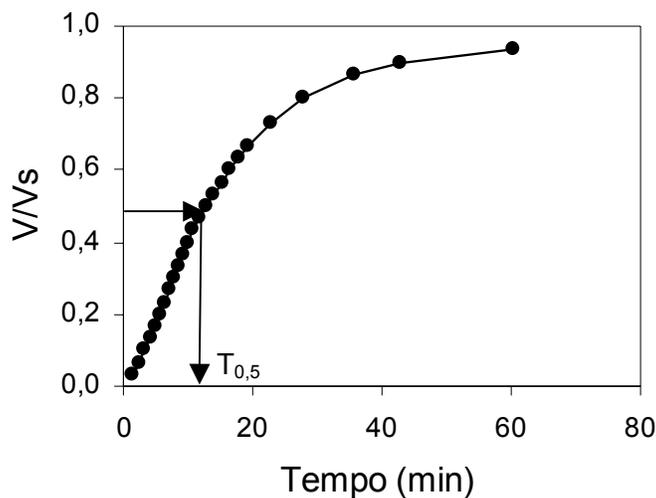


Figura 4.3: Obtenção do tempo de meia-vida para quantificação da estabilidade da espuma ( $T_p$ : 1,0 min;  $R_o$ : 22000 rpm;  $C_s$ : 2,0 g/L)

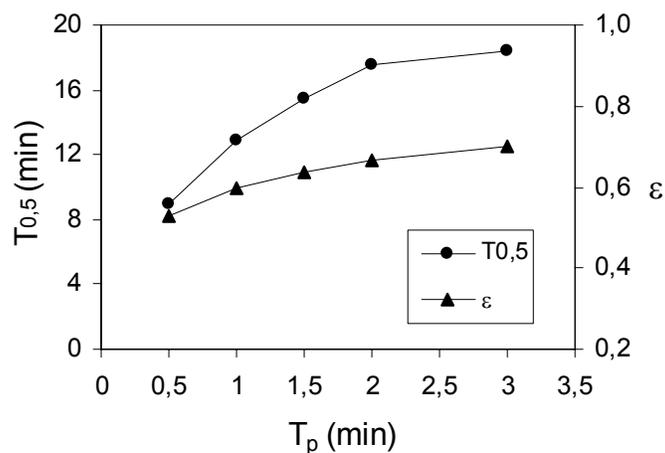


Figura 4.4: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com o tempo de preparo da mesma ( $R_o$ : 22000 rpm;  $C_s$ : 2 g/L)

Os valores de estabilidade e de porosidade da espuma produzida aumentam com o tempo de preparo, tendendo a se estabilizar em aproximadamente 3 minutos, ou seja, 3

minutos de cisalhamento imposto à solução surfatante para a produção da micro-espuma. Para os demais experimentos foi escolhido o tempo de 1,5 minuto de preparo, por mostrar boa variação das propriedades nesse tempo e para dar mais agilidade aos ensaios.

O efeito da concentração de surfatante ( $C_s$ ) foi avaliado e o resultado é apresentado na Figura 4.5.

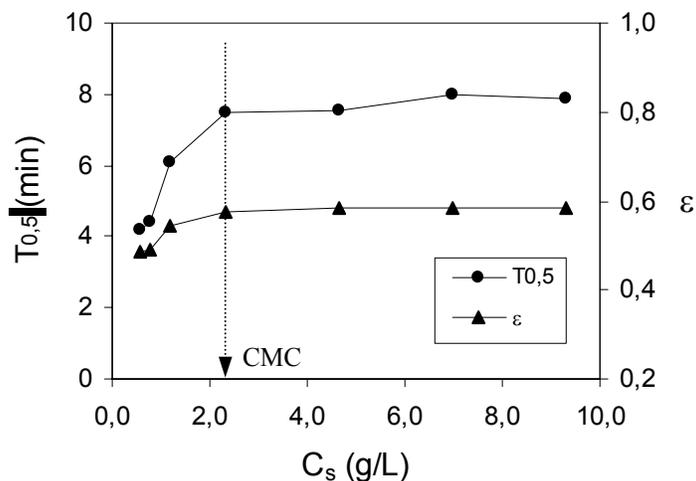


Figura 4.5: Efeito da concentração de surfatante na estabilidade e porosidade ( $T_p$ : 1,5 min;  $R_o$ : 17000 rpm)

Tanto a estabilidade quanto a porosidade aumentam até o valor da CMC do surfatante SDS (2,3 g/L), tornando-se, a partir daí, praticamente constantes. Isto é explicado pelo fato de acima da CMC as moléculas de surfatantes não ficarem mais adsorvidas no filme lamelar das bolhas e se agregarem formando as micelas em solução.

No trabalho de OLIVEIRA (2004), foi mostrado que a micro-espuma apresenta boa característica de fluidez e estabilidade para valores de porosidade entre 0,5 e 0,65, sendo que para valores maiores a micro-espuma perde drasticamente sua estabilidade. Os valores de porosidade obtidos no presente trabalho (Figura 4.5) estão dentro da faixa reportada.

Na Figura 4.6 é ilustrado o efeito da velocidade de rotação ( $R_o$ ) imposta à solução surfatante para produção da espuma. Foi utilizada uma concentração de surfatante igual à CMC e um tempo de preparo de 1,5 minutos. Pode-se observar que a estabilidade ( $T_{0,5}$ ) aumenta acentuadamente com o aumento da rotação imposta, mostrando que quanto maior o cisalhamento imposto à solução surfatante, mais estável se torna a espuma produzida. A

porosidade aumenta rapidamente até a uma rotação de 17000 rpm, sendo este aumento menos pronunciado acima desse valor.

Foi também verificado o efeito da concentração de sal (NaCl) na estabilidade e na porosidade de gás, como apresentado na Figura 4.7.

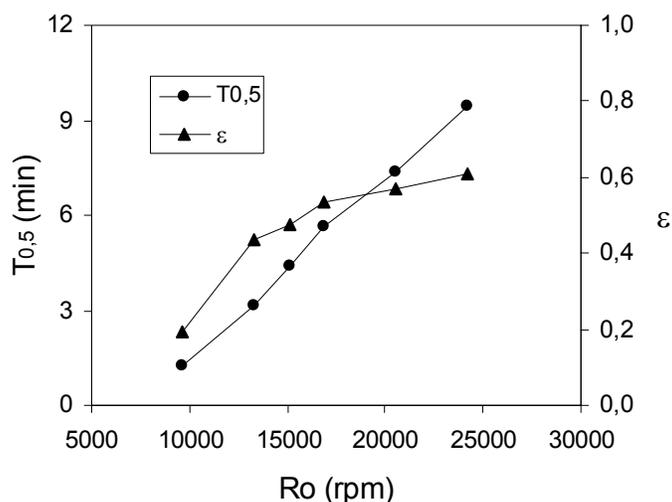


Figura 4.6: Estabilidade e porosidade da micro-espuma com a rotação imposta ( $T_p$ : 1,5 min; Concentração: 2,0 g/L)

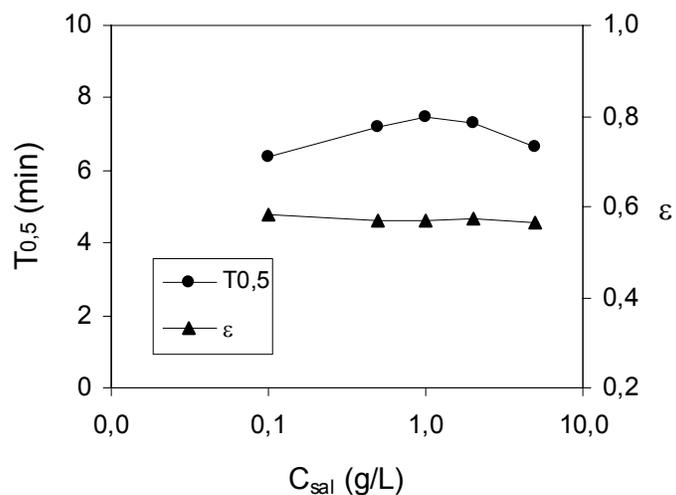


Figura 4.7: Efeito da concentração de sal (NaCl) na estabilidade e porosidade de gás ( $T_p$ : 1,5 min;  $R_o$ : 17000 rpm;  $C_s$ : 2,33 g/L)

Da Figura 4.7, pode ser observado um máximo de estabilidade para a concentração de sal de 1 g/L de NaCl, corroborando o resultado do trabalho de VIDRINE *et al.* (2000),

que utilizou o surfatante dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS), também aniônico. De acordo com este autor, acima dessa concentração de NaCl, o aumento da concentração de sal causa redução da força de repulsão eletrostática (responsáveis pelo afastamento da parte iônica dos surfatantes e que conferem estabilidade as espumas) e conseqüentemente, diminui a estabilidade das micro-espumas. A porosidade de gás na micro-espuma não foi influenciada pela adição de sal, na faixa estudada.

O diâmetro médio de bolhas ( $D_b$ ) das micro-espumas foi avaliado em relação à concentração de surfatante utilizada, como é mostrado na Figura 4.8.

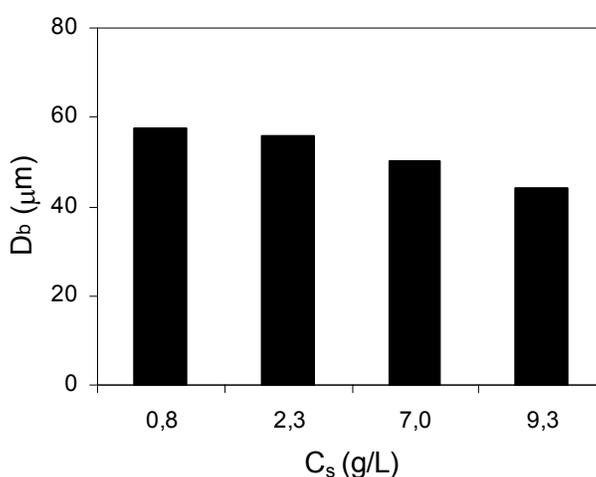


Figura 4.8: Diâmetro médio de bolhas das micro-espumas em função da concentração de surfatante ( $T_p$ : 1,5 min;  $R_o$ : 17000 rpm)

O aumento da concentração de surfatante levou à diminuição do diâmetro médio de bolhas das micro-espumas produzidas, o que também foi observado por OLIVEIRA (2004) e ROY (1992). Até a CMC da solução, o diâmetro médio de bolha cai devido a menor tensão superficial em função da maior concentração de SDS. Para concentrações acima da CMC, a redução do tamanho das bolhas esta relacionada ao maior número de micelas do surfatante no seio da solução, que confere maior estabilidade das bolhas geradas.

#### 4.2.2 – Caracterização das micro-espumas produzidas continuamente

Escolhidas algumas condições experimentais, foi feita a caracterização das micro-espumas (ME) produzidas continuamente, de acordo com a metodologia apresentada no item 3.3.2. Em todos os testes, foi utilizada uma solução surfatante de SDS em concentração de 7 g/L, três vezes acima da CMC, visando a aplicação de micro-espumas no processo de remediação. A vazão de alimentação da solução surfatante, no recipiente de produção de micro-espuma, foi mantida em 100 mL/min durante todo o experimento. Inicialmente foram realizados alguns testes de ajuste da vazão de micro-espuma produzida, de forma a manter constante o nível no recipiente gerador de micro-espuma.

Através de medidas de vazão mássica e de vazão volumétrica, foram avaliadas a porosidade e a densidade da ME produzida continuamente. Foram testadas diversas rotações do misturador e avaliados os seus efeitos na porosidade da micro-espuma produzida, conforme ilustrado na Figura 4.9.

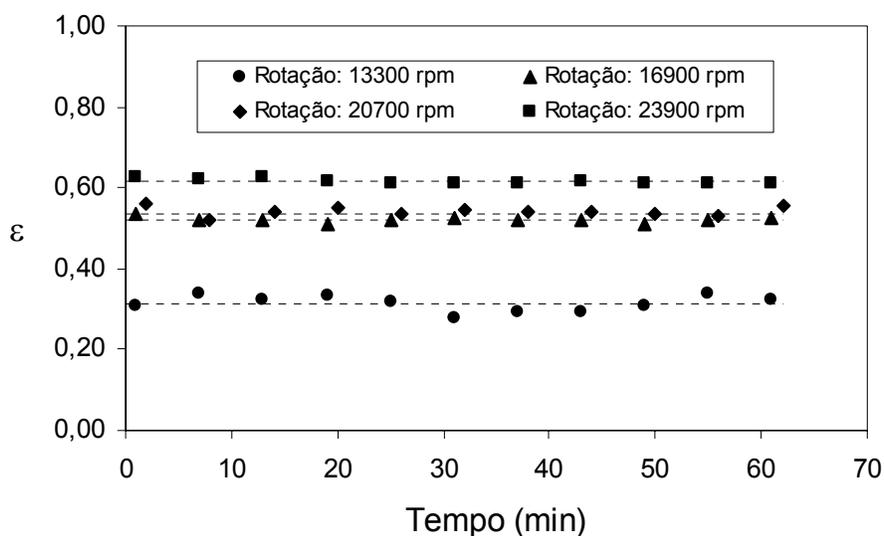


Figura 4.9: Efeito da rotação na porosidade da micro-espuma produzida continuamente ( $C_s = 7\text{g/L}$ ,  $Q_s = 100\text{mL/min}$ )

Como pode ser observado na Figura 4.9, a porosidade da micro-espuma produzida continuamente, com a metodologia proposta, mostrou-se praticamente constante durante todo o experimento. O aumento da rotação imposta ao processo tende a aumentar a

porosidade da micro-espuma produzida, sendo este efeito menos pronunciado para rotações acima de 17000 rpm, como ilustrado na Figura 4.10. O aumento da rotação imposta à solução surfatante leva ao aumento da quantidade de ar incorporado na micro-espuma, ocasionando o aumento da porosidade.

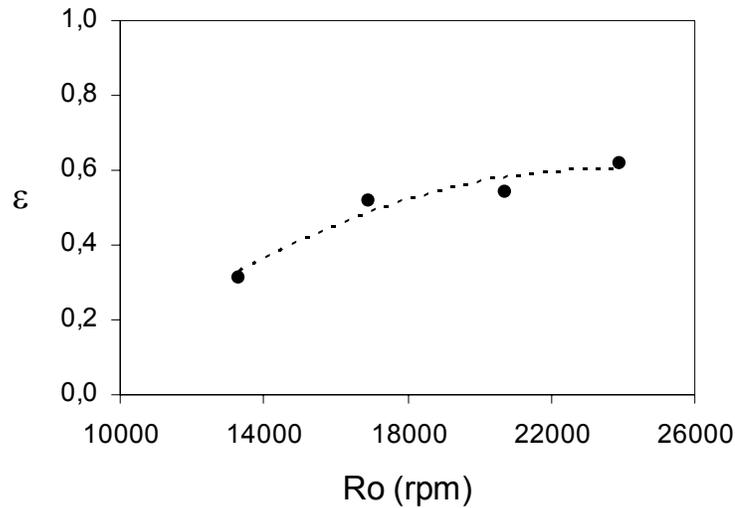


Figura 4.10: Porosidade da micro-espuma com a rotação imposta

Esta tendência também foi observada para micro-espuma produzida em batelada, o que indica que os testes em batelada podem apontar o tipo de espuma produzida de acordo com as condições experimentais utilizadas. Desta forma, através de observações visuais e com base nos resultados em batelada, pode-se esperar que a estabilidade das micro-espumas produzidas continuamente aumente gradualmente com o aumento da rotação imposta.

A densidade da micro-espuma ( $\rho_{ME}$ ), produzida continuamente, pode ser calculada através da seguinte equação.

$$\rho_{ME} = \frac{W_{ME}}{Q_{ME}} \quad (4.3)$$

onde  $W_{ME}$  é a vazão mássica da micro-espuma e  $Q_{ME}$  é a vazão volumétrica da micro-espuma.

Na Figura 4.11 são apresentados os resultados de densidade da ME produzida no decorrer do experimento, para diferentes níveis de rotação.

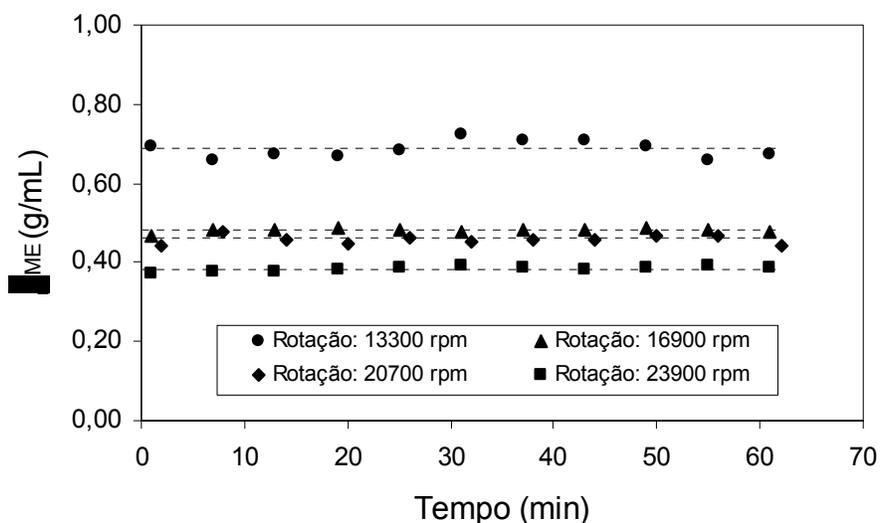


Figura 4.11: Densidade da ME produzida com o tempo para diferentes rotações  
( $C_s = 7\text{g/L}$ ,  $Q_s = 100\text{mL/min}$ )

Pode se notar que a densidade da ME produzida continuamente também foi bastante estável durante o ensaio, e que, ao inverso da porosidade, para rotações mais altas obtêm-se micro-espumas de menor densidade, como pode ser observado na Figura 4.12.

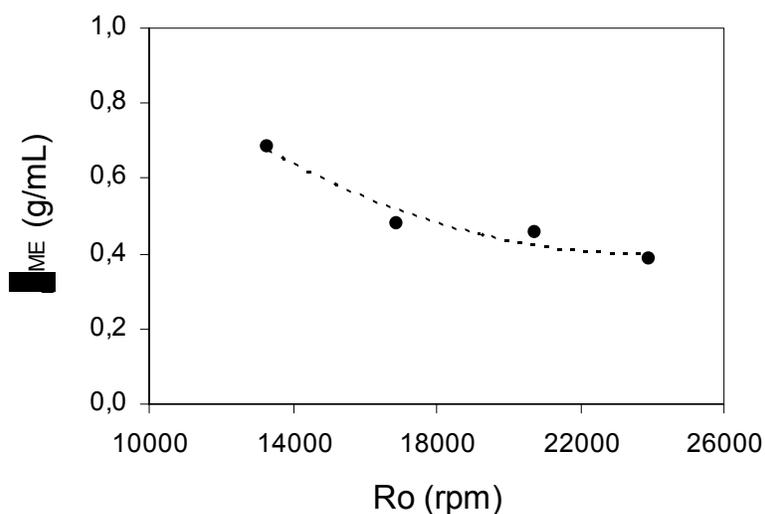


Figura 4.12: Densidade da micro-espuma em função da rotação imposta

Como as micro-espumas são constituídas de gás (ar) e solução surfatante, é de se esperar este efeito inverso em relação à porosidade, pois quanto maior a fração volumétrica de ar na ME, ou seja, maior porosidade, menor é a densidade da ME produzida.

Uma vez escolhida a rotação de 16900 rpm, por apresentar melhor relação custo x benefício, foi avaliado o diâmetro médio de bolhas das micro-espumas produzidas durante o ensaio, como apresentado na Figura 4.13. O diâmetro médio de bolhas foi medido, em intervalos de tempo constantes, utilizando o equipamento Malvern Mastersizer.

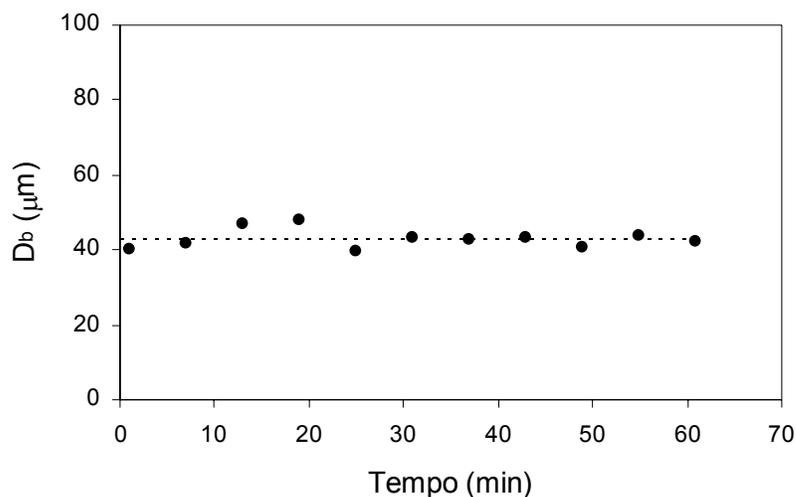


Figura 4.13: Variação do diâmetro médio de bolhas das micro-espumas ao longo do ensaio para a rotação de 16900 rpm ( $C_s = 7\text{g/L}$ ,  $Q_s = 100\text{mL/min}$ )

Como pode ser observado, o diâmetro médio de bolha, da ME produzida continuamente, apresentou tamanho praticamente constante, em torno de 43  $\mu\text{m}$ .

De uma forma geral, pode-se concluir que a metodologia proposta para produção contínua mostrou-se satisfatória, gerando micro-espuma com características constantes ao longo do tempo de ensaio.

#### 4.2.3 – Caracterização das espumas regulares produzidas em batelada

As espumas regulares produzidas em batelada foram caracterizadas, utilizando o aparato experimental apresentado na Figura 3.3, quanto à porosidade ( $\epsilon$ ) e ao volume de

espuma regular produzido ( $V_{ER}$ ). Algumas variáveis como vazão de ar, concentração de surfatante e concentração de sal em solução foram investigadas. A Figura 4.14 mostra o efeito da vazão de ar ( $Q_{Ar}$ ) na porosidade e no volume de ER produzida, utilizando concentração do surfatante SDS igual a 2,3 g/L (CMC).

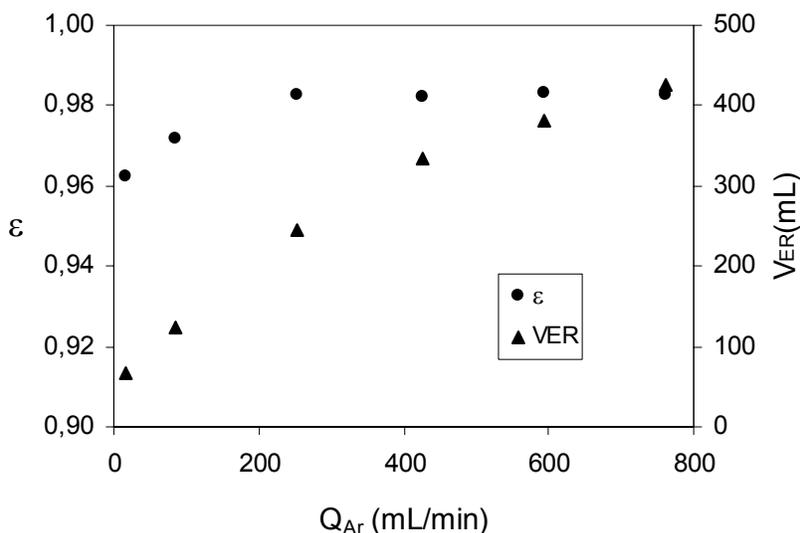


Figura 4.14: Efeito da vazão de ar na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada ( $C_s = 2,3\text{g/L}$ )

Pode-se observar, para as condições experimentais investigadas que o volume de espuma regular produzido aumentou gradualmente com o aumento da vazão de ar, o mesmo não aconteceu com a porosidade, que aumentou até uma vazão de ar em torno de 250 mL/min e permaneceu praticamente constante em torno de 0,98 para vazões acima desse valor. É importante observar que as ER, produzidas dessa forma, possuem porosidades bem maiores que as micro-espumas, sendo esta uma das características que diferem estes dois tipos de espumas. Fixando-se a vazão de ar em 250 mL/min, foi investigado o efeito da concentração de surfatante ( $C_s$ ) na porosidade e no volume de espuma regular produzido, como ilustrado na Figura 4.15.

A concentração de surfatante pouco afetou a porosidade e o volume de espuma produzido, apenas um pequeno aumento dessas variáveis foi observado com o aumento da concentração de surfatante até a CMC (2,3 g/L). Isto provavelmente está relacionado ao fato de que a moléculas de SDS dissolvidas na solução ficam disponíveis, de forma mais

imediate, para formação de novas superfícies. Este fato já não ocorre com concentração acima da CMC, na qual as moléculas de SDS estão agregadas às micelas, devido ao maior tempo de relaxamento micelar, de acordo com OLIVEIRA (2004).

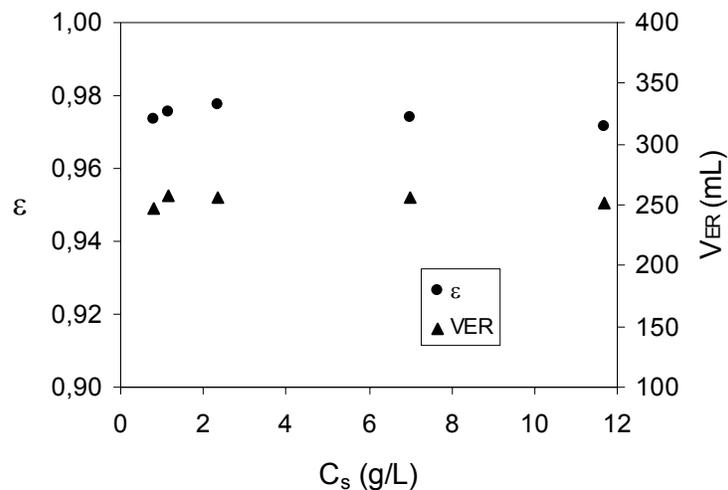


Figura 4.15: Efeito da concentração de surfatante na porosidade e no volume de ER produzida na operação em batelada ( $Q_{Ar} = 250\text{mL/min}$ )

Na Figura 4.16 é ilustrado o efeito da salinidade (NaCl) na porosidade e no volume de ER produzido, empregando-se solução de SDS na CMC. Como é possível observar, a porosidade da ER foi pouco afetada, mas o volume de ER gerado teve um incremento praticamente linear com o aumento da concentração de sal.

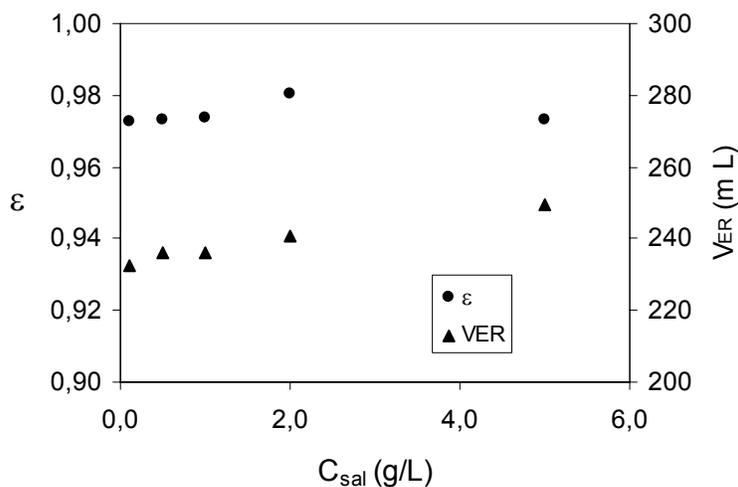


Figura 4.16: Efeito da concentração de sal ( $C_{sal}$ ) na porosidade e no volume de ER ( $C_s = 2,3\text{g/L}$ ,  $Q_{Ar} = 250\text{mL/min}$ )

De uma forma geral, pode-se concluir que a variável que apresentou maior influência nas características de porosidade e volume de ER produzidas em batelada foi a vazão de ar, merecendo ser objeto de maior investigação na produção contínua de ER.

#### 4.2.4 – Caracterização das espumas regulares produzidas continuamente

As espumas regulares foram produzidas e caracterizadas de acordo com a metodologia apresentada anteriormente no item 3.2.4, utilizando o aparato experimental mostrado na Figura 3.4. Propriedades como porosidade e densidade das ER foram avaliadas ao longo do tempo de ensaio em função da vazão de ar utilizada, como ilustrado nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

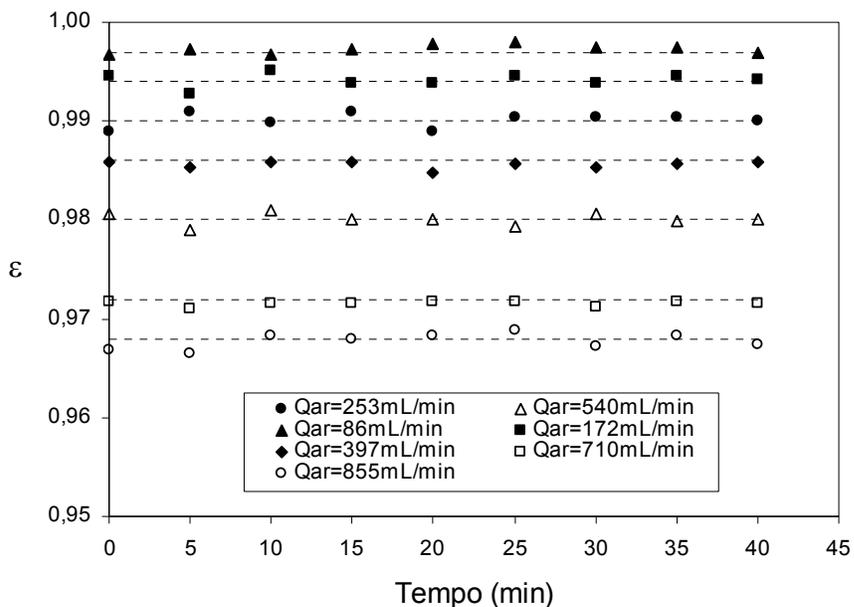


Figura 4.17: Porosidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões de ar ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

Como se pode observar, as ER produzidas continuamente apresentaram características constantes de porosidade e densidade ao longo do tempo de ensaio, evidenciando o estado estacionário de produção. O aumento da vazão de ar levou à diminuição da porosidade e ao aumento da densidade das ER geradas, como apresentado na Figura 4.19.

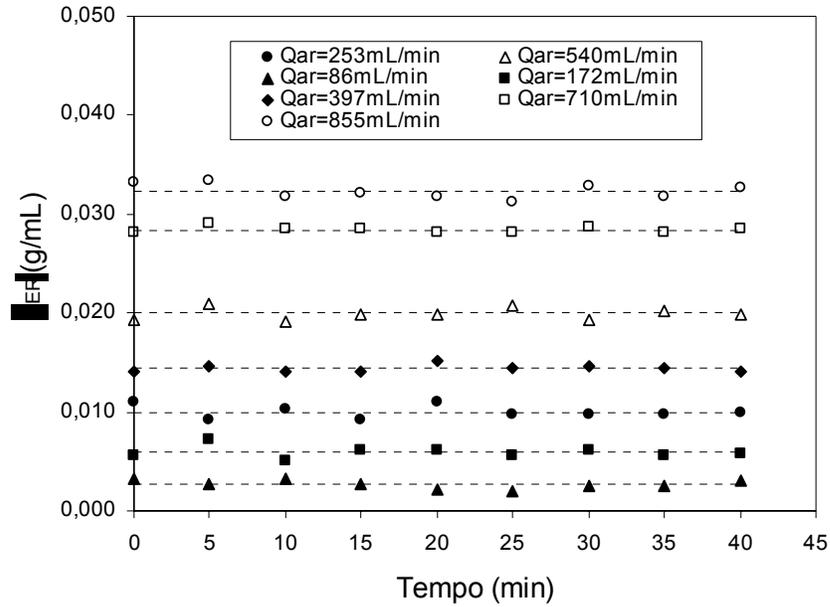


Figura 4.18: Densidade das ER produzidas com o tempo para diferentes vazões e ar ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

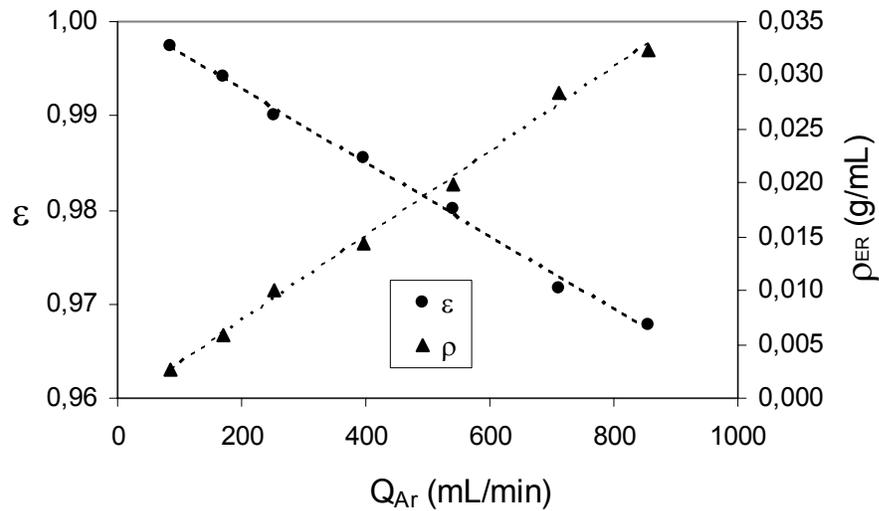


Figura 4.19: Variação da porosidade e da densidade da ER gerada em função da vazão de ar empregada ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

A diminuição da porosidade das ER com o aumento da vazão de ar empregada é explicada pelo aumento do número de bolhas no seio da solução surfatante e conseqüente aumento da área superficial de contato com a solução, ocasionando maior arraste de líquido no processo de geração das ER. Este fenômeno foi evidenciado por COUTO *et al.* (2004),

em um estudo fluidodinâmico detalhado das bolhas de gás borbulhadas no seio de soluções de substâncias com atividade superficial em interfaces gás-líquido, como por exemplo, soluções de surfatantes. Em relação ao aumento de densidade com o aumento da vazão de ar, o efeito foi inverso, uma vez que quanto maior a fração volumétrica de líquido carregado para a ER, maior é a densidade dessa espuma.

De acordo com o procedimento experimental de produção das ER, para cada vazão de ar pré-estabelecida, foi ajustada uma vazão de solução surfatante injetada de forma a manter a estabilidade das ER geradas. Na Figura 4.20 é ilustrado o perfil da vazão de solução surfatante ( $Q_s$ ) ajustada para cada vazão de ar utilizada ( $Q_{Ar}$ ).

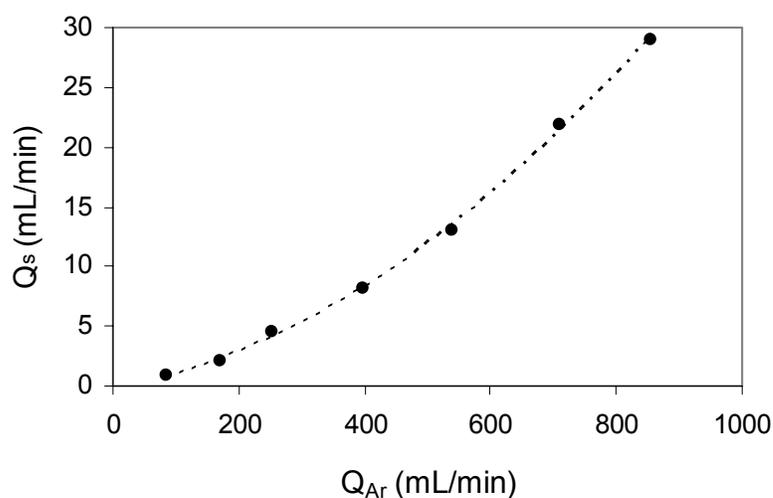


Figura 4.20: Perfil da vazão de solução surfatante em função da vazão de ar utilizada ( $Q_{Ar}$ ) ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

Quanto maior a vazão de ar utilizada, maior deve ser a vazão de solução surfatante injetada de forma a garantir o estado estacionário de produção das ER, observado anteriormente nas Figuras 4.17 e 4.18. Quando se analisa o perfil de porosidade e de densidade das espumas regulares produzidas em função da razão entre vazão de ar e vazão de solução surfatante ( $Q_{Ar}/Q_s$ ), obtém-se o resultado apresentado na Figura 4.21.

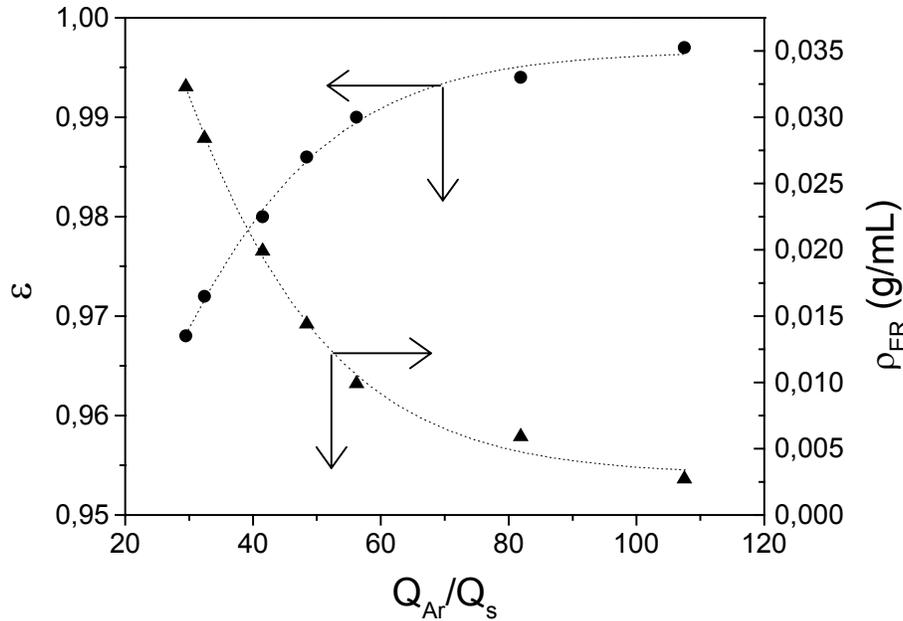


Figura 4.21: Perfil de porosidade e densidade das ER no equilíbrio com a relação  $Q_{Ar}/Q_s$

Da Figura 4.21, observa-se que o aumento da relação  $Q_{Ar}/Q_s$  leva ao acréscimo da porosidade e ao decréscimo de densidade das ER geradas no estado estacionário. Esta observação revela que é mais representativo avaliar as características das ER geradas em função dessa relação, uma vez que é de se esperar que atingido o equilíbrio entre  $Q_{Ar}/Q_s$ , o aumento dessa relação deva levar a um aumento de porosidade da ER produzida. Com este procedimento, é possível obter características finais das ER produzidas em função da relação  $Q_{Ar}/Q_s$  utilizada.

Uma vez escolhida a faixa de trabalho da relação  $Q_{Ar}/Q_s$ , utilizada no planejamento experimental, foi obtida a curva de distribuição de tamanhos de bolhas das ER para os três níveis empregados, de acordo com a metodologia descrita anteriormente no item 3.4.2.2. As distribuições de tamanhos foram analisadas através de um software de análise de dados, utilizando um ajuste de distribuição normal, e são apresentadas no Apêndice D, assim como algumas fotos das espumas utilizadas na análise de imagem. A Figura 4.22 mostra o diâmetro médio de bolhas das espumas regulares para as três condições empregadas de  $Q_{Ar}/Q_s$ .

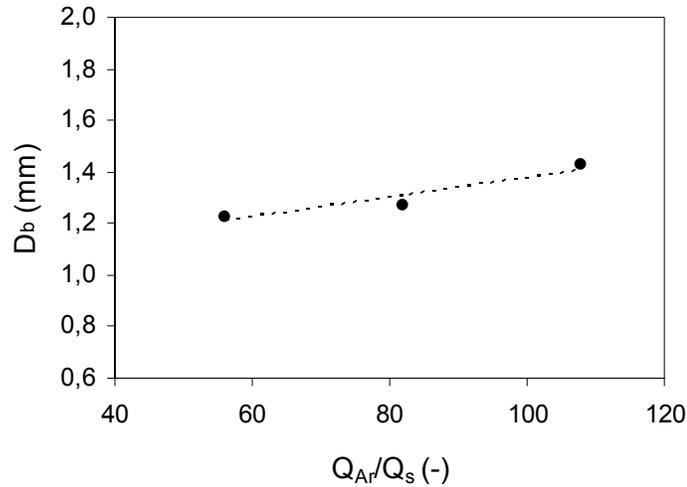


Figura 4.22: Variação do diâmetro médio de bolhas das espumas regulares em função da relação  $Q_{Ar}/Q_s$  ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

Como pode ser observado, o diâmetro médio de bolha das ER teve um pequeno aumento com o incremento da relação  $Q_{Ar}/Q_s$ , ou seja, com a redução da vazão de ar, corroborando os resultados do trabalho de DESHPANDE e BARIGOU (2000). Além disso, observou-se uma maior dispersão das bolhas para as maiores vazões de ar utilizadas (menores valores de  $Q_{Ar}/Q_s$ ), de acordo com as curvas de distribuição e dos valores de desvios-padrão (ver Apêndice D) . Segundo DESHPANDE e BARIGOU (2000), com o aumento da vazão de ar os menores poros do dispersor, antes inativos, tornam-se operacionais, aumentando o número de bolhas de menor tamanho e, por consequência, diminuindo o diâmetro médio das bolhas e aumentando a dispersão.

#### 4.2.5 - Resultados da reologia capilar

Utilizando a metodologia descrita no item 3.4.11, foi determinada a viscosidade dos fluidos utilizados no processo de remediação através da curva de fluxo (tensão cisalhante versus taxa de deformação característica), como apresentado na Figura 4.22. Para aferição do viscosímetro capilar utilizado foi levantada a curva de fluxo da água para determinação da sua viscosidade e comparação com o valor encontrado na literatura.

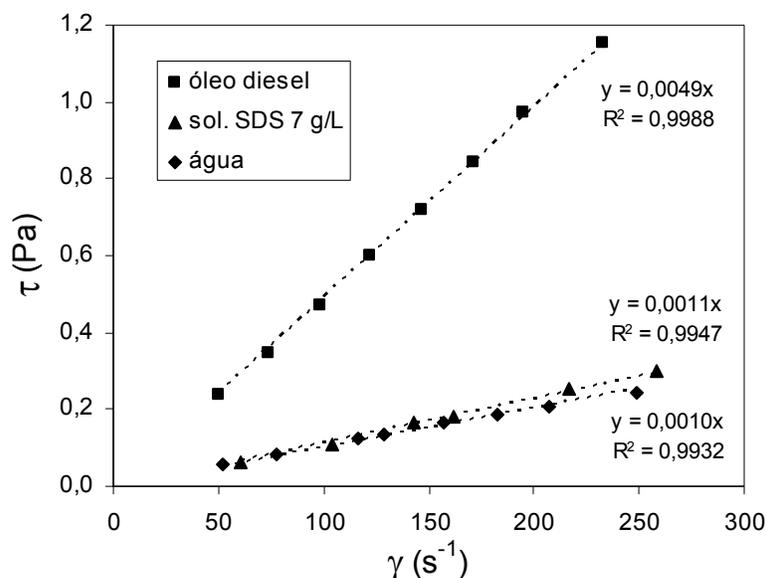


Figura 4.23: Tensão cisalhante dos fluidos em função da taxa de deformação característica

De acordo com a Figura 4.23, pode-se verificar que os três fluidos avaliados (óleo diesel, solução surfatante de SDS (7 g/L) e água) apresentaram comportamento newtoniano, como esperado, evidenciado pelo bom ajuste das curvas a uma reta. Para a água foi encontrado um valor de viscosidade de 0,00102 Pa.s ou 1,02 mPa.s, muito próximo ao valor encontrado na literatura (LIDE, 2003) de 1,00 mPa.s na temperatura de 20°C, mostrando boa aferição do viscosímetro. Para a solução surfatante de SDS 7 g/L e óleo diesel foram encontrados valores de viscosidade iguais a 1,15 mPa.s e 4,92 mPa.s, respectivamente, na temperatura de 23°C.

### Reologia das micro-espumas (ME)

A reologia das ME foi determinada de acordo com o procedimento apresentado no item 3.4.11, sendo utilizadas três velocidades de rotação ( $R_o$ ), empregadas no planejamento experimental aplicado ao processo de remediação. Na Figura 4.24 estão apresentadas as curvas de fluxo e na Figura 4.25 as curvas de viscosidade (viscosidade efetiva versus taxa de deformação), resultantes da reologia capilar, para as rotações investigadas: 13500, 18000 e 22500 rpm. Os dados experimentais de tensão cisalhante em função da taxa de

deformação foram ajustados pelo modelo de potência, para o qual se verificou um bom ajuste, com valores de  $R^2$  acima de 0,99.

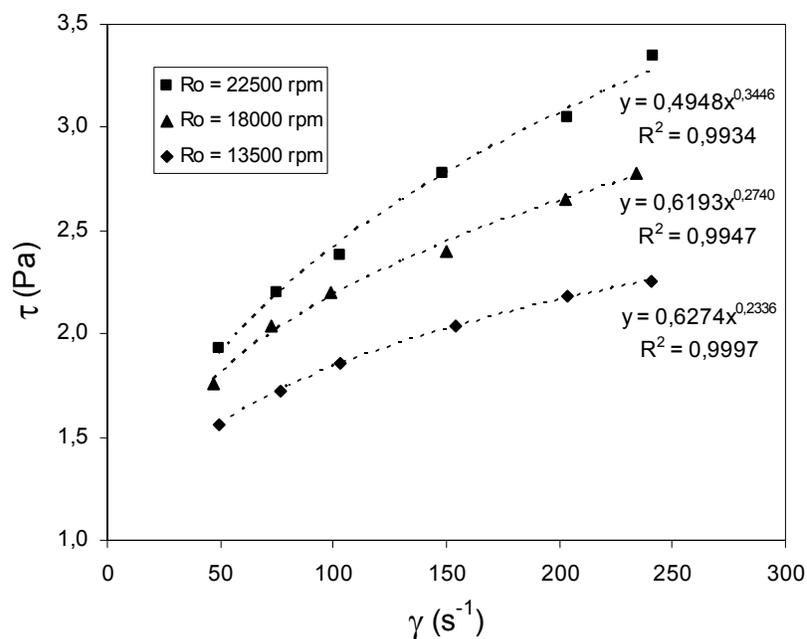


Figura 4.24: Tensão cisalhante da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

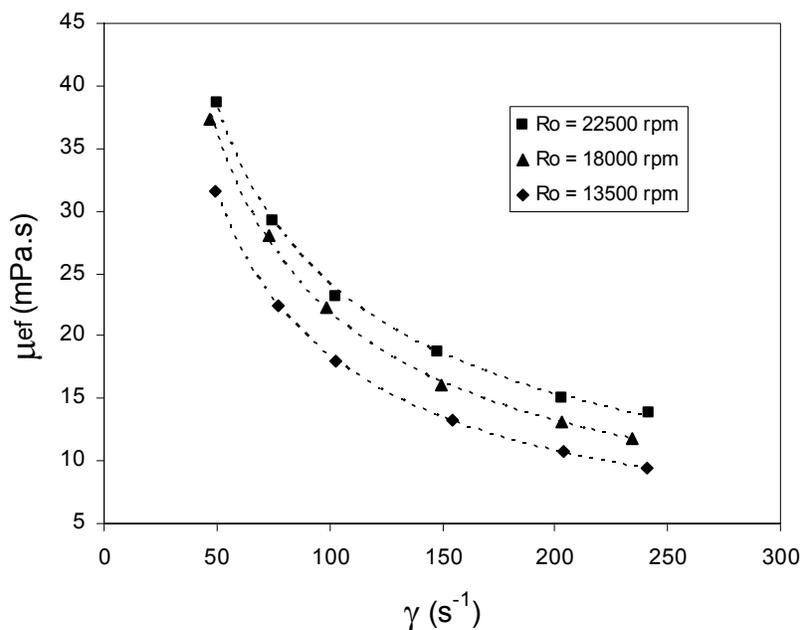


Figura 4.25: Viscosidade efetiva da ME em função da taxa de deformação característica para diversas rotações ( $C_s = 7\text{g/L}$ )

Da análise das Figuras 4.24 e 4.25 pode se verificar que as ME apresentaram forte característica de fluido pseudo-plástico, para a faixa de taxa de deformação estudada, de acordo com os valores do índice de comportamento do fluido ( $n \ll 1$ ). Além disso, foi observado um aumento da viscosidade efetiva da ME com o aumento da rotação imposta, ou seja, com o incremento da sua porosidade. A Tabela 4.3 mostra os dados de porosidade, fator de expansão volumétrica (calculado com a equação 3.16) e índices de consistência e comportamento do fluido para as três rotações avaliadas.

Tabela 4.3: Valores característicos da reologia da ME para as diferentes rotações investigadas

Ro (rpm)	$\varepsilon$ (-)	$\varepsilon_s$ (-)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n (-)
13500	0,405	1,681	0,627	0,234
18000	0,530	2,128	0,619	0,274
22500	0,610	2,564	0,495	0,345

Da Tabela 4.3 observa-se que o aumento da porosidade da ME acarreta diminuição de sua característica plástica, constatado pelo aumento de valor do índice de comportamento do fluido. Este resultado está em concordância com o obtido por OLIVEIRA *et al.* (2004b), que nos estudos reológicos desenvolvidos em seu trabalho, avaliaram também, além da porosidade de gás da espuma, variáveis como a concentração do surfatante e a distribuição de tamanho de bolhas das ME na entrada e saída do capilar.

Com objetivo de se obter uma correlação única, para descrever o comportamento reológico das ME, foi utilizado o modelo de potência corrigido volumetricamente proposto por VALKÓ e ECONOMIDES (1992). Esse modelo, desenvolvido inicialmente para espumas regulares, considera que a variação da viscosidade está relacionada à porosidade de gás e, sendo assim, o emprego da correção volumétrica faz com que as curvas de viscosidade coincidam em uma curva simples. Este procedimento, empregado por OLIVEIRA *et al.* (2004b), mostrou-se adequado para micro-espumas com porosidade de gás abaixo de 0,65, situação que se apresenta no presente trabalho. Nas Figuras 4.26 e 4.27 são apresentadas, respectivamente, as curvas de fluxo e de viscosidade, considerando os fatores de correção volumétrica, indicados na Tabela 4.3, para as três rotações testadas.

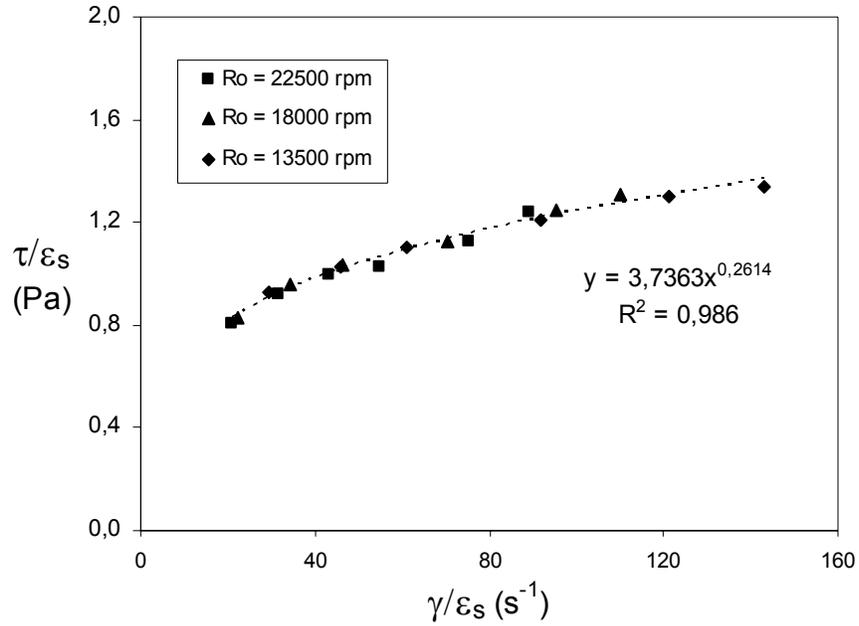


Figura 4.26: Curva de fluxo considerando o fator de correção volumétrica

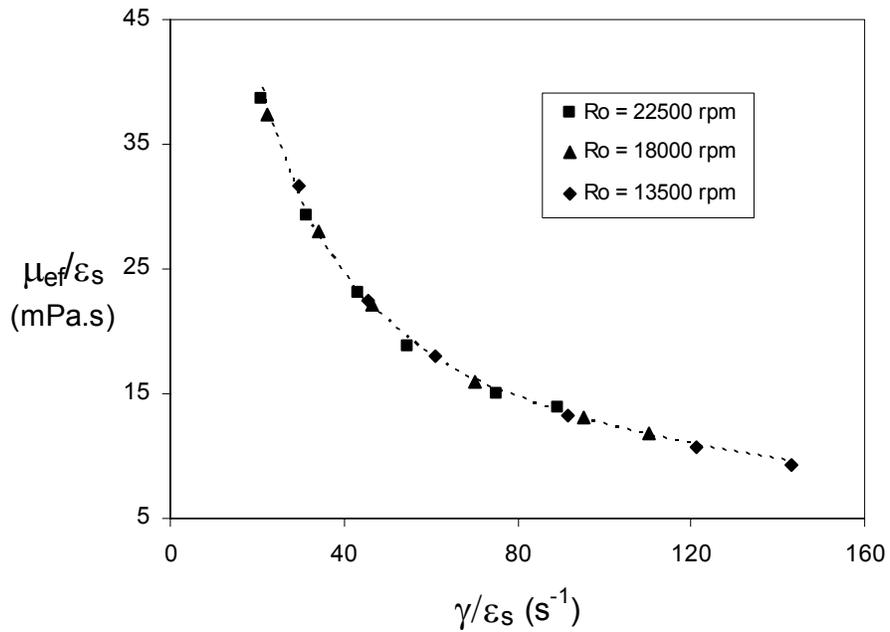


Figura 4.27: Curva de viscosidade considerando o fator de correção volumétrica

Como se pode observar, a metodologia de correção proposta funcionou adequadamente, alinhando os pontos experimentais de distintos ensaios para uma curva simples, como previsto no trabalho de VALKÓ e ECONOMIDES (1992).

## 4.3 – Resultados da remediação com soluções surfatantes e espumas

### 4.3.1 – Resultados preliminares da remediação com soluções surfatantes

Com objetivo de se avaliar o efeito do tipo de surfatante no processo de remediação, foram empregadas diversas soluções de surfatantes comerciais, nas respectivas CMC, como fluido de injeção. Para tal, foi utilizado o aparato experimental de remediação em coluna apresentado no item 3.3.1.

A Figura 4.28 mostra os resultados obtidos de eficiência de remoção de óleo diesel do meio poroso de areia em função do número de volume de poro ( $V_p$ ) de solução surfatante injetado. Todos os testes foram realizados em fluxo descendente, ou seja, solução surfatante injetada de cima para baixo na coluna. Foram realizadas três réplicas com o intuito de se estimar o erro experimental associado, admitido como sendo igual a duas vezes o desvio padrão da eficiência de remoção de óleo diesel.

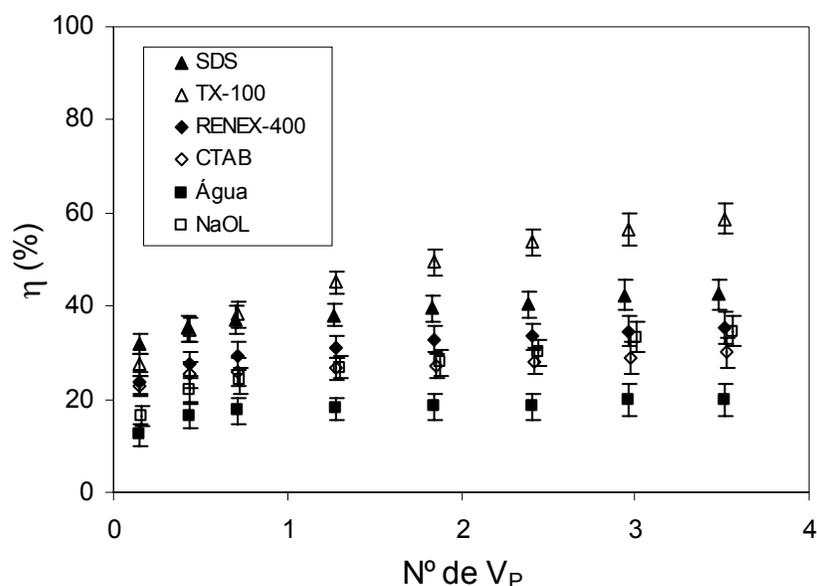


Figura 4.28: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada para diversos surfatantes e água pura ( $Q_s = 20\text{mL}/\text{min}$ ,  $C_{oi} = 40\text{g}/\text{kg}$ )

Pode-se observar que todas as soluções surfatantes testadas apresentaram eficiências de remoção maiores que as da água, evidenciando a melhora do processo devido à redução da tensão interfacial contaminante/fase aquosa. Além disso, os dois melhores surfatantes testados, em termos de eficiências de remoção, foram o dodecil sulfato de sódio (SDS) um surfatante aniônico e o Triton X-100 (TX-100) um surfatante não iônico.

Foi realizada uma avaliação simplificada de custo para os surfatantes SDS e Triton X-100 (detalhes no Apêndice C), tomando-se por base 3,5 volumes de poro (623 mL) de solução surfatante injetados nas respectivas CMC. Foi verificado que para injetar 623 mL de SDS na CMC o custo envolvido seria de R\$ 0,06 com uma eficiência de remediação de 42,5 % e para injetar o mesmo volume de Triton X-100 na CMC o custo envolvido seria de R\$ 0,62 com uma eficiência de remediação de 58,7 %. Levando-se em consideração que a eficiência do SDS pode ser aumentada com o aumento da sua concentração e que o seu custo envolvido foi bem menor, foi escolhido então o surfatante SDS para os testes futuros.

A Figura 4.29 mostra a eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado em diferentes tempos de exposição do contaminante (óleo diesel) no meio poroso de areia. Foram testados tempos de exposição que vão desde a realização imediata do experimento após contaminação (0 dia) até 6 dias.

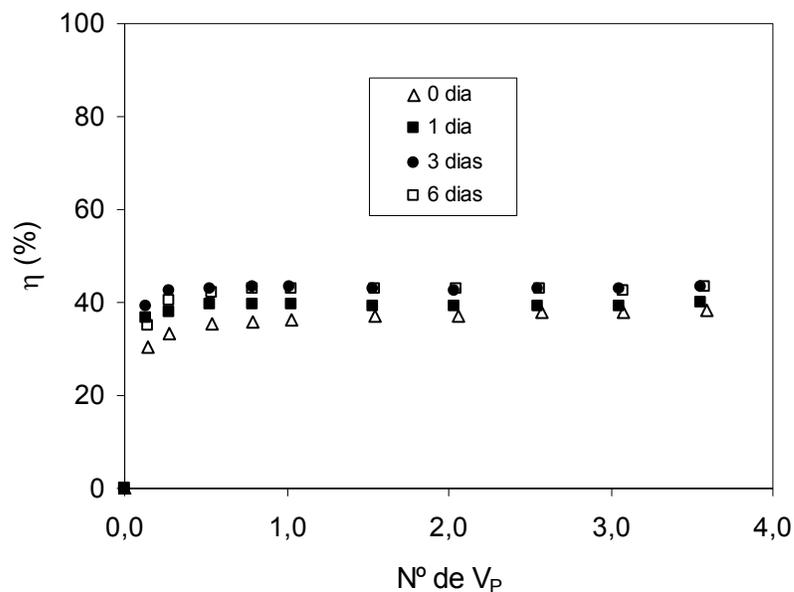


Figura 4.29: Efeito do tempo de exposição do óleo diesel no meio poroso de areia na eficiência de remoção ( $Q_s = 20\text{mL}/\text{min}$ ,  $C_s = 7\text{g}/\text{L}$ ,  $C_{oi} = 60\text{g}/\text{kg}$ )

Como se pode observar na Figura 4.29, houve pequena melhora na eficiência de remoção de óleo diesel com o aumento do tempo de exposição, causada pela mobilidade e desprendimento de parte do óleo diesel do meio poroso de areia devido à gravidade. Efeitos adversos, como a adsorção do contaminante na matriz porosa ao longo do tempo de exposição, não foram observados por se tratar de um meio poroso constituído apenas de areia lavada, o que poderia ser diferente para meio porosos constituídos também por silte, argila ou matéria orgânica. Todos os experimentos a seguir relatados foram realizados logo após a contaminação e ajuste da concentração de óleo diesel no meio poroso de areia para o valor pré-estabelecido.

#### **4.3.2 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação utilizando soluções surfatantes**

Neste item são apresentados os resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação de solos, utilizando-se soluções de surfatantes como fluido de injeção. Na Figura 4.30 são apresentados os resultados de eficiência de remoção de óleo em função do volume de poro de solução surfatante injetado para os diversos experimentos registrados na Tabela 3.5, anteriormente apresentada.

Tomando por base 4 volumes de poro de solução surfatante injetados ( $\approx 760$  mL de solução), pode-se notar que as maiores eficiências de remoção de óleo diesel foram obtidas para o grupo de experimentos 3,6,7,9,10,12,14 e 16. Conforme indicado na Tabela 3.5, observa-se que todos esses experimentos foram realizados na condição de maior concentração de óleo diesel no meio poroso (80g/kg). Isto mostra que esta variável foi a que apresentou maior influência no processo de remediação.

Ainda em relação à Figura 4.30 é possível verificar que para alguns experimentos (experimentos 7 e 9 por exemplo) foi rapidamente atingido um patamar de remoção, ou seja, injetando-se pouco volume de solução surfatante. Isto indica que a maior parte do óleo foi removida por mobilização devido à passagem da solução surfatante. Além disso, nestes dois experimentos o meio poroso era composto por partículas grossas, de maior permeabilidade como verificado na Tabela 4.2, o que facilitou a remoção do óleo por mobilização pela solução surfatante.

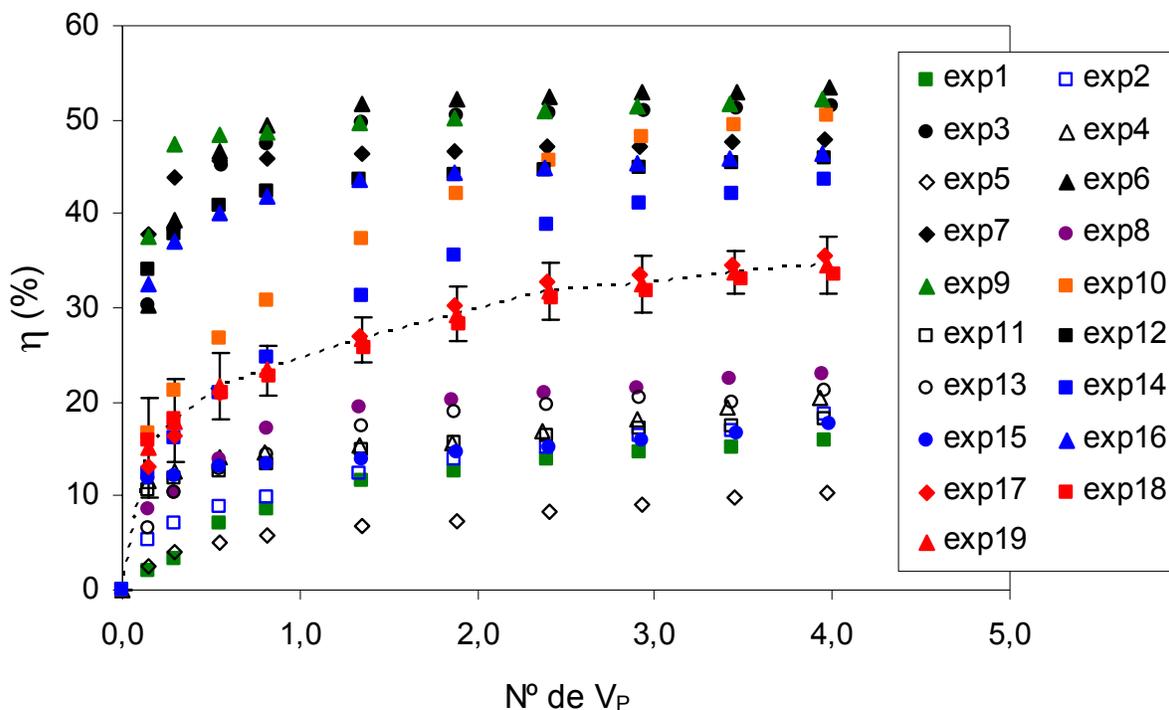


Figura 4.30: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversas condições experimentais

Quando se observa, na Figura 4.30, os experimentos 10 e 14 verifica-se que o patamar de eficiência de remoção foi atingido de forma mais gradual, provavelmente, devido ao menor tamanho das partículas usadas nesses experimentos. Além disso, para o experimento 10 foi obtida maior eficiência de remoção devido ao processo de solubilização micelar, já que neste experimento a concentração de surfatante encontrava-se 5 vezes maior que a CMC, significativamente maior do que a empregada no experimento 14.

Para todos os experimentos realizados com baixo teor inicial de óleo no meio poroso as eficiências foram pequenas, em parte devido ao processo de adsorção do óleo no meio poroso. Neste caso, esse processo é mais pronunciado para os experimentos com meios porosos formados com partículas mais finas, pois neste caso há maior área superficial de contato disponível, como observado na Tabela 4.2, o que provoca o aumento da adsorção de óleo e prejudica o processo de remediação. Não obstante, há ainda certo teor de óleo não acessível no meio poroso, ou seja, porções de óleo com os quais a solução surfatante não entra em contato devido à formação de canais preferenciais no leito de partículas, prejudicando o processo de remediação. A formação de canais preferenciais

ocorre, normalmente, na injeção de soluções surfatantes em fluxo descendente (MARTEL e GÉLINAS, 1996; SMITH e ZHANG, 2001), sendo a principal razão da obtenção de eficiências relativamente baixas de remoção de óleo, obtidas no presente trabalho. A injeção de solução surfatante em fluxo descendente foi escolhida por ser a forma mais comum utilizada na literatura (ROY *et al.*, 1992; ROY *et al.*, 1995; KOMMALAPATI *et al.*, 1998; HARWELL *et al.*, 1999; HUANG e CHANG, 2000; MULLIGAN e EFTEKLARI, 2003) e também aplicada em testes de campo (LEE *et al.*, 2005).

Além do acompanhamento da eficiência do processo, também foi acompanhada a queda de pressão no meio poroso ( $\Delta P$ ) devido à passagem da solução surfatante, para os experimentos do planejamento experimental, como mostra a Figura 4.31.

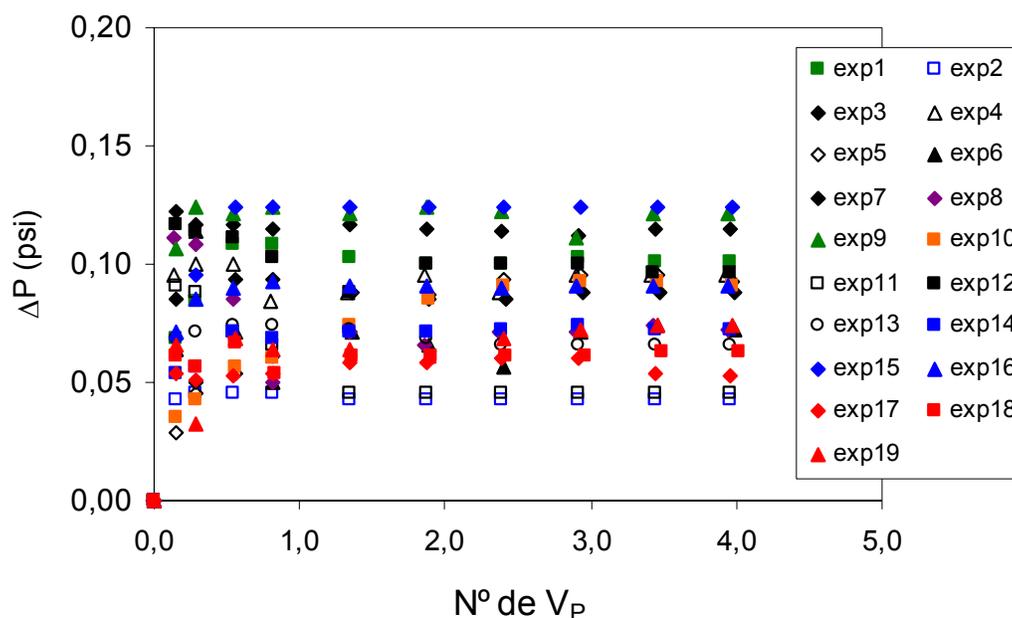


Figura 4.31: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado, para os experimentos do planejamento experimental

Não foi observada nenhuma relação da queda de pressão com as variáveis avaliadas no planejamento experimental, provavelmente devido à forma aleatória que ocorreu a percolação da solução surfatante através de caminhos preferenciais no meio poroso. Isso também explica os reduzidos valores de queda de pressão obtidos, dentro da faixa de 0,04 a 0,15 psi, com a injeção de solução surfatante como fluido de remediação.

### 4.3.3 – Modelagem matemática simplificada do processo de remediação para a estimativa da eficiência de remoção de óleo

Devido à diversidade de fenômenos envolvidos no processo de remediação, comentados no item anterior, pode-se recorrer a um modelo para avaliar o desempenho do processo de remediação investigado neste trabalho. O objetivo é estimar a eficiência de remoção de óleo do meio poroso, na coluna de remediação, através de um balanço de massa para o óleo na fase sólida. São consideradas algumas hipóteses simplificadoras, as quais podem ser destacadas:

- A fase sólida (meio poroso de areia) é considerada como uniforme;
- Não há transferência de massa intrapartícula (sólido não-poroso);
- Não há transferência de calor entre as fases envolvidas;

Desta forma, o balanço de massa de óleo na fase sólida é dado por:

$$(1 - \varepsilon)\rho_p \frac{dC_o(t)}{dt} = -k_s a (C_o(t) - C_{oe}) \quad (4.4)$$

com a seguinte condição inicial:

$$C_o(0) = C_{oi} \quad (4.5)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do meio poroso,  $\rho_p$  é a densidade da sólido (areia),  $C_o$  é a concentração de óleo no meio poroso,  $k_s$  é a constante cinética de remoção de óleo,  $a$  é a área superficial de contato por volume de recheio da coluna, dada por:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D_p \phi} \quad (4.6)$$

onde  $\phi$  é a esfericidade das partículas, considerada igual a 1, admitindo-se partículas perfeitamente esféricas.

$C_{oi}$  é o teor inicial de óleo no meio poroso e  $C_{oe}$  é o teor de óleo no meio poroso não removido (em parte devido à adsorção de óleo no sólido e em maior proporção devido ao

óleo não acessível no meio poroso, em função da formação de canais preferenciais na percolação da solução surfatante).

Na Equação 4.4 o termo  $(1 - \varepsilon)\rho_p$  pode ser substituído por  $\frac{M_p}{V_c}$  (massa de sólido pelo volume de recheio da coluna) e o termo  $k_s$  substituído por uma constante cinética volumétrica de remoção de óleo ( $k_r$ ), uma vez que, embora a área superficial de contato possa ser estimada, não existe contacto de todo o sólido do meio poroso com a solução surfatante percolante. A equação 4.4 pode ser re-escrita como:

$$\frac{M_p}{V_c} \frac{dC_o(t)}{dt} = -k_r(C_o(t) - C_{oe}) \quad (4.7)$$

que pode ser resolvida analiticamente, tendo-se em conta a condição inicial 4.5, resultando em:

$$C_o(t) = (C_{oi} - C_{oe}) \cdot \exp\left(-\frac{V_c}{M_p} \cdot k_r \cdot t\right) + C_{oe} \quad (4.8)$$

neste caso a constante cinética  $k_r$  possui dimensão  $[ML^{-3}\theta^{-1}]$ , mas o termo  $\frac{V_c}{M_p}$  pode ser englobado no parâmetro  $k_r$ , por ser tratar de constantes, o que modifica sua dimensão para  $[\theta^{-1}]$ , sendo agora denominado  $k_v$ . Assim, resulta na Equação a seguir:

$$C_o(t) = (C_{oi} - C_{oe}) \cdot \exp(-k_v \cdot t) + C_{oe} \quad (4.9)$$

Adimensionando as variáveis da Equação 4.9, obtem-se:

$$C_{oa}(t_a) = (1 - C_{of}) \cdot \exp(-k_v \cdot t_a) + C_{of} \quad (4.10)$$

onde  $C_{oa}(t) = \frac{C_o(t)}{C_{oi}}$ ;  $C_{of} = \frac{C_{oe}}{C_{oi}}$  e  $t_a = \frac{t}{t_r}$  sendo  $t_r$  o tempo de residência médio da

solução surfatante na coluna de remediação dado por  $t_r = \frac{V_c}{Q_s}$ . Em termos numéricos o

tempo adimensional é igual ao número de volume de poro de fluido de remediação.

A Equação 4.10 foi utilizada para estimar a concentração de óleo no meio poroso em função do tempo para cada condição experimental. Os parâmetros  $C_{of}$  e  $k_v$  foram estimados por ajuste não-linear dos dados experimentais, com um software de análise de dados, utilizando o método de mínimos quadrados. Na Tabela 4.4 são encontrados os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos desvios padrão e coeficientes de correlação obtidos, para todos os experimentos realizados (Tabela 3.5 do Capítulo 3).

Tabela 4.4: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão

<b>Experimento</b>	<b><math>k_v</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>C_{of}</math> (g/kg)</b>	<b>Desvio padrão (g/kg)</b>	<b>Correlação (R)</b>
1	0,975	0,049	0,844	0,003	0,998
2	1,245	0,225	0,832	0,007	0,970
3	5,404	0,413	0,500	0,006	0,995
4	5,753	2,032	0,830	0,008	0,936
5	1,215	0,201	0,906	0,004	0,968
6	5,223	0,393	0,480	0,006	0,996
7	11,032	0,656	0,532	0,003	0,999
8	2,170	0,273	0,785	0,006	0,986
9	9,464	0,685	0,496	0,004	0,997
10	1,494	0,263	0,523	0,021	0,976
11	5,149	1,634	0,840	0,006	0,948
12	9,216	1,263	0,562	0,007	0,992
13	1,995	0,242	0,802	0,0053	0,987
14	1,227	0,178	0,584	0,017	0,985
15	8,542	2,880	0,850	0,006	0,951
16	8,093	1,226	0,560	0,008	0,989
17	2,197	0,478	0,677	0,014	0,966
18	3,295	1,091	0,704	0,015	0,942
19	3,856	1,065	0,697	0,013	0,955

Como se pode observar, para alguns experimentos os desvios padrão para  $k_v$  foram altos, ocasionando em menores coeficientes de correlação e os desvios padrão para  $C_{of}$  foram pequenos. Em geral, para a maioria dos experimentos foram encontrados bons coeficientes de correlação. Isto mostra que as considerações feitas para modelagem foram adequadas e que o modelo proposto descreve satisfatoriamente o processo de remediação com soluções surfatantes. Na Figura 4.32 é ilustrado o perfil de concentração de óleo restante no meio poroso com o tempo (em variáveis adimensionais) obtido com o uso do modelo da Equação 4.10, para alguns experimentos. O erro experimental foi considerado igual a duas vezes o valor do desvio padrão do ponto central, para 95% de confiança (PINTO, 1998).

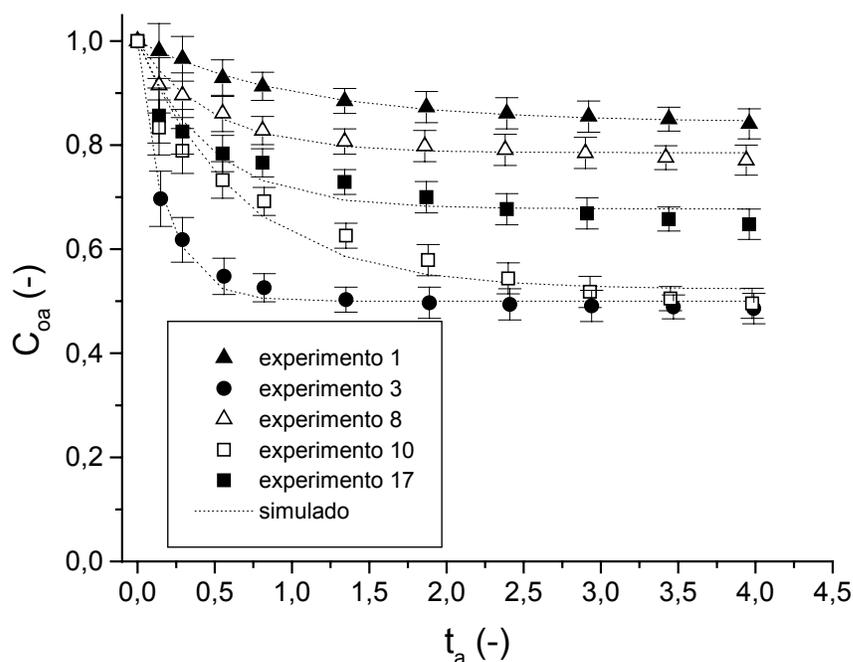


Figura 4.32: Variação do teor de óleo no meio poroso com o tempo (em variáveis adimensionais) ajustado pelo modelo da Equação 5.9

É possível observar que o modelo ajustou bem os dados experimentais. A eficiência de remoção de óleo do meio poroso, em termos de porcentagem, é dada por:

$$\eta(\%) = \frac{(C_{oi} - C_o(t))}{C_{oi}} \cdot 100 = (1 - C_{oa}(t)) \cdot 100 \quad (4.11)$$

Com a Equação 4.11, pode ser obtido o perfil da eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo para os experimentos mostrados na Figura 4.32, com o modelo ajustado, como apresentado na Figura 4.33.

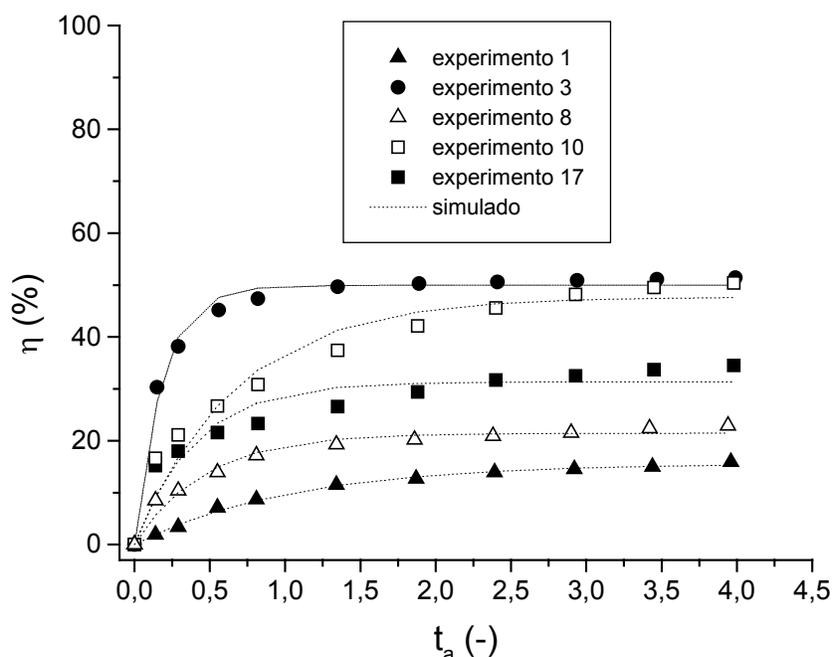


Figura 4.33: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando soluções surfatantes

Com os resultados dos parâmetros  $k_v$  e  $C_{of}$ , apresentados na Tabela 4.4, ajustou-se uma correlação empírica para cada parâmetro em função das condições experimentais empregadas (em variáveis normalizadas), utilizando análise de dados. Para o parâmetro  $k_v$  (constante cinética de remoção de óleo), foi obtida a seguinte correlação apresentada a seguir, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.5. Os parâmetros têm dimensões adequadas para assegurar a consistência adimensional da equação 4.12.

Pode-se observar que, em função dos parâmetros estimados, o aumento do diâmetro médio de partículas ( $D_p^*$ ), da concentração inicial de óleo no meio poroso ( $C_{oi}^*$ ) e da concentração de surfatante na solução remediadora ( $C_s^*$ ) levaram o aumento da constante cinética de remoção de óleo, sendo este efeito mais pronunciado em relação à variável  $D_p^*$ . O aumento da cinética de remoção de óleo com o aumento do diâmetro da partícula, pode ser explicado pelos maiores valores de permeabilidade do meio poroso, de acordo com a

Tabela 4.2 apresentada anteriormente, o que facilita o processo de mobilização do contaminante. O aumento da vazão de percolação da solução surfatante ( $Q_s^*$ ) levou à diminuição de  $k_v$ , provavelmente devido ao menor tempo de contato contaminante/solução, prejudicando a solubilização e mobilização do óleo diesel, fenômeno este observado por GANNON *et al.* (1989) na remediação de p-diclorobenzeno, naftaleno e bifenol com soluções de SDS.

$$k_v = a + b1 \cdot Q_s^* + b2 \cdot D_p^* + b3 \cdot C_{oi}^* + b4 \cdot C_s^* + c1 \cdot Q_s^* \cdot D_p^* \cdot C_{oi}^* + d1 \cdot (C_s^*)^2 \quad (4.12)$$

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de  $k_v$  utilizando soluções surfatantes (R=0,968)

	a	b1	b2	b3	b4	c1	d1
Estimado	3,116	-1,067	2,540	1,507	0,622	0,793	1,771
Desvio padrão	0,586	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,639

Para o parâmetro  $C_{of}$  (concentração de óleo não removida do meio poroso em relação à concentração de óleo inicial), foi obtida a correlação 4.13, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.6.

$$C_{of} = a + b1 \cdot Q_s^* + b3 \cdot C_{oi}^* + d2 \cdot Q_s^* \cdot C_{oi}^* + d5 \cdot D_p^* \cdot C_s^* + e \cdot C_s^* \cdot Q_s^* \cdot D_p^* \quad (4.13)$$

Tabela 4.6: Parâmetros para a correlação obtida de  $C_{of}$  com soluções surfatantes (R=0,991)

	a	b1	b3	d2	d5	e
Estimado	0,684	0,012	-0,153	0,015	0,014	0,013
Desvio padrão	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Observando a Tabela 4.6, com relação ao parâmetro  $C_{of}$ , o aumento da variável  $Q_s^*$  levou ao aumento da concentração de óleo não removida do meio poroso, associado também ao menor tempo de residência na coluna, prejudicando o contato contaminante/solução remediadora, como observado por GANNON *et al.* (1989). A variável que mais afetou o parâmetro  $C_{of}$  foi a concentração inicial de óleo ( $C_{oi}^*$ ), para a qual foi visto que seu aumento ocasionou em menor concentração de óleo não removida,

devido a maior disponibilidade de óleo no meio poroso, melhorando a remoção por mobilização. As variáveis  $D_p^*$  e  $C_s^*$  pouco afetaram o parâmetro  $C_{of}$ .

#### 4.3.4 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com espumas regulares

Na Figura 4.34 são apresentados os resultados de eficiência de remoção de óleo em função do número de volume de poro de espuma regular injetado (ar + solução surfatante) para os experimentos registrados na Tabela 3.7, apresentada no Capítulo 3. Estes experimentos foram realizados no aparato experimental ilustrado no item 3.3.2, de acordo com o procedimento experimental descrito nesse item, até ser alcançado o patamar de eficiência de remoção de óleo no meio poroso.

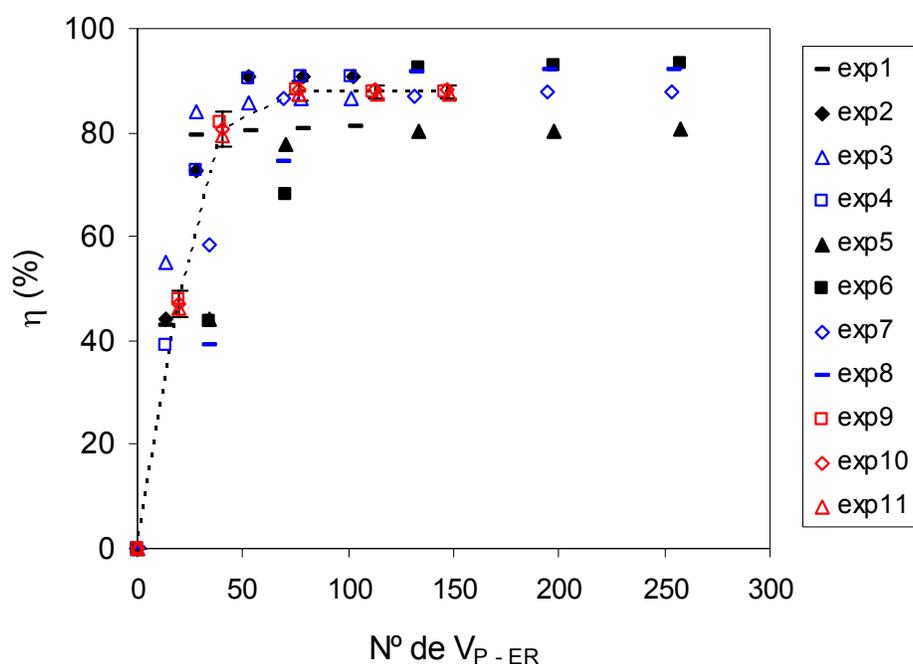


Figura 4.34: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de espuma regular injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais

Utilizando-se ER como fluido de remediação, foi verificada uma significativa melhora na eficiência de remoção de óleo diesel comparada com as eficiências obtidas quando se utilizou apenas solução surfatante como fluido de remediação. Esta melhora se

deve, principalmente, a melhor distribuição das ER no meio poroso, como também observado por HUANG e CHANG (2000) na remoção de n-pentadecano e por OLIVEIRA (2004) na remoção de n-dodecano, ambos utilizando meios porosos constituídos de esferas de vidro. A melhor distribuição dessas espumas no meio poroso se deve ao tipo de escoamento que ocorreu de forma praticamente empistonada na coluna. À frente de propagação das ER no meio poroso é ilustrada na Figura 4.35.



Figura 4.35: Visualização da frente de propagação das ER no meio poroso para o Experimento10 ( $Q_{Ar}/Q_s = 82$ ,  $D_p = 0,08\text{cm}$ ,  $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ )

Tomando-se por base apenas o volume de fase líquida (solução surfatante) das ER injetadas na coluna de remediação, foi construída a Figura 4.36 que relaciona a eficiência de remoção de óleo diesel com o número de volume de poro de fase líquida injetada.

Como resultado, observa-se uma grande redução de volume de solução surfatante utilizado, corroborando o trabalho de OLIVEIRA (2004), alcançando-se patamares de eficiência de remoção na faixa de 80 – 93 % injetando-se 0,5 volume de poro de solução. Como comparativo, para o método de injeção direta de solução surfatante, foram necessários cerca de 2 a 4 volumes de poro de solução injetados para alcançar patamares de eficiência na faixa de 10 – 54 %. Esse resultado é de grande interesse para a remediação de locais contaminados com compostos orgânicos, pois leva à redução dos custos com surfatante e ajuda a minimizar o impacto ambiental associado a elevados teores residuais de surfatante.

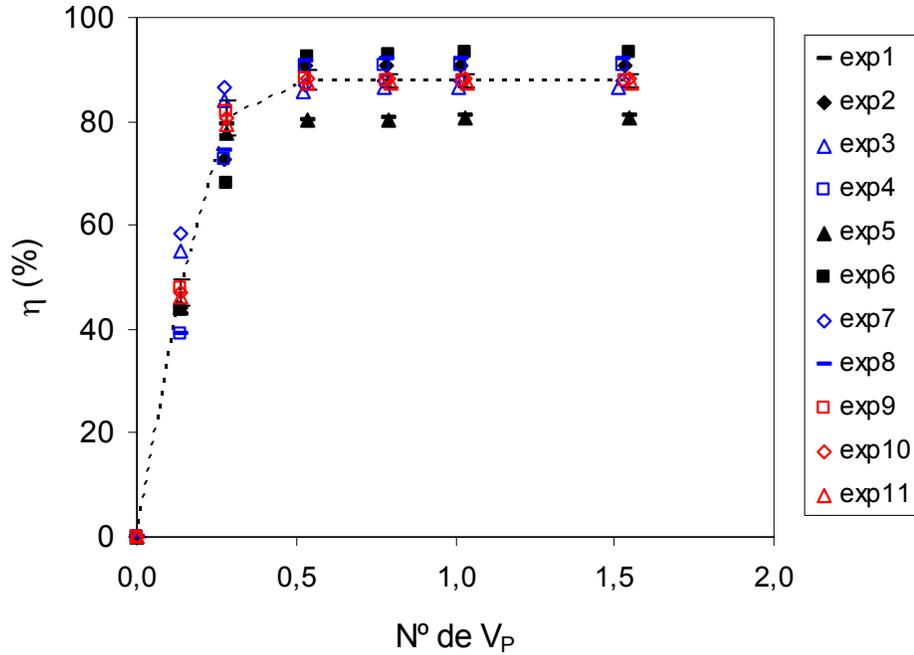


Figura 4.36: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais

A Figura 4.37 mostra a queda de pressão no meio poroso ( $\Delta P$ ) devido à passagem das espumas regulares, para os experimentos do planejamento experimental.

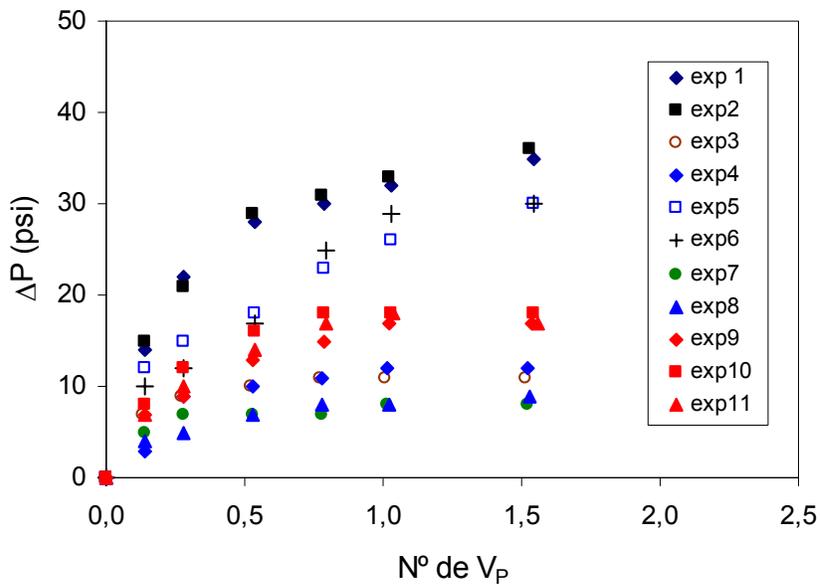


Figura 4.37: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ER, para os experimentos do planejamento experimental

Verifica-se que a queda de pressão foi maior para o grupo de experimentos 1, 2, 5 e 6, caracterizados pelo menor tamanho de partículas, o que dificulta a passagem das ER devido ao menor tamanho de poros do meio. A queda de pressão, ao final do processo, mostrou-se bem maior utilizando ER como fluido de remediação (8 – 35 psi), comparado com a utilização de solução surfatante, associado ao escoamento empistonado (*plug-flow*) e também ao mecanismo de deformação e quebra das ER durante a passagem no meio poroso.

A partir do modelo desenvolvido para simular o processo de remediação, serão avaliadas as condições operacionais empregadas na remediação com ER, a partir do planejamento experimental aplicado, em função da cinética de remoção de óleo ( $k_v$ ) e da concentração residual de óleo no meio poroso ( $C_{of}$ ). Na Tabela 4.7 são encontrados os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos desvios padrão e coeficientes de correlação obtidos, para os experimentos realizados com ER (Tabela 3.7 do Capítulo 3).

Tabela 4.7: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão para os experimentos com ER

<b>Experimento</b>	<b><math>k_v</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>C_{of}</math> (g/kg)</b>	<b>Desvio padrão (g/kg)</b>	<b>Correlação (R)</b>
1	6,699	1,276	0,172	0,038	0,987
2	5,136	0,397	0,065	0,020	0,998
3	8,194	0,920	0,124	0,021	0,996
4	4,733	0,579	0,058	0,033	0,995
5	6,792	1,111	0,177	0,032	0,991
6	4,538	0,359	0,037	0,022	0,998
7	8,696	0,943	0,112	0,020	0,996
8	4,707	0,619	0,044	0,036	0,994
9	6,271	0,755	0,097	0,027	0,995
10	6,533	0,847	0,101	0,028	0,994
11	6,143	0,744	0,106	0,027	0,995

Como observado, foram encontrados elevados coeficientes de correlação, evidenciando que o modelo proposto descreveu bem o processo de remediação com espumas regulares. A Figura 4.38 ilustra o perfil da eficiência de remoção de óleo ao longo

do tempo adimensional para os experimentos 2, 5 e 11, ajustados com o modelo proposto anteriormente no item 4.3.3. Como se pode observar, o modelo ajustou satisfatoriamente os dados experimentais de eficiência de remoção de óleo.

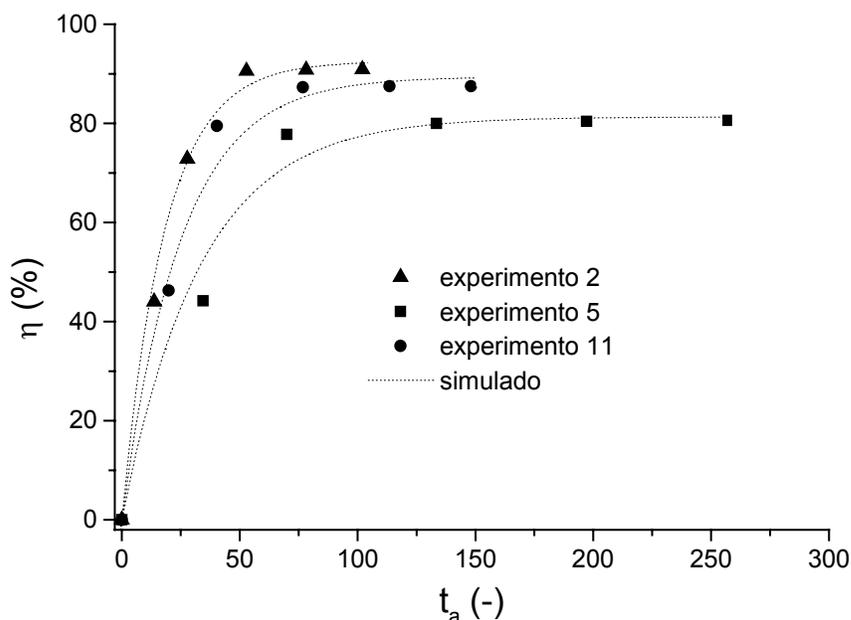


Figura 4.38: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e ajuste do modelo para os experimentos 2, 5 e 11, utilizando espumas regulares

Ajustou-se uma correlação empírica para cada parâmetro em função das condições experimentais empregadas (em variáveis normalizadas), utilizando um pacote de análise de dados. Para o parâmetro  $k_v$  foi obtida a seguinte correlação apresentada, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.8.

$$k_v = a + b1 \cdot D_p^* + b2 \cdot C_{oi}^* + c1 \cdot Q_{Ar}/Q_s^* \cdot D_p^* + c2 \cdot D_p^* \cdot C_{oi}^* + c3 \cdot Q_{Ar}/Q_s^* \cdot C_{oi}^* \quad (4.14)$$

Tabela 4.8: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de  $k_v$  utilizando ER (R=0,997)

	a	b1	b2	c1	c2	c3
Estimado	6,2220	0,3956	-1,4084	0,1226	-0,4541	-0,1524
Desvio padrão	0,0465	0,0545	0,0545	0,0545	0,0545	0,0545

Pode-se observar que, em função dos parâmetros estimados, o aumento do diâmetro médio de partículas  $D_p^*$  levou ao aumento da constante cinética de remoção de óleo, explicado pelo aumento da permeabilidade do meio poroso, que ocasiona melhor mobilidade e remoção do contaminante pelo fluido de remediação. Um efeito inverso foi observado para o aumento da concentração inicial de óleo no meio poroso  $C_{oi}^*$ . A variável  $Q_{Ar}/Q_s^*$  pouco influenciou nesse parâmetro, apenas afetou os termos cruzados com as outras variáveis.

Para o parâmetro  $C_{of}$  foi obtida a correlação 4.15, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.9.

$$C_{of} = a + b1 \cdot Q_{Ar}/Q_s^* + b2 \cdot D_p^* + b3 \cdot C_{oi}^* + c1 \cdot C_{oi}^* \cdot D_p^* \quad (4.15)$$

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de  $C_{of}$  utilizando ER (R=0,992)

	a	b1	b2	b3	c1
Estimado	0,0994	-0,0061	-0,0141	-0,0476	0,0141
Desvio padrão	0,0022	0,0027	0,0027	0,0026	0,0026

Com relação ao parâmetro  $C_{of}$ , o aumento das variáveis operacionais  $Q_{Ar}/Q_s^*$ ,  $D_p^*$ , e  $C_{oi}^*$  levaram à diminuição da concentração de óleo não removida do meio poroso, contribuindo de forma positiva para o processo. A diminuição do teor de óleo residual no meio poroso com o aumento da variável  $Q_{Ar}/Q_s^*$  está relacionado ao incremento da porosidade da espuma regular, como observado na Figura 4.21 de caracterização das ER. Esse resultado está em consonância com os do trabalho de HUANG e CHANG (2000) e OLIVEIRA (2004). Em relação ao diâmetro de partícula, o menor teor de óleo residual pode ser explicado pela maior permeabilidade do meio poroso composto de partículas de maiores diâmetros e também pela menor área superficial de contato da areia (ver Tabela 4.2), o que minimiza os efeitos de adsorção do contaminante.

A variável que mais influenciou no parâmetro  $C_{of}$  foi a concentração inicial de óleo  $C_{oi}^*$ , cujo aumento levou a maior disposição de óleo no meio poroso, favorecendo o processo de mobilização e solubilização e minimizando efeitos adversos como a adsorção, por consequência, melhorando o processo de remediação.

### 4.3.5 – Resultados preliminares da remediação com micro-espumas

Nos experimentos iniciais de remediação com micro-espumas buscou-se avaliar a direção do fluxo (ascendente ou descendente) e a vazão volumétrica de injeção das micro-espumas no meio poroso em relação à eficiência de remoção de óleo diesel. Foram testados dois níveis de vazão de injeção das micro-espumas, um alto utilizado na condição de produção contínua de micro-espuma de acordo com o item 3.2.2 ( $Q=200$  mL/min para a condição intermediária de rotação) e um nível baixo obtido por *by pass* da corrente de vazão alta ( $Q=27$  mL/min), como apresentado na Figura 4.39.

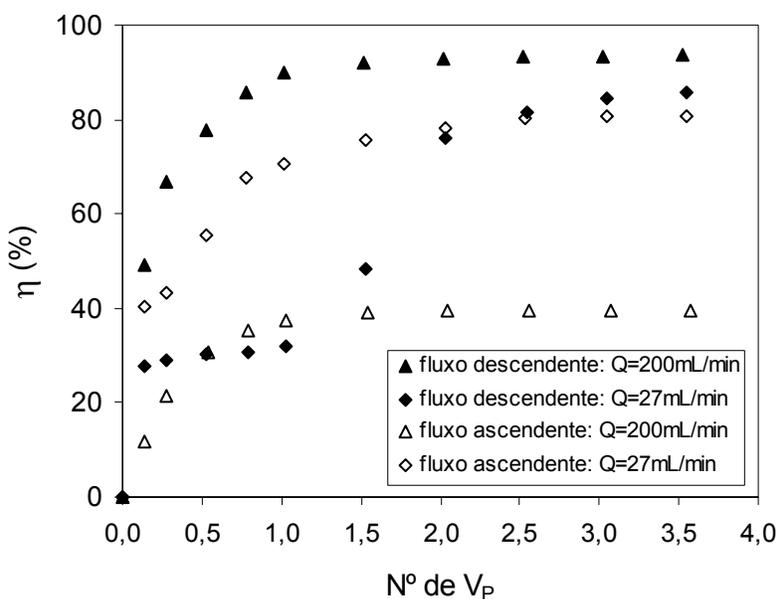


Figura 4.39: Efeito da direção de fluxo e vazão de injeção das micro-espumas na eficiência de remoção de óleo diesel ( $R_o = 18000$  rpm,  $D_p = 0,08$  cm,  $C_{oi} = 60$  g/kg)

Observa-se na Figura 4.39 que para os experimentos em fluxo descendente, a maior eficiência de remoção foi obtida para a vazão alta de injeção de micro-espuma ( $Q=200$  mL/min), o que levou a melhor distribuição dessa espuma (escoamento empistonado) durante toda a percolação no meio poroso. Para a menor vazão de injeção ( $Q=27$  mL/min), em fluxo descendente, observou-se visualmente a formação de canais preferenciais durante os instantes iniciais de percolação no meio poroso, seguido de um re-estabelecimento do

escoamento empistonado, ocasionando a formação de dois patamares de eficiência de remoção.

Para os experimentos em fluxo ascendente, observou-se o contrário, uma melhor eficiência de remoção para a menor vazão de injeção de micro-espuma no meio poroso, provavelmente, devido ao maior tempo de contato e solubilização do contaminante na micro-espuma durante a percolação na coluna. No escoamento em fluxo ascendente, para as duas vazões de injeção, o perfil de distribuição da micro-espuma ocorreu de forma empistonada, devido à inundação gradual da coluna contendo o meio poroso.

Em síntese, a maior eficiência de remoção foi obtida para a condição de vazão alta de injeção de micro-espuma em fluxo descendente de escoamento, tendo sido estas as condições operacionais utilizadas nos experimentos seguintes do planejamento experimental.

#### **4.3.6 - Resultados do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com micro-espumas**

Os resultados de eficiência de remoção de óleo em função do número de volume de poro de micro-espuma injetado (ar + solução surfatante) são apresentados na Figura 4.40, para os experimentos registrados na Tabela 3.9 do Capítulo 3. Estes experimentos foram realizados no aparato experimental ilustrado no item 3.3.3, de acordo com o procedimento experimental descrito nesse item, até se alcançar o patamar de eficiência de remoção de óleo no meio poroso.

A utilização de ME como fluido de remediação levou a uma significativa melhora na eficiência de remoção de óleo diesel, comparada com as obtidas quando se utilizou apenas solução surfatante como fluido de remediação, corroborando com os resultados de ROY *et al.* (1994) e OLIVEIRA (2004). Em comparação às ER, a utilização de ME conduziram a melhores eficiências de remoção de óleo diesel, para a maioria dos experimentos, chegando a eficiências próximas de 100%. Esta melhoria se deve a dois fatores, o primeiro está ligado a melhor distribuição das ME no meio poroso que, assim como para as ER, escoaram de forma praticamente empistonada na coluna (*plug-flow*). O

segundo fator está associado a maior área interfacial de contato das bolhas das ME com o contaminante, em relação as bolhas das ER, durante a passagem pelo meio poroso.

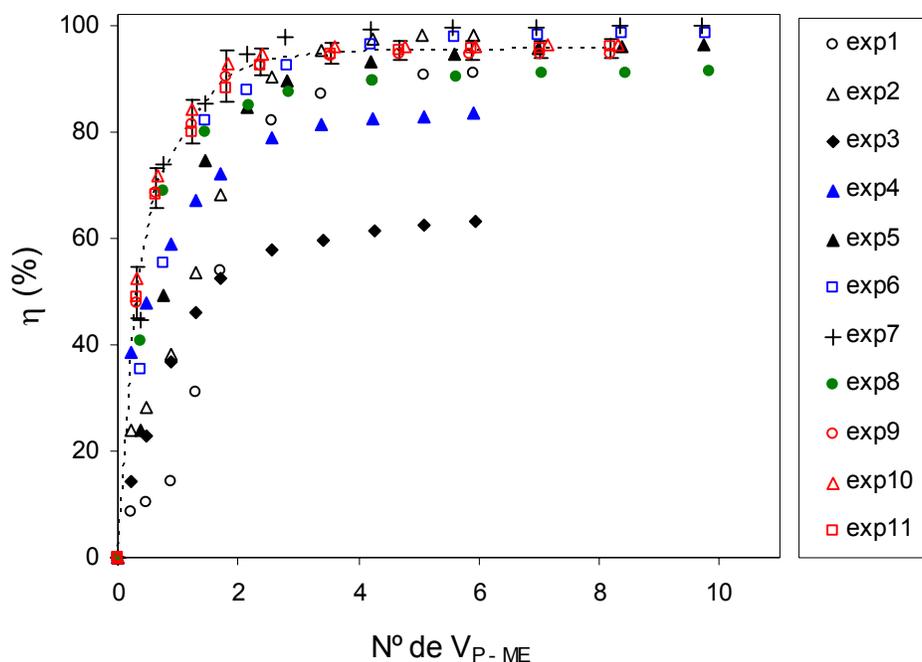


Figura 4.40: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de micro-espuma injetado (ar + solução) para diversas condições experimentais

Para se fazer uma avaliação rápida, empregou-se a equação 2.1 para o cálculo da área interfacial de contato das espumas regulares e das micro-espumas, para efeito de comparação. Foram utilizados os dados de porosidade ( $\epsilon$ ) e diâmetro médio de bolhas ( $D_b$ ) para os três níveis avaliados no planejamento experimental, para obtenção dos valores de área interfacial ( $a_b$ ) apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Comparação dos valores de área interfacial entre ER e ME

Espumas	Níveis	$\epsilon$ (-)	$D_b$ (cm)	$a_b$ (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
ER	-1	0,990	0,123	48
	0	0,993	0,127	47
	+1	0,996	0,143	42
ME	-1	0,408	0,0052	471
	0	0,570	0,0048	713
	+1	0,638	0,0045	851

Como se pode observar, os valores de área interfacial das micro-espumas foram muito maiores (acima de 10 vezes) do que os valores das espumas regulares, para os três níveis testados, o que explica os melhores resultados de eficiência de remoção.

Tomando-se por base apenas o volume de fase líquida (solução surfatante) das ME injetadas na coluna de remediação, foi construída a Figura 4.41 que relaciona a eficiência de remoção de óleo diesel com o número de volume de poro de fase líquida injetada.

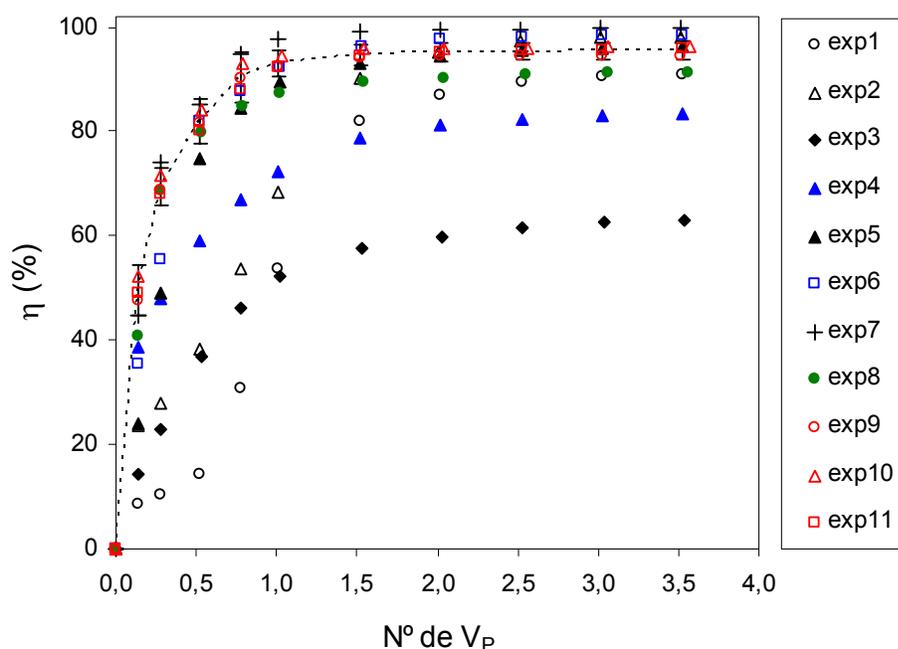


Figura 4.41: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada (solução surfatante) para diversas condições experimentais

Como resultado, observa-se redução de volume de solução surfatante utilizado, também verificado por ROY *et al.* (1992) na remediação de solos contaminados por ácido acético 2,4 diclorofenol, embora com eficiências menores de remoção (55%). De acordo com a Figura 4.41 foram alcançados patamares de eficiência de remoção compreendidos na faixa de 90 – 100%, para a maioria dos experimentos, injetando-se de 1 a 2 volumes de poro de solução.

No trabalho de OLIVEIRA (2004), utilizando um meio poroso constituído de esferas de vidro e contaminado com n-dodecano, foram obtidas eficiências compatíveis de remoção do óleo na faixa de 96 – 99%, mas em condições diferentes das utilizadas no

presente trabalho, com a injeção de micro-espumas em direção de fluxo ascendente, vazão de 20 mL/min e concentração inicial de óleo no meio poroso mais elevada.

O trabalho aqui apresentado, realizado com um sistema meio poroso/contaminante mais comum, diferentes concentrações iniciais de óleo, diferentes granulometrias e em direção de fluxo descendente, permite mostrar que mesmo em condições diferentes e mais próximas de aplicação da técnica, é possível obter eficiências de remoção de óleo na faixa anteriormente reportada (90-100%), utilizando micro-espumas como fluido de remediação.

Além disso, foi possível obter eficiências de remoção de óleo elevadas, mesmo em meios porosos constituídos por partículas finas de areia, como observado na Figura 4.41, confrontando os experimentos apresentados na Tabela 3.7.

Na Figura 4.42 são apresentados os resultados de queda de pressão no meio poroso ( $\Delta P$ ) devido à passagem das micro-espumas, para os experimentos do planejamento experimental.

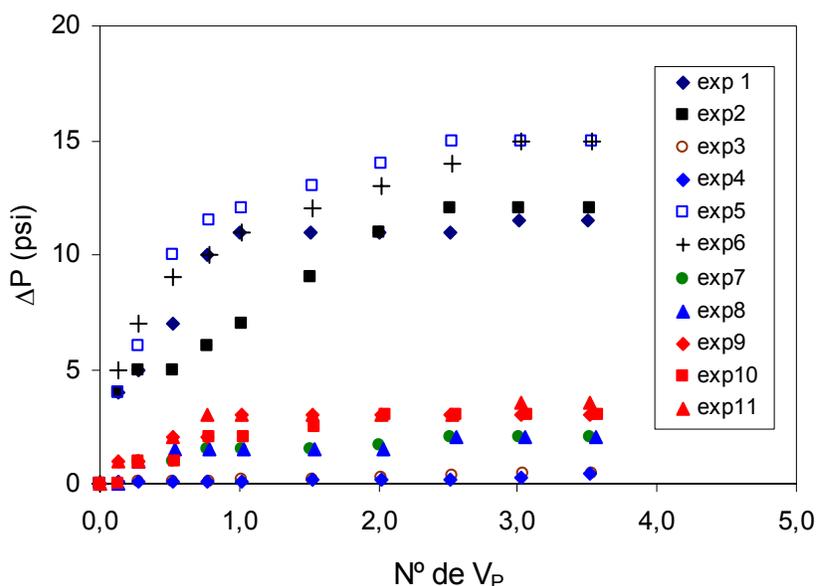


Figura 4.42: Queda de pressão no meio poroso em função do número de volume de poro de fase líquida injetada das ME, para os experimentos do planejamento experimental

Da mesma forma como ocorreu para as ER, foi verificado que a queda de pressão foi maior para o grupo de experimentos 1, 2, 5 e 6, caracterizados pelo menor tamanho de partículas, associado à menor permeabilidade do meio poroso. A queda de pressão

utilizando ME mostrou-se maior (0,5 – 15psi) ao final do processo, comparado com a utilização de solução surfatante, mas menor que os valores encontrados para as ER. Excluindo-se o grupo de experimentos citados, referentes aos menores diâmetros de partículas, para todos os demais foram obtidos valores de queda de pressão baixos (0,5 – 3 psi), em função do menor tamanho das bolhas das ME, que facilita a sua passagem através do meio poroso.

Com o objetivo de verificar a integridade das ME depois da percolação no meio poroso, realizou-se medidas de suas propriedades, em termos de porosidade e diâmetro médio de bolhas, antes da injeção na coluna contendo o meio poroso contaminado, e depois da percolação, assim que atingido o patamar de eficiência de remoção. A Figura 4.43 compara os resultados de porosidade antes e depois da passagem da ME na coluna de remediação para os experimentos avaliados no planejamento experimental.

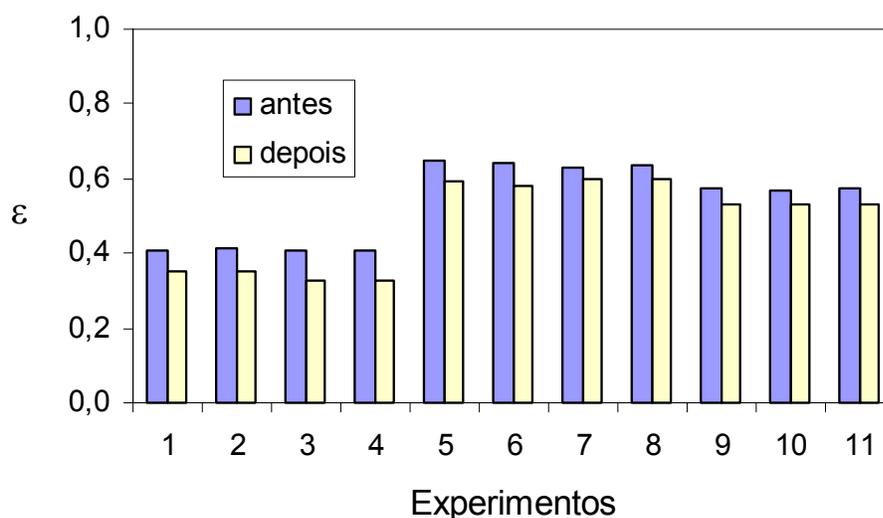


Figura 4.43: Resultados de porosidade antes e depois da passagem da ME na coluna de remediação para os experimentos avaliados no planejamento experimental

Da Figura 4.43 observa-se que a porosidade da ME teve valor levemente reduzido, para todos os experimentos, ao passar pelo meio poroso, provavelmente, devido ao colapso de uma pequena parcela de bolhas durante o processo de remediação.

Além da porosidade, foi determinado também o diâmetro médio de bolhas antes e depois da passagem da ME no meio poroso, como apresentado na Figura 4.44.

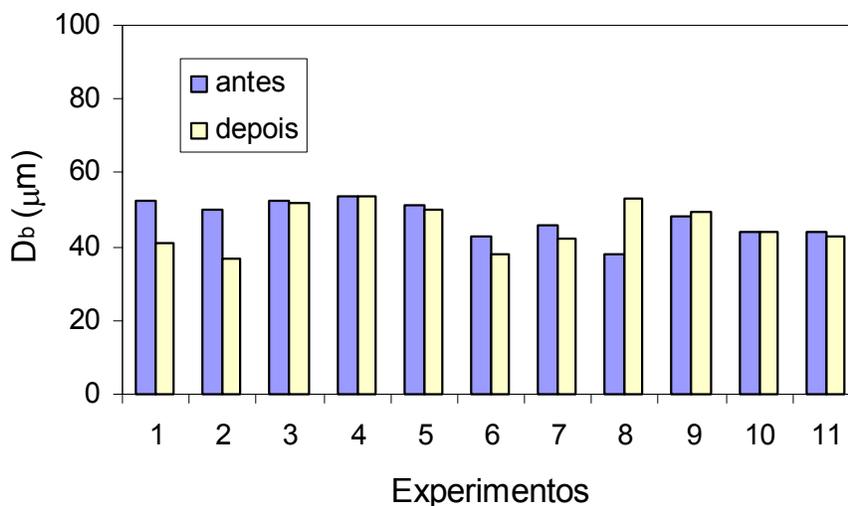


Figura 4.44: Diâmetro médio de bolhas das ME antes e depois da passagem no meio poroso

Não se observou nenhuma tendência de variação do diâmetro médio de bolhas, pois para a maioria dos experimentos os valores dessa propriedade permaneceram muito próximos antes e depois da passagem pelo meio poroso, confinados na faixa de 40- 60  $\mu\text{m}$ . De uma forma geral, pode-se afirmar que as ME perdem muito pouco suas características ao percolar o meio poroso, para realização do processo de remediação, mantendo suas propriedades de escoamento, como também observado por JAUREGI *et al.* (1997).

Com o modelo desenvolvido para simular o processo de remediação, podem ser avaliadas as condições operacionais empregadas na remediação com ME, como realizado para os demais fluidos de remediação, em função da cinética de remoção de óleo ( $k_v$ ) e da concentração residual de óleo no meio poroso ( $C_{of}$ ). Na Tabela 4.11 encontra-se os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos desvios padrão e coeficientes de correlação obtidos, para os experimentos realizados com ME (Tabela 3.9 do Capítulo 3).

Como observado, foram encontrados elevados coeficientes de correlação, evidenciando que o modelo proposto descreveu bem o processo de remediação com microespumas. A Figura 4.45 ilustra os perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo para os experimentos 4, 7, 8 e 11, ajustados pelo modelo proposto anteriormente no

item 4.3.3. Como se pode observar, o modelo ajustou satisfatoriamente os dados experimentais de eficiência de remoção de óleo.

Tabela 4.11: Parâmetros estimados e seus respectivos valores de desvios padrão para os experimentos com ME

Experimento	$k_v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\text{min}^{-1}$ )	$C_{of}$ (g/kg)	Desvio padrão (g/kg)	Correlação (R)
1	1,233	0,173	0,027	0,045	0,985
2	1,078	0,114	-0,037	0,039	0,991
3	1,709	0,036	0,374	0,004	0,999
4	3,128	0,392	0,200	0,022	0,982
5	2,613	0,101	0,040	0,009	0,998
6	3,161	0,093	0,023	0,006	0,999
7	4,495	0,195	0,010	0,008	0,998
8	4,632	0,214	0,102	0,008	0,998
9	4,785	0,209	0,064	0,008	0,998
10	5,169	0,260	0,048	0,009	0,997
11	4,677	0,312	0,060	0,012	0,995

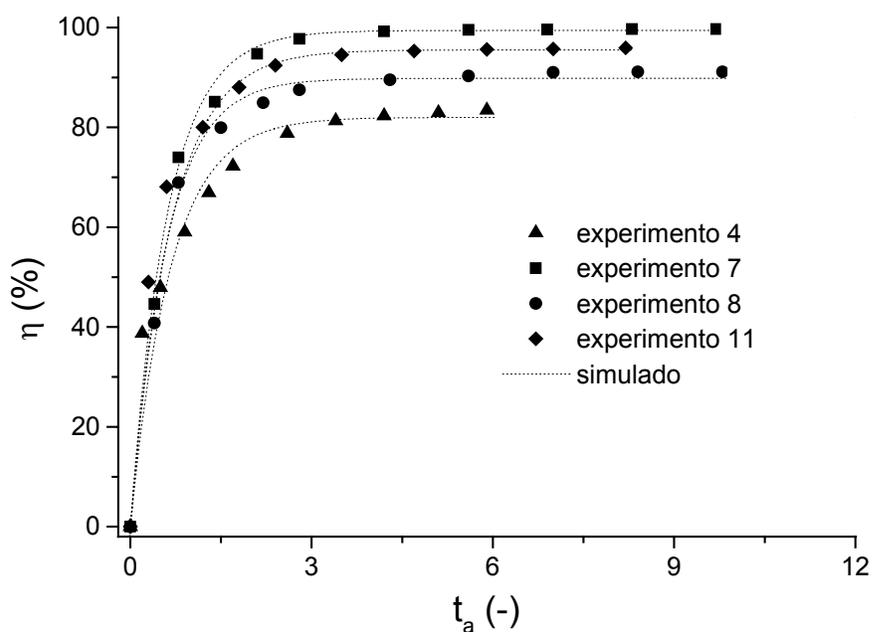


Figura 4.45: Perfis de eficiência de remoção de óleo ao longo do tempo: dados experimentais e previsão do modelo, utilizando micro-espumas

Com os parâmetros  $k_v$  e  $C_{of}$ , apresentados na Tabela 4.9, ajustou-se as correlações empíricas em função das condições experimentais empregadas (em variáveis normalizadas). Para o parâmetro  $k_v$  foi obtida a correlação apresentada a seguir, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.12.

$$k_v = a + b1 \cdot Ro^* + b2 \cdot D_p^* + c1 \cdot (C_{oi}^*)^2 \quad (4.16)$$

Tabela 4.12: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de  $k_v$  utilizando micro-espumas (R=0,969)

	a	b1	b2	c1
Estimado	4,877	0,969	0,735	-2,121
Desvio padrão	0,258	0,158	0,158	0,303

Em função dos valores dos parâmetros estimados, o aumento da rotação empregada ( $Ro^*$ ) e do diâmetro médio de partículas  $D_p^*$  levaram ao aumento da constante cinética de remoção de óleo. Um efeito inverso foi observado para o aumento da concentração inicial de óleo no meio poroso  $C_{oi}^*$ .

Para o parâmetro  $C_{of}$  foi obtida a correlação 4.17, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.13.

$$C_{of} = a + b1 \cdot Ro^* + b2 \cdot D_p^* + c1 \cdot Ro^* \cdot D_p^* + c2 \cdot Ro^* \cdot C_{oi}^* \quad (4.17)$$

Tabela 4.13: Valores dos parâmetros para a correlação obtida de  $C_{of}$  utilizando micro-espumas (R=0,952)

	a	b1	b2	c1	c2
Estimado	0,083	-0,049	0,079	-0,067	0,039
Desvio padrão	0,014	0,016	0,016	0,016	0,016

Com relação ao parâmetro  $C_{of}$ , o aumento da variável operacional  $Ro^*$  levou à diminuição da concentração de óleo não removida do meio poroso, contribuindo de forma

positiva para o processo. Em relação ao efeito do diâmetro médio de partículas, seu aumento ocasionou aumento do parâmetro  $C_{of}$ .

Como se pôde observar, o maior valor da constante cinética de remoção e o menor teor de óleo residual no meio poroso, características desejáveis para o processo de remediação, foram obtidos para os maiores valores de rotação empregada. Isto é explicado pela melhor característica de fluidez da ME, medida pela maior estabilidade e maior porosidade, conforme já ilustrado nas Figuras 4.6 e 4.10 de caracterização das ME. Além disso, os dados da Tabela 4.10 mostram que para maiores valores de rotação foram produzidas micro-espumas com maior área interfacial de contato, o que levou ao melhor contato entre espuma e contaminante no meio poroso e, em decorrência, melhor eficiência de remoção.

Como conclusão final da modelagem e do planejamento experimental aplicado ao processo de remediação com soluções surfatantes, espumas regulares e micro-espumas, pode-se destacar que é possível, para uma condição experimental na faixa avaliada, estimar com boa precisão o perfil de eficiência de remoção de óleo no meio poroso a partir das duas correlações obtidas para  $k_v$  e para  $C_{of}$ .

#### **4.3.7 - Comparação e avaliação do desempenho dos diferentes tipos de fluidos de remediação, sob a forma de solução e sob a forma de espumas regulares e micro-espumas**

Com o intuito de comparar os diferentes fluidos utilizados na remediação, foi construída a Figura 4.46 que permite avaliar a eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetado, utilizando solução surfatante (SS), espuma regular (ER) e micro-espuma (ME). Foram utilizados apenas os experimentos do planejamento na condição central para todas as variáveis, para efeito de melhor comparação.

Da Figura 4.46, nota-se que as espumas (regular e micro) apresentaram eficiências bem superiores às das soluções surfatantes, em decorrência da melhor distribuição dessas espumas no meio poroso, devido ao escoamento empistonado, que melhora o processo de mobilização do contaminante. Comparando os dois tipos de espumas, a micro-espuma foi

mais eficiente atingindo um patamar de 96% de eficiência contra 88% obtido com a espuma regular. Isso se deve à melhor característica de fluidez e à maior área interfacial de contato, como comentado anteriormente. Porém, em relação ao volume de solução surfatante utilizado para atingir os patamares de eficiência obtidos, as ER levam vantagem, pois consome-se 0,5 volume de poro de solução contra 1,5 consumidos na injeção de ME.

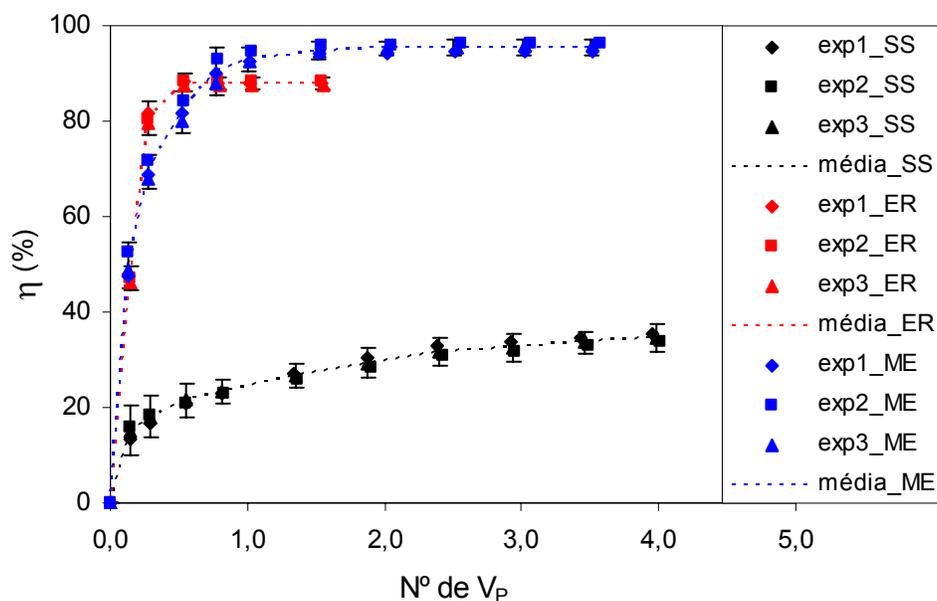


Figura 4.46: Comparação da eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetado, para os três fluidos utilizados na remediação: solução surfatante (SS), espuma regular (ER) e micro-espuma (ME)

Além das eficiências de remoção, deve ser levada em consideração a queda de pressão associada ao escoamento desses fluidos no meio poroso, como mostra a Figura 4.47, que apresenta os valores de queda de pressão obtidos em função do número de volume de poro para os experimentos centrais do planejamento com solução surfatante, espuma regular e micro-espuma.

As espumas regulares foram as que apresentaram os maiores valores de queda de pressão, devido ao maior diâmetro dessas espumas, que necessitam sofrer deformação ou mesmo quebra para percolar o meio poroso, necessitando-se de maior energia para o escoamento. Vale lembrar que se deve procurar minimizar a pressão de injeção do fluido de

remediação, de forma que esta não supere o peso do solo no ponto de injeção da espuma, evitando problemas de deformação ou rachaduras no solo.

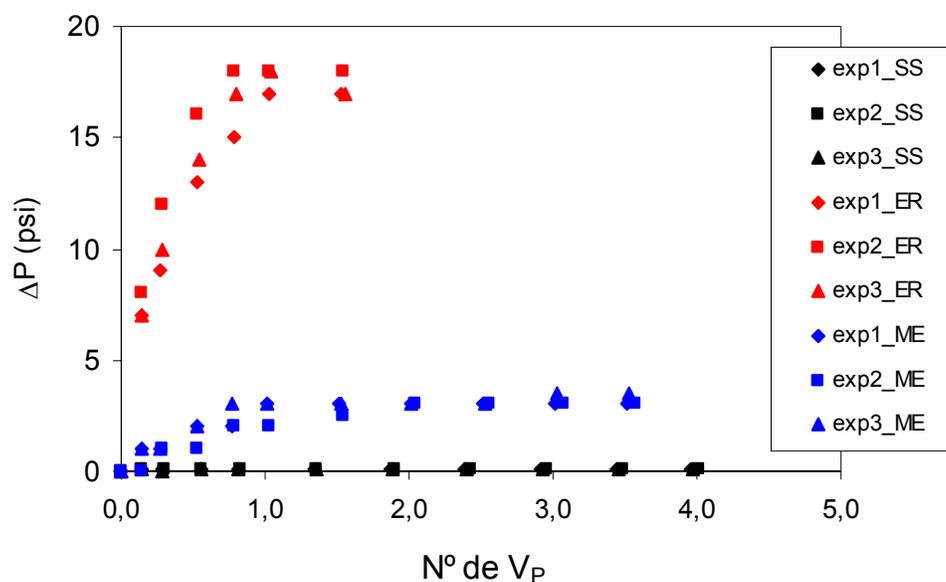


Figura 4.47: Queda de pressão em função do número de volume de poro para os experimentos centrais do planejamento utilizando SS, ER e ME

As soluções surfatantes apresentaram os menores valores de queda de pressão devido à formação de canais preferenciais durante o escoamento, e as micro-espumas apresentaram valores intermediários de queda de pressão, bem mais baixos que os obtidos para as ER. Neste caso, o menor tamanho das bolhas das ME, comparado com as bolhas das ER, favorece a sua passagem através do meio poroso, fazendo com que elas fluam pelo mesmo, diminuindo a queda de pressão.

A partir de uma análise geral dos resultados obtidos, verificou-se que os fatores mais importantes que devem ser considerados na escolha de um ou outro tipo de espuma como fluidos de remediação de solos arenosos contaminados por óleo diesel são:

- A queda de pressão de escoamento, afetada, principalmente, pelo diâmetro médio de partículas do meio poroso e diâmetro médio de bolhas das espumas. Por exemplo, para remediação de meios porosos constituídos de partículas finas deve-se utilizar

preferencialmente as micro-espumas, uma vez que a injeção de espumas regulares causa elevados valores de queda de pressão de escoamento, evitando problemas de deformação do meio poroso.

- Relação custo x benefício que pode ser avaliada, dentre outros fatores, pelo volume de solução surfatante utilizado para alcançar um determinado patamar de eficiência de remoção de óleo. Em geral, para as espumas regulares se gasta menos volume de solução, em função da sua maior porosidade, mas alcançando-se patamares de eficiência menores que os obtidos para as micro-espumas. Portanto, se o objetivo principal for remover a maior quantidade possível de contaminante (tratamento mais refinado), a micro-espuma é o fluido de remediação mais indicado. Além disso, existe ainda o custo energético envolvido na produção das espumas (compressor de ar, bombas de injeção, agitador de alta rotação), que não foi objeto de estudo do presente trabalho, mas que deve ser levado em consideração.
- Outro fator importante, também relacionado ao custo x benefício, é o tempo gasto na remediação de um determinado solo. Neste caso, as micro-espumas levam vantagem mais uma vez, pela possibilidade de serem injetadas com vazões bem superiores às utilizadas para espumas regulares, necessitando, em média, de menos de um minuto para realização do processo de remediação em coluna. Como comparativo, para espumas regulares necessita-se, em geral, de algumas horas de operação para realização da remediação.

## — CAPÍTULO 5 —

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste Capítulo, são listadas as conclusões obtidas a partir dos resultados dos experimentos realizados de caracterização e utilização de soluções surfatantes, espumas regulares e micro-espumas como fluido de remediação. Adicionalmente, são propostas algumas sugestões relativas a futuros trabalhos na área.

Em relação à caracterização das micro-espumas, pode-se concluir que:

- Os resultados dos testes em batelada indicaram que rotações acima de 17000 rpm e concentrações acima da CMC do surfatante constituem-se nas melhores condições para a produção de micro-espumas com boas características de fluidez;
- A metodologia proposta para produção contínua mostrou-se satisfatória, gerando micro-espuma com características constantes ao longo do tempo de ensaio;
- As micro-espumas apresentaram forte característica de fluido pseudo-plástico, como revelaram os valores do índice de comportamento do fluido ( $n \ll 1$ ). Além disso, foi observado aumento da viscosidade da micro-espuma com o aumento da rotação imposta, ou seja, com o incremento da sua porosidade.

Em relação à caracterização das espumas regulares, conclui-se que:

- Os resultados da operação em batelada indicaram que a variável que apresentou maior influência, nas propriedades das espumas, foi a vazão de ar, o que requereu maior investigação dessa variável na etapa de produção contínua de espumas regulares;
- A metodologia proposta para produção contínua de espuma regular mostrou-se satisfatória, gerando espumas com características constantes ao longo do tempo de ensaio, uma vez definida a relação  $Q_{Ar}/Q_s$  utilizada.

Quanto aos resultados da remediação com soluções surfatantes e espumas, pode-se concluir que:

- O fato de haver uma parte de óleo não acessível no meio poroso, ou seja, porções de óleo com as quais a solução surfatante não entra em contato, devido à formação de canais preferenciais no meio poroso, levou à obtenção de eficiências relativamente baixas de remoção (10 a 54%) na remediação com soluções surfatantes;
- Em relação à remediação com espumas regulares, observou-se grande redução de volume de solução surfatante utilizado (cerca de 4 a 8 vezes menos), em relação à injeção direta de solução surfatante. Foram obtidos patamares de eficiência de remoção na faixa de 80 – 93% injetando-se 0,5 volume de poro de solução. Resultado que é de grande interesse para a remediação, pois permite reduzir os custos com surfatante, além de reduzir significativamente o teor de óleo diesel residual, minimizando o impacto ambiental do local;
- A utilização de micro-espumas como fluido de remediação conduziu às melhores eficiências de remoção de óleo diesel, para a maioria dos experimentos, chegando-se a eficiências próximas de 100%. Essa melhor eficiência se deve a dois fatores, o primeiro ligado a melhor distribuição das ME no meio poroso, cujo escoamento ocorreu de forma empistonada na coluna e o segundo associado à maior área interfacial de contato das bolhas das ME com o contaminante (acima de 10 vezes), em relação às bolhas das ER;
- As micro-espumas têm muito pouco alteradas as suas características ao percolar o meio poroso, para realização do processo de remediação, mantendo suas propriedades de escoamento;
- As considerações feitas para a modelagem do processo de remediação foram adequadas e o modelo proposto descreveu bem o processo de remediação. Além disso, a partir do planejamento experimental realizado com soluções surfatantes, espumas regulares e micro-espumas, pode-se destacar que é possível, para uma condição experimental na faixa avaliada, estimar com boa precisão o perfil de

eficiência de remoção de óleo no meio poroso a partir das correlações obtidas para  $k_v$  e para  $C_{of}$ ;

- A espuma regular foi o fluido de remediação que apresentou os maiores valores de queda de pressão devido ao seu maior diâmetro das suas bolhas, sofrendo deformação ou mesmo quebra para percolar o meio poroso. As soluções surfatantes apresentaram os menores valores devido à formação de canais preferenciais durante o escoamento, e as micro-espumas apresentaram valores intermediários de queda de pressão, bem mais baixos que os obtidos para as ER. Neste caso, o menor tamanho das bolhas das ME, comparado com as bolhas das ER, favoreceu a sua passagem através do meio poroso;
- De forma geral, pode-se concluir que a micro-espuma foi o fluido de remediação que apresentou o melhor desempenho, devido a maior capacidade de remover óleo, pequeno consumo de solução surfatante e queda de pressão de escoamento relativamente baixa, sendo o fluido mais indicado para o processo de remediação em solos arenosos.

Para trabalhos posteriores sugere-se:

- A utilização das técnicas de remediação com espumas regulares e micro-espumas aplicadas a outros tipos de solos, contendo além de areia, frações de silte, argila e matéria orgânica. Se possível, estudar a injeção de soluções e espumas de surfatantes como tratamento primário de remediação, seguido da técnica de biorremediação para um tratamento mais refinado.
- Avaliar o uso de biossurfatantes no processo de remediação por apresentarem maior biodegradabilidade e menor toxicidade em relação aos surfatantes químicos, o que pode favorecer o processo posterior de biorremediação.

# NOMENCLATURA

## SÍMBOLOS LATINOS

A	Área da bolha projetada, [L <sup>2</sup> ]
a <sub>b</sub>	Área interfacial de bolhas por de volume de leito, [L <sup>2</sup> /L <sup>3</sup> ]
a <sub>p</sub>	Área superficial específica da areia por volume de leito, [L <sup>2</sup> /M]
A <sub>t</sub>	Área transversal da coluna, [L <sup>2</sup> ]
CMC	Concentração micelar crítica do surfatante, [M/L <sup>3</sup> ]
C <sub>oi</sub>	Concentração inicial de óleo diesel meio poroso, [M/M]
C <sub>of</sub>	Concentração de óleo não removida do meio poroso em relação à concentração de óleo inicial, adim.
C <sub>s</sub>	Concentração do surfatante SDS, [M/L <sup>3</sup> ]
C <sub>sal</sub>	Concentração de cloreto de sódio na solução surfatante, [M/L <sup>3</sup> ]
D	Diâmetro do tubo capilar ou coluna, [L]
D <sub>b</sub>	Diâmetro médio de bolhas da espumas, [L]
D <sub>p</sub>	Diâmetro médio das partículas, [L]
g	Aceleração da gravidade, [L/θ <sup>2</sup> ]
h	Altura de fluido manométrico deslocado, [L]
K	Parâmetro do modelo de potência, [Mθ <sup>n-2</sup> /L]
k	Permeabilidade do meio poroso, [L <sup>2</sup> ]
k <sub>v</sub>	Constante cinética de remoção de óleo, [θ <sup>-1</sup> ]
L	Comprimento do capilar ou da coluna, [L]
m	Massa de areia na coluna, [M]
M	Massa do efluente, [M]
m <sub>o</sub>	Massa de óleo diesel, [M]
m <sub>oR</sub>	Massa de óleo residual no meio poroso, [M]
M <sub>p</sub>	Massa de sólido de meio poroso, [M]
M <sub>s</sub>	Massa de solução surfatante, [M]
M <sub>sd</sub>	Massa de solução surfatante drenada, [M]
M <sub>si</sub>	Massa inicial de solução surfatante, [M]

$n$	Parâmetro do modelo de potência, adim.
$Q_{Ar}$	Vazão de ar, $[L^3/\theta]$
$Q_{Ar}/Q_s$	Razão entre vazão de ar e vazão de solução surfatante, adim.
$Q_{ME}$	Vazão volumétrica de ME, $[L^3/\theta]$
$Q_s$	Vazão de solução surfatante, $[L^3/\theta]$
$Ro$	Rotação empregada na produção contínua de micro-espumas, $[\theta^{-1}]$
$T_p$	Tempo de preparo da ME, $[\theta]$
$v$	Velocidade de escoamento do fluido, $[L/\theta]$
$V$	Volume do efluente, $[L^3]$
$V_c$	Volume da coluna, $[L^3]$
$V_o$	Volume de óleo diesel, $[L^3]$
$V_p$	Volume de poro, $[L^3]$
$V_s$	Volume de fase líquida presente na espuma, $[L^3]$
$V_t$	Volume total de espuma formada, $[L^3]$
$W_{ME}$	Vazão mássica da micro-espuma, $[M/\theta]$
$t_a$	Tempo adimensional, $[\theta]$
$T_{0,5}$	Tempo de meia-vida, $[\theta]$

## SÍMBOLOS GREGOS

$\varepsilon$	Porosidade das espumas, adim.
$\mu$	Viscosidade do fluido, $[M/L\theta]$
$\mu_{ef}$	Viscosidade efetiva do fluido, $[M/L\theta]$
$\rho_{ER}$	Densidade da espuma regular, $[M/L^3]$
$\rho_{ME}$	Densidade da micro-espuma, $[M/L^3]$
$\varepsilon_{MP}$	Porosidade do meio poroso, adim
$\rho_p$	Densidade das partículas de areia, $[M/L^3]$
$\varepsilon_s$	Fator de expansão volumétrica, adim.
$\eta$	Eficiência do processo, (%)
$\Delta P$	Queda de pressão, $[M/L\cdot\theta^2]$

$\phi$	Esfericidade das partículas, adim.
$\gamma$	Taxa de deformação característica, [1/ $\theta$ ]
$\rho_m$	Massa específica do fluido manométrico, [M/L <sup>3</sup> ]
$\rho_o$	Densidade do óleo diesel, [M/L <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	Densidade da solução surfatante, [M/L <sup>3</sup> ]
$\tau$	Tensão cisalhante, [M/L $\theta^2$ ]

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOFF, M.D., MAGELHAES, P.J., RAM, S.J., 2004, "Image Processing with ImageJ", *Biophotonics International*, volume 11, issue 7, pp. 36-42.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 1993, *Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils*. American Petroleum Institute, Washinton, D.C.

BAPTISTA, S. J., 2003, *Seleção das Melhores Condições de Biodegradação de Petróleo em Solo Argiloso*, Dissertação de MSc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BREDWELL, M. D. e WORDEN, R. M., 1998, "Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 1. Experimental Studies", *Biotechnology Progress*, v. 14, n. 1, pp. 31-38.

BREDWELL, M. D., TELGENHOFF, M. D. e WORDEN, R. M., 1995, "Formation and Coalescence Properties of Microbubbles - Scientific Note", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 51, n. 2, pp. 501-509.

BROCKMAN, F. J., PAYNE, W., WORKMAN, D. J., *et al.*, 1995, "Effect of Gaseous Nitrogen and Phosphorus Injection on in Situ Bioremediation of a Trichloroethylene-Contaminated Site", *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, n. 2-3, pp. 287-298.

CHAPHALKAR, P. G., VALSARAJ, K. T., e ROY, D., 1993, "A Study of the Size Distribution and Stability of Colloidal Gas Aphrons Using a Particle-Size Analyzer", *Separation Science and Technology*, v. 28, n. 6, pp. 1287-1302.

CHOWDIAH, P., MISRA, B. R., KILBANE, J. J., SRIVASTAVA, V. J. e HAYES, T. D., 1998, "Foam Propagation Through Soils for Enhanced In-Situ Remediation", *Journal of Hazardous Materials*, v. 62, n. 3, pp. 265-280.

COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997, *Innovations in Ground Water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization*, NAS Press, Washington, D. C.

In: [http://books.nap.edu/catalog.php?record\\_id=10388](http://books.nap.edu/catalog.php?record_id=10388)

COMMITTEE ON OIL IN THE SEA: INPUTS, FATES, AND EFFECTS, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003, *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*, NAS Press, Washington, D. C., In: [http://books.nap.edu/catalog.php?record\\_id=10388](http://books.nap.edu/catalog.php?record_id=10388)

COUTINHO, H. L. C., 1999, Avaliação da biodiversidade do solo através de exame de DNA. [www..cnps.embrapa.Br](http://www.cnps.embrapa.br)

COUTO, H. J. B., SANT'ANNA Jr, G. L. e MASSARANI , G., 2004, “Recuperação de Proteínas por Flotação em Coluna de Bolhas”, In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, edição eletrônica, Curitiba, Paraná, Setembro.

DESHPANDE, N. S., BARIGOU, M., 2000, “The Flow of Gás-Liquid Foams in Vertical Pipes”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 4297-4309.

DEVINNY, J. S., LU, J. C. S., 1990, “The Nature of Subsurface Pollution, p 1”, In: Devinny, J. S., Everett, L. G., Lu, J. C. S., Stollar, R. L.(eds), *Subsurface Migration of Hazardous Wastes*, New York, Van Nostrand Reinhold.

DIANE, S. R., 1997, “In Situ Flushing”, Technology Overview Report, Ground-Water Remediation Technology Analysis Center – GWRTAC.

DOD ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY TRANSFER COMMITTEE – DOD ETTC, 1994, *Remediation Technology Screening Matrix and Reference Guide*, 2º ed.

In: <http://www2.bren.ucsb.edu/~keller/courses/esm223/TechSCREEN.pdf>

ENZENDORFER, C., HARRIS, R. A., VALKO, P., *et al.*, 1995. “Pipe viscometry of foams”, *Journal of Rheology*, n. 39, pp. 345-356.

FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGY ROUNDTABLE – FRTR, 2002, *Remediation Technology Screening Matrix and Reference Guide*, 4º ed.

In: <http://www.frtr.gov/matrix2/section1/toc.html>

FIGUEREDO, R. C. R., RIBEIRO, F. A. L. e SABADINI, E., 1999, “Ciência de espumas - aplicação na extinção de incêndios”, *Química. Nova*, São Paulo, v.22, n.1.

GANNON, O. K., BIBRING, P., RANEY, K., *et al.*, 1989, “Soil Clean up by In-Situ Surfactant Flushing III. Laboratory Results”, *Separation Science and Technology*, v. 24, n. 14, pp. 1073-1094.

HASHIM, M. A. e SEN GUPTA, B., 1998, “The Application of Colloidal Gas Aphrons in the Recovery of Fine Cellulose Fibres from Paper Mill Wastewater”, *Bioresouce Technology*, v. 64, pp. 199-204.

HARWELL, J. H., SABATINI, D. A., KNOX, R. C., 1999, “Surfactants for Ground Water Remediation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, pp. 255-268.

HILL, H. J., REISBERG, J., STEGEMEIER, 1973, “Aqueous Surfactant Systems for Oil Recovery”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 25, pp. 186.

HUANG C.-W. e CHANG, C.-H., 2000, “A Laboratory Study on Foam-Enhanced Surfactant Solution Flooding in Removing n-Pentadecane from Contaminated Columns”, *Colloids and Surfaces A: PEA*, v. 173, pp. 171-179.

JACKSON, A., KOMMALAPATI, R., ROY, D. e PARDUE, J., 1998, “Enhanced Transport of Bacteria Through a Soil Matrix Using Colloidal Gas Aphron Suspensions”,

*Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 33, n. 3, pp. 369-384.

JAUREGI, P. e VARLEY, J., 1998, "Colloidal Gas Aphrons: A Novel Approach to Protein Recovery", *Biotechnology Bioengineering*, v. 59, n. 4, pp. 471-481.

JAUREGI, P. e VARLEY, J., 1999, "Colloidal Gas Aphrons: Potential Applications in Biotechnology", *Trends in Biotechnology*, v. 17, n. 10, pp. 389-395.

JAUREGI, P., GILMOR, S. e VARLEY, J., 1997, "Characterization of Colloidal Gas Aphrons for Subsequent Use for Protein Recovery", *Chemical Engineering Journal*, v. 65, n. 1, pp. 1-11.

KASTER, J. A., MICHELSEN, D. L. e VELANDER, W. H., 1990, "Increased Oxygen-Transfer in a Yeast Fermentation Using a Microbubble Dispersion", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 24, n. 5, pp. 469-484.

KOMMALAPATI, R. R., VALSARAJ, T. K., CONSTANT, W. D. e ROY, D., 1998, "Soil Flushing Using Colloidal Gas Aphron Suspensions Generated from a Plant-Based Surfactant", *Journal of Hazardous Materials*, v. 60, pp. 73-87.

LEE, M., KANG, H. E DO, W., 2005, "Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site", *Water Research*, v. 39, pp. 139-146.

LIDE, D. R., 2003, "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 84th ed., National Institute of Standards & Technology, USA, CRC Press LLC.

MARSDEN, S. S. e KHAN, S. A., 1966, "The Flow of Foam through Short Porous Media and Apparent Viscosity Measurements", *Society of Petroleum Engineers Journal*, March, pp.17-25.

MARTEL, R. e GÉLINAS, P. J., 1996, “Surfactant Solution Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers”, *Ground Water*, v. 34 , n. 1, pp. 143-154.

MASSARANI, G. e SIVA TELLES, A., 1992, “Escoamento de Fluidos Nao-Newtonianos Em Dutos”, *Anais do XX ENEMP*, São Carlos-SP, v. 1, pp. 27-33.

MATSUSHITA, K., MOLLAH, A. H., STUCKEY, D. C., DEL CERRO, C. e BAILEY, A. I., 1992, “Predispersed Solvent Extraction of Dilute Products Using Colloidal Gas Aphrons and Colloidal Liquid Aphrons: Aphrons Preparation, Stability and Size”, *Colloid Surfaces*, v. 69, pp. 65-72.

MOULIK, S. P. e PAUL, B. K., 1998, “Struture, Dynamics and Transport Properties of Microemulsions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 78, n. 2, pp. 99-195.

MULLIGAN, C. N. e EFTEKHARI, F., 2003, “Remediation with Surfactant Foam of PCP-Contaminated Soil”, *Engineering Geology*, v. 70, pp. 269-279.

MOTSCH, C., SCHUG, B., BARLIN, M., *et al.*, 2001, “In-Situ Remadiation Techniques”, *INCORE - Integrated Concept for Groundwater Remediation*, EVK1-CT-1999-00017.

NOBLE, M., BROWN, A., JAUREGI, P., KAUL, A. e VARLEY, J., 1998, “Protein Recovery Using Gas-Liquid Dispersions”, *Journal of Chromatography B*, v. 711, pp. 31-43.

OLIVEIRA, C. G. O., 2004, *Remediação de Subsolos Contaminados por Compostos Orgânicos a partir da Injeção de Soluções de Surfactantes e de Espumas*, Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, J. F., MOUDGIL, B. M., 2004a, “The effect of hydrophobic fine particles on the foam flushing remediantion process”, *Progress and Colloid Polymer Science*, n. 128, pp. 293-297.

OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, J. F., MOUDGIL, B. M., 2004b, “Optimizing micro-foam rheology for soil remediation”, *Progress and Colloid Polymer Science*, n. 128, pp. 298-302.

PALA, D. M., 2002, *Estudo do Biorremediação de Solo Impactado por Petróleo*, Dissertação de MSc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PERRY, R. H. E. e GREEN, D. W., 1998, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7 ed., New York, McGraw-Hill.

PINTO, J.C., 1998, *Otimização de Planejamento de Experimentos*, PEQ/COPPE/UFRJ, Notas de aulas.

PREVEDELLO, C. L., 1996, *Física do Solo com Problemas Resolvidos*, Curitiba, Brasil.

RESENDE, M., CURI, N., REZENDE, S. B. e CORRÊA, G. F., 2002, *Pedologia – Base para Distinção de Ambientes*, 4º ed, Viçosa-MG: NEPUT, 338 p.

RISER-ROBERTS, EVE, 1998, *Remediation of Petroleum Contaminated Soils*, Lewis Publishers.

ROSEN, M. J., 1981, “Foam in Enhanced Oil Recovery”, *Enhanced Oil Recovery*, 2º ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, USA, Cap. 11, pp. 413-464.

ROSEN, M. J., 1989, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2º edição, New York, John Wiley & Sons Ltd.

ROY, D., KOMMALAPATI, R. R., VALSARAJ, T. K. e CONSTANT, W. D., 1995a, “Soil Flushing of Residual Transmission Fluid: Application of Colloidal Gas Aphron Suspensions and Conventional Surfactant Solutions”, *Water Research*, v. 29, n. 2, pp. 589-595.

ROY, D., KONGARA, S. e VALSARAJ, T. K., 1995b, “Application of Surfactant Solution and Colloidal Gas Aphron Suspensions in Flushing Naphthalene from a Contaminated Soil Matrix”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 42, pp. 247-263.

ROY, D., VALSARAJ, T. K. e TAMOYO, A., 1992, “Comparison of Soil Washing Using Conventional Surfactant Solutions and Colloidal Gas Aphron Suspensions”, *Separation Science and Technology*, v. 27, n. 12, pp. 1555-1568.

SAVE, S. V., e PANGARKAR, V. G., 1994, “Characterization of Colloidal Gas Aphrons”, *Chemical Engineering Communications*, v. 127, pp. 35-53.

SCHEID, C. M. e MASSARANI, G., 2000, “Escoamento acelerado de fluido não-newtoniano através de meio poroso”, Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, pp. 129-133.

SCHEID, C. M., 1997, “Separação sólido-fluido em fluido não-newtoniano em hidrociclones”, Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHRAMM, G., 1994, “*A Practical Approach to Rheology and Rheometry*”, 1st ed., Karlsruhe, German, Gebrueder HAAKE GmbH.

SEABRA, P. N. C., 1997, *Uso de Tensoativos na Mobilização e Biodegradação de Óleo Diesel em Solos Impactados*, Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SEABRA, P. N. C., 2005, *Aplicação de Biopilha na Biorremediação de Solos Argilosos Contaminados com Petróleo*, Dissertação de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SEBBA, F., 1971, “Microfoams - Unexploited Colloid System”, *Colloid Interface Science*, v. 35, pp. 643-646.

SEBBA, F., 1987, “An Improved Generator for Micron-Sized Bubbles”, *Chemistry & Industry*, v. 3, pp. 91-92.

SEMPLE, K. T., REID, B. J., FERMOR, T. R., 2001, “Impact of Composting Strategies on Treatment of Soils Contaminated with Organic Pollutants”, *Environmental Pollution*, v. 112, pp. 269 – 283.

SHARMA, M. K., SHAH, D. O. e BRIGHAM, W. E., 1984, “Correlation of Chain Length Compatibility and Surface Properties of Mixed Foaming Agents with Fluid Displacement Efficiency and Effective Air Mobility in Porous Media”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 23, n. 2, pp. 213-219.

SHARMA, M. K., SHAH, D. O. e BRIGHAM, W. E., 1985, “The Influence of Temperature on Surface Solutions in Relation to Fluid Displacement Efficiency in Porous Media”, *AIChE Journal.*, v. 31, n. 2, pp. 222-228.

SHARMA, M. K., SHAH, D. O. e BRIGHAM, W. E., 1986, “Effect of Mixed-Chain-Length Surfactants on Fluid Displacement in Porous Media by In-Situ Foaming Process”, *SPE Reservoir Engineering*, May, pp. 253-259.

SILVA TELLES, A. e MASSARANI, G., 1977, “Escoamento de fluidos não-newtonianos em sistemas particulados”, *Revista Brasileira de Física*, v. 9, pp. 645-654.

SMITH, J. E. e ZHANG, Z. F., 2001, “Determining Effective Interfacial Tension and Predicting Finger Spacing for DNAPL Penetration into Water-Saturated Porous Media”, *Journal of Contaminant Hydrology*, n.48, pp. 167 –183.

STATSOFT, Inc., 2001, STATISTICA (data analysis software system), version 6. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).

SUBRAMANIAM, M. B., BLAKEBROUGH, N. e HASHIM, M. A., 1990, “Clarification of Suspensions by Colloidal Gas Aphrons”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 48, n. 1, pp. 41-60.

TSENG, H., PILON, L. e WARRIER, G., 2006, “Rheology and Convective Heat Transfer of Colloidal Gas Aphrons in Horizontal Minichannels”, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 27, n. 2, pp. 298-310. <http://repositories.cdlib.org/postprints/1632>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1981, *Treatability Manual*. In: Report EPA N° 600/2-82-011, United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington, D. C.

VALKÓ, P., ECONOMIDES, M. J., 1992, “Volume Equalized Constitutive Equations for Foamed Polymer Solutions”, *Journal of Rheology*, v. 36, n. 6, pp. 1033-1055.

VIDRINE, W. K., WILLSON, C. S., VALSARAJ, K. T., 2000, “Emulsions in Porous Media. I. Transport and Stability of Polyaphrons in Sand Packs”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 175, pp. 277-289.

VIEIRA, L. S., 1975, *Manual da Ciência do Solo*, São Paulo, Editora Agronômica Ceres Ltda.

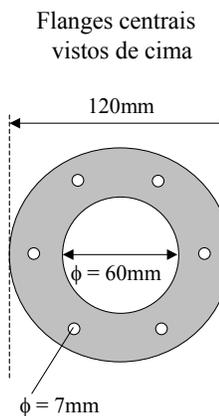
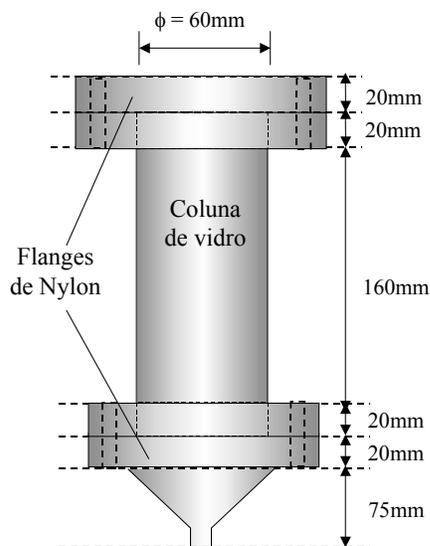
WEST, C. C., HARWELL, H. H., 1992, “Surfactants and Subsurface Remediation”, *Environmental Science and Technology*, v. 26, n. 12, pp. 2324-2330.

WINKLER, W., VALKÓ, P., ECONOMIDES, M. J., 1994, “Laminar and Drag-reduced Polymeric Foam Flow”, *Journal of Rheology*, v. 38, n. 1, pp. 111-127.

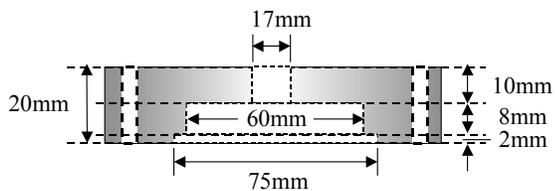
WORDEN, R. M. e BREDWELL, M. D., 1998, “Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 1. Analysis using a dynamic model”, *Biotechnology Progress*, v. 14, n. 1, pp. 39-46.

## APÊNDICE A

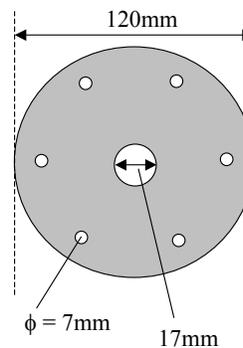
Detalhes do projeto da coluna utilizada na simulação do processo de remediação.



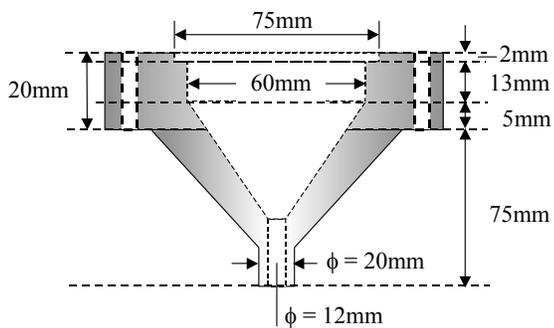
Flange superior  
vista lateral



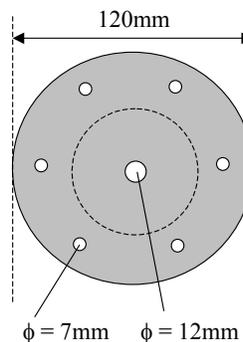
Flange superior  
visto de cima



Flange inferior  
vista lateral

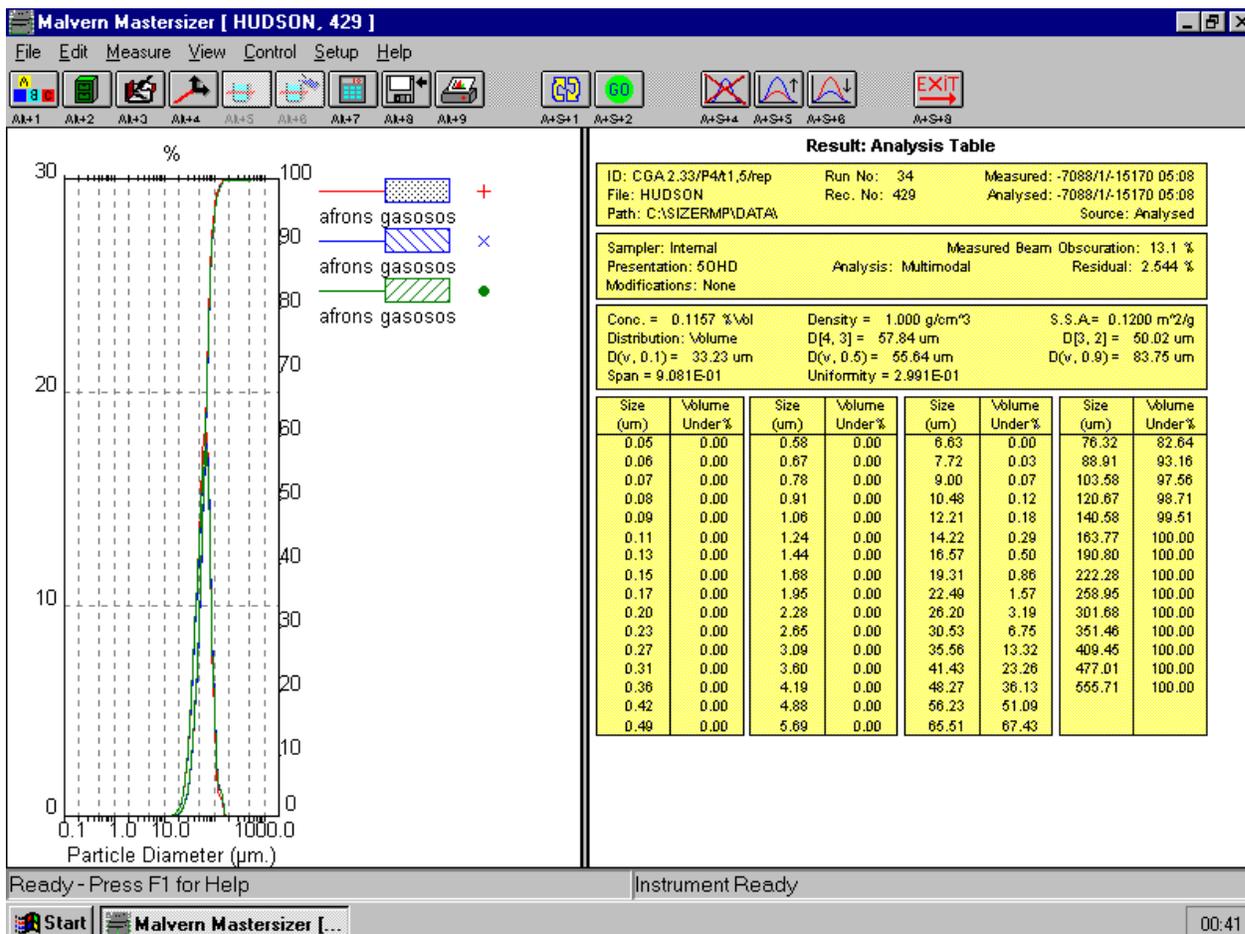


Flange inferior  
visto de cima



## APÊNDICE B

Exemplo de uma distribuição de tamanho das micro-bolhas de ar que compõem as micro-espumas, obtidas através do equipamento MALVERN MASTERSIZER.



## APÊNDICE C

### **Avaliação simplificada de custo para os surfactantes comerciais SDS e Triton X-100.**

Base de cálculo: 3,5 volumes de poro de solução surfactante injetados nas respectivas CMC, o que equivale a cerca de 623 mL de solução surfactante.

*Para o SDS:  $CMC_{SDS} \cong 2,33$  g/L*

Em 623 mL de solução na CMC é gasto 1,452 g de SDS. Considerando que um pote de 500 g de SDS custa R\$ 21,30 (VETEC), para 1,452 g o custo é de R\$ 0,06.

Desta forma, para injetar 623 mL de SDS na CMC o custo envolvido é de R\$ 0,06 com uma eficiência de remediação de 42,5 %.

*Para o Triton X-100:  $CMC_{TX-100} \cong 0,129$  g/L*

Considerando que o Triton utilizado encontra-se em solução padrão a 1% p/v ou 10 g/L, em 623 mL de solução na CMC é gasto 8,04 mL de solução padrão. Se o 1000 mL desta solução padrão custa R\$ 77,00 (VETEC), para 8,04 mL o custo é de R\$ 0,62.

Desta forma, para injetar 623 mL de Triton X-100 na CMC o custo envolvido é de R\$ 0,62 com uma eficiência de remediação de 58,7 %.

Para os demais surfactantes não foi feita uma análise de custo, visto que apresentaram baixos valores de eficiência de remediação.

## APÊNDICE D

Curvas de distribuição de tamanhos de bolhas das espumas regulares obtidas para os três níveis da relação  $Q_{Ar}/Q_s$ , avaliados no planejamento experimental.

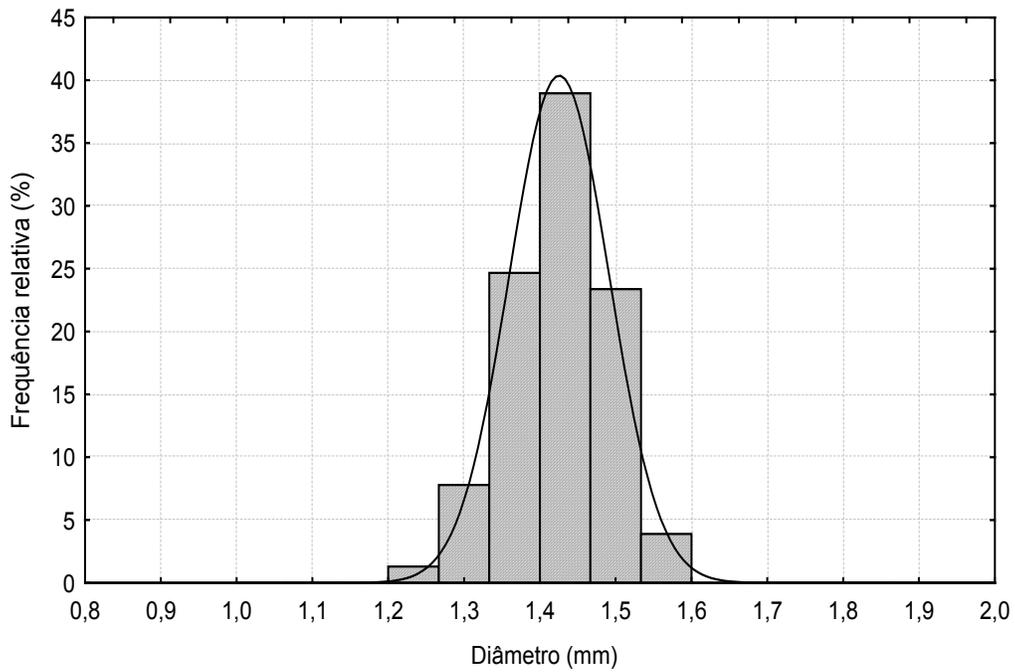


Figura D1: Distribuição de tamanho de bolhas para  $Q_{Ar}/Q_s = 108$   
Diâmetro médio de bolha = 1,425mm, Desvio padrão = 0,066mm

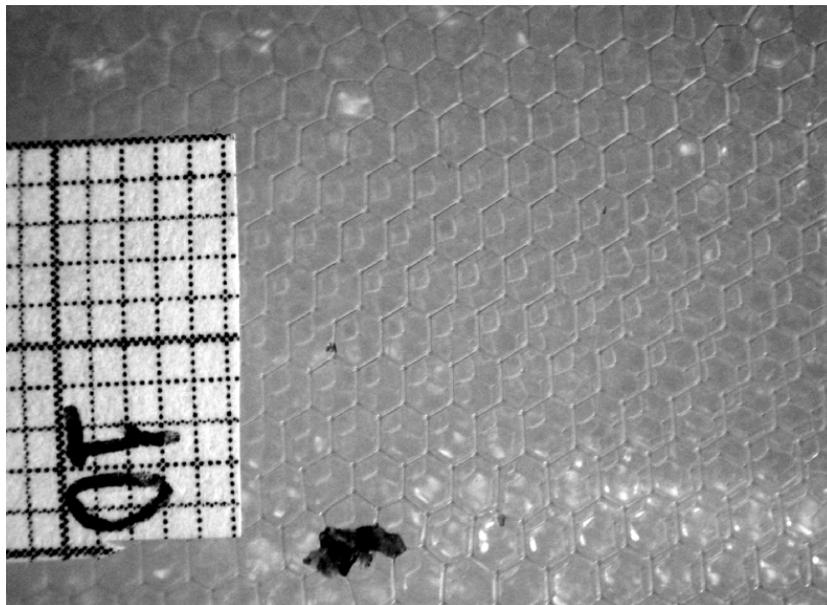


Figura D2: Foto de bolhas das ER para  $Q_{Ar}/Q_s = 108$

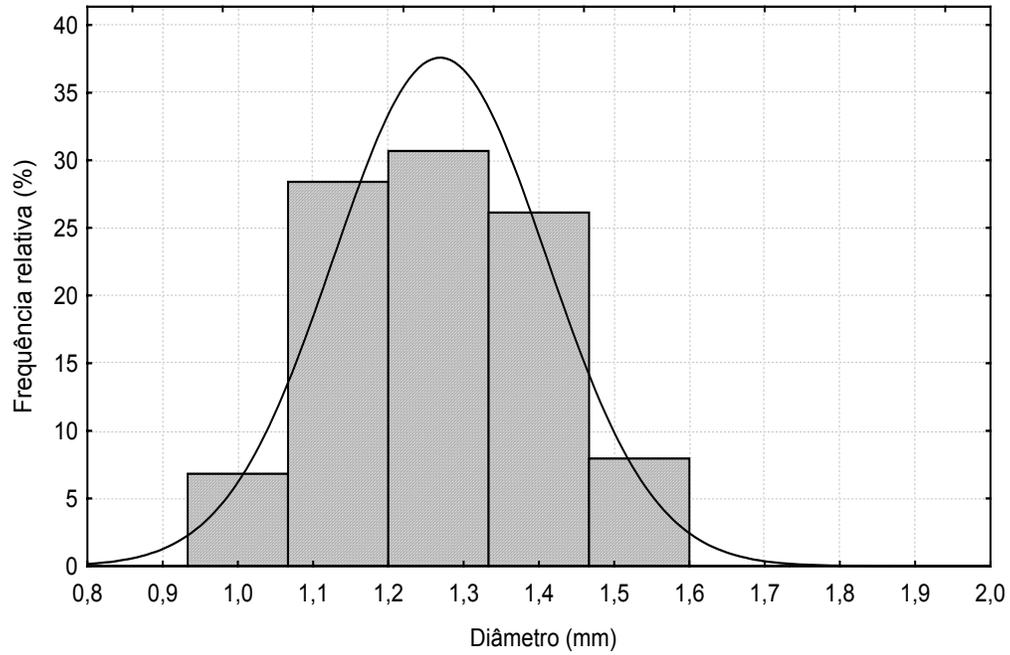


Figura D3: Distribuição de tamanho de bolhas para  $Q_{Ar}/Q_s = 82$   
 Diâmetro médio de bolha = 1,269mm, Desvio padrão = 0,141mm

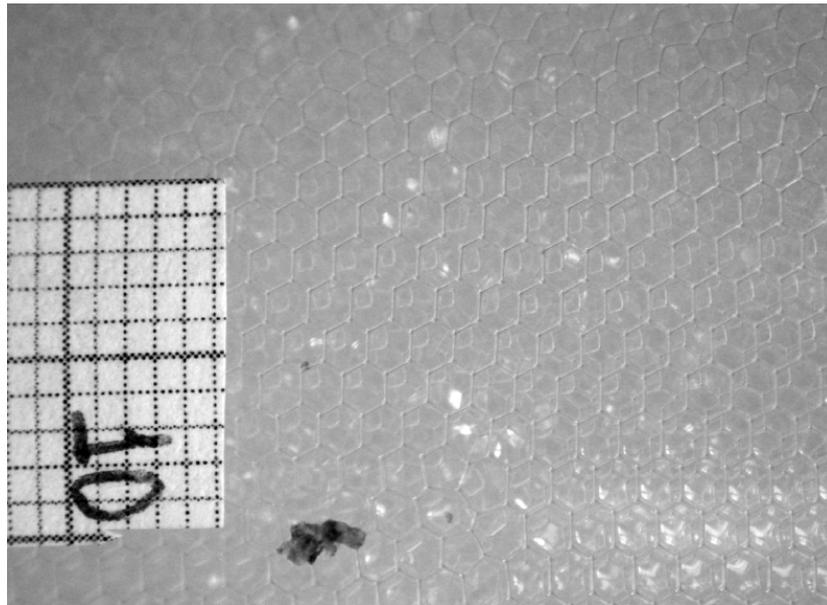


Figura D4: Foto de bolhas das ER para  $Q_{Ar}/Q_s = 82$

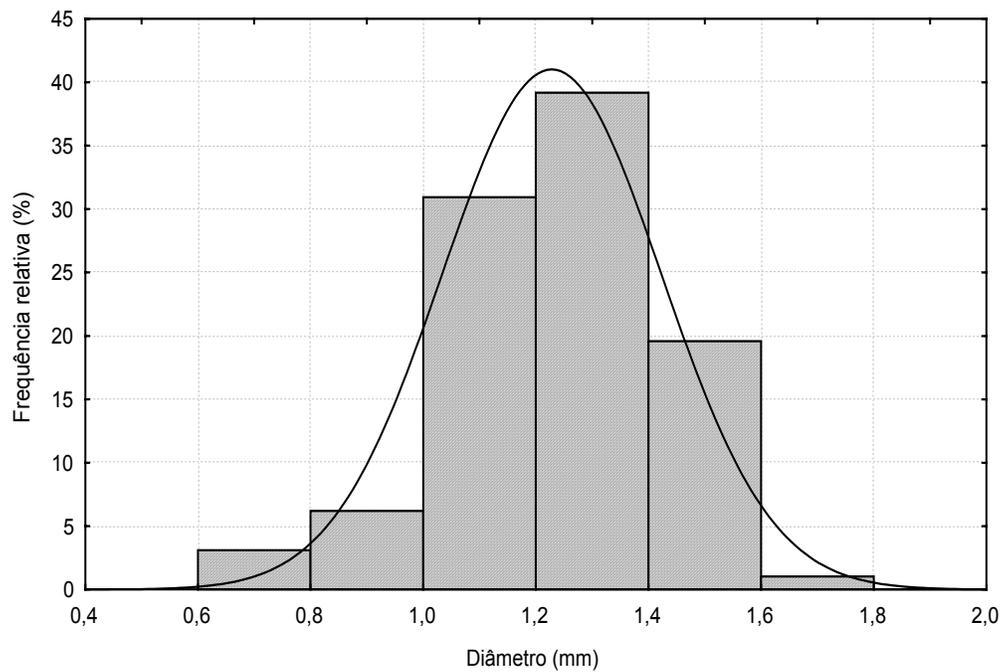


Figura D5: Distribuição de tamanho de bolhas para  $Q_{Ar}/Q_s = 56$   
 Diâmetro médio de bolha = 1,228mm, Desvio padrão = 0,195mm

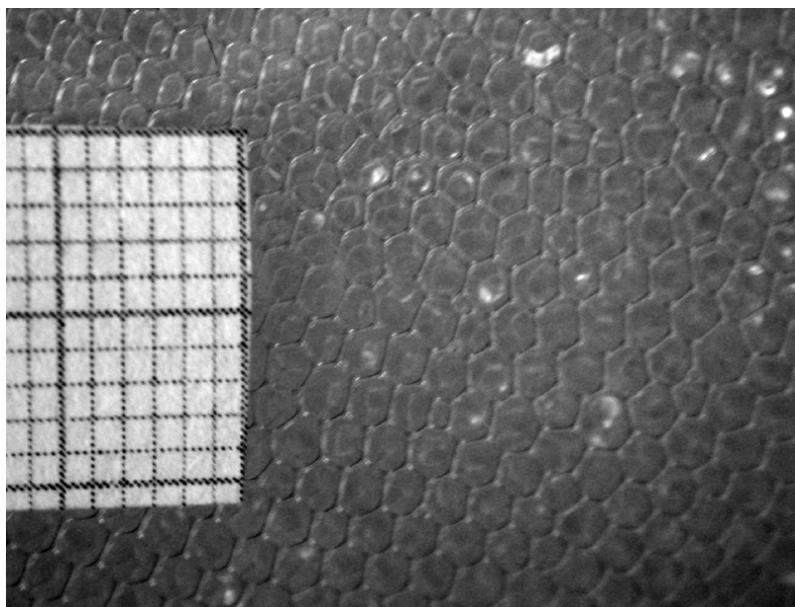


Figura D6: Foto de bolhas das ER para  $Q_{Ar}/Q_s = 56$

## APÊNDICE E

### Resultados experimentais

#### E.1 - Caracterização das micro-espumas

Tabela E1: Efeito do tempo de preparo na porosidade e tempo de meia vida da ME

$T_p$ (min)	$V_t$ (mL)	$T_{0,5}$ (min)	$\varepsilon$ (-)
0,5	635	9,0	0,53
1	750	12,9	0,60
1,5	830	15,5	0,64
2	900	17,6	0,67
3	1010	18,4	0,70

Tabela E2: Efeito da rotação na porosidade e tempo de meia vida da ME

$R_o$	$V_t$ (mL)	$T_{0,5}$ (min)	$\varepsilon$ (-)
9653	372	1,3	0,19
13283	530	3,2	0,43
15098	570	4,4	0,47
16913	642	5,7	0,53
20544	700	7,4	0,57
24174	770	9,4	0,61

Tabela E3: Efeito da concentração de surfatante na porosidade e tempo de meia vida da ME

$C_s$ (g/L)	$V_t$ (mL)	$T_{0,5}$ (min)	$\varepsilon$ (-)
0,58	582	4,2	0,48
0,78	590	4,4	0,49
1,17	655	6,1	0,54
2,33	705	7,5	0,57
4,66	725	7,5	0,59
6,99	725	8,0	0,59
9,32	722	7,9	0,58

Tabela E4: Efeito da concentração de sal na porosidade e tempo de meia vida da ME

$C_{sal}$ (g/L)	$V_t$ (mL)	$T_{0,5}$ (min)	$\varepsilon$ (-)
0,10	718	6,4	0,58
0,50	700	7,2	0,57
1,00	700	7,5	0,57
2,00	705	7,3	0,57
5,00	690	6,6	0,57

Tabela E.5: Diâmetro médio de bolhas das ME em função da concentração de surfatante

$C_s$ (g/L)	$V_t$ (mL)	$\varepsilon$ (-)	$D_b$ ( $\mu\text{m}$ )
0,78	590	0,49	57,7
2,33	705	0,57	55,6
6,99	725	0,59	50,1
9,32	722	0,58	44,3

Tabela E.6: Efeito da rotação na porosidade e densidade da ME produzida continuamente

t (min)	Ro = 13300 rpm				Ro = 16900 rpm			
	W (g/s)	Q (mL/min)	$\rho_{ME}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)	W (g/s)	Q (mL/min)	$\rho_{ME}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)
1	1,33	115,0	0,693	0,307	1,68	217,0	0,465	0,535
7	1,15	104,4	0,659	0,341	1,67	208,2	0,482	0,518
13	1,14	101,7	0,674	0,326	1,61	200,3	0,481	0,519
19	1,18	106,2	0,667	0,333	1,64	201,7	0,487	0,513
25	1,20	105,3	0,681	0,319	1,64	204,8	0,481	0,519
31	1,24	102,9	0,724	0,276	1,89	237,0	0,477	0,523
37	1,19	100,7	0,707	0,293	1,67	208,2	0,482	0,518
43	1,16	97,9	0,708	0,292	1,61	200,3	0,481	0,519
49	1,33	115,0	0,693	0,307	1,64	201,7	0,487	0,513
55	1,15	104,4	0,659	0,341	1,64	204,8	0,481	0,519
61	1,14	101,7	0,674	0,326	1,89	237,0	0,477	0,523

t (min)	Ro = 20700 rpm				Ro = 23900 rpm			
	W (g/s)	Q (mL/min)	$\rho_{ME}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)	W (g/s)	Q (mL/min)	$\rho_{ME}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)
1	1,95	265,2	0,441	0,559	1,36	218,8	0,372	0,628
7	1,77	221,2	0,479	0,521	1,31	208,7	0,378	0,622
13	1,35	177,5	0,458	0,542	1,34	213,2	0,376	0,624
19	1,36	183,1	0,447	0,553	1,41	220,0	0,384	0,616
25	1,62	209,4	0,464	0,536	1,51	233,5	0,388	0,612
31	1,62	215,2	0,453	0,547	1,89	290,3	0,391	0,609
37	1,62	212,0	0,460	0,540	1,90	295,2	0,386	0,614
43	1,67	218,5	0,457	0,543	1,41	220,0	0,384	0,616
49	1,66	213,9	0,467	0,533	1,51	233,5	0,388	0,612
55	1,72	220,9	0,468	0,532	1,89	290,3	0,391	0,609
61	1,62	218,9	0,444	0,556	1,90	295,2	0,386	0,614

## E.2 - Caracterização das espumas regulares

Tabela E.7: Efeito da vazão de ar na porosidade e no volume de ER produzida em batelada

$Q_{AR}$ (mL/min)	$H_{ER}$ (cm)	$V_{ER}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_{si}$ (g)	$M_{sd}$ (g)	$\varepsilon$ (-)
17	4	66,5	49,3	46,1	0,952
86	7,5	124,6	49,2	44,5	0,962
253	14,8	246,0	49,2	42,5	0,973
426	20,1	334,0	49,2	40,0	0,972
594	23	382,2	49,4	39,1	0,973
762	25,6	425,4	49,2	37,6	0,973

Tabela E.8: Efeito da  $C_s$  na porosidade e no volume de ER produzida em batelada

$C_s$ (g/L)	$H_{ER}$ (cm)	$V_{ER}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_{si}$ (g)	$M_{sd}$ (g)	$\varepsilon$ (-)
0,8	14,9	247,6	49,5	42,9	0,974
1,2	15,5	257,6	49,4	43,0	0,975
2,3	15,4	255,9	49,3	43,5	0,977
7,0	15,4	255,9	49,3	42,6	0,974
11,7	15,1	250,9	49,3	42,2	0,972

Tabela E.9: Efeito da concentração de sal (NaCl) na porosidade e no volume de ER

$C_{sal}$ (g/L)	$H_{ER}$ (cm)	$V_{ER}$ (cm <sup>3</sup> )	$M_{si}$ (g)	$M_{sd}$ (g)	$\varepsilon$ (-)
0,1	14	232,7	49,4	43,0	0,973
0,5	14,2	236,0	49,3	43,0	0,973
1,0	14,2	236,0	49,4	43,2	0,974
2,0	14,5	241,0	49,6	44,9	0,980
5,0	15	249,3	49,5	42,9	0,973

Tabela E.10: Porosidade e densidade das ER com o tempo para diferentes vazões e ar

t (min)	$Q_{Ar} = 86$ mL/min				$Q_{Ar} = 172$ mL/min			
	$M_s$ (g)	$V_t$ (mL)	$\rho_{ER}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)	$M_s$ (g)	$V_t$ (mL)	$\rho_{ER}$ (g/mL)	$\varepsilon$ (-)
0	0,12	36,2	0,0033	0,997	0,2	36,2	0,0055	0,994
5	0,1	36,2	0,0028	0,997	0,26	36,2	0,0072	0,993
10	0,12	36,2	0,0033	0,997	0,18	36,2	0,0050	0,995
15	0,1	36,2	0,0028	0,997	0,22	36,2	0,0061	0,994
20	0,08	36,2	0,0022	0,998	0,22	36,2	0,0061	0,994
25	0,07	36,2	0,0019	0,998	0,2	36,2	0,0055	0,994
30	0,09	36,2	0,0025	0,998	0,22	36,2	0,0061	0,994
35	0,09	36,2	0,0025	0,998	0,2	36,2	0,0055	0,994
40	0,11	36,2	0,0030	0,997	0,21	36,2	0,0058	0,994

t (min)	Q <sub>Ar</sub> = 253 mL/min				Q <sub>Ar</sub> = 397 mL/min			
	M <sub>s</sub> (g)	V <sub>t</sub> (mL)	ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)	M <sub>s</sub> (g)	V <sub>t</sub> (mL)	ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)
0	0,41	36,2	0,0111	0,989	0,51	36,2	0,0141	0,986
5	0,33	36,2	0,0091	0,991	0,53	36,2	0,0146	0,985
10	0,37	36,2	0,0102	0,990	0,51	36,2	0,0141	0,986
15	0,33	36,2	0,0091	0,991	0,51	36,2	0,0141	0,986
20	0,4	36,2	0,0110	0,989	0,55	36,2	0,0152	0,985
25	0,35	36,2	0,0097	0,990	0,52	36,2	0,0144	0,986
30	0,35	36,2	0,0097	0,990	0,53	36,2	0,0146	0,985
35	0,35	36,2	0,0097	0,990	0,52	36,2	0,0144	0,986
40	0,36	36,2	0,0099	0,990	0,51	36,2	0,0141	0,986

t (min)	Q <sub>Ar</sub> = 540 mL/min				Q <sub>Ar</sub> = 710 mL/min			
	M <sub>s</sub> (g)	V <sub>t</sub> (mL)	ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)	M <sub>s</sub> (g)	V <sub>t</sub> (mL)	ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)
0	0,7	36,2	0,0193	0,981	1,02	36,2	0,0282	0,972
5	0,76	36,2	0,0210	0,979	1,05	36,2	0,0290	0,971
10	0,69	36,2	0,0191	0,981	1,03	36,2	0,0285	0,972
15	0,72	36,2	0,0199	0,980	1,03	36,2	0,0285	0,972
20	0,72	36,2	0,0199	0,980	1,02	36,2	0,0282	0,972
25	0,75	36,2	0,0207	0,979	1,02	36,2	0,0282	0,972
30	0,7	36,2	0,0193	0,981	1,04	36,2	0,0287	0,971
35	0,73	36,2	0,0202	0,980	1,02	36,2	0,0282	0,972
40	0,72	36,2	0,0199	0,980	1,03	36,2	0,0285	0,972

t (min)	Q <sub>Ar</sub> = 855 mL/min			
	M <sub>s</sub> (g)	V <sub>t</sub> (mL)	ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)
0	1,2	36,2	0,0331	0,967
5	1,21	36,2	0,0334	0,967
10	1,15	36,2	0,0318	0,968
15	1,16	36,2	0,0320	0,968
20	1,15	36,2	0,0318	0,968
25	1,13	36,2	0,0312	0,969
30	1,19	36,2	0,0329	0,967
35	1,15	36,2	0,0318	0,968
40	1,18	36,2	0,0326	0,967

Tabela E.11: Relação entre porosidade e densidade da ER com variáveis operacionais

ρ <sub>ER</sub> (g/mL)	ε (-)	Q <sub>Ar</sub> (mL/min)	Q <sub>s</sub> (mL/min)	Q <sub>Ar</sub> /Q <sub>s</sub> (-)
0,0027	0,997	86	0,8	107,5
0,0059	0,994	172	2,1	81,9
0,0099	0,990	253	4,5	56,2
0,0144	0,986	397	8,2	48,4
0,0199	0,980	540	13	41,5
0,0284	0,972	710	21,9	32,4
0,0323	0,968	855	29	29,5

### E.3 – Resultados da remediação com soluções surfatantes e espumas

Tabela E.12: Eficiência de remoção de óleo diesel em função do número de volume de poro de fase líquida injetada para diversos surfatantes e água pura ( $Q_s = 20\text{mL/min}$ ,  $C_{oi} = 40\text{g/kg}$ )

Água					SDS				
V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
27,6762	26,963	4,078	0,15	12,4	27,6762	25,8073	10,767	0,15	31,8
50,3107	50,0737	1,355	0,44	16,5	50,3107	50,1583	1,137	0,43	35,2
50,0025	49,9455	0,326	0,71	17,5	50,0025	49,9343	0,657	0,71	37,1
101,5311	101,5013	0,170	1,28	18,0	101,5311	101,5747	0,300	1,27	38,0
101,9407	101,9131	0,158	1,85	18,5	101,9407	101,9494	0,501	1,83	39,5
100,3916	100,3916	0,000	2,41	18,5	100,3916	100,4329	0,307	2,39	40,4
99,637	99,2799	0,417	2,96	19,7	99,637	99,3272	0,682	2,94	42,4
99,2263	99,2263	0,000	3,52	19,7	99,2263	99,3131	0,042	3,48	42,5

TX - 100					RENEX - 400				
V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
27,6762	25,9707	9,984	0,15	27,4	27,6762	26,2801	8,023	0,15	23,6
50,3107	49,9362	2,857	0,43	35,0	50,3107	50,0939	1,348	0,44	27,6
50,0025	49,9263	1,191	0,71	38,3	50,0025	49,9193	0,586	0,71	29,3
101,5311	101,3705	2,453	1,28	45,1	101,5311	101,4591	0,636	1,28	31,2
101,9407	101,9302	1,611	1,84	49,5	101,9407	101,8786	0,581	1,85	32,9
100,3916	100,398	1,503	2,40	53,8	100,3916	100,3914	0,224	2,41	33,5
99,637	99,7306	0,997	2,96	56,6	99,637	99,2938	0,386	2,96	34,7
99,2263	99,3611	0,761	3,51	58,7	99,2263	99,2214	0,249	3,52	35,4

CTAB					NaOL				
V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
27,6762	26,3322	7,696	0,15	22,8	27,6762	26,6966	5,637	0,16	16,4
50,3107	50,1686	0,844	0,44	25,3	50,3107	49,9999	1,860	0,44	21,8
50,0025	49,9721	0,205	0,72	25,9	50,0025	49,8828	0,769	0,72	24,0
101,5311	101,5003	0,240	1,28	26,6	101,5311	101,3938	0,957	1,30	26,8
101,9407	101,9159	0,206	1,86	27,2	101,9407	101,9058	0,374	1,87	27,9
100,3916	100,3484	0,310	2,42	28,1	100,3916	100,2915	0,743	2,44	30,0
99,637	99,2893	0,254	2,97	28,8	99,637	99,1558	1,123	3,00	33,3
99,2263	99,1699	0,385	3,53	30,0	99,2263	99,1771	0,451	3,56	34,6

Tabela E.13: Efeito do tempo de exposição do óleo diesel no meio poroso de areia na eficiência de remoção ( $Q_s = 20\text{mL/min}$ ,  $C_s = 7\text{g/L}$ ,  $C_{oi} = 60\text{g/kg}$ )

0 dia					1 dia				
V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
0	0	0	0,00	0,0	0	0	0	0,00	0,0
27,2230	24,9883	12,94	0,14	30,3	27,2230	24,5732	15,31	0,14	36,6
27,9522	27,743	1,33	0,28	33,4	27,9522	27,8905	0,49	0,28	37,8
49,9513	49,8534	0,92	0,54	35,5	49,9513	49,8859	0,74	0,53	39,5
50,2423	50,293	0,13	0,79	35,8	50,2423	50,3108	0,03	0,79	39,6
47,2952	47,2983	0,24	1,03	36,4	47,2952	47,3567	0,10	1,02	39,4
101,4180	101,5186	0,23	1,55	36,9	101,4180	101,5841	0,14	1,54	39,0
99,13290	99,2333	0,15	2,06	37,3	99,13290	99,2602	0,00	2,04	39,0
100,9212	101,0022	0,22	2,57	37,8	100,9212	101,0172	0,14	2,55	39,4
100,3021	100,4075	0,12	3,08	38,1	100,3021	100,4341	0,03	3,06	39,3
99,7936	99,9274	0,07	3,59	38,3	99,7936	99,8765	0,36	3,56	40,2

3 dias					6 dias				
V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V (mL)	M (g)	M <sub>o</sub> (g)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
0	0	0	0,00	0,0	0	0	0	0,00	0,0
27,2230	24,2058	17,40	0,14	41,6	27,2230	24,7184	14,48	0,14	35,1
27,9522	27,8178	0,91	0,28	43,8	27,9522	27,5825	2,25	0,28	40,5
49,9513	49,8708	0,82	0,53	45,7	49,9513	49,8889	0,72	0,54	42,3
50,2423	50,2512	0,37	0,78	46,6	50,2423	50,2718	0,25	0,79	42,9
47,2952	47,2911	0,28	1,02	47,3	47,2952	47,3332	0,04	1,03	43,0
101,4180	101,5464	0,07	1,53	47,4	101,4180	101,5522	0,04	1,55	43,0
99,13290	99,2594	0,00	2,02	47,5	99,13290	99,275	0,09	2,05	42,8
100,9212	100,9888	0,30	2,53	48,2	100,9212	101,0472	0,03	2,57	42,8
100,3021	100,3901	0,22	3,03	48,7	100,3021	100,4358	0,04	3,08	42,7
99,7936	99,8525	0,49	3,54	49,9	99,7936	99,8882	0,29	3,59	43,4

Tabela E.14: Dados de eficiência de remoção de óleo diesel, queda de pressão e concentração de óleo adimensional residual no meio poroso em função do número de volume de poro de solução surfatante injetado para diversas condições experimentais

Experimento 1					Experimento 2				
ΔH (cm)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	ΔH (cm)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
4,8	0,14	1,9	0,07	0,981	3,0	0,14	5,3	0,04	0,947
5,9	0,29	3,4	0,08	0,966	3,2	0,29	7,1	0,05	0,929
7,6	0,55	7,1	0,11	0,929	3,2	0,55	8,8	0,05	0,912
7,6	0,81	8,7	0,11	0,913	3,2	0,81	9,8	0,05	0,902
7,2	1,34	11,5	0,10	0,885	3,0	1,34	12,3	0,04	0,877
7,0	1,87	12,7	0,10	0,873	3,0	1,87	13,9	0,04	0,861
7,0	2,39	13,9	0,10	0,861	3,0	2,39	15,2	0,04	0,848
7,2	2,92	14,5	0,10	0,855	3,0	2,91	16,3	0,04	0,837
7,1	3,44	15,0	0,10	0,850	3,0	3,44	16,8	0,04	0,832
7,1	3,96	15,9	0,10	0,841	3,0	3,96	18,6	0,04	0,814

Experimento 3					Experimento 4				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
6,0	0,15	30,3	0,09	0,697	6,7	0,14	11,6	0,10	0,884
3,5	0,29	38,2	0,05	0,618	7,0	0,29	12,7	0,10	0,873
6,6	0,56	45,2	0,09	0,548	7,0	0,55	14,1	0,10	0,859
6,6	0,82	47,4	0,09	0,526	5,9	0,81	14,7	0,08	0,853
6,2	1,35	49,7	0,09	0,503	6,2	1,33	15,4	0,09	0,846
6,0	1,89	50,3	0,09	0,497	6,7	1,86	15,7	0,10	0,843
6,0	2,41	50,6	0,09	0,494	6,2	2,37	16,9	0,09	0,831
6,2	2,94	50,9	0,09	0,491	6,7	2,89	18,1	0,10	0,819
6,2	3,47	51,1	0,09	0,489	6,7	3,41	19,3	0,10	0,807
6,2	3,99	51,4	0,09	0,486	6,7	3,93	20,5	0,10	0,795

Experimento 5					Experimento 6				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
2,0	0,14	2,6	0,03	0,974	4,5	0,15	30,4	0,06	0,696
3,2	0,29	4,0	0,05	0,960	8,0	0,29	39,2	0,11	0,608
3,8	0,55	5,0	0,05	0,950	5,0	0,55	46,6	0,07	0,534
4,3	0,82	5,7	0,06	0,943	3,5	0,82	49,4	0,05	0,506
5,0	1,35	6,7	0,07	0,933	5,0	1,35	51,6	0,07	0,484
6,1	1,88	7,3	0,09	0,927	4,6	1,88	52,3	0,07	0,477
6,6	2,40	8,4	0,09	0,916	4,0	2,40	52,5	0,06	0,475
6,7	2,93	9,0	0,10	0,910	5,0	2,93	52,8	0,07	0,472
6,7	3,45	9,9	0,10	0,901	5,2	3,46	53,0	0,07	0,470
6,5	3,98	10,3	0,09	0,897	5,1	3,98	53,3	0,07	0,467

Experimento 7					Experimento 8				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
8,6	0,14	37,7	0,12	0,623	7,8	0,14	8,5	0,11	0,915
8,2	0,29	43,8	0,12	0,562	7,6	0,29	10,4	0,11	0,896
8,2	0,55	45,6	0,12	0,544	6,0	0,55	13,9	0,09	0,861
8,1	0,81	45,9	0,12	0,541	3,5	0,81	17,2	0,05	0,828
8,2	1,34	46,5	0,12	0,535	5,0	1,34	19,3	0,07	0,807
8,1	1,87	46,7	0,12	0,533	4,6	1,86	20,2	0,07	0,798
8,0	2,39	47,0	0,11	0,530	5,0	2,38	20,9	0,07	0,791
7,9	2,91	47,3	0,11	0,527	5,0	2,90	21,5	0,07	0,785
8,1	3,44	47,7	0,12	0,523	5,2	3,42	22,4	0,07	0,776
8,1	3,96	47,9	0,12	0,521	5,1	3,94	22,9	0,07	0,771

Experimento 9					Experimento 10				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
7,5	0,14	37,5	0,11	0,625	2,5	0,14	16,6	0,04	0,834
8,7	0,29	47,4	0,12	0,526	3,0	0,29	21,1	0,04	0,789
8,5	0,55	48,4	0,12	0,516	4,0	0,55	26,7	0,06	0,733
8,7	0,81	48,7	0,12	0,513	4,2	0,82	30,8	0,06	0,692
8,5	1,34	49,7	0,12	0,503	5,2	1,35	37,4	0,07	0,626
8,7	1,87	50,2	0,12	0,498	6,0	1,88	42,1	0,09	0,579
8,6	2,38	50,9	0,12	0,491	6,4	2,40	45,6	0,09	0,544
7,8	2,90	51,3	0,11	0,487	6,5	2,93	48,2	0,09	0,518
8,5	3,43	51,7	0,12	0,483	6,5	3,45	49,5	0,09	0,505
8,5	3,94	52,2	0,12	0,478	6,4	3,98	50,4	0,09	0,496

Experimento 11					Experimento 12				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
6,4	0,14	10,5	0,09	0,895	8,2	0,14	34,0	0,12	0,660
6,2	0,29	11,8	0,09	0,882	8,0	0,29	37,8	0,11	0,622
5,0	0,55	12,6	0,07	0,874	7,8	0,55	40,9	0,11	0,591
4,6	0,81	13,3	0,07	0,867	7,2	0,81	42,3	0,10	0,577
3,2	1,35	14,9	0,05	0,851	6,2	1,34	43,7	0,09	0,563
3,2	1,87	15,7	0,05	0,843	7,0	1,87	44,0	0,10	0,560
3,2	2,39	16,3	0,05	0,837	7,0	2,39	44,6	0,10	0,554
3,2	2,92	17,1	0,05	0,829	7,0	2,91	45,0	0,10	0,550
3,2	3,44	17,5	0,05	0,825	6,8	3,43	45,4	0,10	0,546
3,2	3,96	18,2	0,05	0,818	6,8	3,95	45,8	0,10	0,542

Experimento 13					Experimento 14				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
4,8	0,14	6,6	0,07	0,934	3,8	0,14	12,3	0,05	0,877
5,0	0,29	10,4	0,07	0,896	4,0	0,29	16,1	0,06	0,839
5,2	0,55	12,9	0,07	0,871	5,0	0,55	20,9	0,07	0,791
5,2	0,81	14,3	0,07	0,857	4,8	0,81	24,7	0,07	0,753
5,1	1,35	17,4	0,07	0,826	5,0	1,34	31,2	0,07	0,688
4,8	1,87	19,0	0,07	0,810	5,0	1,87	35,5	0,07	0,645
4,6	2,39	19,7	0,07	0,803	5,1	2,39	38,7	0,07	0,613
4,6	2,92	20,4	0,07	0,796	5,2	2,92	41,1	0,07	0,589
4,6	3,44	19,9	0,07	0,801	5,1	3,44	42,0	0,07	0,580
4,6	3,96	21,1	0,07	0,789	5,1	3,96	43,5	0,07	0,565

Experimento 15					Experimento 16				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
4,8	0,14	11,8	0,07	0,882	5,0	0,14	32,5	0,07	0,675
6,7	0,29	12,2	0,10	0,878	6,0	0,29	37,1	0,09	0,629
8,7	0,55	13,0	0,12	0,870	6,3	0,55	40,1	0,09	0,599
8,7	0,82	13,4	0,12	0,866	6,5	0,81	41,9	0,09	0,581
8,7	1,35	13,8	0,12	0,862	6,4	1,34	43,5	0,09	0,565
8,7	1,88	14,7	0,12	0,853	6,4	1,87	44,4	0,09	0,556
8,7	2,40	15,1	0,12	0,849	6,3	2,38	44,9	0,09	0,551
8,7	2,93	16,0	0,12	0,840	6,4	2,91	45,3	0,09	0,547
8,7	3,46	16,6	0,12	0,834	6,4	3,43	45,9	0,09	0,541
8,7	3,98	17,6	0,12	0,824	6,4	3,95	46,4	0,09	0,536

Experimento 17					Experimento 18				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)	$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000	0	0	0	0,00	1,000
3,8	0,14	8,4	0,05	0,857	4,3	0,15	11,0	0,06	0,830
3,6	0,29	10,8	0,05	0,826	4,0	0,29	12,5	0,06	0,808
3,7	0,55	13,3	0,05	0,784	4,7	0,56	13,1	0,07	0,785
3,8	0,81	14,6	0,05	0,766	3,8	0,82	14,5	0,05	0,768
4,1	1,34	17,5	0,06	0,729	4,3	1,36	16,1	0,06	0,743
4,1	1,87	18,9	0,06	0,700	4,3	1,90	16,9	0,06	0,720
4,2	2,39	20,3	0,06	0,677	4,3	2,42	18,4	0,06	0,696
4,2	2,91	21,1	0,06	0,669	4,3	2,96	19,3	0,06	0,688
3,8	3,44	21,2	0,05	0,658	4,4	3,49	19,7	0,06	0,673
3,7	3,96	22,0	0,05	0,648	4,4	4,01	20,1	0,06	0,668

Experimento 19				
$\Delta H$ (cm)	$V_P$ (mL)	$\eta$ (%)	$\Delta P$ (psi)	$C_{oa}$ (-)
0	0	0	0,00	1,000
4,6	0,14	11,7	0,07	0,824
2,3	0,29	13,7	0,03	0,797
4,8	0,55	15,3	0,07	0,764
4,5	0,82	16,1	0,06	0,751
4,5	1,35	17,5	0,06	0,729
4,3	1,88	18,0	0,06	0,708
4,8	2,40	18,8	0,07	0,691
5,1	2,93	19,6	0,07	0,684
5,2	3,45	20,3	0,07	0,666
5,2	3,98	21,0	0,07	0,659

Tabela E.14: Dados de eficiência de remoção de óleo diesel, queda de pressão e concentração de óleo adimensional residual no meio poroso em função do número de volume de poro de espuma regular injetado para diversas condições experimentais

Experimento 1					Experimento 2				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	43,0	14	0,570	13,8	0,14	44,0	15	0,560	13,7
0,28	79,3	22	0,207	28,0	0,28	72,8	21	0,272	27,8
0,53	80,3	28	0,197	53,4	0,53	90,6	29	0,094	52,9
0,79	80,7	30	0,193	78,9	0,78	90,8	31	0,092	78,2
1,03	80,9	32	0,191	103,0	1,02	90,9	33	0,091	102,0
1,54	80,9	35	0,191	154,5	1,53	90,9	36	0,091	153,1

Experimento 3					Experimento 4				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	55,1	7	0,449	13,6	0,14	38,9	3	0,611	13,6
0,27	84,2	9	0,158	27,5	0,28	72,7	9	0,273	27,7
0,52	85,6	10	0,144	52,3	0,53	90,3	10	0,097	52,7
0,77	86,4	11	0,136	77,3	0,78	90,7	11	0,093	77,9
1,01	86,6	11	0,134	100,9	1,02	90,8	12	0,092	101,6
1,51	86,6	11	0,134	151,4	1,52	90,8	12	0,092	152,4

Experimento 5					Experimento 6				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	44,2	12	0,558	34,5	0,14	43,6	10	0,564	34,6
0,28	77,8	15	0,222	70,0	0,28	68,2	12	0,318	70,2
0,53	80,0	18	0,200	133,4	0,54	92,6	17	0,074	133,8
0,79	80,4	23	0,196	197,2	0,79	93,0	25	0,070	197,7
1,03	80,6	26	0,194	257,2	1,03	93,1	29	0,069	257,9
1,54	80,6	30	0,194	385,9	1,55	93,1	30	0,069	386,9

Experimento 7					Experimento 8				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	58,4	5	0,416	34,1	0,14	38,9	4	0,611	34,2
0,28	86,4	7	0,136	69,1	0,28	74,2	5	0,258	69,3
0,53	86,9	7	0,131	131,7	0,53	91,6	7	0,084	132,1
0,78	87,7	7	0,123	194,6	0,78	92,0	8	0,080	195,2
1,02	87,9	8	0,121	253,8	1,02	92,1	8	0,079	254,6
1,52	87,8	8	0,122	380,8	1,53	92,1	9	0,079	382,0

Experimento 9					Experimento 10				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	47,9	7	0,521	19,6	0,14	47,2	8	0,528	19,7
0,28	81,7	9	0,183	39,8	0,28	80,5	12	0,195	40,0
0,53	88,3	13	0,117	75,8	0,53	88,4	16	0,116	76,3
0,78	87,9	15	0,121	112,0	0,79	88,3	18	0,117	112,7
1,02	87,9	17	0,121	146,1	1,03	88,3	18	0,117	147,0
1,53	87,9	17	0,121	219,3	1,54	88,3	18	0,117	220,6

Experimento 11				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ER</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	46,3	7	0,537	19,9
0,28	79,5	10	0,205	40,3
0,54	87,3	14	0,127	76,8
0,79	87,5	17	0,125	113,5
1,04	87,5	18	0,125	148,1
1,56	87,5	17	0,125	222,2

Tabela E.15: Efeito da direção de fluxo e vazão de injeção das micro-espumas na eficiência de remoção de óleo diesel (Ro = 18000rpm, D<sub>p</sub> = 0,08cm, C<sub>oi</sub> = 60g/kg)

Fluxo descendente: Q=200mL/min		Fluxo descendente: Q=27mL/min		Fluxo ascendente: Q=200mL/min		Fluxo ascendente: Q=27mL/min	
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)
0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
0,14	49,0	0,14	27,6	0,14	11,7	0,14	40,5
0,28	66,9	0,28	29,0	0,28	21,4	0,28	43,4
0,53	77,7	0,53	30,1	0,53	30,5	0,53	55,6
0,78	85,7	0,78	30,5	0,79	35,2	0,78	67,5
1,01	90,0	1,02	31,8	1,03	37,4	1,02	70,8
1,52	92,1	1,54	48,2	1,55	39,2	1,53	75,6
2,02	93,0	2,04	76,0	2,05	39,4	2,03	78,2
2,52	93,2	2,54	81,6	2,56	39,6	2,54	80,2
3,02	93,4	3,05	84,4	3,07	39,6	3,04	80,5
3,52	93,5	3,55	85,5	3,58	39,6	3,54	80,6

Tabela E.16: Dados de eficiência de remoção de óleo diesel, queda de pressão e concentração de óleo adimensional residual no meio poroso em função do número de volume de poro de micro-espuma injetado para diversas condições experimentais

Experimento 1					Experimento 2				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	9,6	4	0,904	0,2	0,14	23,8	4	0,762	0,2
0,27	12,4	5	0,876	0,5	0,28	28,0	5	0,720	0,5
0,52	42,8	7	0,572	0,9	0,52	38,3	5	0,617	0,9
0,77	66,3	10	0,337	1,3	0,78	53,6	6	0,464	1,3
1,01	75,9	11	0,241	1,7	1,01	68,2	7	0,318	1,7
1,51	86,5	11	0,135	2,5	1,52	90,2	9	0,098	2,5
2,01	89,9	11,0	0,101	3,4	2,01	95,1	11,0	0,049	3,4
2,51	91,9	11,0	0,081	4,2	2,51	97,5	12,0	0,025	4,2
3,01	92,7	11,5	0,073	5,1	3,01	98,0	12,0	0,020	5,1
3,50	92,9	11,5	0,071	5,9	3,51	98,2	12,0	0,018	5,9

Experimento 3					Experimento 4				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0,00	1,000	0	0,00	0,0	0,00	1,000	0
0,14	14,3	0,04	0,857	0,2	0,14	38,7	0,11	0,613	0,2
0,28	22,8	0,06	0,772	0,5	0,28	47,9	0,11	0,521	0,5
0,53	36,8	0,09	0,632	0,9	0,53	59,0	0,11	0,410	0,9
0,78	46,2	0,11	0,538	1,3	0,78	66,9	0,11	0,331	1,3
1,02	52,3	0,14	0,477	1,7	1,01	72,2	0,13	0,278	1,7
1,53	57,8	0,20	0,422	2,6	1,52	78,8	0,17	0,212	2,6
2,03	59,7	0,26	0,403	3,4	2,02	81,3	0,18	0,187	3,4
2,53	61,4	0,37	0,386	4,3	2,52	82,3	0,20	0,177	4,2
3,04	62,5	0,40	0,375	5,1	3,02	82,9	0,28	0,171	5,1
3,54	63,0	0,40	0,370	5,9	3,52	83,4	0,40	0,166	5,9

Experimento 5					Experimento 6				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0,0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	24,1	4,0	0,759	0,4	0,14	35,3	5	0,647	0,4
0,28	49,1	6,0	0,509	0,8	0,28	55,3	7	0,447	0,8
0,53	74,7	10,0	0,253	1,5	0,53	82,1	9	0,179	1,5
0,78	84,5	11,5	0,155	2,1	0,78	87,7	10	0,123	2,2
1,02	89,4	12,0	0,106	2,8	1,02	92,2	11	0,078	2,8
1,52	93,2	13,0	0,068	4,2	1,52	96,3	12	0,037	4,2
2,02	94,5	14,0	0,055	5,6	2,02	97,6	13,0	0,024	5,6
2,52	95,5	15,0	0,045	7,0	2,53	98,2	14,0	0,018	7,0
3,03	96,0	15,0	0,040	8,4	3,03	98,4	15,0	0,016	8,4
3,53	96,3	15,0	0,037	9,7	3,53	98,6	15,0	0,014	9,8

Experimento 7					Experimento 8				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0	0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	44,6	0	0,554	0,4	0,14	40,8	0	0,592	0,4
0,28	74,0	1	0,260	0,8	0,28	68,9	1	0,311	0,8
0,52	85,1	1	0,149	1,4	0,53	79,9	2	0,201	1,5
0,78	94,7	2	0,053	2,1	0,79	84,9	2	0,151	2,2
1,01	97,7	2	0,023	2,8	1,03	87,5	2	0,125	2,8
1,52	99,2	2	0,008	4,2	1,54	89,5	2	0,105	4,3
2,01	99,5	1,7	0,005	5,6	2,04	90,3	1,5	0,097	5,6
2,52	99,6	2,0	0,004	6,9	2,55	91,0	2,0	0,090	7,0
3,02	99,7	2,0	0,003	8,3	3,06	91,1	2,0	0,089	8,4
3,51	99,7	2,0	0,003	9,7	3,56	91,1	2,0	0,089	9,8

Experimento 9					Experimento 10				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)	V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0,0	1,000	0	0,00	0,0	0,0	1,000	0
0,14	47,7	1,0	0,523	0,3	0,14	52,4	0,0	0,476	0,3
0,28	68,6	1,0	0,314	0,6	0,28	71,5	1,0	0,285	0,7
0,53	81,5	2,0	0,185	1,2	0,53	84,2	1,0	0,158	1,2
0,78	90,2	2,0	0,098	1,8	0,79	92,9	2,0	0,071	1,8
1,01	92,3	3,0	0,077	2,4	1,03	94,5	2,0	0,055	2,4
1,52	94,0	3,0	0,060	3,5	1,54	95,8	2,5	0,042	3,6
2,02	94,4	3,0	0,056	4,7	2,05	96,0	3,0	0,040	4,8
2,52	94,4	3,0	0,056	5,9	2,56	96,1	3,0	0,039	5,9
3,02	94,6	3,0	0,054	7,0	3,07	96,1	3,0	0,039	7,1
3,52	94,6	3,0	0,054	8,2	3,57	96,2	3,0	0,038	8,3

Experimento 11				
V <sub>P</sub> (mL)	η (%)	ΔP (psi)	C <sub>oa</sub> (-)	V <sub>P-ME</sub> (mL)
0,00	0,0	0	1,000	0
0,14	49,0	1	0,510	0,3
0,28	68,1	1	0,319	0,6
0,53	80,0	2	0,200	1,2
0,78	88,0	3	0,120	1,8
1,01	92,4	3	0,076	2,4
1,52	94,5	3	0,055	3,5
2,02	95,3	3,0	0,047	4,7
2,52	95,6	3,0	0,044	5,9
3,02	95,7	3,5	0,043	7,0
3,52	95,9	3,5	0,041	8,2

## ANEXO

O estudo desenvolvido na presente tese gerou os seguintes trabalhos:

COUTO, H. J. B., SANT`ANNA Jr, G. L. e MASSARANI , G., 2004, “Estudo Preliminar sobre o Escoamento de Afrons em Meios Porosos”, In: XXXI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP, edição eletrônica, Uberlândia - MG.

COUTO, H. J. B., SANT`ANNA Jr, G. L. e MASSARANI , G., 2004, “Recuperação de Proteínas por Flotação em Coluna de Bolhas”, In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, edição eletrônica, Curitiba, Paraná, Setembro.

COUTO, H. J. B., SANT`ANNA Jr, G. L. e MASSARANI , G., 2004, “Produção e Caracterização de Micro-Espumas Visando a Utilização no Processo de Remediação de Solos”, *Colóquio Anual de Engenharia Química 2004*, Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

COUTO, H. J. B., BISCAIA Jr., E. C. e SANT`ANNA Jr, G. L., 2005, “Estudo de Espumas Regulares Visando a Aplicação no Processo de Remediação de Solos”, *Colóquio Anual de Engenharia Química 2005*, Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

COUTO, H. J. B., BISCAIA Jr., E. C. e SANT`ANNA Jr, G. L., 2006, “Aplicação de Espumas Regulares no Processo de Remediação de solos”, In: XXXII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP, edição eletrônica, Maringá - PR.

COUTO, H. J. B., BISCAIA Jr., E. C. e SANT`ANNA Jr, G. L., 2006, “Aplicação de Micro-Espumas no Processo de Remediação de Solos”, *Colóquio Anual de Engenharia Química 2006*, Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.