



AVALIAÇÃO DE SOLUÇÕES E MICRO-ESPUMAS DE BIOTENSOATIVO NA
REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO

Celia Francisca Centeno da Rosa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Denise Maria Guimarães Freire

Rio de Janeiro

Agosto de 2012

AVALIAÇÃO DE SOLUÇÕES E MICRO-ESPUMAS DE BIOTENSOATIVO NA
REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO

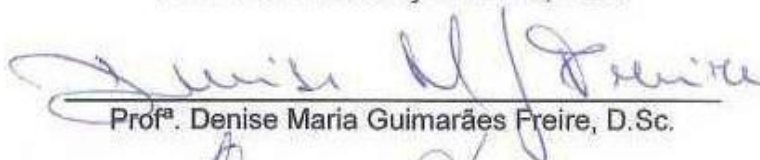
Celia Francisca Centeno da Rosa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



Prof^a. Denise Maria Guimarães Freire, D.Sc.



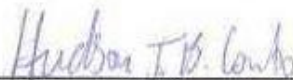
Prof^a. Marcia Nitschke, D.Sc.



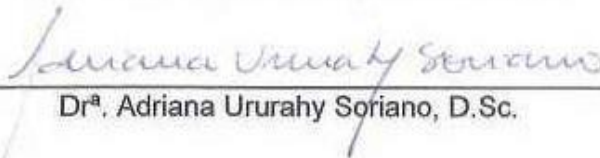
Prof^a. Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc.



Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.



Prof. Hudson Jean Bianquini Couto, D.Sc.



Dr^a. Adriana Ururahy Soriano, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2012

Rosa, Celia Francisca Centeno da

Avaliação de Soluções e Micro-Espumas de Biotensoativo na Remediação de Solo Contaminado com Óleo / Celia Francisca Centeno da Rosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XV, 96p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Denise Maria Guimarães Freire

Tese (doutorado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 89-96.

1. Remediação de Solo. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Concedei-me, Senhor, a serenidade necessária para aceitar as coisas que não posso modificar, coragem para modificar aquelas que posso e sabedoria para distinguir umas das outras”.

Reinhold Niebuhr

Dedico aos meus pais Adão e Zeni

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por meio de orações me trouxe paz nos momentos turbulentos.

Aos meus pais Adão e Zeni, pelo amor, incentivo, apoio e esforços que fizeram para que eu conseguisse chegar até aqui.

Aos meus queridos irmãos Ana e Luciano, pelo apoio, amizade, carinho e preocupação.

Ao Marcel, pelo amor, companheirismo e grande paciência.

A todos os meus familiares, pela compreensão da minha ausência, em especial ao Guto, Manu e Nati.

As minhas estimadas orientadoras Helen Ferraz e Denise Freire, por terem me recebido de braços abertos e estarem sempre dispostas a sanar minhas dúvidas, contribuindo para o meu crescimento profissional.

Aos amigos conquistados neste período, especialmente a Amanda Gerhardt, Diego Rocha, Luciana Moraes, Priscilla Paulino e Leon Feitosa.

Aos membros do Laboratório de Fenômenos Interfaciais pela amizade e pelas conversas técnicas e não técnicas.

Aos demais laboratórios do PEQ pela ajuda em algumas análises, especialmente ao laboratório de Bioprocessos e ao PAM.

Aos membros da banca, pela colaboração na melhoria deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram para o desenvolvimento e conclusão 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.)

AVALIAÇÃO DE SOLUÇÕES E MICRO-ESPUMAS DE BIOTENSOATIVO NA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO

Celia Francisca Centeno da Rosa

Agosto/2012

Orientadoras: Helen Conceição Ferraz

Denise Maria Guimarães Freire

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal do trabalho foi remover petróleo e óleo diesel presente no solo utilizando surfatantes de diferentes naturezas químicas, enfatizando os fenômenos de superfície envolvidos. Para o processo de remediação foram empregados dois métodos: um simulando remediação *ex situ* e outro, *in situ*. Em ambos processos, as amostras de solo foram contaminadas com 5% (m/m) de petróleo (P) e óleo diesel (OD), os quais foram submetidos a lavagem com solução de surfatantes (processo *in situ* e *ex situ*) e micro-espumas (ME) dos mesmos (processo *in situ*). Os surfatantes empregados foram: dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ramnolípido (RML). Ao final do processo de remediação *ex situ* observou-se que o RML comportou-se de forma similar ao SDS e superior ao CTAB, alcançando percentuais de remoção de $75,09 \pm 2,85\%$ e $59,37 \pm 1,65\%$, para o OD e P, respectivamente. Na remediação *in situ* ao utilizar ME foi observado que o percentual de remoção dos contaminantes foi maior que nos experimentos em que foram aplicados surfatantes na forma de soluções, obtendo-se para o RML ao final do processo, uma remoção de $44,75 \pm 1,22\%$ e $78,26 \pm 0,37\%$ para o OD e P, respectivamente. Ainda, inferiu-se que os mecanismos de remoção para o OD e o P foram solubilização e mobilização, respectivamente. Diante do exposto, pode-se concluir que o RML, quando aplicado sob a forma de micro-espumas, demonstra uma promissora ferramenta de aplicação nos processos de remediação.

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

EVALUATION OF BIOSURFACTANT SOLUTIONS AND MICRO-FOAM FOR
REMEDICATION OF SOIL CONTAMINATED WITH OIL

Celia Francisca Centeno da Rosa

August/2012

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Denise Maria Guimarães Freire

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to remove crude oil and diesel oil from soil using biosurfactant or synthetic surfactants, emphasizing the surface phenomenon involved. For remediation process was used two methods for being simulated: *ex situ* and *in situ*. For both process, the soil samples were contaminated with 5% (w/w) of crude oil (CO) and diesel oil (DO), then washed with surfactant solutions (*ex situ* and *in situ* process) and micro-foam (MF) (*in situ* process). The surfactants used in this study were sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and rhamnolipid (RML). For *ex situ* remediation process, it was observed that RML and SDS exhibited similar behavior, both superior to CTAB, achieving $75.09 \pm 2.85\%$ and $59.37 \pm 1.65\%$ of removal for DO and P, respectively. For *in situ* remediation, using MF, it was observed that removal efficiency was greater than surfactant solution, achieving $44.75 \pm 1.22\%$ and $78.26 \pm 0.37\%$ for DO and P, respectively. Moreover, it was possible to apprehend that the cleaning mechanisms involved on contaminant removal were solubilization for DO and mobilization for P. Altogether, these results shows that RML micro-foam present a great potential application on remediation process.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVO.....	4
2.1 – Objetivo geral.....	4
2.2 – Objetivos específicos.....	4
3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 – Solo.....	5
3.2 – Contaminação do solo por petróleo e derivados.....	6
3.3 – Mecanismos de transporte do contaminante no solo.....	7
3.3.1 – Processos físicos relacionados ao transporte do poluente no solo.....	9
3.3.2 – Processos bio-físico-químicos relacionados ao transporte do contaminante no meio poroso.....	10
3.4 – Técnicas de descontaminação de solo.....	11
3.4.1 – Descontaminação térmica.....	11
3.4.2 – Descontaminação química.....	12
3.4.3 – Descontaminação biológica ou biorremediação.....	12
3.4.4 – Descontaminação física.....	12
3.5 – Surfatantes.....	13
3.6 – Biossurfatantes.....	16
3.6.1 – Produção.....	17
3.6.2 – Tipos de biossurfatantes.....	17
3.6.3 – Ramnolipídio.....	19
3.7 – Comportamento dos surfatantes e biossurfatantes em solução aquosa.....	20
3.8 – Aplicações de surfatantes e biossurfatantes em remediação ambiental.....	21
3.9 – Espumas regulares e micro-espumas.....	22

3.10 – Remediação de solo na presença de espumas e micro-espumas	25
3.11 – Propriedades superficiais de sólidos e líquidos	26
3.11.1 – Adsorção.....	26
3.11.2 – Molhamento	27
3.11.3 – Potencial Zeta.....	28
3.11.4 – Filmes de Langmuir.....	29
3.11.5 – Tensão Superficial e Interfacial	30
3.11.6 – Eficiência e efetividade dos surfatantes	31
4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1 – Meio Poroso	32
4.2 – Contaminantes	32
4.3 – Surfatantes.....	33
4.3.1 – Medida da tensão superficial e interfacial.....	34
4.3.2 – Comportamento dos filmes formados pelos surfatantes.....	35
4.3.3 – Estimativa da eficiência (C_{20}) e efetividade (γ_{min}) dos surfatantes.....	35
4.3.4 – Estabilidade das micro-espumas dos surfatantes	36
4.4 – Propriedades Superficiais do Solo na Presença de Surfatantes	36
4.4.1 – Cinética de adsorção de diferentes surfatantes no solo	36
4.4.2 – Adsorção de diferentes surfatantes no solo	37
4.5 – Remediação do Solo	37
4.5.1 – Remediação em frascos agitados	38
4.5.2 – Remediação em coluna	38
4.6 – Determinações analíticas após o processo de remediação	41
4.6.1 – Quantificação da remoção do contaminante	41
4.6.2 – Molhamento	43
4.6.3 – Potencial zeta	43
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.1 – Tensão superficial e interfacial.....	45

5.1.2 – Estimativa da eficiência e da efetividade dos surfatantes.....	47
5.1.3 – Filmes de Langmuir	48
5.1.4 – Estabilidade das micro-espumas em diferentes valores de pH	50
5.2 – Propriedades Superficiais do Solo na Presença de Surfatantes	52
5.2.1 – Cinética de adsorção dos surfatantes no solo	52
5.2.2 – Adsorção dos surfatantes no solo	53
5.3 – Remediação do solo com diferentes contaminantes.....	54
5.3.1 – Remediação em frascos agitados	55
5.3.2 – Remediação em coluna	57
5.4 – Caracterização físico-química do solo após a remediação	70
5.4.1 – Molhabilidade.....	70
5.4.2 – Tensão Superficial (γ)	79
5.4.3 – Potencial zeta (ζ)	82
6 – CONCLUSÕES.....	86
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama de textura dos solo. Fonte: www.florestadesuculentas.com.br ..	5
Figura 3.2 – Classificação do solo em relação ao tamanho de partícula. Fonte: SEABRA (2005).....	6
Figura 3.3 – Mecanismos envolvidos na migração do contaminante no meio poroso. Fonte: Adaptado do descrito por MONCADA (2004).....	8
Figura 3.4 – Mecanismo de dispersão mecânica. Fluxo em canais individuais (a) e entre partículas de diferentes tamanhos (b). Fonte: Modificado do descrito por MONCADA (2004).....	9
Figura 3.5 – Representação da formação de micelas.	14
Figura 3.6 – Gráfico representativo da CMC em função da concentração do surfatante.	14
Figura 3.7 – Estrutura química do SDS. Fonte: Adaptado de: http://www.chemspider.com	15
Figura 3.8 – Estrutura química do CTAB. Fonte: Adaptado de: http://www.chemspider.com	15
Figura 3.9 – Estutura química de um polióxietileno. Fonte: http://www.sigmaaldrich.com	16
Figura 3.10 – Estrutura de ramnolipídios produzidos por <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . (a) Mono-ramnolipídio e (b) Di-ramnolipídio. Fonte: COHEN <i>et al.</i> (2003).....	20
Figura 3.11 – Organização do ramnolipídio na interface L-G. Fonte: Adaptado do descrito por KHOSHDAST <i>et al.</i> (2012).....	21
Figura 3.12 – Estrutura de uma espuma regular. Fonte: GERMAIN e AGUILERA <i>et al.</i> (2012).	23
Figura 3.13 – Estrutura de uma micro-espuma. Fonte: LARMIGNAT <i>et al.</i> (2008).....	25
Figura 3.14 – Adsorção de múltiplos componentes em uma região interfacial.	26
Figura 3.15 – Representação do fenômeno de molhamento (a) e não molhamento (b).	27
Figura 3.16 – Representação esquemática do potencial zeta. Fonte: www.malvern.com	28

Figura 3.17 – Sistema empregado na obtenção de filmes de Langmuir.	29
Figura 3.18 – Método do peso da gota. Fonte: ADAMSON e GAST (1997)	30
Figura 3.19 – Método do anel ou Du Noüy. Fonte: ADAMSON e GAST (1997).	31
Figura 3.20 – Método da placa ou Wilhelmy. Fonte: ADAMSON e GAST (1997).	31
Figura 4.1 - Método de avaliação da estabilidade das micro-espumas.	36
Figura 4.2 – Sistema empregado para a remediação em coluna, utilizando solução. .	40
Figura 4.3 – Sistema empregado para a remediação em coluna, utilizando micro-espumas.	41
Figura 5.1 – Isotermas de compressão das soluções dos surfatantes SDS, CTAB, RML_A e RML_B.	49
Figura 5.2 – Estabilidade das micro-espumas em diferentes valores de pH.	50
Figura 5.3 – Cinética de adsorção dos surfatantes no solo.	52
Figura 5.4 – Isotermas de adsorção dos surfatantes no solo.	53
Figura 5.5 – Percentual de remoção dos contaminantes no solo.	56
Figura 5.6 – Remoção de petróleo do solo utilizando solução como fluido de remediação.	58
Figura 5.7 – Análise estatística para remoção de petróleo utilizando fluidos de remediação na forma de solução.	60
Figura 5.8 – Remoção de petróleo do solo utilizando micro-espuma como fluido de remediação.	61
Figura 5.9 – Análise estatística para remoção de petróleo utilizando fluidos de remediação na forma de micro-espuma.	62
Figura 5.10 – Remoção de óleo diesel do solo utilizando solução como fluido de remediação.	63
Figura 5.11 – Análise estatística para remoção de óleo diesel utilizando fluidos de remediação na forma de solução.	65
Figura 5.12 – Remoção de óleo diesel do solo utilizando micro-espuma como fluido de remediação.	66
Figura 5.13 – Análise estatística para remoção de óleo diesel utilizando fluidos de remediação na forma de micro-espuma.	67

Figura 5.14 – Comparação entre o uso de solução e micro-espumas na remediação do solo contaminado por petróleo.....	69
Figura 5.15 – Comparação entre o uso de solução e micro-espumas na remediação do solo contaminado por óleo diesel.....	69
Figura 5.16 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por petróleo. Lavagem utilizando solução.	73
Figura 5.17 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por petróleo. Lavagem utilizando micro-espuma.....	74
Figura 5.18 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por óleo diesel. Lavagem utilizando solução.....	77
Figura 5.19 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por óleo diesel. Lavagem utilizando micro-espuma.....	78
Figura 5.20 – Fenômenos que podem estar ocorrendo no processo de remediação. .	82
Figura 5.21 – Mecanismos de remoção dos poluentes: solubilização(a) e mobilização (b).....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Caracterização do solo.....	32
Tabela 4.2 – Caracterização do óleo diesel.	33
Tabela 4.3 – Caracterização do petróleo.	33
Tabela 4.4 – Valores de concentração e pH dos surfatantes empregados neste trabalho.....	34
Tabela 4.5 – Condições operacionais ao utilizar solução e micro-espuma como fluidos de remediação.	40
Tabela 5.1 – Caracterização dos surfatantes.....	45
Tabela 5.2 – Valores estimados para eficiência e efetividade dos surfatantes.....	47
Tabela 5.3 – Remoção de contaminantes com diferentes fluidos.	55
Tabela 5.4 – Tensão superficial dos fluidos de lavagem, antes e após a remediação.	80
Tabela 5.5 – Valores de potencial zeta para o solo com diferentes tratamentos.....	83

1 – INTRODUÇÃO

A contaminação do solo por petróleo ou seus derivados ocasiona grande impacto ambiental, pois, além de poluir a superfície pode chegar às águas subterrâneas e assim comprometer sua qualidade, gerando graves consequências ambientais e econômicas, já que muitas vezes esta água é usada para o abastecimento humano.

Infelizmente, desastres desta natureza estão sendo cada vez mais frequentes, seja por acidentes no transporte ou por falta e/ou falhas na manutenção de tanques de armazenamento e tubulações. Acidentes com navios petroleiros e em plataformas de petróleo também contribuem para o aumento da contaminação. Frequentemente são noticiados derramamentos de petróleo no mar que, pela ação das correntes marinhas, podem chegar ao continente, comprometendo lugares turísticos e reservas ecológicas.

Além de uma enorme imagem negativa associada à empresa que um derramamento causa, é o dano ecológico que ele ocasiona. Por isto, é tão importante o estudo de medidas de prevenção e a descontaminação deste ambiente, já que em alguns casos não é possível evitar este tipo de acidente.

No ano de 2011 o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) publicou um relatório de acidentes ambientais referentes ao período de 2006 a 2010. Neste intervalo, os resultados mostraram a ocorrência de 1881 registros de acidentes ambientais, sendo 751 destes eventos apenas no ano de 2010 principalmente na região Sudeste. Neste período, também foi constatado que a maioria dos acidentes ambientais ocorreram em rodovias (IBAMA, 2011).

Ainda de acordo com o IBAMA, até o final de maio de 2012 foram registrados 233 ocorrências ambientais. Destes, 62 correspondem a acidentes que envolvem petróleo e derivados, sendo a colisão entre veículos e o descarrilhamento de vagões de cargas que transportam combustíveis, os maiores responsáveis pela contaminação do solo por estes compostos.

Para minimizar estes danos ambientais, processos físico-químicos (insineração, extração por solventes, oxidação química e lavagem) e biológicos (bioaugmentação, biossorção e fitorremediação) podem ser empregados. Algumas destas técnicas tais como, biorremediação e lavagem, utilizam surfatantes ou biossurfatantes para auxiliar na remediação ambiental. Os últimos são bioprodutos, obtidos por bactérias, fungos ou leveduras, e possuem em sua estrutura, assim como os surfatantes químicos, uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica que

favorecem a modificação de algumas propriedades superficiais como a tensão interfacial e a tensão superficial.

O biossurfatante do tipo ramnolípido, obtido por *Pseudomonas aeruginosa* é bastante relatado na literatura para o tratamento de ambientes impactados por petróleo ou seus derivados no solo (LAI *et al.*, 2009; WHANG *et al.*, 2008; SANTA ANNA *et al.*, 2007). Na maioria das vezes, o emprego deste composto é feito sob forma de solução, obtida a partir do biossurfatante purificado ou do meio fermentativo livre de células, no entanto, uma alternativa ao uso do bioproduto em solução é aplicá-lo na forma de espumas regulares e/ou micro-espumas.

Os biossurfatantes, quando comparados aos surfatantes sintéticos, apresentam uma série de vantagens ambientais, entre elas a maior biodegradabilidade, menor toxicidade e menor quantidade de produto requerido para a mesma atuação que o surfatante químico, porém sua produtividade e seu custo de produção ainda necessitam de estudos com a finalidade de transformá-lo em um produto comercialmente competitivo.

No entanto, nos últimos anos, devido às preocupações ambientais e ao maior rigor na legislação, o uso de surfatantes biodegradáveis está crescendo, tornando incentivante a busca pela melhoria nos processos de obtenção dos biossurfatantes, sejam elas, melhorias econômicas para a redução do custo como no que diz respeito ao aumento da produtividade.

Segundo o IBAMA, no Brasil são permitidos apenas dois dispersantes químicos cuja aplicação deve ser criteriosamente estabelecida e aceita somente se resultar em menor prejuízo ambiental, quando comparada ao efeito causado por um derrame sem qualquer tratamento, ou empregado como alternativa ou, ainda, adicional à contenção e recolhimento mecânico no caso de ineficácia desses procedimentos (IBAMA).

É provável que devido a limitação de surfatantes comerciais permitidos e as normas para sua aplicação, que empresas especializadas em gerenciamento de áreas contaminadas empregam técnicas como a oxidação química, extração de vapores (*soil vapor extraction – SVE*), aspersão de ar (*air sparging*), atenuação natural e bombeamento e tratamento (*pump and treat*), ao invés da aplicação de surfatantes.

No entanto, o uso de biossurfatantes em ocorrências ambientais, na forma de solução ou micro-espumas, é uma alternativa ao uso de compostos químicos, pois como relatado anteriormente, apresentam uma série de vantagens ambientais que minimizam a agressão ao ambiente causada pelos tensoativos sintéticos. Ademais, a utilização de micro-espumas em estudos de remediação é uma alternativa a utilização

de soluções, pois devido as suas pequenas dimensões (que promovem maior superfície de contato entre o meio poroso e o contaminante) e as multiplas camadas de surfatantes que envolvem o gás, apresentam alto potencial de aplicação.

Portanto, diante deste contexto, justifica-se o fato de se fazer um estudo que empregue solução e micro-espumas de ramnolipídio, um biossurfatante do tipo glicolipídio, para o tratamento de solo impactado com petróleo e seus derivados. Por outro lado, a maior motivação deste trabalho é a inexistência, até o momento, de relatos na literatura científica que façam referência ao uso de micro-espumas de ramnolipídio para este tipo de tratamento.

2 – OBJETIVO

2.1 – Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar o uso de surfatantes na remediação de solos contaminados com petróleo e óleo diesel, empregando tanto soluções destes compostos quanto micro-espumas produzidas com os mesmos.

2.2 – Objetivos específicos

- ✓ Comparar o desempenho de surfatantes químicos comerciais com o de um biossurfatante tipo ramnolípido;
- ✓ Comparar a eficiência de limpeza do solo com soluções e micro-espumas produzidas pelos surfatantes;
- ✓ Avaliar o efeito da lavagem sobre as propriedades físico-químicas do solo, permitindo inferir sobre os mecanismos de limpeza e os fenômenos de superfície envolvidos em cada sistema.

3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma fundamentação teórica sobre os tipos de solo, fontes de contaminação e técnicas de remediação. Ainda, no decorrer do texto, serão apresentados trabalhos que abordam temas semelhantes ao que foi desenvolvido nesta tese.

3.1 – Solo

Os solos são matrizes complexas que variam muito em suas características. São considerados como uma mistura de compostos minerais e orgânicos, formado pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos. No solo, a ação desses agentes forma faixas horizontais, denominadas de horizontes, as quais lhes conferem características próprias (MILLIOLI, 2009).

De acordo com COUTO (2007), na fase sólida do solo, as partículas minerais são divididas em três frações: areia, silte e argila, sendo as duas primeiras frações consideradas como partículas grandes ($0,002 \text{ mm} < X_p^\ddagger < 2 \text{ mm}$) e a última fração como partículas extremamente pequenas ($X_p < 0,002 \text{ mm}$), tanto que podem apresentar propriedades coloidais. O autor ainda relata que diferentes proporções de argila, silte e areia resultam em diferentes classes texturais do solo, como mostra a Figura 3.1.

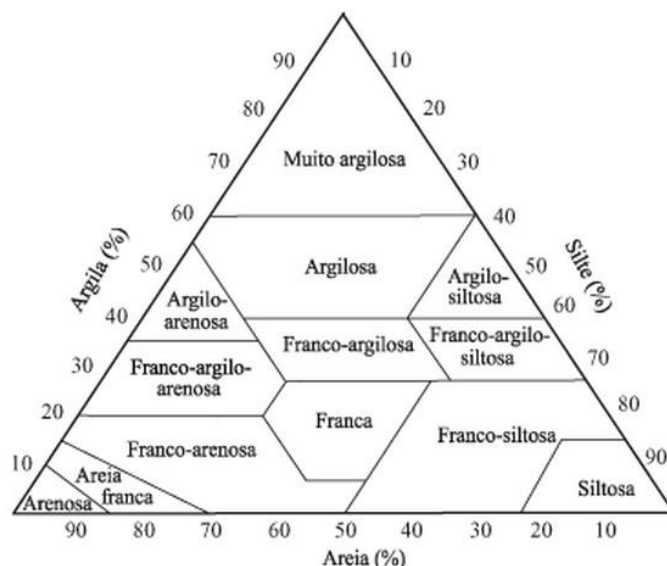


Figura 3.1 – Diagrama de textura dos solos. Fonte: www.florestadesuculentas.com.br

[‡] X_p é o tamanho de partícula

COUTO (2007), ainda relata que a parte inorgânica do solo também pode ser dividida em relação ao seu tamanho de partícula, que independe da composição química, cor ou outras propriedades, sendo diversos os sistemas de classificação do solo, e por isso a importância de identificá-lo na hora da caracterização do mesmo. A Figura 3.2 apresenta os sistemas de classificação do solo.

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

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

Figura 3.2 – Classificação do solo em relação ao tamanho de partícula. Fonte: SEABRA (2005)

3.2 – Contaminação do solo por petróleo e derivados

A poluição nos diferentes compartimentos ambientais (águas, solos e ar), que resulta como principal consequência do processo de industrialização ou simplesmente de atividades humanas, é um dos principais problemas que o homem tem para resolver ou, pelo menos, controlar nos dias de hoje (KUMMROW & UMBUZEIRO, 2006).

De acordo com La GREGA *et al.* (1994) *apud* MILLIOLI (2009), as consequências ambientais de cada estágio do processamento de petróleo – exploração, perfuração *onshore* (em solo) e *offshore* (em mar), refino, transporte por oleodutos ou outras formas – apresentam sérios riscos ao meio ambiente, visto que

acidentes com estes compostos podem causar efeitos de curta e longa duração, trazendo prejuízos às atividades sócio-econômicas nos territórios atingidos.

Por serem visíveis e pelas imagens chocantes que geram, as poluições causadas por derramamentos a partir de navios-tanques ou por rompimentos de oleodutos, são as que mais chamam atenção da população. Entretanto, esses tipos de acidentes representam apenas uma parcela do total de óleo derramado no meio ambiente. A poluição crônica, causada principalmente em ambientes próximos às refinarias, ou por operações rotineiras dos navios ou em terminais de reservatório, é a grande vilã da contaminação por petróleo no meio ambiente (La GREGA *et al.*, 1994 *apud* MILLIOLI, 2009).

A composição química do petróleo não é uniforme e dependendo do tipo de óleo obtido, a composição de hidrocarbonetos pode alcançar níveis de 98% e, sendo estes, compostos com características apolares (hidrófobos), ocasionam efeitos diretos sobre a vegetação de um solo fértil com graves consequências físicas e de toxicidade química, já que devido as suas propriedades, têm uma maior tendência de associação às fases sólidas, tais como as partículas em suspensão, os tecidos biológicos e os sedimentos, ocasionando a deposição no corpo receptor (MILLIOLI, 2009; BENTO, 2005).

Os hidrocarbonetos ao serem liberados para o ambiente, por exemplo, por meio de vazamentos em tanques subterrâneos, migram verticalmente para o solo sob a influência das forças gravitacional e capilar, que são responsáveis pela sua movimentação em fase líquida por meio dos interstícios ou poros do solo (DEHAINI, 2001 *apud* MANCINI, 2002).

3.3 – Mecanismos de transporte do contaminante no solo

Ainda, os processos envolvidos no transporte do contaminante no solo são classificados como físicos, químicos e biológicos, sendo que o processo físico descreve a movimentação do contaminante através do espaço poroso, o químico está relacionado à interação contaminante/solo e o biológico com a microbiota do solo (MILLIOLI, 2009).

De acordo com COSTA (2002) *apud* ROJAS (2007), à medida que ocorre este transporte, diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao próprio solo e às condições ambientais, influenciam o processo de migração e retenção. Dentre estes fatores, destacam-se o tipo de solo, a mineralogia, a capacidade de troca iônica, a

velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a temperatura e o pH do meio.

Segundo DELGADO (2002) *apud* ROJAS (2007), diversos são os fenômenos que afetam o transporte, destino e transformação dos contaminantes, sendo difícil e complexo o entendimento de como estas substâncias podem ser mobilizadas e o que acontece após sua mobilização. De acordo com MONCADA (2004), fatores relacionados ao tipo de meio poroso, às substâncias contaminante e condições ambientais, influenciam nos mecanismos de transporte dos contaminantes no solo. Ainda, segundo este autor, os contaminantes associam-se à água presente no meio poroso (umidade) para que seu transporte no solo seja facilitado, sendo o mecanismo de transporte subdividido em processos físicos e bio-físico-químicos, conforme mostra a Figura 3.3.

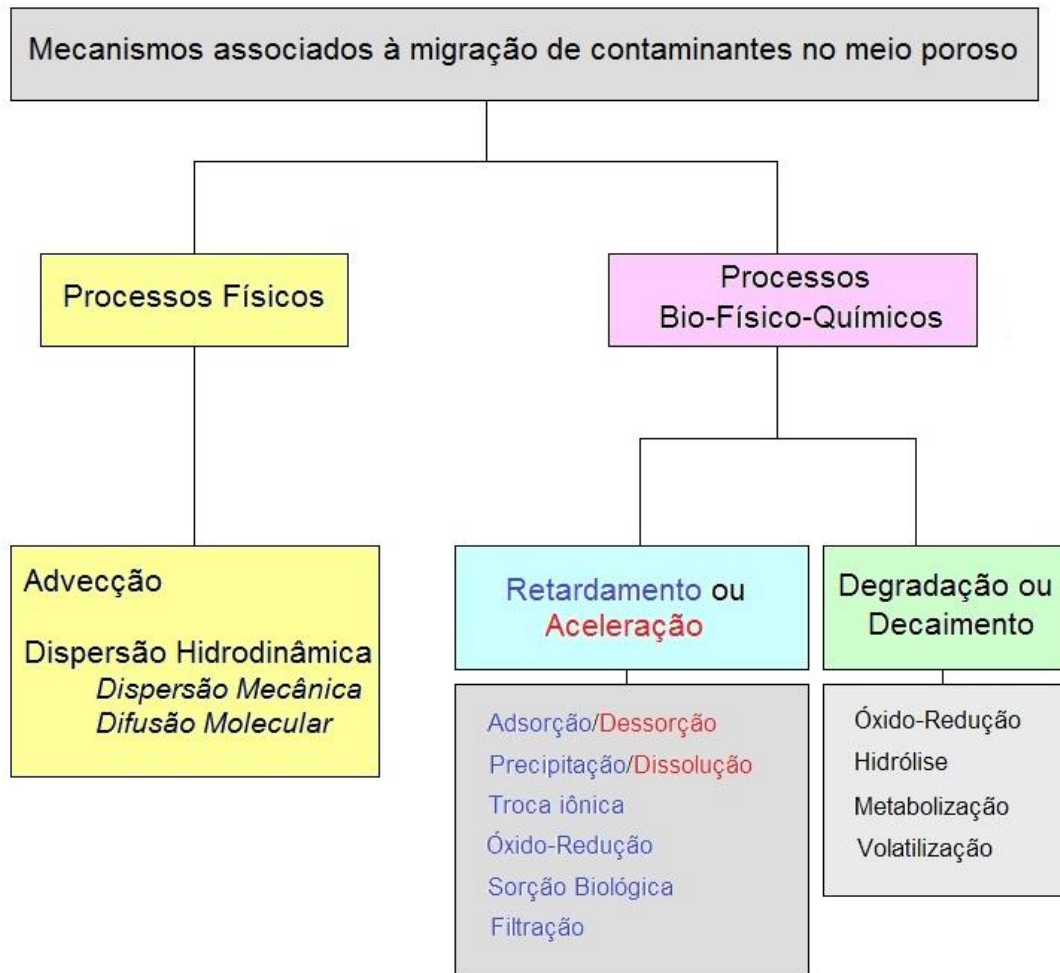


Figura 3.3 – Mecanismos envolvidos na migração do contaminante no meio poroso.

Fonte: Adaptado do descrito por MONCADA (2004).

Para melhor compreensão dos mecanismos mostrados na figura acima, abaixo serão descritos brevemente cada etapa, conforme citado por MONCADA (2004).

3.3.1 – Processos físicos relacionados ao transporte do poluente no solo

Advecção: é o mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água presente no solo.

Dispersão Hidrodinâmica: fazem parte do mecanismo de dispersão hidrodinâmica as dispersões mecânicas e as dispersões moleculares.

Dispersão Mecânica: está relacionada com a dispersão em canais individuais, ao desenvolvimento de velocidades médias diferentes no meio poroso em virtude das variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo ou do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais, conforme mostra a Figura 3.4.

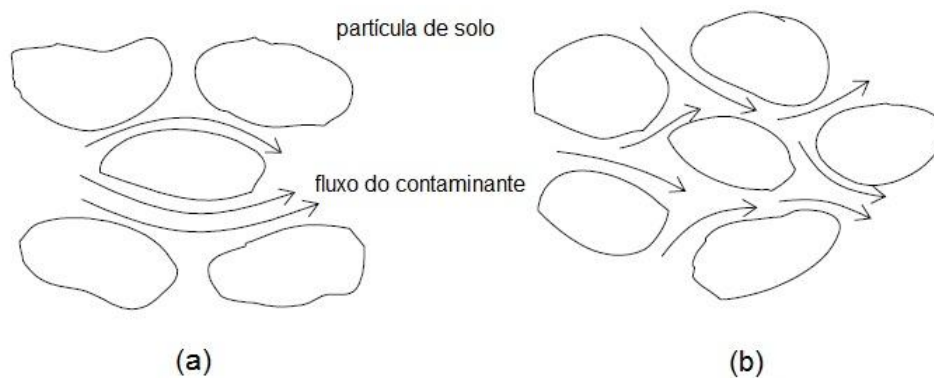


Figura 3.4 – Mecanismo de dispersão mecânica. Fluxo em canais individuais (a) e entre partículas de diferentes tamanhos (b). Fonte: Modificado do descrito por MONCADA (2004).

Dispersão Molecular: está relacionada ao gradiente de concentração. O contaminante desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, sendo a ocorrência deste fenômeno independente da velocidade do fluxo.

3.3.2 – Processos bio-físico-químicos relacionados ao transporte do contaminante no meio poroso

Dentre os mecanismos bio-físico-químicos encontram-se os que retardam e aceleram o transporte do contaminante no solo, e os que degradam e diminuem o contaminante presente no meio poroso.

Mecanismo de retardamento ou aceleração

Conforme descrito por MONCADA (2004), vários são os fenômenos envolvidos no retardamento e aceleração do contaminante no meio poroso, sendo a adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e sorção biológica os de maior destaque, pois podem auxiliar no entendimento de resultados obtidos neste trabalho.

Adsorção/Dessorção → a adsorção corresponde a retenção do contaminante no solo ocasionada por interações eletrostáticas ou forças de van der Waals. A adsorção muitas vezes é um fenômeno reversível, dando origem a dessorção do poluente do meio poroso.

Precipitação/Dissolução → está relacionada com a concentração do poluente presente na água do solo. Se este poluente está em uma concentração superior a sua solubilidade, irá precipitar no meio poroso. A precipitação é considerado um processo reversível visto que a medida que a concentração do poluente no solo diminui, há a dissolução do mesmo na água presente no meio poroso, portanto, originando a dissolução do mesmo.

Sorção Biológica → também conhecida como biossorção, pode ser definida como a capacidade de retenção, remoção ou recuperação de metais pesados, presentes em solução, na biomassa ativa ou inativa de um micro-organismo (bactérias, fungos, algas) (DEL RIO, 2004). Ainda de acordo com este autor, a biossorção é caracterizada por um processo em duas fases: a primeira é a adsorção, que independe de energia e atividade metabólica; a segunda é a absorção, que depende da energia e do metabolismo do micro-organismo.

Mecanismo de degradação ou diminuição

Muitos fenômenos estão envolvidos neste mecanismo, no entanto, os que merecem maior destaque e que são de grande interesse deste trabalho são: metabolização e volatilização.

Metabolização → consiste na transformação de moléculas orgânicas em compostos menores, por meio de degradação biológica (ou biodegradação) (MONCADA, 2004).

Volatilização → é o processo pelo qual o composto evapora como fase gasosa (vapor), do local onde se encontra para a atmosfera. Os contaminantes na fase de vapor se movem por advecção através dos poros da zona não saturada do solo (zona que possui menos contaminantes), sendo a direção do fluxo condicionada pela existência de regiões de permeabilidades mais altas (SCHMIDT, 2010).

3.4 – Técnicas de descontaminação de solo

Várias estratégias podem ser utilizadas para a descontaminação de uma área impactada, porém tais estratégias são escolhidas em função do tipo de poluente, extensão da contaminação, dos custos envolvidos e das vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas.

De acordo com COUTO (2007), existem três estratégias básicas usadas, conjuntamente ou separadamente, para remediar uma área impactada: a) destruição ou alteração dos contaminantes; b) extração ou separação dos contaminantes do local; c) imobilização dos contaminantes.

Segundo SEABRA (1997) *apud* COUTO (2007), as tecnologias capazes de destruir os contaminantes, alterando sua estrutura química, são os métodos biológicos, térmicos, físicos e químicos, sendo que estes podem ser aplicados *in situ* ou *ex situ*.

A descontaminação *in situ*, promove o tratamento do contaminante no próprio local de impactado (IWAMOTO e NASU, 2001), apresentando a vantagem de possuir baixo custo operacional e de investimento. Já na descontaminação *ex situ*, existe uma abrangência maior no que diz respeito ao seu controle e manuseio, pois permite mais recursos quando comparado ao processo *in situ*, não correndo riscos de danos ao meio ambiente.

3.4.1 – Descontaminação térmica

De acordo com FIÚZA (2009), a descontaminação térmica utiliza elevadas temperaturas no tratamento de poluentes. Estas temperaturas são suficientemente altas para originar a dessorção dos compostos orgânicos do solo e a sua volatilização, transferindo-os para uma fase gasosa.

Os processos térmicos possibilitam a eliminação rápida de muitos tipos de compostos químicos do solo. É um dos poucos métodos capazes de eliminar fases

livres não aquosas (NAPL's) evitando os altos custos de escavação do solo para redistribuição ou tratamento *ex situ*. Podem ser empregados em muitos tipos de solo, incluindo os solos argilosos, onde outros métodos não funcionariam muito bem.

3.4.2 – Descontaminação química

Os processos químicos incluem a extração por solvente, desalogenação química e processos oxidativos avançados. O contaminante é degradado por meio de uma série de reações químicas, tendo como produtos finais CO₂, H₂O e íons inorgânicos. A oxidação química é um processo rápido, quando comparado aos processos biológicos, porém, a matriz do solo é modificada pela ação dos agentes oxidantes, fato que não ocorre nos bioprocessos (MILLIOLI *et al.*, 2008).

3.4.3 – Descontaminação biológica ou biorremediação

Biorremediação é o processo nos quais organismos vivos, normalmente plantas ou micro-organismos, são utilizados tecnologicamente para remover ou reduzir poluentes no ambiente (GAYLARDE *et al.*, 2005).

Este processo biotecnológico consiste na quebra dos contaminantes, pelos micro-organismos, os quais o utilizam como fonte de alimento, produzindo tipicamente CO₂, água e células como produto da degradação (SILVA *et al.*, 2004). O tratamento dos poluentes pode ser realizado por bioatenuação, bioaumentação, bioestimulação, fitorremediação ou biossorção.

3.4.4 – Descontaminação física

MILLIOLI (2009) cita em seu trabalho diversas técnicas físicas de descontaminação (solidificação/estabilização, separação eletrocinética, concentração hidráulica, bombeamento e tratamento e lavagem do solo), porém a que merece destaque é a de lavagem do solo, por ser a técnica de remediação escolhida para o desenvolvimento deste trabalho.

Segundo MILLIOLI (2009), existem duas formas de aplicação desta técnica, no próprio local (*in situ*) ou em reatores. A forma *in situ* não é muito aplicada, devido à introdução de mais um contaminante no ambiente, como também pela dificuldade de estabelecer condições operacionais seguras. Ainda, de acordo com este autor, a lavagem do solo *in situ* ou “*soil flushing*” consiste na extração dos contaminantes do

solo fazendo passar água ou uma solução aquosa por meio das camadas contaminadas, mediante um processo de injeção ou infiltração. Os contaminantes são arrastados até o lençol freático, procedendo-se, depois, ao bombeamento da água subterrânea e respectivo tratamento.

A lavagem do solo é considerada como um pré-tratamento porque reduz a quantidade de poluente e facilita os processos posteriores empregados (FIÚZA, 2009). Segundo MILLIOLI *et al.* (2008), uma das técnicas de lavagem de solo é a que utiliza tensoativos para remoção do contaminante. Estes favorecem a redução da tensão interfacial água/óleo, fazendo com que o mesmo fique em solução.

3.5 – Surfatantes

Surfatantes são compostos que possuem na mesma molécula, uma porção hidrofílica (polar) e hidrofóbica (não polar) que mostram habilidade de se acumularem na interface de fases fluidas, tais como ar/água ou óleo/água, reduzindo a tensão superficial ou interfacial, e assim, facilitando a formação de emulsões (NITSCHKE e COSTA, 2007).

A água, por exemplo, tem alta tensão superficial em função das forças de atração entre suas moléculas. Quando um tensoativo é dissolvido neste líquido, migra para a superfície, devido as suas características anfífilas, ocasionando uma separação parcial entre as moléculas, com isso, as forças de atração entre as moléculas da superfície diminuem acarretando na diminuição da tensão superficial do fluido (DALVIN, 2011).

Os surfatantes em baixas concentrações apresentam-se na forma de monômeros e à medida que a concentração aumenta os monômeros deslocam-se para a interface líquido-gás (L-G) até que uma determinada superfície seja totalmente preenchida pelos mesmos. Após a ocupação da interface, os monômeros começam a formar agregados no seio da fase, chamados de micelas (Figura 3.5). A concentração cuja as micelas começam a ser formadas, é chamada de concentração micelar crítica (CMC), como mostra a Figura 3.6 (SANTA ANNA, 2005).

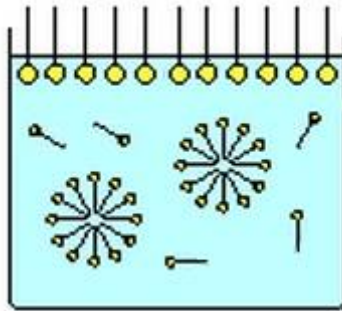


Figura 3.5 – Representação da formação de micelas.

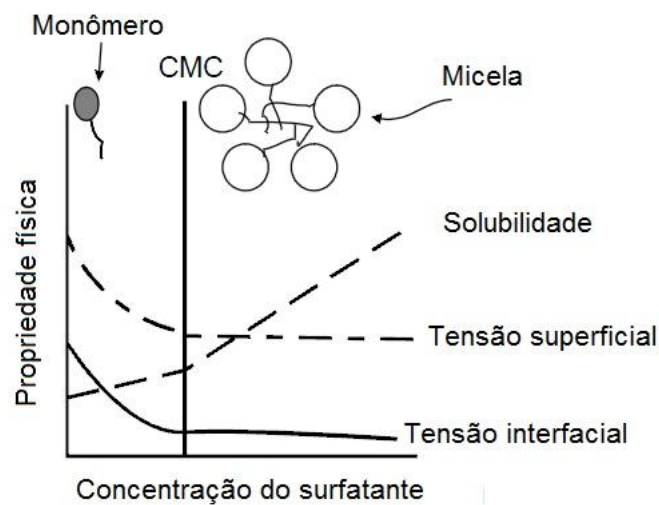


Figura 3.6 – Gráfico representativo da CMC em função da concentração do surfatante.

Devido às propriedades de sua superfície ativa os surfatantes são considerados um dos mais importantes e versáteis compostos químicos, podendo ser aplicados desde a indústria de alimentos até produtos de limpeza.

Em função da natureza do seu grupo polar, os surfatantes podem ser classificados como: não-iônico, aniônico, catiônico e anfótero (ROSEN, 2004).

Aniônicos:

A porção hidrofílica do surfatante apresenta uma carga negativa, tal como um grupamento carboxílico, sulfonato ou sulfato. Um dos surfatantes aniônicos mais utilizados é o dodecil sulfato de sódio (SDS) cuja fórmula estrutural é $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ que pertence à classe dos alquil sulfatos de sódio (BUTT *et al.*, 2003). O SDS, cuja estrutura química pode ser vista na Figura 3.7, ao se dissociar em água, obedece a seguinte reação:

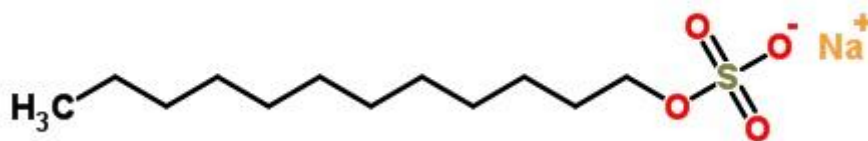
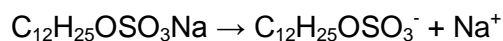


Figura 3.7 – Estrutura química do SDS. Fonte: Adaptado de:
<http://www.chemspider.com>

Catiônicos:

A porção hidrofílica do surfatante apresenta uma carga positiva. Um dos surfatantes catiônicos mais relatados é o brometo de cetil trimetilamonio (CTAB) cuja fórmula química é $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. A estrutura química do CTAB é mostrada na Figura 3.8 e ao se dissociar em água, obedece a seguinte reação:

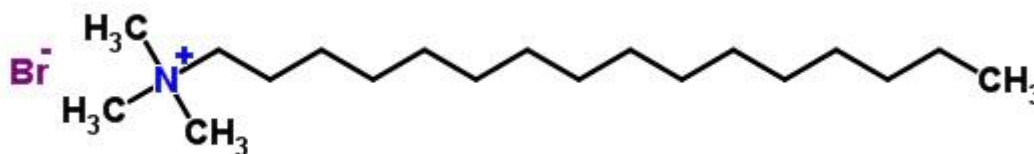
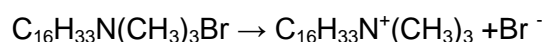


Figura 3.8 – Estrutura química do CTAB. Fonte: Adaptado de:
<http://www.chemspider.com>

Não iônicos:

A porção polar da molécula não possui carga iônica aparente (BUTT *et al.*, 2003). Apresentam a vantagem de serem compatíveis com os outros tipos de surfatantes, como os aniônicos e catiônicos. Segundo MYERS (2006) uma característica dos surfatantes não iônicos, principalmente os da família dos poli-óxietilenos (POE), é que eles exibem uma relação inversa entre temperatura e solubilidade, ou seja, a medida que a temperatura da solução aumenta, sua solubilidade em água diminui. Ainda de acordo com este autor, este fenômeno é atribuído as interações específicas, como pontes de hidrogênio, entre a água e as

unidades de POE na molécula do surfatante. A Figura 3.9 mostra um exemplo de surfatante não iônico.

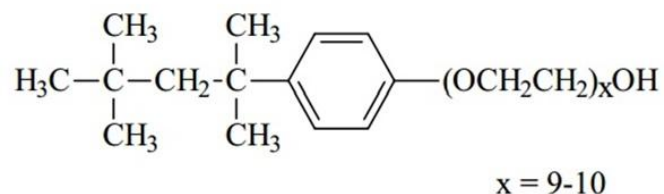


Figura 3.9 – Estrutura química de um polióxietileno. Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com>

Anfótero:

Os tensoativos anfóteros comportam-se como tensoativos aniônicos e catiônicos, dependendo do pH da solução que estão submetidos (MYERS, 2006). Em meio alcalino adquirem carga negativa, comportando-se como tensoativos aniônicos, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva de tal composto. Quando estão em meio ácido, comportam-se como tensoativos catiônicos, pois a alta concentração de íons H^+ neutraliza a carga negativa destes tensoativos (DALTIM, 2011).

Ainda de acordo com DALTIM (2011), uma particularidade deste tipo de tensoativo, é a compatibilidade com os tensoativos aniônicos e catiônicos, pois não os neutralizam, já que possuem carga total nula, portando, podendo ser aplicados juntamente com estes tensoativos.

3.6 – Biossurfatantes

Uma alternativa ao uso dos surfatantes sintéticos são os surfatantes biológicos, designados como biossurfatantes, que são compostos de origem microbiana que exibem propriedades surfatantes. Além de possuírem vantagens ambientais frente aos surfatantes sintéticos, como menor toxicidade e maior biodegradabilidade, menor concentração micelar crítica (CMC) e habilidade de ser sintetizado a partir de fontes renováveis, podem ser provenientes de vários substratos, incluindo açúcares, óleos, alcanos e resíduos, (MULLIGAN, 2005; RAZA *et al.*, 2007; PIRÓLLO *et al.*, 2008).

De acordo com NITSCHKE e PASTORE (2002), o maior mercado para os biossurfatantes é a indústria petrolífera, onde são utilizados na produção de petróleo ou incorporados em formulações de óleos lubrificantes. Outras aplicações incluem

biorremediação, limpeza de reservatórios de óleos, aplicações terapêuticas, agricultura, mineração, produtos de higiene e cosméticos, indústria de alimentos, entre outros (FREIRE *et al.*, 2009).

As principais classes de biossurfatantes incluem glicolipídios, lipopeptídios e lipoproteínas, fosfolipídios, ácidos graxos e lipídios neutros, biossurfatantes poliméricos e biossurfatantes particulados (GAUTAM e TYAGY, 2006). A classe mais estudada de biossurfatantes é a dos glicolipídios, que são carboidratos combinados com longas cadeias de ácidos alifáticos ou ácidos hidroxialifáticos. Dentre os glicolipídios, os que possuem maior destaque são os ramnolipídios, que são provenientes de bactérias do gênero *Pseudomonas*.

3.6.1 – Produção

Os biossurfatantes são produzidos por meio de processos fermentativos, seja em estado sólido ou submersa (fermentação em estado líquido) em processos contínuos, semi-contínuos ou batelada.

Embora os biossurfatantes possam ser provenientes de diferentes micro-organismos, tais como, fungos, bactérias ou microalgas, todos necessitam de fontes de carbono como fonte de energia e minerais para desenvolvimento de suas funções metabólicas.

Como citado anteriormente, muitos substratos podem ser utilizados na síntese de biossurfactante, dentre eles as fontes de carbono solúveis em água (glicerol, glicose e etanol), os substratos insolúveis em água (óleos vegetais e alcanos) e as fontes de nitrogênio (amônia, sais e uréia) (NGUYEN *et al.*, 2008), além de resíduos agroindustriais (BENINCASA *et al.* 2002). Outros parâmetros importantes na produção deste bioproduto são as relações carbono/nitrogênio (C/N) e carbono/fósforo (C/P), pois influenciam as funções metabólicas do micro-organismo produtor do biossurfatante.

3.6.2 – Tipos de biossurfatantes

As principais classes de biossurfatantes incluem glicolipídios, lipopeptídios e lipoproteínas, fosfolipídios, ácidos graxos e lipídios neutros, biossurfatantes poliméricos e biossurfatantes particulados (GAUTAM e TYAGY, 2006). O esquema a seguir, modificado do descrito por NITSCHKE e PASTORE (2002), mostra os tipos de biossurfatante e os micro-organismos produtores.

Glicolipídios

Tipo de Biossurfatante	Micro-organismo
Ramnolipídios	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Soforolipídios	<i>Torulopsis bombicola, T. apicola</i>
Trehalolipídios	<i>Rhodococcus erythropolis,</i> <i>Mycobacterium sp.</i>

Lipopeptídios e lipoproteínas

Tipo de Biossurfatante	Micro-organismo
Peptídio-lipídio	<i>Bacillus licheniformis</i>
Viscosina	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Serrawetina	<i>Serratia marcescens</i>
Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
Subtilisina	<i>Bacillus subtilis</i>
Gramicidina	<i>Bacillus brevis</i>

Ácidos graxos, lipídios neutros e fosfolipídios

Tipo de Biossurfatante	Micro-organismo
Ácidos graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
Lipídios neutros	<i>Nocardia erythropolis</i>
Fosfolipídios	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>

Surfatantes poliméricos

Tipo de Biossurfatante	Micro-organismo
Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Liposan	<i>Candida lipolytica</i>
Carboidrato-lipídio-proteína	<i>Pseudomonas fluorescens</i>

A classe mais estudada de biossurfatantes é a dos glicolipídios, que são carboidratos combinados com longas cadeias de ácidos alifáticos ou ácidos hidroxialifáticos. Dentre os glicolipídios, os que possuem maior destaque são os ramnolipídios.

3.6.3 – Ramnolipídio

De acordo com ABDEL-MAWGOUD *et al.* (2010), as bactérias do gênero *Pseudomonas* são consideradas as principais produtoras do biossurfatante ramnolipídio, no entanto, nos últimos anos, tem-se descoberto outros micro-organismos produtores, tais como os dos gêneros *Burkholderia* e *Acinetobacter*.

Ainda de acordo com este autor, o ramnolipídio é formado por uma ou duas moléculas de ramnose, que o classificam como sendo mono-ramnolipídio e di-ramnolipídio, respectivamente, combinadas com uma ou duas cadeias de ácido alifático ou hidroxialifáticos. Nos processos fermentativos de obtenção deste bioproduto, podem ser formadas várias moléculas de biossurfatante, sendo as mais comuns as mostradas na Figura 3.10.

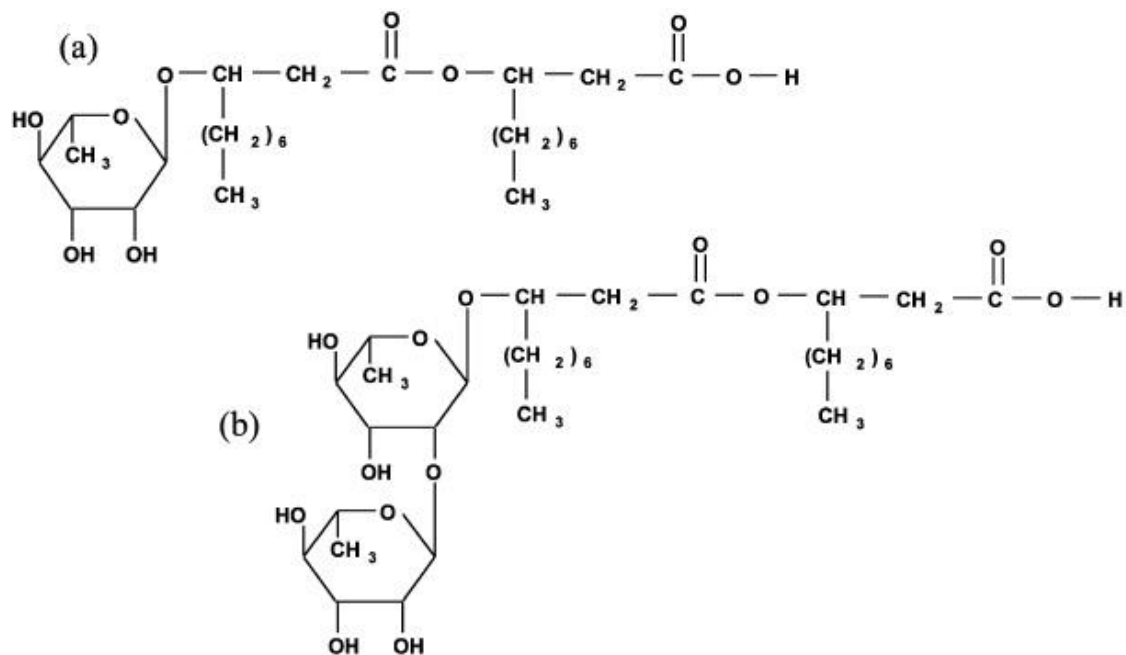


Figura 3.10 – Estrutura de ramnolipídios produzidos por *Pseudomonas aeruginosa*. (a) Mono-ramnolipídio e (b) Di-ramnolipídio. Fonte: COHEN *et al.* (2003).

Segundo LOVAGLIO (2011), o ramnolipido pode formar uma grande variedade de micro-estruturas, tais como, micelas, vesículas, bicamadas e lamelas. Entre outros fatores, os que mais contribuem para a formação destas diferentes morfologias dos agregados são o pH, a concentração do surfatante, temperatura e forças iônicas.

Devido a grande variedade de moléculas formadas associada a versatilidade dos surfatantes, o ramnolipido mostra potencial de aplicação em vários setores industriais, em particular, na cadeia do petróleo, onde podem ser aplicados tanto para aumentar a recuperação de petróleo em seu processo de extração, como também na remediação de ambientes contaminados (água ou solo) (CHEN *et al.*, 2007).

3.7 – Comportamento dos surfatantes e biossurfatantes em solução aquosa

No começo do item 3.5 foi apresentada a definição de surfatantes. Neste item, será abordado o comportamento dos surfatantes quando estão presentes em solução aquosa.

Segundo FREE (2008) quando em solução aquosa, a porção hidrofílica do surfatante possui habilidade de interagir com a água; a porção hidrofóbica desta molécula, associa-se a compostos não-polares, tais como, o ar e outros compostos hidrofóbicos, ao invés da água. Por este motivo, as moléculas de surfatantes que

estão em solução, encontram-se na interface água/ar (interface L-G) ou água/óleo (interface L-L).

Quando os surfatantes estão presentes em baixas concentrações em um sistema, possuem a propriedade de adsorver na superfície ou interface deste sistema, reduzindo a energia livre superficial ou interfacial (ROSEN, 2004). A Figura 3.11 mostra a estimativa de comportamento do ramnolipídio em solução, segundo KHOSHDAST *et al.* (2012).

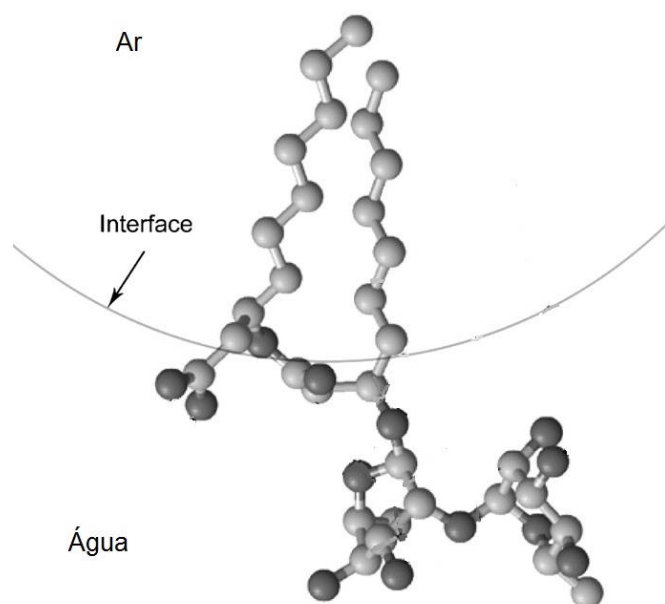


Figura 3.11 – Organização do ramnolipídio na interface L-G. Fonte: Adaptado do descrito por KHOSHDAST *et al.* (2012)

3.8 – Aplicações de surfatantes e biossurfatantes em remediação ambiental

Como relatado anteriormente, várias são as estratégias de remediação ambiental, no entanto, os métodos mais comuns de descontaminação na presença de surfatantes e biossurfatantes são os processos biológicos e os processos de lavagem.

O uso de surfatantes e biossurfatantes nos processos de remediação são bastante mencionados na literatura. O trabalho publicado por COUTO *et al.* (2009) utiliza SDS (surfatante sintético) na remediação de solo arenoso contaminado com óleo diesel. Já HAN *et al.* (2009) emprega surfatante não iônico e sais inorgânicos para facilitar a remoção de óleo cru presente no solo.

As publicações que utilizam ramnolipídio para remediação do solo estão, na sua maioria, relacionadas aos processos biotecnológicos de descontaminação (WHANG *et al.*, 2008; CAMEOTRA e SINGH, 2008; FU *et al.*, 2007), no entanto, este biossurfatante, também, pode ser empregado nos processos físicos de remoção de contaminantes, sejam eles petróleo e/ou derivados (SANTA ANNA *et al.* 2007; URUM *et al.*, 2003) ou metais pesados (WANG e MULLIGAN, 2009; MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003).

No trabalho desenvolvido por URUM *et al.* (2003) foi avaliado a melhor condição de lavagem de solo arenoso contaminado com óleo diesel, utilizando vários biossurfatantes, entre eles o ramnolipídio. Os autores observaram que ao utilizarem 0,5% de solução de biossurfatante ramnolipídio purificado, houve remoção superior a 79% do óleo diesel presente no solo. Os resultados obtidos neste trabalho contribuíram para outras publicações deste grupo de pesquisa, sempre na linha de descontaminação de solo (URUM *et al.*, 2004; URUM e PEKDEMIR, 2004).

Já SANTA ANNA *et al.* (2007), avaliaram a remoção do petróleo presente no solo ao utilizar meio de cultivo bruto livre de células, contendo 13,2 g/L de ramnolipídio. O processo de remediação foi realizado com frascos agitados tendo como ambiente impactado solo arenoso contaminado por dois óleos com características diferentes: parafínico e aromático. O desempenho do biossurfatante foi avaliado por meio de um planejamento experimental que indicou a aplicação do ramnolipídio bruto como promissora no processo de remediação já que foram obtidas remoções de 91% e 78% nos solos contaminados pelos óleos com características aromáticas e parafínicas, respectivamente.

Uma nova abordagem no uso de surfatantes para a remediação de solos impactados, consiste no emprego de micro-espumas, em substituição às soluções aquosas de surfatantes, que serão descritos a seguir.

3.9 – Espumas regulares e micro-espumas

Espumas são sistemas termodinamicamente instáveis constituídas de células gasosas envolvidas por um filme líquido contínuo. Essa estrutura origina-se do agrupamento de bolhas geradas ao se dispersar um gás em um líquido que contenha agentes espumantes, como surfatantes solúveis ou impurezas (FIGUEREDO *et al.*, 1999).

A formação de espuma não ocorre em líquidos puros pois estes não dispõem de mecanismos para estabilização da grande área interfacial criada. Porém, quando moléculas de surfatante ou polímeros estão presentes em solução, estas tendem à interface gás/líquido formando uma monocamada adsorvida que estabiliza a bolha de gás e retarda sua rápida coalescência (MYERS, 2006).

O método pelo qual a espuma é produzida é importante, já que influencia diretamente suas características. Quando a espuma é formada por borbulhamento, é possível estimar o tamanho das células geradas a partir da dimensão do borbulhador. A uniformidade da distribuição e do tamanho das bolhas geradas está sujeita às irregularidades do dispositivo que introduz o gás no sistema. Entretanto, fatores como velocidade do gás, concentração de tensoativo nas células e, sobretudo, a natureza química dos agentes estabilizantes são significativos na formação da espuma (REZENDE, 2009).

Segundo FIGUEREDO *et al.* (1999), as espumas são sistemas que apresentam estrutura tridimensional, geralmente, geometria poliédrica ou esférica para as bolhas, sendo as células esféricas formadas por filmes espessos e observadas na fase inicial da formação das espumas. A diminuição da distância entre as bolhas de gás, devido à redução da espessura do filme, confere à espuma a estrutura poliédrica. A Figura 3.12 ilustra a estrutura de uma espuma regular.

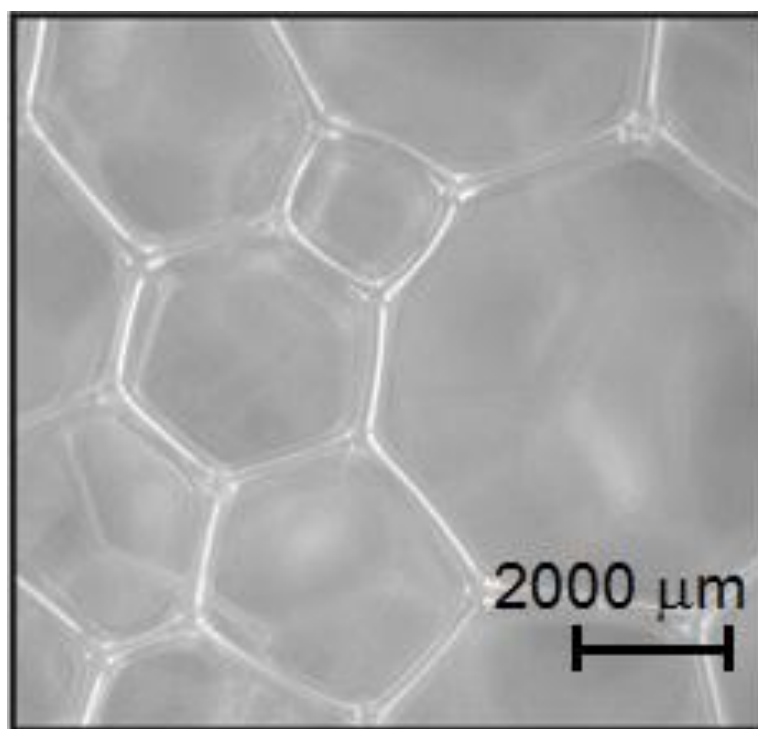


Figura 3.12 – Estrutura de uma espuma regular. Fonte: GERMAIN e AGUILERA *et al.* (2012).

As micro-espumas ou afrons gasosos (*colloidal gas aphones* - CGA) foram descrita pela primeira vez pelo pesquisador Felix Sebba em 1971, como sendo micro-bolhas de ar com tamanhos variando entre 10 – 100 μm obtidas a partir da agitação de uma solução de surfatante em alta velocidade, superior a 5000 rpm (JAUREGI *et al.*, 2000; COUTO *et al.*, 2009).

Segundo LARMIGNAT *et al.* (2008), micro-espumas diferem de espumas regulares, em função da morfologia da bolha. Ainda, de acordo com este autor, as espumas regulares são bolhas de gás cobertas por uma monocamada de surfatante e imersas em solução contendo micelas. Nos afrons gasosos, as bolhas de ar são cobertas por múltiplas camadas de surfatantes e líquidos, e devido às suas pequenas dimensões, possuem grande superfície de contato por unidade de volume, alto conteúdo de gás (aproximadamente 50% v/v), elevada estabilidade, fácil processo de separação da fase líquida e propriedades de escoamento semelhantes a da água, podendo ser bombeadas sem sofrer colapso (SINGH *et al.*, 2007).

A estabilidade das micro-espumas é influenciada por vários parâmetros, tais como: concentração de surfatante, concentração de eletrólito e pH (FENG *et al.* 2009).

- *Concentração do surfatante*: o aumento da concentração do surfatante, eleva a estabilidade da dispersão pois há um acréscimo na viscosidade e elasticidade do sistema. Este aumento de viscosidade e elasticidade melhora a integridade da bolha, conferindo uma maior resistência mecânica das paredes lamelares e uma consequente diminuição da coalescência das bolhas;
- *Concentração de eletrólito*: o aumento na concentração de eletrólito (por exemplo, por adição de sal à solução) pode reduzir a estabilidade da micro-espuma devido a compressão da dupla camada elétrica. No entanto, este efeito pode ser contornado pela variação do pH da solução;
- *pH*: o efeito do pH na estabilidade das micro-espumas está diretamente relacionado com a constante de dissociação (pKa) do surfatante, desta forma, não se pode estabelecer regras no comportamento da estabilidade das micro-espumas, visto que são casos particulares para cada tensoativo.

Em função destas propriedades, as micro-espumas podem ser aplicadas em diversas áreas como purificação de biossurfatantes (SARACHAT *et al.*, 2010), transferência de massa em biorreatores (JAUREGI e VARLEY, 1999), recuperação e purificação de enzimas (ZIDEHSARAEI *et al.*, 2009), recuperação de proteínas (JAUREGI e VARLEY, 1999) e remediação de solos (COUTO *et al.*, 2009; OLIVEIRA

et al., 2004; ROY *et al.*, 1995a). A Figura 3.13 exemplifica a estrutura das micro-espumas.

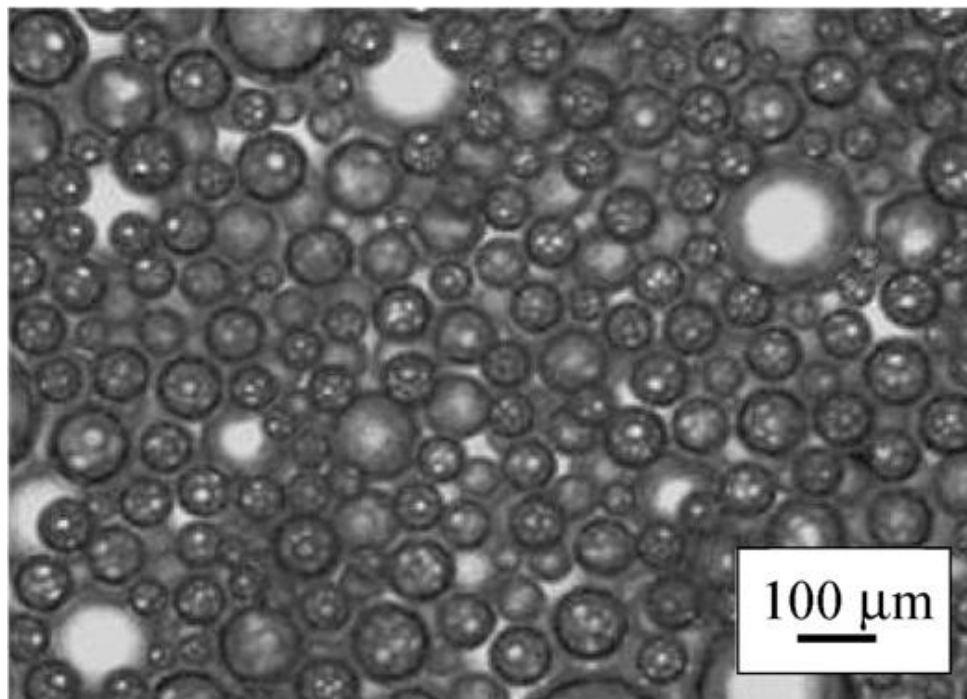


Figura 3.13 – Estrutura de uma micro-espuma. Fonte: LARMIGNAT *et al.* (2008).

3.10 – Remediação de solo na presença de espumas e micro-espumas

Uma alternativa ao uso de soluções surfatantes é o emprego de espumas nos processos de remediação. No trabalho desenvolvido por COUTO *et al.* (2009), por exemplo, além de solução surfatante, foi empregado espumas regulares e micro-espumas na descontaminação do impactado com óleo diesel, sendo observado pelos autores, que a utilização de micro-espumas foi mais eficiente na remoção do poluente que os demais fluidos de lavagem estudados (solução e espuma regular).

Nos processos que utilizam espumas de biossurfatante, em especial o ramnolipídio, encontra-se trabalhos relacionados somente à remediação de solo contaminado com metais pesados e pesticidas (WANG e MULLIGAN, 2009; MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003), e não à remoção de petróleo e seus derivados. Até o momento, a única referência de micro-espuma de ramnolipídio é o trabalho desenvolvido por FENG *et al.* (2009), onde foi investigado a estabilidade das micro-espumas deste biossurfatante frente a diferentes condições de concentração, pH e salinidade, concluindo que o aumento da concentração contribui para uma maior estabilidade das micro-espumas e que pH e salinidade são variáveis dependentes uma a da outra para aumentar a estabilidade.

Diante deste fato, tem-se uma maior motivação para o desenvolvimento de um sistema que empregue micro-espuma de ramnolípido no processo de remediação, principalmente devido suas vantagens ambientais frente aos surfatantes sintéticos.

3.11 – Propriedades superficiais de sólidos e líquidos

Neste item será realizada uma abordagem simplificada sobre algumas propriedades superficiais de interesse deste trabalho, como: adsorção, filmes de Langmuir, molhabilidade, potencial zeta, tensão superficial e interfacial, concentração micelar crítica (CMC) e eficiência e efetividade de surfatantes.

3.11.1 – Adsorção

A adsorção é definida como o enriquecimento de um ou mais componentes (adsorvatos) em um material (adsorvente) na região interfacial (Figura 3.14). Costuma-se distinguir dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a química (quimissorção). A fisissorção se caracteriza por um baixo grau de interação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo um processo reversível. A quimissorção, ao contrário, se caracteriza por um forte grau de interação entre o adsorvato e o adsorvente, tornando-se um processo irreversível (BUTT *et al.*, 2003).

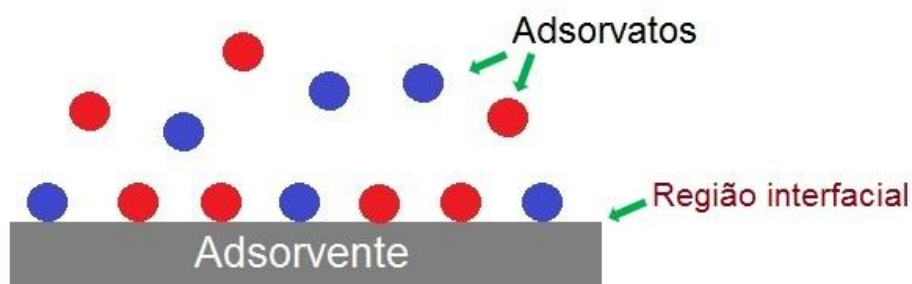


Figura 3.14 – Adsorção de múltiplos componentes em uma região interfacial.

A adsorção pode ocorrer em diferentes interfaces, porém será mostrado apenas a interface sólido-líquido (S-L) pois é de interesse deste trabalho.

No que diz respeito à adsorção de surfatantes, DALVIN (2011) cita os diferentes mecanismos de adsorção destes compostos. Devido ao fato de a maioria das superfícies possuir cargas negativas, há ocorrência de adsorção por interações eletrostáticas, principalmente para surfatantes catiônicos. Surfatantes aniônicos

adsorvem por outros mecanismos que não o eletrostático, provavelmente por forças de van der Waals.

Em relação à adsorção de surfatantes, ROSEN (2004) cita que uma característica fundamental destes compostos é a sua tendência para adsorver nas interfaces de uma maneira orientada. Esta adsorção tem sido estudada para determinar as seguintes variáveis: concentração de surfatante na interface; orientação e disposição do agente tensoativo na interface; taxa a qual o processo de adsorção ocorre e alteração na energia do sistema, decorrente da adsorção.

MYERS (2006) afirma que a adsorção de soluções surfatantes em superfícies sólidas é um processo importante em muitas situações, principalmente nas operações em que se deseja remover materiais indesejados (detergência), modificação do molhamento e ângulo de contato da superfície, estabilização de dispersões, entre outros. Ainda de acordo com este autor, os fatores que influenciam na adsorção destes compostos são: natureza química do surfatante (catiônico, aniônico, etc.); natureza química do adsorvente (superfície polar, apolar, etc.) e características do solvente do surfatante (meio aquoso, salinidade, temperatura, pH, etc.).

3.11.2 – Molhamento

O fenômeno de molhar ou não molhar uma superfície está diretamente relacionado ao ângulo de contato (representado por θ) entre um líquido e uma superfície sólida. Quando o ângulo de contato entre as superfícies é zero (ou próximo a zero), diz-se que o líquido molha o sólido (Figura 3.15 a); quando o ângulo de contato for maior que 90° , diz-se que o líquido não molha o sólido, já que forma gotas sobre o mesmo que percorrem a superfície facilmente (Figura 3.15 b) (ADAMSON e GAST, 1997).

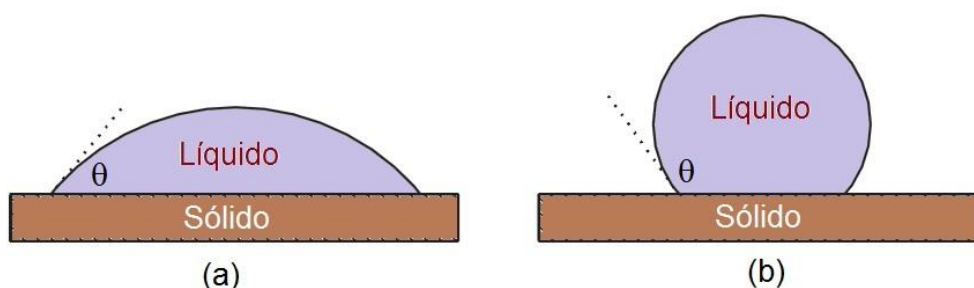


Figura 3.15 – Representação do fenômeno de molhamento (a) e não molhamento (b).

A presença de surfatantes, mesmo em pequenas quantidades, pode potencializar a molhabilidade de uma superfície sólida (MOHAMMADI *et al.*, 2004) devido à adsorção dos mesmos. A adição de surfatantes na água, por exemplo, para modificar as tensões superficiais e interfaciais de um sistema, é muitas vezes necessária para permitir que a mesma molhe uma superfície sólida ou líquida (ROSEN, 2004).

3.11.3 – Potencial Zeta

Uma superfície carregada irá atrair íons de carga oposta (ou contra-íons), originando um conjunto de cargas que recebe o nome de camada elétrica dupla. Um termo associado a camada elétrica dupla é o potencial zeta, que pode ser calculado por diferentes fenômenos eletrocinéticos, tais como, eletroacústica, eletroforese e eletrosmose (ADAMSON e GAST, 1997).

O potencial zeta (ζ) é o potencial de uma partícula carregada que se movimenta em solução no plano de cisalhamento (Figura 3.16) (BUTT *et al.*, 2003). Na presença de surfatantes, a medida do potencial zeta pode ser um indicativo de adsorção do mesmo em uma partícula carregada, por exemplo, um meio poroso.

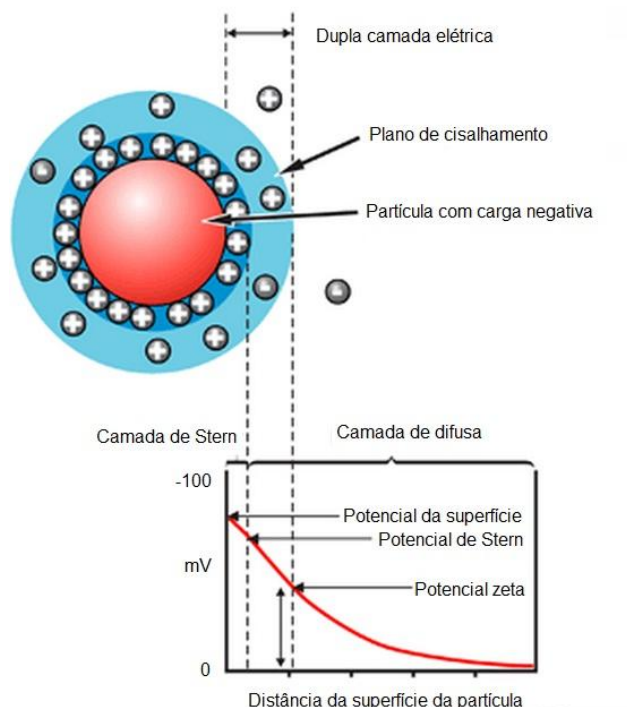


Figura 3.16 – Representação esquemática do potencial zeta. Fonte: www.malvern.com

A adição de surfatantes catiônicos em dispersões coloidas de carga negativa diminui o potencial zeta (a partícula fica menos negativa), devido à compressão da camada elétrica dupla (ROSEN, 2004). Segundo KAYA e YUKSELEN (2005), nos processos de remediação, a medida do potencial zeta é utilizada como um parâmetro para identificar as reações eletro-físico-químicas que ocorrem na interface sólido-líquido (S-L) entre o solo, o contaminante e a solução surfatante.

3.11.4 – Filmes de Langmuir

Os filmes Langmuir são filmes monomoleculares formados na interface líquido-gás (L-G) e geralmente são compostos por moléculas anfifílicas sobre uma subfase aquosa. O filme é obtido a partir do seu espalhamento, em pequenas quantidades, na interface L-G. A porção polar da molécula orienta-se para a subfase aquosa enquanto que a porção apolar orienta-se para o ar (ADAMSON e GAST, 1997).

O filme em questão é obtido em instrumento próprio chamado de cuba de Langmuir que possui um compartimento raso, feito de material hidrofóbico, onde se coloca a subfase aquosa, um sensor de tensão superficial, geralmente uma placa de Wilhelmy, e barreiras móveis, utilizadas para comprimir a monocamada formada na superfície, conforme mostra a Figura 3.17.

O uso da técnica de Langmuir para estudo de moléculas anfifílicas pode fornecer informações sobre o tipo de filme formado na superfície, em termos de elasticidade e coesão, ajudando a compreender e comparar a ação de diferentes surfatantes na estabilização de emulsões e espumas.

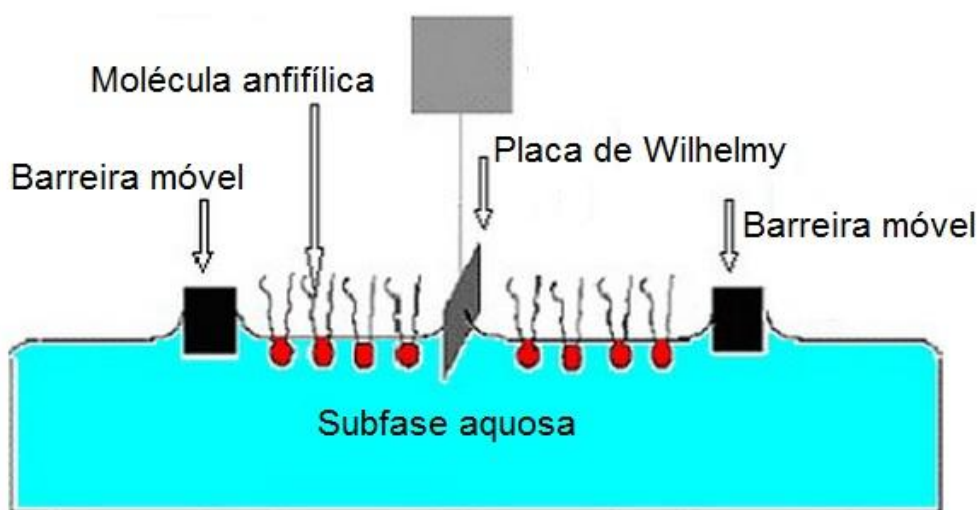


Figura 3.17 – Sistema empregado na obtenção de filmes de Langmuir.

3.11.5 – Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial normalmente é definida como uma energia livre por unidade de área, no entanto pode ser considerada como uma força por unidade de comprimento, sendo a energia livre, o trabalho realizado para deslocar moléculas do interior de uma fase até sua superfície (ADAMSON e GAST, 1997).

As moléculas presentes na interface de um líquido encontram-se em uma condição de desequilíbrio de forças, quando comparadas com as suas moléculas no interior da fase líquida. Devido a este desequilíbrio de forças, o conteúdo energético das moléculas na interface é maior que o das moléculas no seio da fase condensada. Como qualquer processo espontâneo tende a minimizar a energia do sistema, a superfície tende a se contrair, o que, no caso de líquidos, leva à formação de superfícies curvas (ROSEN, 2004).

De acordo com ADAMSON e GAST (1997), vários métodos podem ser aplicados para obtenção das medidas de tensão superficial, são eles: peso da gota; anel e placa.

Peso da gota: Este método consiste em formar uma gota, do líquido que se deseja saber a tensão superficial, na saída de um tubo de geometria conhecida e deixá-la cair sobre um dispositivo (por exemplo, uma balança analítica de precisão) que possa medir sua massa. Através de equações matemáticas, que relacionam a massa da gota e a geometria do tubo, encontra-se a tensão superficial do fluido de interesse. O método pode ser visto com mais clareza através da Figura 3.18.

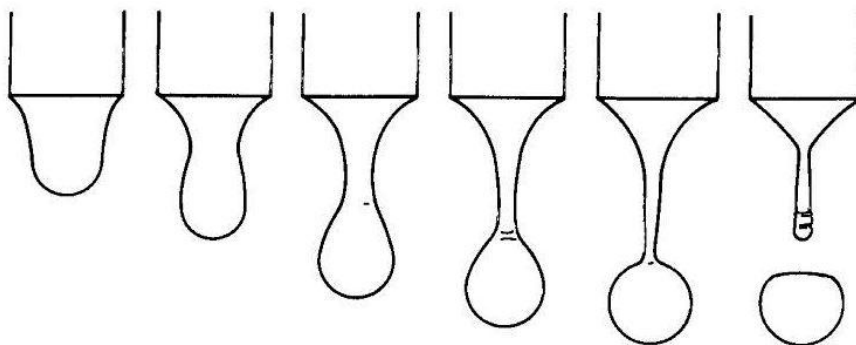


Figura 3.18 – Método do peso da gota. Fonte: ADAMSON e GAST (1997)

Método do anel ou Du Noüy: Baseia-se na utilização de um anel metálico que imerge na fase a ser testada a uma determinada distância da superfície e após, emerge carregando parte do fluido, que tende a voltar à posição original. A força que o fluido exerce para se desprender do anel e voltar à posição inicial, está diretamente

relacionada com a tensão superficial. Na Figura 3.19 pode ser visto o comportamento do anel metálico ao emergir do fluido.

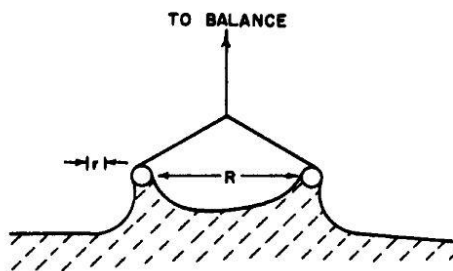


Figura 3.19 – Método do anel ou Du Noüy. Fonte: ADAMSON e GAST (1997).

Método da placa ou Wilhelmy: Consiste em um método que utiliza a interação entre uma placa, normalmente de platina, com a superfície do fluido a ser testado. A medida da tensão superficial ou interfacial é realizada de forma semelhante ao método do anel, descrito anteriormente. Na Figura 3.20 pode ser visto o comportamento da placa ao fazer a medida.

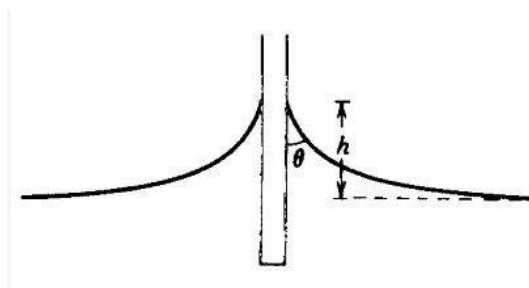


Figura 3.20 – Método da placa ou Wilhelmy. Fonte: ADAMSON e GAST (1997).

3.11.6 – Eficiência e efetividade dos surfatantes

Parâmetros importantes que devem ser levados em consideração quando se trabalha com diferentes surfatantes, diz respeito à sua eficiência e efetividade. Segundo ROSEN (2004) a eficiência do surfatante (C_{20}), está associada à concentração necessária de surfatante que é capaz de provocar uma redução de 20 mN/m na tensão superficial e a efetividade (γ_{\min}) está relacionada com a máxima redução da tensão superficial que o surfatante ocasiona.

Ainda de acordo com ROSEN (2004), outro parâmetro relacionado com a eficiência dos surfatantes é a relação CMC/C_{20} , que tem o intuito de indicar se o surfatante tem preferência por formar micelas (micelização) ou adsorver na superfície, embora estes fenômenos sejam simultâneos e não excludentes.

4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Meio Poroso

O meio poroso utilizado neste trabalho foi solo arenoso gentilmente cedido pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) em conjunto com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), proveniente de Guamaré/RN.

A Tabela 4.1 mostra as características do solo empregado neste trabalho. De acordo com a sua composição textural, dada pelos teores de areia, argila e silte, este solo foi classificado como uma areia-franca (CETEM).

Tabela 4.1 – Caracterização do solo.

Parâmetros	Resultados
Massa específica (g cm^{-3})	2,38 \pm 0,03
HTP* (%)	0,25
Areia (%)	82
Argila (%)	10
Silte (%)	8

*HTP → hidrocarboneto total de petróleo; Fonte: Comunicação pessoal

Para obtenção da granulometria do solo, foi realizado ensaio de peneiramento em conjunto de peneiras vibratórias Retsch AS300. Para tanto, foi utilizado 200 g de solo o qual foi peneirado por 15 min, resultando em um diâmetro médio de partícula de 0,338 mm.

4.2 – Contaminantes

Foram empregados dois tipos de contaminante: óleo diesel e petróleo. O óleo diesel foi gentilmente cedido pelo Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis (COPPEComb). Já o petróleo, foi gentilmente cedido pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS).

As Tabela 4.2 e 4.3 apresentam as características do óleo diesel e do petróleo, respectivamente, empregados neste trabalho. Em função da sua densidade, o petróleo

é classificado como um petróleo médio já que seu °API encontra-se no intervalo entre 27 e 33. Quanto ao teor de hidrocarbonetos, é classificado como um óleo parafínico (CENPES/PETROBRAS, 2010).

Tabela 4.2 – Caracterização do óleo diesel.

Parâmetros	Resultados
Massa específica (kg m ⁻³)	847,3
Enxofre (mg kg ⁻¹)	< 0,5
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	3,3148
Resíduo de Carbono (m m ⁻¹)	0,07

Fonte: Comunicação pessoal

Tabela 4.3 – Caracterização do petróleo.

Parâmetros	Resultados
Densidade (° API)	30,6
Ponto de fluidez (° C)	14
Enxofre (%)	0,39
Carbono (% m/m)	86,1
Hidrogênio (% m/m)	12,6

Fonte: Comunicação pessoal

4.3 – Surfatantes

Foram utilizados três surfatantes que apresentam características diferentes entre si, sendo eles: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), ramnolipídio (RML) e dodecil sulfato de sódio (SDS).

- ✓ CTAB → surfante químico catiônico;
- ✓ RML → surfatante biológico aniônico;
- ✓ SDS → surfatante químico aniônico.

Os tensoativos químicos da marca VETEC foram obtidos por representantes comerciais enquanto que o ramnolipídio foi gentilmente cedido pelo professor Frederico Kronemberger, que o produziu em planta piloto de produção deste biossurfatante, construída pelo convênio entre os laboratórios de Biotecnologia Microbiana (LaBiM) do IQ/UFRJ, PAM/PEQ/COPPE e Petrobras.

A caracterização dos compostos citados acima incluíram tensão superficial e interfacial, tipos de filmes formados e estabilidade das micro-espumas, sendo empregadas soluções aquosas dos surfatantes, cujos valores de pH e concentrações podem ser vistas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de concentração e pH dos surfatantes empregados neste trabalho.

Surfatante	Concentração (g/L)	pH
SDS	2,30	6,5
CTAB	0,34	6,5
RML_A	0,10	6,5
RML_B	1,00	6,5

RML_A e RML_B referem-se a uma mesma amostra de surfatante, mas em diferentes concentrações: uma na CMC (concentração micelar crítica) e outra mais concentrada (10 vezes o valor da CMC). O motivo de utilização de duas concentrações para o biossurfatante foi verificar a diferença de comportamento entre estes compostos quando forem empregados nos testes de remediação.

4.3.1 – Medida da tensão superficial e interfacial

A medida de tensão superficial (TS) e interfacial (TI) das amostras de solução surfatante e das amostras dos efluentes dos ensaios de remediação, foi realizada em tensiômetro (Tensiômetro KSV Sigma 70) utilizando metodologia Du Noüy.

Para obtenção da tensão interfacial foi utilizado o mesmo método da tensão superficial com adição de n-hexadecano como fase orgânica.

4.3.2 – Comportamento dos filmes formados pelos surfatantes

O comportamento dos filmes formados pelos surfatantes empregados neste trabalho foram analisados em balança de Langmuir (MicroTrough - S, Kibron Inc.), equipada com um sistema de medição de pressão de superfície do tipo Wilhelmy e software Filmware versão 2.5, que acompanha o equipamento e permite o ajuste de parâmetros iniciais e registro dos resultados obtidos ao longo dos ensaios.

A balança de Langmuir consiste em uma cuba contendo bandeja medindo 59 mm de largura e 202 mm de comprimento com bordas de teflon (poli tetrafluoroetileno) e barreiras móveis fabricadas com o mesmo material, envolta por uma caixa de acrílico, cuja finalidade é o isolamento do sistema com o ambiente externo.

O gráfico de pressão superficial versus área ocupada por molécula de surfatante, conhecido como 'isoterma pressão - área' (isoterma porque a compressão acontece à temperatura constante) foi obtido por meio da adição de 10 µL de solução aquosa de cada surfatante, apresentado na Tabela 4.1, na subfase (água ultra pura) empregando-se uma taxa de compressão das barreiras móveis de 10 mm min⁻¹.

De posse dos valores de concentração e volume da solução surfatante, o software do equipamento calcula o número de moléculas presentes na superfície. A medida que as barreiras móveis da cuba de Langmuir aproximam-se uma da outra, há diminuição da área ocupada pelas moléculas de surfatantes acarretando em alterações da pressão de superfície que é detectada pelo sensor Wilhelmy.

4.3.3 – Estimativa da eficiência (C_{20}) e efetividade (γ_{\min}) dos surfatantes

A estimativa da eficiência do biossurfatante foi realizada a partir da curva tensão superficial versus concentração do surfatante (curva da CMC). Ao ajustar uma equação aos dados obtidos experimentalmente, foi possível determinar o coeficiente angular (α) da mesma, que foi empregado para o cálculo do C_{20} , como mostra a Equação 4.1.

$$C_{20} = \frac{20}{\alpha} \quad (4.1)$$

Os resultados de efetividade foram obtidos a partir da medida da tensão superficial dos surfatantes (item 4.3.1).

4.3.4 – Estabilidade das micro-espumas dos surfatantes

A medida da estabilidade das micro-espumas (ME) foi realizada em função do tempo de meia vida, que é o tempo que um determinado volume de solução surfatante leva para drenar metade do seu volume inicial após este ser submetido a agitação para formação das micro-espumas, conforme mostra a Figura 4.1.

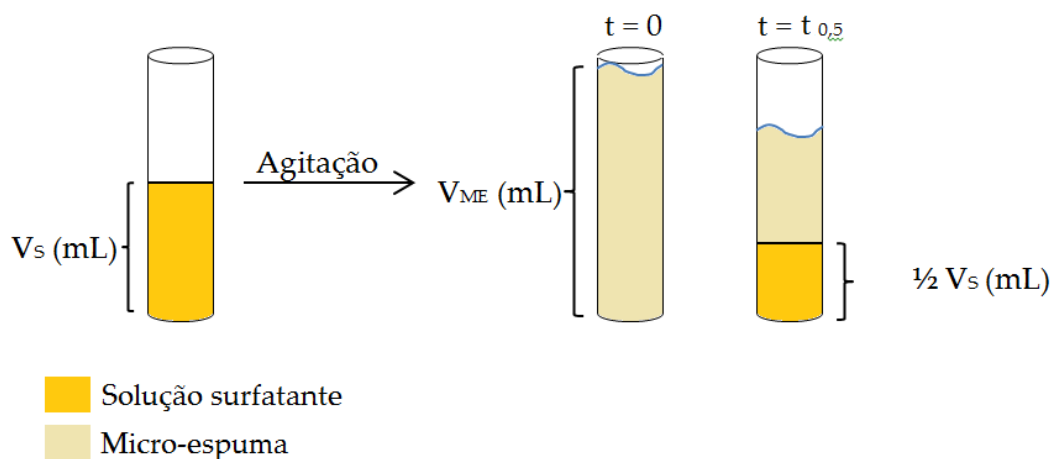


Figura 4.1 - Método de avaliação da estabilidade das micro-espumas.

Nesta etapa foram utilizadas variações do pH (5,0; 6,5 e 8,0) das soluções para explorar sua influência na estabilidade das micro-espumas bem como duas concentrações diferentes do biossurfatante, como visto na Tabela 4.4. Para o processo de obtenção das micro-espumas, foi empregado um agitador de alta potência (Ultra Turrax IKA T25 Digital) com agitação de 15000 rpm por 3 min, baseado no estudo realizado por COUTO (2007).

4.4 – Propriedades Superficiais do Solo na Presença de Surfatantes

4.4.1 – Cinética de adsorção de diferentes surfatantes no solo

O estudo da cinética de adsorção dos surfatantes no solo foi realizado utilizando surfatantes químicos e biológico de diferentes estruturas químicas. A concentração empregada foi estabelecida como sendo 20% abaixo da concentração micelar crítica (CMC), afim de observar os efeitos dos monômeros no meio poroso, sendo 0,08 g/L de RML, 1,84 g/L de SDS e 0,288 g/L de CTAB. Em todas as soluções o pH foi ajustado para 6,5.

Para tanto, utilizou-se 2 g de solo previamente submetido a extração com n-hexano[‡], para garantir a isenção de hidrocarbonetos e 10 mL de soluções surfatantes. As amostras foram submetidas à agitação de aproximadamente 50 rpm, e retiradas em determinados períodos de tempo: 5; 10; 20; 30; 60; 90 e 120 min.

Ao término da agitação, as amostras foram centrifugadas, com o intuito de separar as fases, sendo no sobrenadante realizada a medida de tensão superficial pelo método da gota pendente (Goniômetro DataPhysics OCA 15EC). A medida da adsorção foi realizada por tensão superficial em função da complexidade em quantificação dos surfatantes, visto que não se tem um metodologia específica para determinação do mesmo.

4.4.2 – Adsorção de diferentes surfatantes no solo

Semelhante à determinação da cinética de adsorção, os ensaios de adsorção dos surfatantes no solo, ocorreram em frascos de 15 mL submetidos à agitação (aproximadamente 50 rpm). Quantidades diferentes de solo em relação ao um mesmo volume de solução surfatante foram empregadas, sendo o tempo de agitação fixado em 10 min, em função dos resultados gerados nos ensaios de cinética.

Assim como nos ensaios de cinética de adsorção, após o período de 10 min, os frascos foram centrifugados e a tensão superficial do sobrenadante determinada pelo método da gota pendente (Goniômetro DataPhysics OCA 15EC).

4.5 – Remediação do Solo

Primeiramente, foi realizada uma simulação de desastre ecológico, que consistiu em homogenizar solo/petróleo e solo/óleo diesel, na proporção de 5% (m/m), deixando-os em repouso por 3 dias antes do processo de lavagem. O período de 72 h de contato entre o solo e o contaminante foi escolhido em função de estudos preliminares, que indicaram que quanto maior o período de intemperização maior é a dificuldade de remoção do poluente. Outro fator relevante para a utilização deste período, foi o estudo de SANTA ANNA *et al.* (2007) que demonstrou que o aumento do tempo de contato entre o solo e o contaminante, diminuía a eficiência do processo de remediação.

[‡] Foi utilizado o método descrito por URUM *et al.* (2003).

Para o processo de remediação, foram empregadas soluções e micro-espumas de surfatantes (químicos e biológico) na concentração igual a CMC, sendo a do biossurfatante, estudada também, em uma concentração 10 vezes a sua CMC. Como amostra em branco, foi utilizada água Milli-Q como fluido de remediação.

No processo de descontaminação foram empregados dois métodos: remediação em frascos agitados e remediação em coluna. O primeiro visa simular um procedimento equivalente ao processo *ex situ*, enquanto o segundo, um processo *in situ*. A intenção em avaliar estes procedimentos foi verificar quais destes métodos mostraria melhores resultados. Em ambos processos de remediação, os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5.1 – Remediação em frascos agitados

O processo de remediação em frascos agitados consistiu em colocar 2 g de solo contaminado em tubos cônicos (tipo Falcon) de 15 mL e adicionar a este 10 mL de fluido de remediação. Após, os frascos foram levados a agitador rotatório (aproximadamente 50 rpm) por 20 min. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm (2465 g), afim de se obter a separação das fases.

Após a separação das fases, as amostras de solo submetidas ao processo de remediação foram levadas à estufa para secagem das mesmas a 100°C até peso constante. O teor de contaminante removido foi determinado por gravimetria, por meio da diferença de massa do solo antes e após o processo de lavagem, como descrito na Equação 4.2.

$$\text{Remoção} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{solo}}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.5.2 – Remediação em coluna

O processo de remediação em coluna consistiu em recheiar uma coluna de acrílico ($h = 19,9$ cm e $D_i = 5,3$ cm) com solo contaminado e percolar pela mesma um fluido de remediação na forma de solução ou de micro-espuma.

De posse das dimensões da coluna e da quantidade de solo contaminado, foi possível a obtenção dos valores de porosidade (ϵ) e volume de poro (VP) que são parâmetros importantes quando se trabalha com meios porosos.

A porosidade é um parâmetro adimensional que indica a quantidade de vazios no leito de solo e o volume de poro é um parâmetro que indica o volume que estes vazios ocupam no leito de solo, sendo indicado por unidades volumétricas. As Equações 4.3 e 4.4 mostram como estes parâmetros foram calculados.

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{\text{solo}}}{\rho_{\text{solo}} \times A_{t(\text{coluna})} \times h_{\text{solo)(coluna)}} \quad (4.3)$$

$$VP = \varepsilon \times A_{t(\text{coluna})} \times h_{\text{solo)(coluna)} \quad (4.4)$$

Onde:

ρ_{solo} → massa específica do solo;

m_{solo} → massa de solo;

$A_{t(\text{coluna})}$ → área transversal da coluna;

$h_{\text{solo)(coluna)}$ → altura de solo na coluna.

No processo de remediação, foram utilizadas condições operacionais iguais para os fluidos na forma de solução e micro-espumas. Em testes preliminares, foram empregadas vazões de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a remediação com solução e vazões de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a remediação com micro-espuma. No entanto, para fazer a comparação entre os dois métodos foi necessário minimizar os efeitos de variáveis operacionais e com isso estipular apenas um valor de vazão.

Em função da instabilidade das micro-espumas, que colapsaram quando foi empregada vazão de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, todo o processo de remediação em coluna foi realizado na vazão de percolação mais elevada, como pode ser visto na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Condições operacionais ao utilizar solução e micro-espuma como fluidos de remediação.

Parâmetros	Condições operacionais
Porosidade (ϵ)	0,63
Volume de Poro (VP)	90,88 cm ³
Vazão (Q)	100 cm ³ min ⁻¹

4.5.2.1 – Remediação com fluidos na forma de solução

A Figura 4.2 mostra o sistema empregado na descontaminação do solo que utilizou soluções de surfatantes como fluidos de remediação tanto para solo contaminado com petróleo como por óleo diesel.

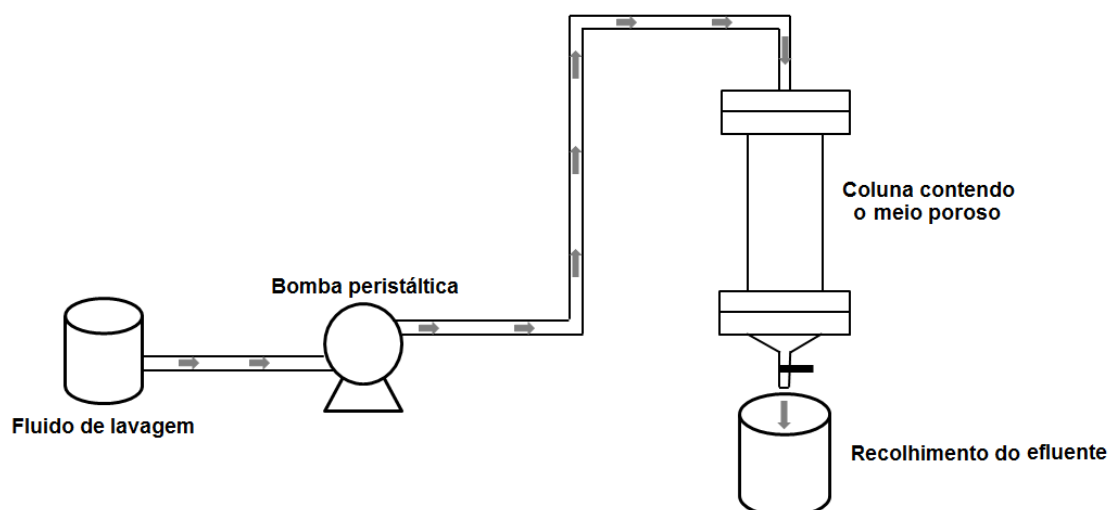


Figura 4.2 – Sistema empregado para a remediação em coluna, utilizando solução.

A partir do tanque de estocagem, o fluido de remediação (volume de solução de 1000 mL) foi bombeado para o sistema até atingir a coluna contendo o solo contaminado. Ao final do processo, o efluente da remediação foi captado em um tanque localizado no fundo da coluna. A cada período, estimado em termos de volume de poro (VP), foram coletadas amostras para a determinação da eficiência de remoção do processo de remediação em coluna.

4.5.2.2 – Remediação com fluidos na forma de micro-espuma

Nesta etapa, o processo é semelhante ao mostrado no item anterior, sendo que a diferença é a adição de um agitador de alta potência (Ultra Turrax IKA T25 Digital) e o fluido de remediação, que neste caso é feito com micro-espumas.

Para todos os surfatantes, as micro-espumas foram geradas com agitação contínua de 15000 rpm por 3 min, mesma condição utilizada nos ensaios de estabilidade, sendo bombeadas para coluna com o intuito de percolar o meio poroso contaminado, como mostra a Figura 4.3.

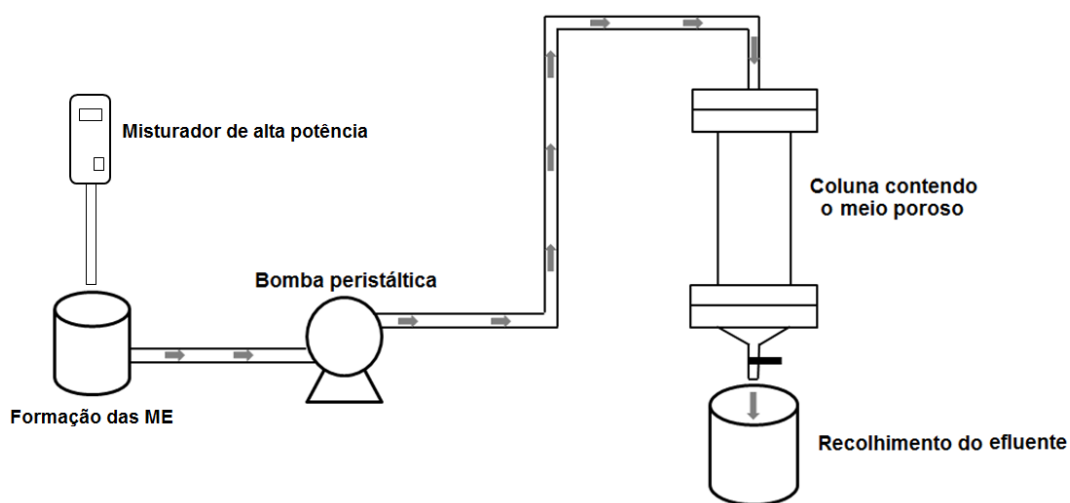


Figura 4.3 – Sistema empregado para a remediação em coluna, utilizando micro-espumas.

4.6 – Determinações analíticas após o processo de remediação

4.6.1 – Quantificação da remoção do contaminante

A quantificação da remoção do contaminante foi determinada por balanço de massa, sendo as equações utilizadas descritas abaixo.

Cálculo da massa específica do fluido de remediação (ρ_{fr}) → Inicialmente foi medida a massa de cada fluido de remediação em balão volumétrico de 5 mL para servir como parâmetro nos cálculos subsequentes, sendo calculada a partir da Equação 4.5. A Equação 4.6, foi utilizada para o cálculo da massa específica do fluido de remediação.

$$m_{fr} = m_{b+fr} - m_b \quad (4.5)$$

$$\rho_{fr} = \frac{m_{fr}}{V_b} \quad (4.6)$$

Onde:

ρ_{fr} → massa específica do fluido de remediação;

m_{fr} → massa do fluido de remediação;

m_{b+fr} → massa do balão volumétrico mais o fluido de remediação;

m_b → massa do balão volumétrico;

V_b → volume do balão volumétrico;

Cálculo da massa do efluente → No fundo da coluna, o efluente foi coletado e transferido para balão volumétrico de 5 mL para obtenção do total de contaminante removido, conforme mostra a Equação 4.7.

$$m_{et} = \frac{m_e \times VP \times N^\circ VP}{V_b} \quad (4.7)$$

Onde:

m_{et} → massa do efluente total;

m_e → massa de efluente no balão volumétrico de 5 mL;

V_b → massa do balão volumétrico;

VP → volume de poro;

N° VP → número de volume de poro.

Cálculo da massa do fluido de remediação total (m_{ft})

$$m_{ft} = \rho_{fr} \times VP \times N^\circ VP \quad (4.8)$$

Onde:

m_{ft} → massa do fluido de remediação total;

ρ_{fr} → massa específica do fluido de remediação.

Cálculo da massa de contaminante no efluente (m_c)

$$m_c = m_{et} - m_{ft} \quad (4.9)$$

Onde:

m_c → massa do contaminante no efluente

m_{et} → massa do efluente total;

m_{ft} → massa do fluido de remediação total.

Cálculo da remoção de contaminante do solo (R_c)

$$R_c = \frac{m_c}{m_{ci}} \times 100 \quad (4.10)$$

Onde:

R_c → percentual de remoção do contaminante;

m_c → massa do contaminante no efluente;

m_{ci} → massa do contaminante inicial.

4.6.2 – Molhamento

Os ensaios de molhabilidade foram realizados em tensiômetro (KSV Sigma 70), utilizando um dispositivo próprio para tal análise. O procedimento consiste em colocar o solo descontaminado (0,5 g), empacotado em uma coluna de vidro, com a extremidade inferior em contato com água. A coluna de vidro contendo o solo imerge na água e emerge, instantes depois. Ao imergir, a água ascende pelo solo por capilaridade; ao emergir do recipiente contendo a água, o excesso deste fluido escoar por gravidade. Durante o procedimento, a massa do conjunto aumenta devido ao molhamento do solo, e este ganho de massa é detectado pelo software do equipamento que gera um gráfico de massa de água absorvida versus o tempo de experimento.

4.6.3 – Potencial zeta

A medida do potencial zeta das amostras de solo submetidas ao processo de remediação foi realizada em analisador de potencial zeta (ZetaPlus – Brookhaven Instruments Corporation). Este equipamento baseia-se no método eletroforético, que relaciona a velocidade de uma partícula sob a ação de um campo elétrico ao potencial eletrocinético da mesma.

Esta medida foi realizada com o intuito de avaliar o mecanismo de remoção do poluente do solo, a partir da modificação do potencial eletrocinético do mesmo. Para realização desta medida, foram utilizadas suspensões aquosas das amostras do solo submetido ao processo de remediação na proporção de 0,5 % (m/v). Como amostra em branco, foi utilizado solo sem contaminação.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização dos Surfatantes

5.1.1 – Tensão superficial e interfacial

A Tabela 5.1 mostra os valores de tensão superficial e interfacial das soluções surfatantes utilizados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Caracterização dos surfatantes

Amostra	CMC (g L ⁻¹)	TS (mN m ⁻¹)	TI (mN m ⁻¹)
Água	-	72,227 ± 0,11	-
CTAB	0,34	36,022 ± 0,028	3,278 ± 0,073
SDS	2,30	39,079 ± 0,005	9,339 ± 0,004
RML_A	0,102	28,934 ± 0,043	ND
RML_B	0,10	28,952 ± 0,005	2,232 ± 0,003

*ND → não foi possível detectar

Em relação à CMC, observa-se que o RML é o surfatante que possui menor CMC, seguido pelo CTAB. O SDS é o surfatante que apresenta maior CMC. No que refere-se a tensão superficial, nota-se que as amostras de RML_A e RML_B possuem, praticamente, a mesma tensão superficial, como esperado já que trata-se do mesmo surfatante, apenas em concentrações diferentes; o SDS é o surfatante que apresenta o maior valor de tensão superficial e o CTAB apresenta uma tensão superficial intermediária.

Em relação à tensão interfacial percebe-se que a amostra de biossurfatante apresentou o menor valor entre os surfatantes testados. O SDS apresentou a maior tensão interfacial entre sua solução e n-hexadecano e o CTAB apresentou um valor de tensão interfacial próximo ao da amostra de biossurfatante. Esta ordem é a mesma exibida pela tensão superficial.

Diante dos resultados apresentados acima, percebe-se que tanto a tensão superficial como interfacial do biossurfatante são menores que as dos demais testados, o que contribui para maior redução de propriedades superficiais de líquidos, como água.

A maior redução da tensão superficial pelo RML e pelo CTAB em relação ao SDS está associada à CMC e ao tamanho da cadeia destes surfatantes. A CMC diminui logaritmicamente com o aumento da cadeia carbônica que é porção hidrofóbica (MYERS, 2006) havendo uma maior tendência das moléculas adsorverem na interface líquido/gás (L-G), já a redução da tensão superficial e interfacial está relacionada com a configuração (ou empacotamento) na interface L-G ou líquido-líquido (L-L) (ROSEN, 2004).

O bissurfatante, por exemplo, possui duas (ou três) porções hidrofílicas devido a presença de uma (ou duas) molécula de ramnose e a carboxila do ácido graxo (Figura 3.10). Esta porção polar bastante volumosa ocupa uma área superficial maior quando comparado aos demais surfatantes testados. Este comportamento do RML faz com que para uma mesma superfície, um número menor de moléculas seja necessário para preenchê-la. O RML possui duas cadeias hidrofóbicas, similarmente a um fosfolipídio, o que contribui para a sua baixa cmc.

Comportamento semelhante é observado para o surfatante CTAB cuja CMC também é baixa. Sua maior cadeia hidrocarbônica, quando comparada ao SDS, justifica a menor cmc observada.

No que se refere à redução da tensão superficial e interfacial, a presença de um surfatante na água, por definição, reduz o trabalho necessário para aumentar a área superficial (MYERS, 2006). Por isso, o valor da tensão superficial da água é bastante reduzido na presença de SDS e de CTAB, e de maneira similar. No caso do CTAB, essa redução é um pouco maior, já que é uma molécula mais apolar (cadeia carbônica com aproximadamente 19 carbonos, enquanto que o SDS possui 12 carbonos na sua cadeia). No caso do RML, a maior redução da tensão superficial e interfacial pelo biossurfatante, é a presença de duas cadeias carbônicas na porção apolar (cada uma com aproximadamente oito carbonos).

No que diz respeito a tensão interfacial, mesmo comportamento pode ser observado. A imiscibilidade das fases ocorre em função da diferença das forças atuantes entre elas. De acordo com PIRÔLLO (2006), a tensão interfacial entre a água e o n-hexadecano encontra-se na faixa de 40 mN m^{-1} , porém na presença de surfatantes este valor diminui para 1 mN m^{-1} . Isto ocorre devido à substituição da molécula de água e/ou de n-hexadecano na interface original devido à interação entre a porção hidrofílica (polar) do surfatante com a água e da porção hidrofóbica (apolar) com o n-hexadecano, ocasionando uma interação maior que a inicial, quando estavam

presentes apenas a água e o n-hexadecano, através da interface, ocasionando a redução da tensão entre as fases.

5.1.2 – Estimativa da eficiência e da efetividade dos surfatantes

Diante das considerações anteriores, pode-se avaliar a eficiência (C_{20}) e a efetividade (γ_{\min}) dos surfatantes (Tabela 5.2). A eficiência do surfatante, está associada à concentração necessária de surfatante que é capaz de provocar uma redução de 20 mN m^{-1} na tensão superficial; a efetividade está relacionado com a máxima redução da tensão superficial que o surfatante ocasiona (ROSEN, 2004).

Tabela 5.2 – Valores estimados para eficiência e efetividade dos surfatantes.

Surfatante	C_{20} (m mol/L)	γ_{\min} (mN/m)	CMC/ C_{20}	Área ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)
SDS	3,090	$39,08 \pm 0,005$	2,59	53,00*
CTAB	0,418	$36,02 \pm 0,03$	2,19	64,00**
RML	0,015	$28,93 \pm 0,04$	11,56	85,84

* dados da literatura; ** dados de um composto semelhante ao CTAB ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)\text{Br}$)

A tabela acima mostra que dentre os surfatantes utilizados, observa-se que o RML possui maior efetividade (menor γ_{\min}) e maior eficiência (menor valor de C_{20}) que o SDS e que o CTAB. Na relação CMC/ C_{20} , observa-se maior resultado para o biossurfatante. Em relação à área mínima na superfície ocupada pelo RML é maior que as dos surfatantes testados.

Para reduzir em 20 mN m^{-1} a tensão superficial da água, é necessário uma quantidade muito menor de RML que dos demais surfatantes. Segundo ROSEN (2004), este parâmetro está relacionado com a adsorção na superfície, explicando, portanto, o motivo do biossurfatante apresentar a menor tensão superficial entre os testados, ou seja, a maior efetividade.

O parâmetro CMC/ C_{20} relaciona a capacidade de micelização (CMC) com a adsorção na superfície (C_{20}). Neste caso observa-se que o RML é o surfatante que possui maior relação CMC/ C_{20} , o que significa que ele tem preferência em adsorver na superfície à formar micela. Já o SDS, o equilíbrio é deslocado no sentido de formar

micelas em relação à adsorver na superfície, pois possui a menor relação CMC/C_{20} entre os surfatantes testados.

Percebe-se ainda, que a área superficial mínima ocupada pelo RML na interface L-G é superior a dos demais surfatantes testados. Este comportamento é devido a sua porção polar visto que pode apresentar uma ou duas moléculas de ramnose mais o grupo iônico. Ainda assim, o RML promove a maior redução da TS da água (por conta das 2 cadeias apolares), confirmando a sua efetividade em relação ao SDS e ao CTAB.

A capacidade de adsorver na interface L-G do RML é um parâmetro interessante na formação de espumas. A CMC é mais afetada por fatores geométricos e a C_{20} , por fatores elétricos. Como o RML é volumoso, sua CMC é relativamente alta comparada com a sua C_{20} (mas ambas são baixas quando comparadas ao SDS e CTAB).

5.1.3 – Filmes de Langmuir

Outra forma de caracterização dos surfatantes é utilizando a balança de Langmuir. Com essa técnica, é possível inferir sobre o tipo de filme que o surfatante forma na interface L-G.

Os resultados obtidos nas isotermas de compressão para verificação do perfil de filme formado por diferentes soluções de surfatantes são mostradas abaixo, na Figura 5.1.

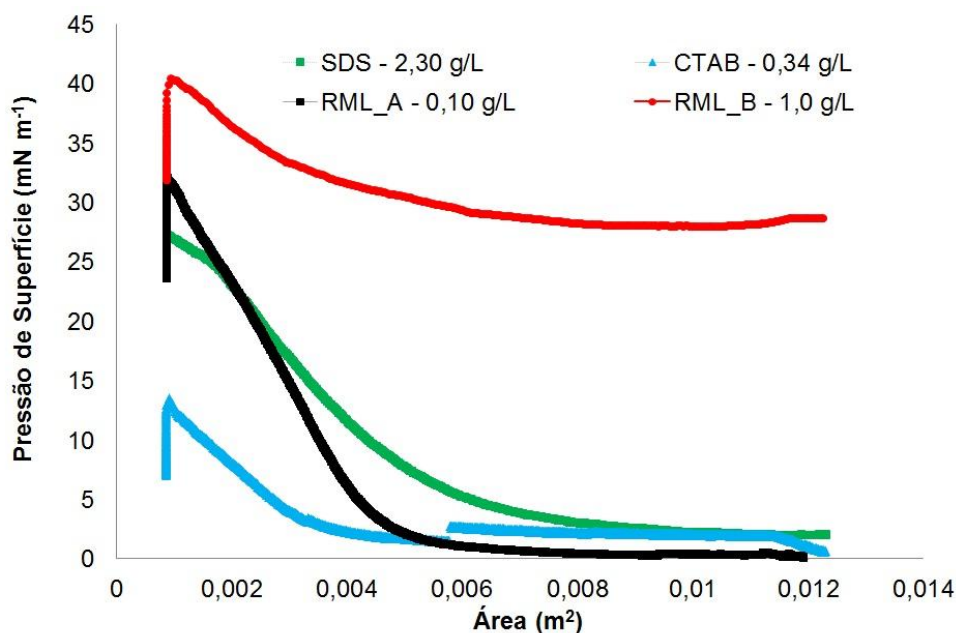


Figura 5.1 – Isotermas de compressão das soluções dos surfatantes SDS, CTAB, RML_A e RML_B.

Na figura acima, observa-se que o CTAB apresenta a menor pressão de superfície entre os surfatantes testados, a qual é pouco alterada ao longo do processo de compressão pelas barreiras móveis (observado à medida que há diminuição da área). O RML_A e o SDS apresentam curvas com perfil semelhante, no entanto o RML_A apresenta maior diferença de pressão quando comparado ao SDS.

Estimando a maior pressão de superfície teórica, a partir da tensão superficial mínima para cada surfatante, tem-se: 36,2 mN m⁻¹; 33,1 mN m⁻¹ e 43,3 mN m⁻¹ para o CTAB, SDS e RML_A, respectivamente. Já nos resultados experimentais, foram obtidos os seguintes resultados: 13,3 mN m⁻¹; 27,4 mN m⁻¹ e 32,3 mN m⁻¹ para o CTAB, SDS e RML_A, respectivamente. Não foi feita esta análise para a amostra de RML_B, pois, por estar muito acima da cmc, a pressão de superfície inicial já era muito elevada.

Com excessão do CTAB, os valores de pressão obtidos foram próximos ao valor teórico, um pouco inferiores. Isto porque o espalhamento da monocada ocorreu sobre uma subfase nas quais os mesmos eram solúveis (água ultra-pura) o que ocasionou a diluição das amostras e por consequência, o aumento da tensão superficial, que por sua vez refletiu na diminuição da pressão de superfície.

No caso do CTAB, a concentração molar utilizada no teste foi muito inferior a do SDS, logo, para uma mesma área entre as barreiras, a quantidade de moléculas na

superfície era menor e, conseqüentemente, a distância entre as moléculas era maior; assim a pressão mínima não foi atingida.

No caso do RML, mesmo com a concentração molar sendo baixa a adsorção na superfície foi alta, o que pode estar relacionado a sua baixa C_{20} , confirmando sua maior eficiência em relação aos demais. Ainda, o formato da isoterma do RML mostra que o filme é mais condensado que os demais, ou seja, mais viscoso (tornando-se uma boa barreira mecânica), exibe compressibilidade o que é desejável para a formação das microespumas, já que apresenta capacidade de se recuperar de uma deformação (efeito de Gibbs Marangoni).

5.1.4 – Estabilidade das micro-espumas em diferentes valores de pH

Como descrito no capítulo anterior, as micro-espumas foram obtidas sob forte agitação de soluções de surfatantes em diferentes valores de pH, sendo a sua estabilidade indicada pelo tempo de meia vida, como mostra a Figura 5.2.

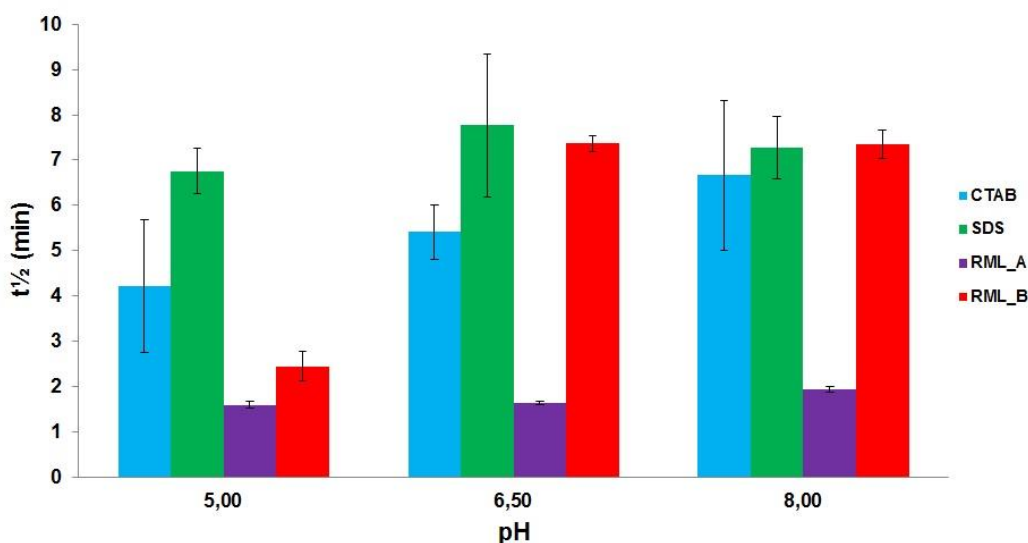


Figura 5.2 – Estabilidade das micro-espumas em diferentes valores de pH.

Na figura acima pode-se observar que a variação do pH influenciou a estabilidade das micro-espumas formadas pela amostra de RML_B. Os demais surfatantes apresentaram comportamentos estatisticamente iguais para a variação do pH. Comparando a estabilidade de todos os surfatantes, pode-se dizer que o RML_B e o SDS foram os que produziram micro-espumas mais estáveis entre os testados.

O CTAB é um surfatante catiônico, que se encontra na sua forma ionizada, com carga líquida positiva, em toda extensão de pH avaliada. Sua menor capacidade de estabilização de espumas, quando comparado ao SDS, provavelmente é devida a sua menor solubilidade em água (3 g L^{-1}) que o SDS (150 g L^{-1}), logo possui menor hidratação, acarretando em uma maior drenagem lamelar.

A estabilidade da micro-espuma produzida com o SDS é elevada em todos os valores de pH, sendo superior a dos outros surfatantes para os valores mais baixos desta variável. O SDS é um surfatante aniônico cujo pKa é 1,6 (LOVAGLIO *et al.*, 2011) portanto, com carga líquida negativa em toda a faixa de pH estudada. Desta forma, sua estabilidade não muda com as variações do pH. A porção polar do SDS, o íon SO_4^- , é muito hidratado; assim, as múltiplas camadas formadas pelo surfatante na interface L-G de cada bolha, como a porção polar ancorada na fase aquosa, dificulta a drenagem do filme líquido, estabilizando, assim, a micro-espuma.

Em relação ao biossurfatante, ORATHAI *et al.* (2009) observaram em seu estudo que a medida que aumenta o valor do pH da solução, aumenta a carga negativa da porção hidrofílica do ramnolipídio, de modo que a força de repulsão entre os seus grupos hidrofílicos aumenta, levando a um maior afastamento entre as moléculas do ramnolipídio, com conseqüente desfavorecimento da estabilidade de agregados moleculares.

Esta observação está de acordo com os resultados obtidos para a amostra de menor concentração do biossurfatante, visto que a estabilidade da micro-espuma se manteve baixa em toda faixa de pH estudada. Porém para a amostra RML_B este efeito desestabilizante não é observado, devido, provavelmente, ao fato de a concentração da amostra estar bem acima da CMC, constituindo, assim, um reservatório de surfatante (as micelas) disponível para adsorver na interface L-G e manter a espuma estável por mais tempo.

Ainda com relação ao biossurfatante, no menor valor de pH testado as moléculas do biossurfatante estão sem carga líquida, visto que sua constante de dissociação (pKa) é 5,6 (FENG *et al.*, 2009) e é por este motivo que se observa uma estabilidade semelhante entre estas amostras do biossurfatante para o pH igual a 5.

Comparando o efeito do pH no RML e no SDS, sendo ambos surfatantes aniônicos, a explicação para a maior estabilidade promovida pelo SDS pode estar relacionada aos seus graus de ionização. Como citado anteriormente, o pKa do ramnolipídio é de 5,6 enquanto que a do SDS é de aproximadamente 1,6, desta forma, a carga líquida do SDS é maior que a do RML em cada pH. Além disso, o grupo polar

do SDS é mais hidratado, o que reduz a drenagem do filme líquido que estabiliza a espuma.

Embora a estabilidade das espumas do biossurfatante tenha sido favorecida em maiores valores de pH, por outro lado a tensão superficial de soluções de RML é menor para valores de pH mais baixos (SANTA ANNA *et al.*, 2007), pois a solubilidade é menor nessas condições. Assim, visando conciliar esses dois efeitos, optou-se por trabalhar com pH igual a 6,5.

5.2 – Propriedades Superficiais do Solo na Presença de Surfatantes

5.2.1 – Cinética de adsorção dos surfatantes no solo

A Figura 5.3 apresenta os resultados da cinética de adsorção dos surfatantes no solo. Para não haver interferência de micelas dos surfatantes no processo de adsorção, trabalhou-se com soluções nas concentrações de $0,08 \text{ g L}^{-1}$ para o RML, $1,88 \text{ g L}^{-1}$ para o SDS e $0,28 \text{ g L}^{-1}$ para o CTAB, que correspondem a 20% abaixo da CMC de cada surfatante.

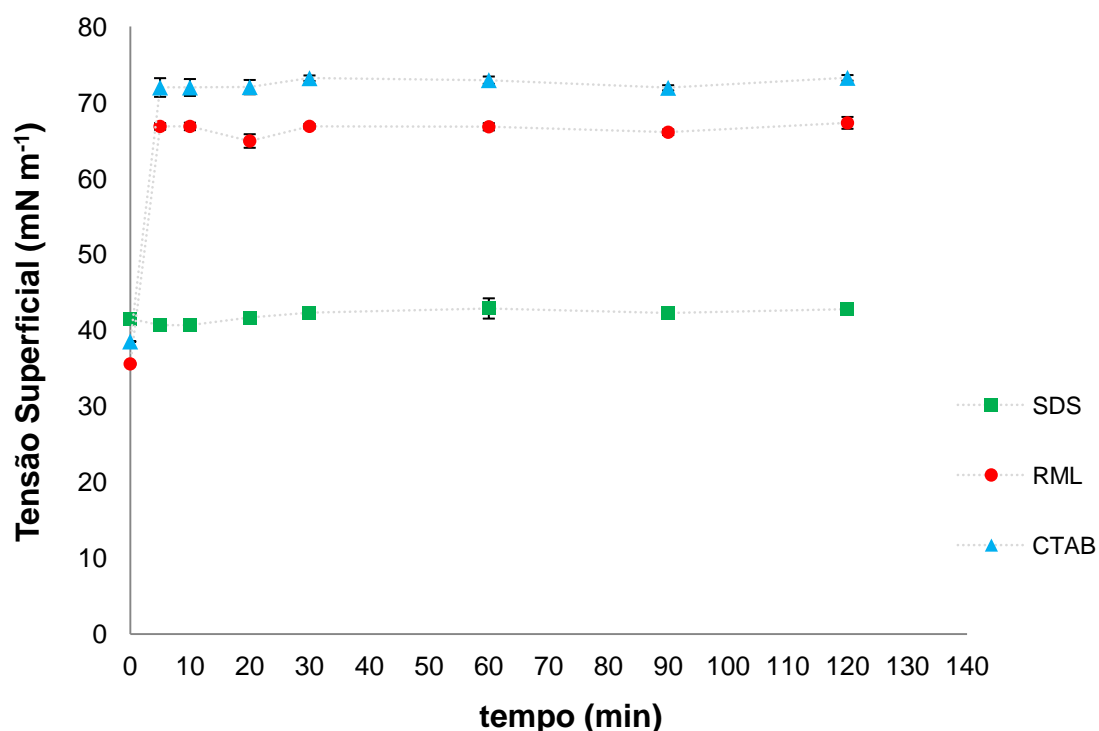


Figura 5.3 – Cinética de adsorção dos surfatantes no solo.

O aumento brusco nos valores de tensão superficial logo nos instantes iniciais de contato com o solo indica que houve adsorção do mesmo. Este fenômeno pode ser observado com maior intensidade para os surfatantes RML e CTAB nos primeiros 5 minutos de experimento. Para o SDS não foram observadas variações bruscas de tensão superficial ao longo do tempo de análise, sugerindo uma baixa adsorção destas moléculas no meio poroso livre de contaminantes. Com base nestes resultados, estipulou-se um tempo de 10 minutos para o estabelecimento do equilíbrio e obtenção das isotermas de adsorção.

5.2.2 – Adsorção dos surfatantes no solo

Após os testes de cinética, foram realizados os testes de adsorção dos surfatantes no solo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.4.

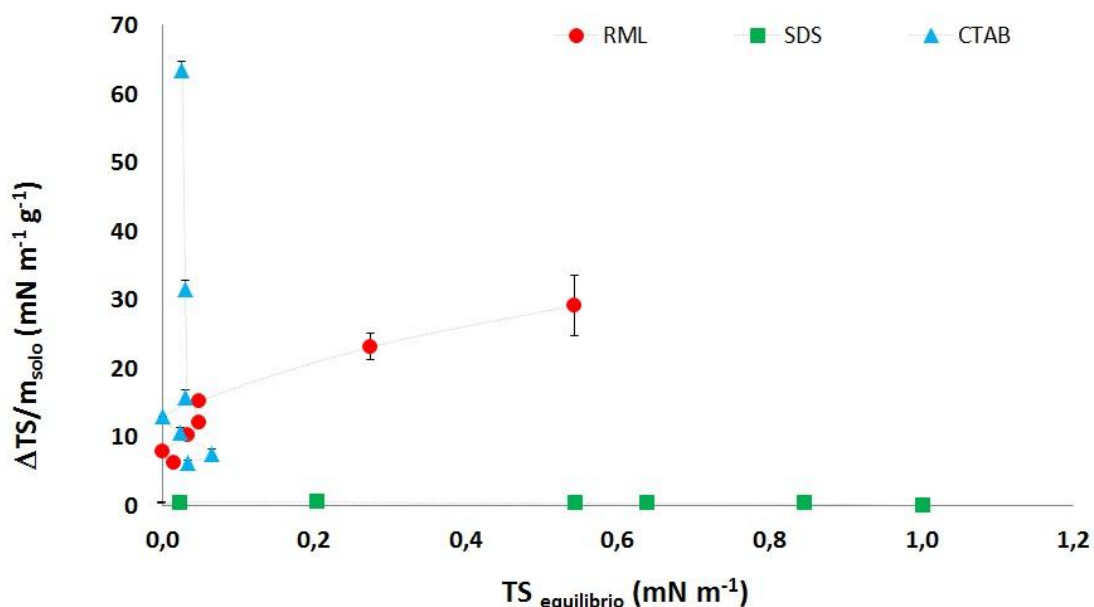


Figura 5.4 – Isotermas de adsorção dos surfatantes no solo.

Observando a figura acima, pode-se constatar que o surfatante químico SDS praticamente não foi adsorvido pelo solo a partir de soluções aquosas desse surfatante. Já o CTAB, mostrou uma afinidade alta com o solo e o RML apresentou uma adsorção intermediária, com perfil semelhante à isoterma de Langmuir.

Sabe-se que surfatantes catiônicos têm menor solubilidade em água e, por isso, na partição entre uma superfície e a fase aquosa, a adsorção é favorecida. De acordo com a literatura (DALTIM, 2011), tensoativos catiônicos, tendem a adsorver por

mecanismos de atração eletrostática. Isto ocorre em função da sua carga positiva que é atraída pelas cargas negativas da superfície (DALVIN, 2011). Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com a literatura, visto que o CTAB mostrou uma alta afinidade como o solo, que possui carga negativa.

No caso do SDS, RODRÍGUEZ-CRUZ *et al.* (2005) ao estudar sua adsorção no solo, constataram que este fenômeno era dependente de fatores como matéria orgânica e mineralogia, principalmente frações de argila, do solo. Para o primeiro, a adsorção ocorre por mecanismos interação hidrofóbica; já para o segundo, a adsorção ocorre por atração eletrostática. No presente trabalho, a baixa adsorção do SDS no solo pode estar associada à ausência de matéria orgânica, já que esta foi previamente extraída, e também pelas forças de repulsão entre as cargas iguais do surfatante e do solo e pela elevada solubilidade do surfatante em fase aquosa (150 g L^{-1}), que desfavorece sua partição em direção à superfície.

Para o biossurfatante, NOORDMAN *et al.* (2000) constataram em seu trabalho que a composição química da molécula de ramnolipídio influencia no fenômeno de adsorção, sendo mais pronunciada à medida que aumenta a cadeia carbônica deste bioproduto; no entanto, para compostos de mesma cadeia carbônica associadas a diferentes quantidades de moléculas de ramnose, a adsorção é preferencial do componente que possui menor fração molar de ramnose, ou seja, pelo mono-ramnolipídio. Com isto, a adsorção do ramnolipídio utilizado neste trabalho pode ter sido influenciada pela sua hidrofobicidade e pela sua composição química, visto que é formado por uma fração maior que 35% de mono-ramnolipídio (KRONEMBERGER, 2007).

Com isso, pode-se dizer que o RML adsorve na matriz porosa por outros mecanismos que não o eletrostático, sugerindo então a adsorção decorrente às forças de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo- dipolo induzido, dipolo induzido-dipolo induzido (ou forças de London). Ao adsorver no solo, o biossurfatante pode conferir uma maior molhabilidade ao mesmo, podendo contribuir para uma melhor remoção dos poluentes no processo de lavagem e/ou outros processos de descontaminação, como por exemplo, os de biorremediação.

5.3 – Remediação do solo com diferentes contaminantes.

Como mencionado anteriormente, foram testados dois processos de remediação: em frascos agitados e em coluna.

5.3.1 – Remediação em frascos agitados

No sistema empregando frascos agitados para remoção de contaminantes do solo, análogo ao processo *ex situ*, foram obtidos resultados superiores a 50% de remoção, para a maioria dos fluidos de remediação, como mostra a Tabela 5.3, onde também pode-se observar que o petróleo teve um percentual de remoção menor que o óleo diesel para todos os fluidos de remediação empregados.

Tabela 5.3 – Remoção de contaminantes com diferentes fluidos.

Fluidos de Remediação	Remoção (%)	
	Óleo Diesel	Petróleo
Água	66,23 ± 4,46	33,44 ± 2,49
SDS	83,23 ± 6,04	72,05 ± 2,55
CTAB	68,30 ± 3,31	49,31 ± 4,10
RML_A	71,33 ± 3,46	58,85 ± 1,70
RML_B	75,09 ± 2,85	59,37 ± 1,65

Os resultados foram avaliados estatisticamente por análise de variância, utilizando Teste de Tukey no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), para verificar a diferença significativa entre os fluidos de remediação na remoção dos contaminantes presentes no solo. Os valores médios de remoção e os desvios padrões para o óleo diesel e petróleo, bem como os resultados do Teste de Tukey são apresentados na Figura 5.5.

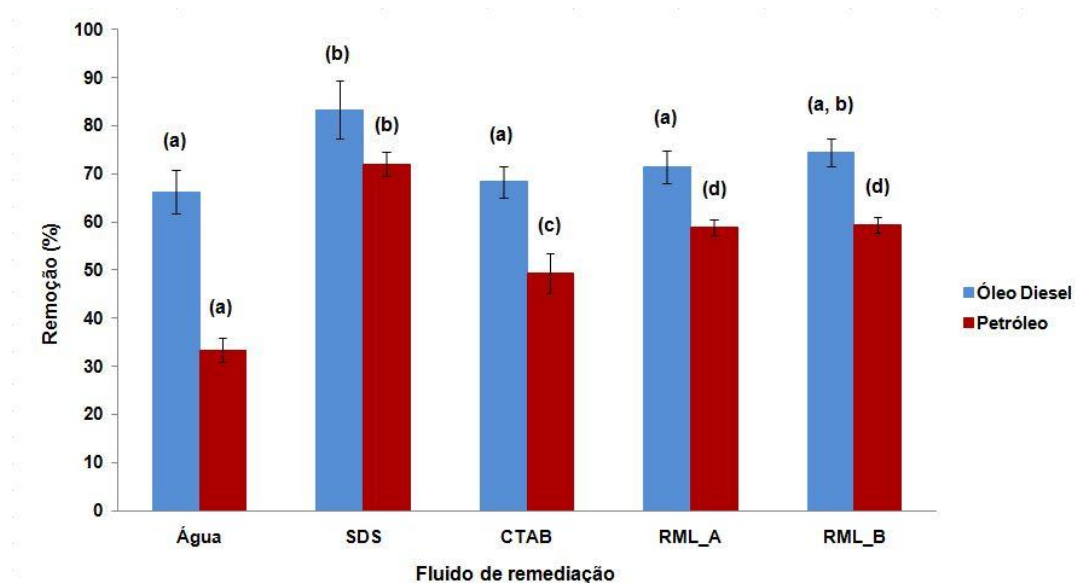


Figura 5.5 – Percentual de remoção dos contaminantes no solo.

Na Figura 5.5, letras iguais indicam que não houve diferença significativa no processo de lavagem do solo ao nível de 95% de confiança, ao utilizar diferentes fluidos de remediação. Isto quer dizer que, para a lavagem do solo contaminado por óleo diesel, embora o surfatante SDS aparente melhor desempenho na remoção de tal contaminante, ele é estatisticamente igual ao biossurfatante RML de maior concentração, que por sua vez, também tem desempenho estatisticamente igual aos demais fluidos de remediação, incluindo a água.

Nos solos contaminados por petróleo, pode-se observar que estatisticamente, houve diferença significativa entre os fluidos de remediação no processo de remoção deste contaminante, ao nível de 95% de confiança, sendo exceção, para as amostras de biossurfatante que mostraram comportamentos estatísticos iguais.

Um comportamento semelhante foi encontrado por URUM *et al.* (2003) que ao trabalharem com solo contaminado por petróleo utilizando remediação em frascos agitados, obtiveram maior remoção do contaminante com o surfatante SDS seguido de RML. No trabalho publicado por SANTA ANNA *et al.* (2007) os autores avaliaram a remoção do petróleo presente no solo em frascos agitados, utilizando meio de cultivo bruto livre de células, contendo 13,2 g L⁻¹ de ramnolipídio, obtendo 78% remoção do poluente que apresentava características parafínicas.

Fato que chama atenção é a eficiência de remoção dos contaminantes pela água e pelo CTAB, que por ser classificado como um surfatante catiônico tem menos solubilidade em água, o que prejudica sua ação detergente (DALTIM, 2011). Porém, a

própria agitação e atrito entre as partículas podem ter sido fatores que contribuíram para a remoção dos poluentes, visto que, teoricamente, a água não tem capacidade de remover contaminantes desta natureza por outro mecanismo senão o mecânico.

No estudo de HAN *et al.* (2009) os autores também observaram um comportamento atípico para a água no processo de remediação de solo contaminado por petróleo em frascos agitados. Estes pesquisadores atribuíram este comportamento à interação entre o contaminante e a matéria orgânica do solo (húmus), que na presença de soluções aquosas alcalinas, tornam-se passíveis de serem transferidas para a fase aquosa e conseqüentemente serem removidas pela água.

Na amostra contaminada com óleo diesel, o SDS e o RML_B apresentam resultados estatisticamente iguais, já para a remediação do petróleo, apresentaram resultados estatisticamente diferentes. No entanto, é importante levar em consideração a permanência deste surfatante (SDS) no meio ambiente, visto que sua biodegradabilidade é mais lenta que a do biossurfatante. Diante disto, sugere-se o uso do biossurfatante ramnolipídio em processos de remediação com frascos agitados, visto que, devido a sua origem biológica, possuem baixa toxicidade, alta biodegradabilidade e tornam o contaminante biodisponível à microbiota nativa do solo.

5.3.2 – Remediação em coluna

Assim como na remediação empregando frascos agitados, no processo de remediação em coluna foram utilizados dois tipos de contaminante e diversos fluidos de remediação, sendo nos itens subsequentes a apresentação dos resultados.

5.3.2.1 – Solo contaminado por petróleo

Na analogia ao processo *in situ*, a remediação em coluna foi dividida em dois subitens: A e B. O primeiro faz referência ao uso de soluções surfatantes como fluido de remediação e o segundo refere-se ao emprego de micro-espumas como fluido de remediação.

A – Descontaminação utilizando solução como fluido de remediação

A Figura 5.6 mostra o percentual de remoção do petróleo no solo em função do número de volume de poro (N° VP). A partir dos resultados pode-se observar que a água apresentou baixa eficiência de remoção e que o surfatante CTAB apresentou um desempenho inferior aos demais surfatantes testados. Isto pode estar associado a sua

natureza química catiônica que, conforme descrito anteriormente, tem menor solubilidade em água quando comparado aos surfatantes aniônicos, o que prejudica a sua ação detergente na hora da estabilização das micelas e remoção de contaminantes (DALTIM, 2011).

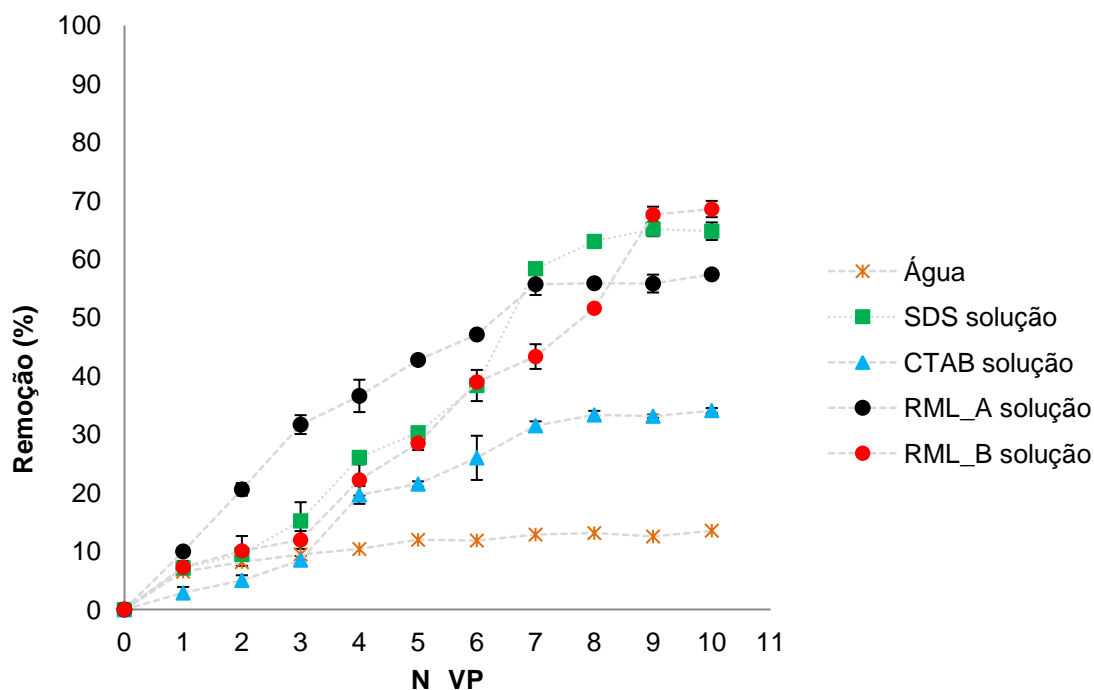


Figura 5.6 – Remoção de petróleo do solo utilizando solução como fluido de remediação.

Para os demais surfatantes testados, ambos aniônicos, observa-se um comportamento semelhante entre si. O biossurfatante de menor concentração alcançou um patamar de remoção em 7 VP, obtendo, aproximadamente, 55% de remoção no final do processo. Para o biossurfatante de maior concentração, o patamar alcançado foi em 9 VP, com remoção de, aproximadamente 65%, sendo este resultado muito próximo ao obtido para o surfatante SDS.

Estima-se que o mecanismo de remoção não seja influenciado pelas cargas das partículas surfatantes, visto que ambos são aniônicos. Uma possível influência é a concentração utilizada de cada surfatante, já que é a única condição experimental que os diferencia, com isso, o mecanismo de remoção pode ser devido a presença de micelas no meio.

Segundo ROSEN (2004) o mecanismo de remoção por micelas pode ser por mobilização, quando o surfatante encontra-se na concentração abaixo da CMC ou por solubilização, quando a concentração do surfatante é superior ao valor de CMC. Neste caso experimental, é possível que o RML_A e o SDS estejam removendo o petróleo por mecanismo de mobilização, pois ambos tem concentração igual ao valor de CMC; quanto ao RML_B, é provável que a remoção do contaminante seja por mecanismos de solubilização, já que este encontra-se em uma concentração dez vezes maior que a sua CMC. Esse mecanismo adicional de remoção para soluções muito acima da CMC explica o motivo da eficiência da solução RML_B ser superior a da solução RML_A.

Outro fator que pode influenciar no maior desempenho do SDS frente ao biossurfatante diz respeito ao seu número de agregação das moléculas. De acordo com a literatura, espécies homólogas de ramnolipídio, definidas como ramnolipídio A e ramnolipídio B, possuem número de agregação igual a 56 (LANG e WULLBRANDT, 1999) e 8 (KANJILAL *et al.*, 1999) respectivamente, enquanto que o do SDS é de 80 (PETSEV *et al.*, 1995). Com isso, a micela formada pelo SDS, por apresentar mais monômeros do surfatante, tem a tendência de remover com mais facilidade o poluente que o RML, cuja micela tem menor quantidade de monômeros. Diante disto, explica-se o fato de o SDS na concentração micelar crítica ter um desempenho melhor e equivalente às amostras de RML_A e RML_B, respectivamente, ao final do processo.

Para melhor avaliar os resultados, foi realizada análise de variância, utilizando Teste de Tukey no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), para verificar a diferença significativa entre os fluidos de remediação na remoção do petróleo presente no solo. Os resultados do Teste de Tukey, bem como os valores médios de remoção e os desvios padrões, ao utilizar os fluidos de lavagem na forma solução para as amostras de solo contaminadas por petróleo, são apresentados nas Figuras 5.7.

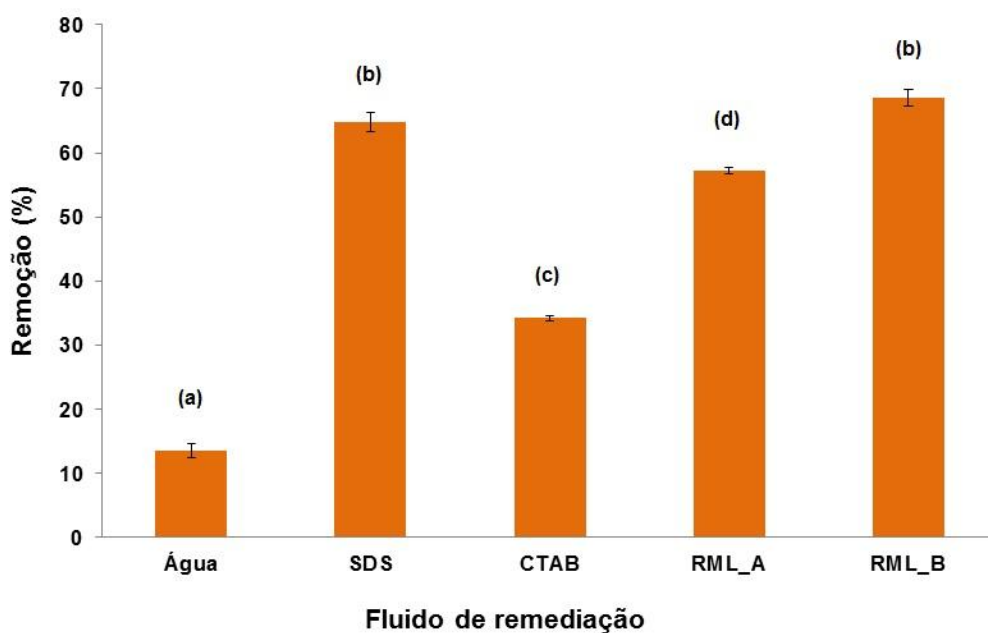


Figura 5.7 – Análise estatística para remoção de petróleo utilizando fluidos de remediação na forma de solução.

Na Figura 5.7, letras iguais indicam que não houve diferença significativa no processo de lavagem do solo ao nível de 95% de confiança, ao utilizar diferentes fluidos de remediação. De acordo com a análise de variância, a solução de SDS e de RML_B possuem comportamento estatisticamente igual na lavagem de solo contaminado por petróleo, porém, ambos apresentam comportamento estatisticamente diferente em relação aos demais fluidos de lavagem, ao nível de 95% de confiança.

B – Descontaminação utilizando micro-espuma como fluido de remediação

Neste ítem, como mencionado anteriormente, serão apresentados os resultados da remediação por micro-espumas, como mostra a Figura 5.8.

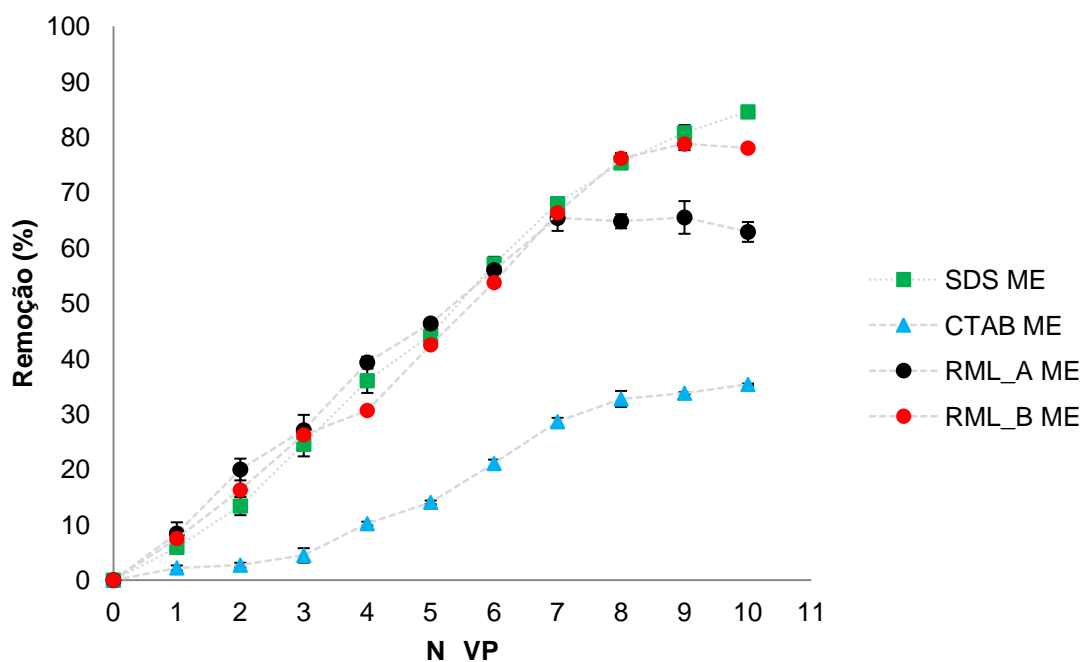


Figura 5.8 – Remoção de petróleo do solo utilizando micro-espuma como fluido de remediação.

Observa-se que a micro-espuma de CTAB apresentou remoção inferior aos demais surfatantes testados, provavelmente devido a sua natureza química, como explicado anteriormente. Diante disto, pode-se dizer que este surfatante não é indicado pra remoção de petróleo nestas condições experimentais.

No que se refere aos demais surfatantes testados, nota-se que as micro-espumas apresentaram percentual de remoção superior a 65 %, 78 % e 84 % para o RML_A, RML_B e SDS, respectivamente, ao longo do período testado.

De acordo com SINGH *et al.* (2007), as micro-espumas possuem em sua estrutura múltiplas camadas de surfatantes e líquidos, que devido as suas pequenas dimensões, possuem grande superfície de contato interfacial. Esta característica da micro-espuma, provavelmente é a responsável pela maior remoção do contaminante presente no solo, quando comparado aos ensaios em que foram utilizadas soluções de surfatantes.

No caso de micro-espumas, o uso de soluções precursoras muito concentradas, como é o caso do RML_B, não implica uma melhoria da remoção. Este tipo de observação também foi feita por ROY *et al.* (1994) que constatou que o aumento na concentração de surfatante acima CMC aumenta o número de micelas, que por sua vez aumenta a solubilização e dispersão de poluente, mas que a

formação excessiva de micelas pode conduzir ao obstrução dos poros e restrição do fluxo do fluido de remediação através do solo.

Neste experimento, também foi realizado análise de variância para melhor avaliar os resultados experimentais. Para tanto, foi utilizado Teste de Tukey no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), para verificar se houve diferença significativa entre os fluidos de remediação na remoção do petróleo presente no solo. Os resultados do Teste de Tukey, bem como os valores médios de remoção e os desvios padrões, ao utilizar os fluidos de lavagem na forma de micro-espuma, são apresentados na Figura 5.9.

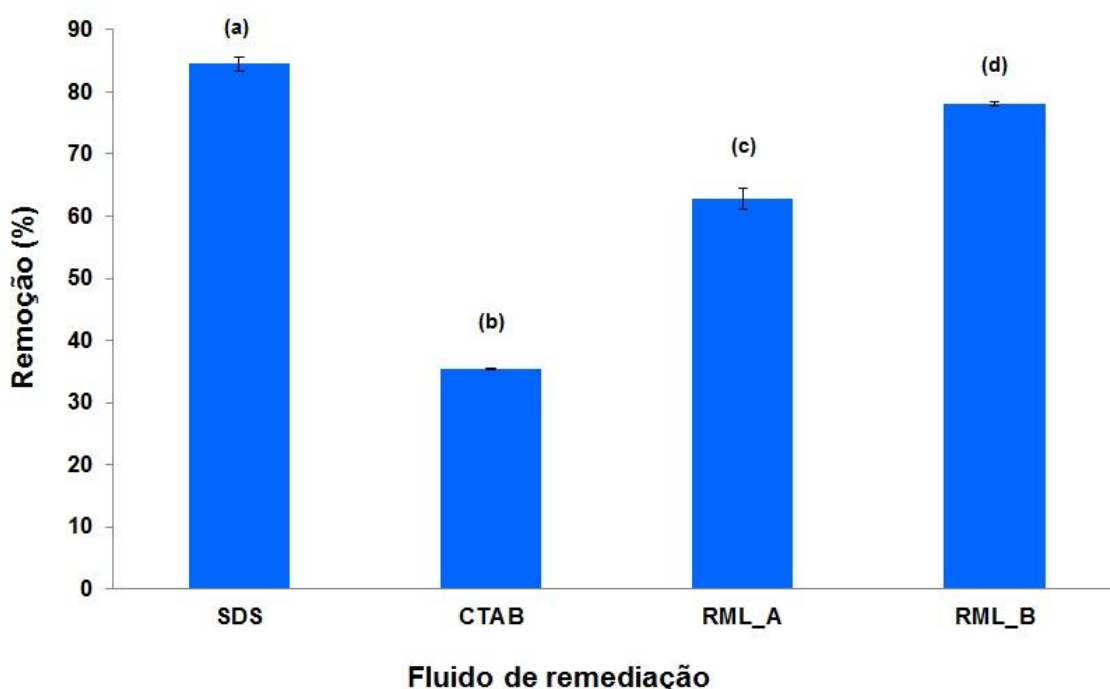


Figura 5.9 – Análise estatística para remoção de petróleo utilizando fluidos de remediação na forma de micro-espuma.

A análise estatística mostrou que houve diferença significativa no desempenho dos surfatantes ao serem empregados na forma de micro-espumas, no nível de 95% de confiança. Observa-se que o surfatante SDS apresentou os maiores valores de remoção, seguido pelo surfatante RML_B, RML_A e CTAB.

Embora o RML_B tenha apresentado percentual de remoção abaixo do SDS, suas características o favorecem para aplicação em processos de remediação, pois além de possuir um processo de biodegradação mais rápido que o SDS, nesse caso a

quantidade requerida de RML para sua aplicação foi menor que a do surfatante químico.

5.3.2.2 – Solo contaminado por óleo diesel

Semelhante ao descrito anteriormente, este item também foi dividido em dois subitens: A e B. O primeiro corresponde ao uso de soluções surfatantes como fluido de remediação e o segundo refere-se ao emprego de micro-espumas como fluido de remediação.

A – Descontaminação utilizando solução como fluido de remediação

A Figura 5.10 mostra o percentual de remoção do óleo diesel em função do número de volume de poro (N° VP).

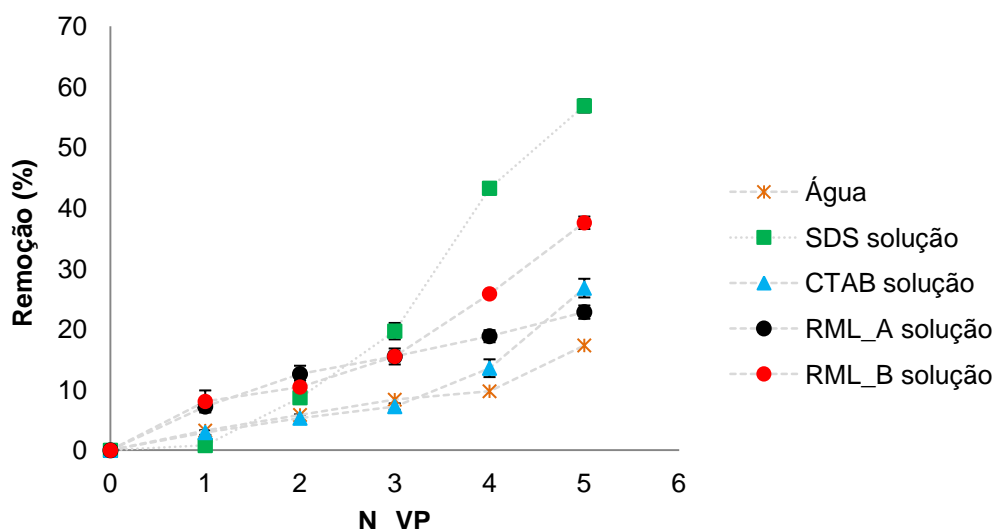


Figura 5.10 – Remoção de óleo diesel do solo utilizando solução como fluido de remediação.

A partir dos resultados observa-se que o maior percentual de remoção foi obtido ao empregar solução de SDS, seguido de RML_B. Ainda, o biossurfatante de menor concentração apresentou comportamento muito semelhante ao de maior concentração ao longo do processo, diferindo apenas no final, quando se tornou mais próximo ao CTAB.

A maior eficiência do SDS é devida, provavelmente, pelas mesmas razões da remediação do solo contaminado por petróleo. O SDS por possuir um número de

agregação maior que o RML, tem a tendência de remover melhor o poluente em função da quantidade de monômeros existentes na sua micela.

A Figura 5.10 mostra também, que a água e o surfatante CTAB apresentaram o menor desempenho em remover óleo diesel. A hidrofobicidade do meio poroso, a grande afinidade do CTAB com o solo, mostrado nos ensaios de adsorção, e a natureza química deste surfatante, podem ter sido os fatores responsáveis pela menor eficiência destes compostos no processo de remediação. Ao adsorver no solo, há uma menor disponibilidade de CTAB para realizar a mobilização do óleo.

De acordo com HAN *et al.* (2009), o óleo diesel por ter cadeia carbônica menor que o petróleo, apresenta menor complexidade no processo de remoção. Levando em consideração esta observação, foi utilizado um número de volume de poro (N° VP) menor que o utilizado nos ensaios em que o solo estava contaminado por petróleo. Outra referência que influenciou na decisão de se trabalhar com 5 VP foi o trabalho desenvolvido por COUTO *et al.* (2009), que alcançou resultados muito satisfatórios com 4 VP.

Portanto, para o presente trabalho observa-se que este N° VP foi insuficiente para alcançar resultados satisfatórios para a remoção do óleo diesel, visto que nenhum patamar foi alcançado. No entanto, foi realizada uma análise estatística para avaliar, com base nos resultados obtidos, o desempenho de cada surfatante no processo de remediação. Para tanto, foi feita a análise de variância, utilizando Teste de Tukey no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), para verificar se houve diferença significativa entre os fluidos de remediação na remoção do óleo diesel presente no solo.

Os resultados do Teste de Tukey, bem como os valores médios de remoção e os desvios padrões, ao utilizar os fluidos de lavagem na forma de solução, são apresentados na Figura 5.11.

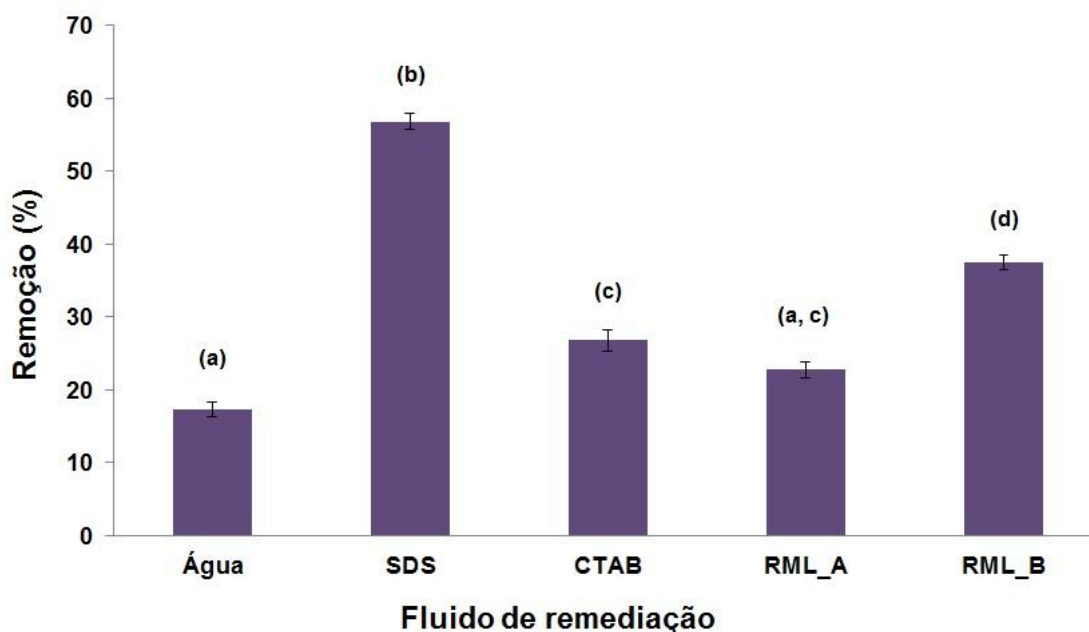


Figura 5.11 – Análise estatística para remoção de óleo diesel utilizando fluidos de remediação na forma de solução.

Seguindo o mesmo raciocínio de que letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as amostras, observa-se na Figura 5.11 que o RML_A tem comportamento estatístico igual ao CTAB e a água, para remoção do óleo diesel, ao nível de 95% de confiança. No entanto, a água e o CTAB diferem significativamente entre si. Mesmo comportamento é observado pelo SDS e o RML_B, que diferem significativamente dos demais fluidos de remediação e entre si, ao nível de 95% de confiança.

Portanto, para estas condições experimentais, o surfatante mais indicado para a remoção do óleo diesel é o SDS, pois demonstrou um percentual de remoção superior aos demais fluidos testados.

B – Descontaminação utilizando micro-espuma como fluido de remediação

A Figura 5.12 mostra o percentual de remoção do óleo diesel em função do número de volume de poro (N° VP).

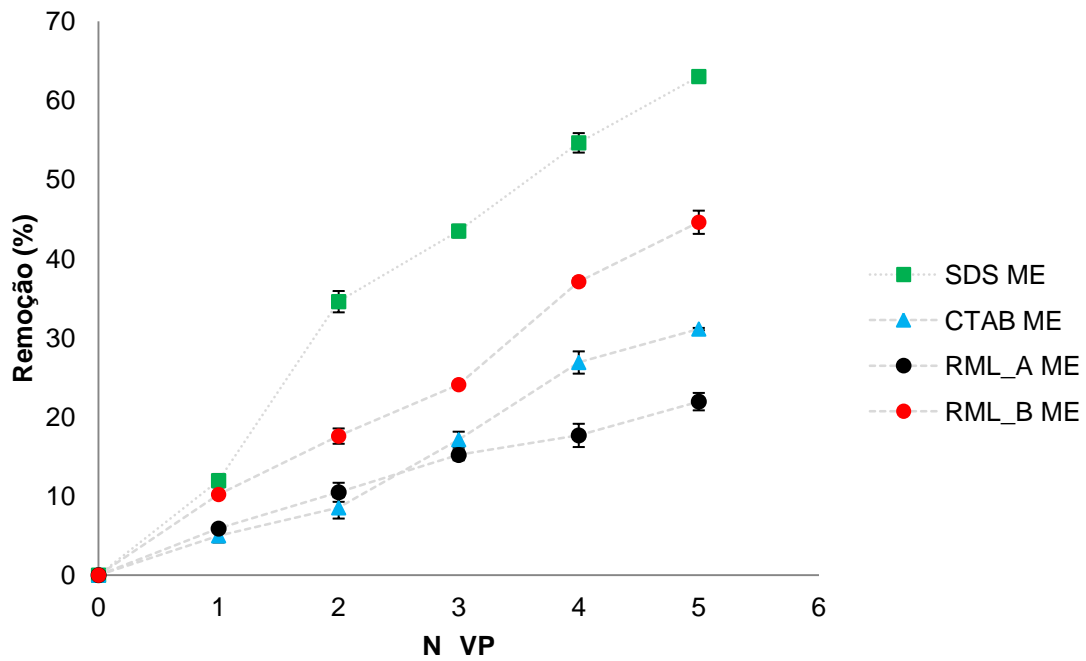


Figura 5.12 – Remoção de óleo diesel do solo utilizando micro-espuma como fluido de remediação.

Os resultados alcançados foram analisados estatisticamente, por análise de variância, utilizando Teste de Tukey no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), para verificar se houve diferença significativa entre os fluidos de remediação na remoção do óleo diesel presente no solo. Os resultados do Teste de Tukey, bem como os valores médios de remoção e os desvios padrões, ao utilizar os fluidos de lavagem na forma de micro-espuma, são apresentados na Figuras 5.13.

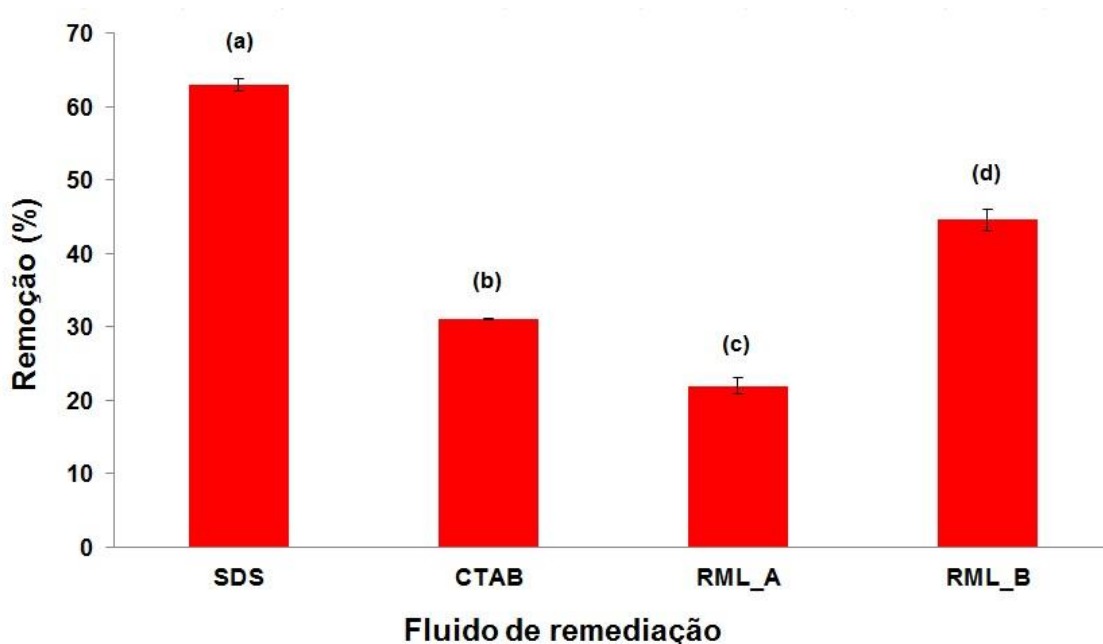


Figura 5.13 – Análise estatística para remoção de óleo diesel utilizando fluidos de remediação na forma de micro-espuma.

De forma análoga às demais análises estatísticas mostradas anteriormente neste trabalho, observa-se na Figura 5.13 que todos os fluidos de remediação diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de confiança.

A partir destes resultados, pode-se constatar que para as condições de remediação empregadas neste ítem, o melhor fluido de remediação é a micro-espuma de SDS que, a partir do segundo N° VP apresentou um comportamento bastante superior aos demais fluidos testados. A micro-espuma de RML_B, apresentou o segundo melhor comportamento no processo de remediação, provavelmente influenciado pela sua estabilidade.

A Figura 5.12 mostra também, que a micro-espuma do surfatante CTAB apresentou melhor desempenho que a do RML_A. Isto pode estar associado a estabilidade da micro-espuma, visto que a do biossurfatante é menor que a do surfatante catiônico, e, também, à composição química do óleo diesel, que apresenta cadeia carbônica menor que a do petróleo.

Para o processo de remediação utilizando micro-espuma, ressalta-se, de forma análoga ao descrito anteriormente, que o N° VP não foi suficiente para a remoção do óleo diesel, visto que nenhum patamar foi alcançado, e pode ser aumentado visando aumentar a eficiência da remediação.

Portanto, assim como na remediação utilizando solução, para estas condições experimentais, o surfatante mais indicado para a remoção do óleo diesel é o SDS, pois demonstrou um percentual de remoção superior aos demais fluidos testados.

5.3.3 – Comparação entre os processos de remediação com solução e micro-espuma.

Neste ítem, primeiramente será feita a comparação entre os processos de remediação (frascos agitados e coluna) e após, a comparação entre os fluidos de remediação do processo em coluna (solução e micro-espuma) para ambos contaminantes testados neste trabalho.

A comparação entre a remediação com frascos agitados e a remediação em coluna mostra que a agitação e atrito entre as partículas são fatores que contribuíram para a remoção dos poluentes, principalmente para as amostras de solo contaminado com óleo diesel, visto que foram obtidos resultados superiores de remoção. Além disto, a elevada eficiência de remoção pela água e pelo surfatante CTAB nos frascos agitados, enquanto que apresentaram baixo desempenho nos testes em coluna, mostra que o efeito mecânico prevaleceu nestes testes.

Em um acidente ambiental de pequenas proporções, por exemplo, colisão entre veículos de passeio ou motocicletas, o sistema de frascos agitados poderia ser empregado. Embora a água como fluido de remediação tenha apresentado um papel importante ao utilizar este método, vale lembrar que a utilização de um surfatante ou biossurfatante, além de aumentar a eficiência de remoção do poluente, o torna disponível para um posterior processo de tratamento biológico. Portanto, em processos com frascos agitados é recomendada a utilização de um tensoativo, de preferência um biotensoativo (devido as suas vantagens ambientais), para a remoção do poluente.

Já na situação de um acidente ambiental de maiores proporções, por exemplo, tombamento de caminhão tanque, acidentes em plataformas de exploração e rompimento de dutos, a estratégia de percolação de soluções ou espumas dos surfatantes, ou seja, uma remediação *in situ*, é mais adequada já que dispensa a retirada e o transporte do solo contaminado para o local do tratamento, reduzindo os custos operacionais.

No que se refere à comparação entre os fluidos de remediação empregados no processo de remediação em coluna, pode-se dizer que as micro-espumas, em geral,

apresentaram um melhor desempenho que o fluido na forma de solução, como mostram as Figuras 5.14 e 5.15.

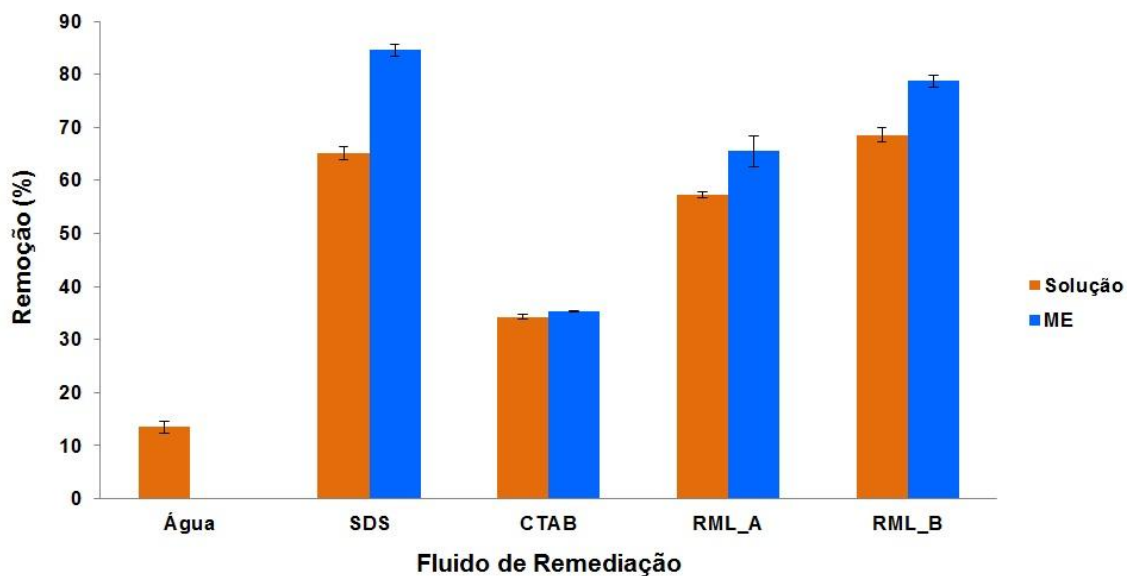


Figura 5.14 – Comparação entre o uso de solução e micro-espumas na remediação do solo contaminado por petróleo.

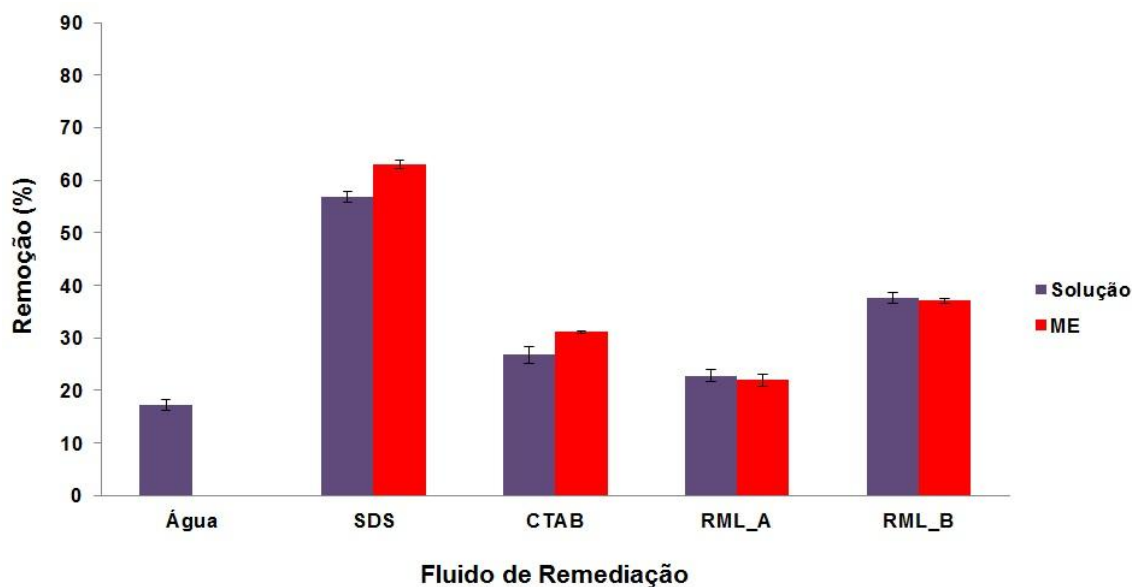


Figura 5.15 – Comparação entre o uso de solução e micro-espumas na remediação do solo contaminado por óleo diesel.

Observando as figuras acima, percebe-se para ambos contaminantes, que o uso das micro-espumas para remediação do solo, apresentou resultados equivalentes ou superiores aos obtidos pelo uso de soluções.

O melhor desempenho das micro-espumas pode estar relacionado às suas propriedades, pois, como citado anteriormente, as bolhas de ar são cobertas por múltiplas camadas de surfatantes e líquidos, possuem pequenas dimensões e apresentam grande superfície de contato, que tendem a penetrar nos interstícios do solo contaminado arrastando em sua superfície as moléculas dos contaminantes. Além de apresentar maiores resultados no processo de remediação, o uso de micro-espumas possui a vantagem de necessitar um volume inicial de solução inferior ao utilizado nos processos de remediação com soluções convencionais, colaborando com a redução dos custos do processo.

ROY *et al.* (1994) ao estudarem a remoção de composto denso insolúveis em água, por solução e micro-espuma de SDS, obtiveram maior eficiência de remoção destes compostos do solo ao utilizar micro-espumas (56%), enquanto que ao aplicarem solução do surfatante foi obtido remoção de 47%. Estes autores presumiram que esta maior remoção promovida pelas micro-espumas foi devido ao deslocamento do resíduo oleoso pelos poros do solo, solubilização e dispersão das gotículas de óleo na fase aquosa devido a repulsão eletrostática entre as partículas do solo e do óleo.

Para COUTO *et al.* (2009) a maior eficiência de remoção das micro-espumas foi atribuída a grande área interfacial que estas possuem, o que promove maior contato entre o poluente e o fluido de remediação. Para ROY *et al.* (1995b) a solubilização micelar é o principal mecanismo de ação das micro-espumas na remoção de poluentes.

5.4 – Caracterização físico-química do solo após a remediação

5.4.1 – Molhabilidade

Os resultados de molhabilidade visaram avaliar o efeito do tratamento com os surfatantes sobre as características hidrofílicas do solo.

5.4.1.1 – Solo contaminado por petróleo

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os resultados de molhabilidade dos solos lavados com soluções de surfatantes e micro-espumas, respectivamente. Em todas as

ilustrações, o eixo das ordenas localizado a direita, corresponde à molhabilidade do solo sem contaminação.

Nesses gráficos, observa-se o aumento da massa do solo à medida que a água ascende por capilaridade. Quanto maior a massa atingida, maior a ascensão capilar da água. Para o solo contaminado, espera-se que a ascensão seja pequena, já que o solo está recoberto por uma camada de poluente que o torna mais hidrofóbico. Já para o solo sem contaminação, a ascensão é elevada.

Pode-se observar que todos os processos de lavagem aos quais os solos foram submetidos contribuíram para o aumento da molhabilidade. Na Figura 5.16, as amostras de solo que foram lavadas com solução de CTAB e RML_A, foram os que absorveram maior quantidade de água. Isso indica que dois fenômenos podem ter ocorrido: a adsorção do surfatante, o que diminui o ângulo de contato da água no solo e, conseqüentemente, aumenta o molhamento; ou a maior remoção do óleo, o que também promoveria um maior molhamento. O CTAB foi o surfatante com maior adsorção no solo, seguido pelo RML, o que confirma esse comportamento observado.

Para as amostras de RML_B e SDS, a quantidade de água absorvida foi menor, no entanto, estes surfatantes também contribuíram de maneira significativa para o molhamento do solo. A diferença de comportamento entre as amostras de RML pode estar associada à sua concentração, visto que a amostra RML_A está na CMC e a RML_B em uma concentração dez vezes maior. É provável que a amostra de maior concentração, por possuir mais micelas em solução, tenha contribuído para a maior remoção do contaminante e não para a sua adsorção no meio poroso, enquanto que os monômeros em solução, da amostra de menor concentração, tiveram mais afinidade com o solo.

Nos ensaios em que foram empregadas micro-espumas, Figura 5.17, os surfatantes que mais se destacaram também foram o RML_A e CTAB, provavelmente pelas mesmas razões descritas anteriormente. Quanto ao RML_B e SDS, observou-se, novamente, que o biossurfatante permitiu maior molhabilidade ao solo que o surfatante sintético, possivelmente influenciado pelo fenômeno de adsorção o qual sofre, que quando comparado ao do SDS, é de maior proporção.

Portanto, diante dos resultados apresentados, pode-se constatar que o aumento da molhabilidade é influenciado por dois fatores: remoção do poluente e adsorção dos surfatantes no meio poroso. Ambos fatores possuem aspectos positivos, sendo o primeiro a descontaminação do ambiente, objetivo principal deste trabalho, e

o segundo fator a contribuição para possíveis processos biotecnológicos que podem ser aplicados após o tratamento físico, para remoção completa do contaminante.

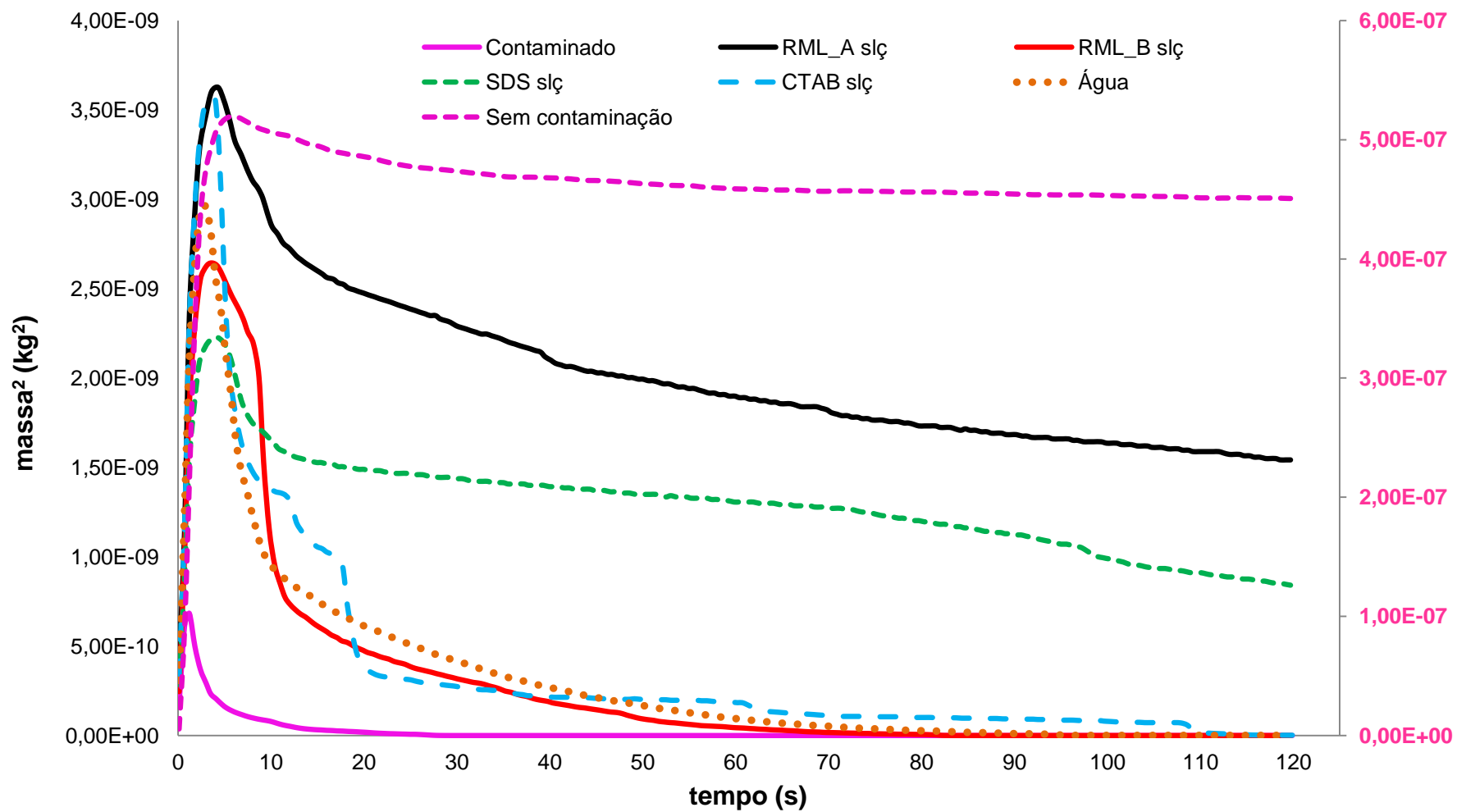


Figura 5.16 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por petróleo. Lavagem utilizando solução.

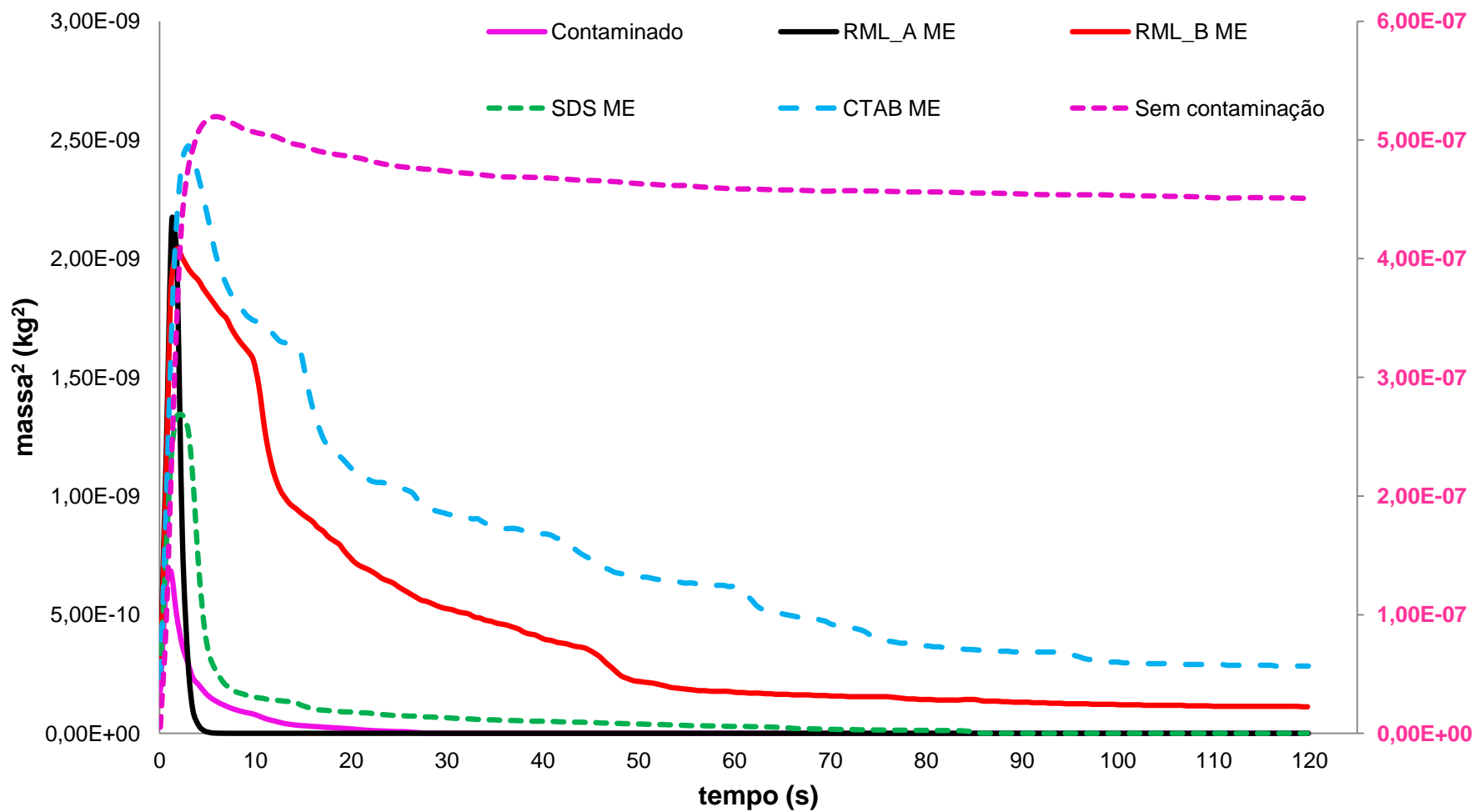


Figura 5.17 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por petróleo. Lavagem utilizando micro-espuma.

5.4.1.2 – Solo contaminado por óleo diesel

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os resultados de molhabilidade dos solos lavados com soluções de surfatantes e micro-espumas, respectivamente. Semelhante ao ítem anterior, em todas as ilustrações, o eixo das ordenas localizado a direita, corresponde à molhabilidade do solo sem contaminação.

Na Figura 5.18, observa-se que o solo impactado por óleo diesel apresentou um molhamento superior quando comparado ao solo impactado por petróleo. Este fato pode estar relacionado com a composição química destes compostos. O óleo diesel, por ter uma cadeia carbônica menor que a do petróleo apresenta uma hidrofobicidade menor enquanto que o petróleo, por ser classificado como um óleo parafínico devido à quantidade de hidrocarbonetos, apresenta uma hidrofobicidade maior.

Em relação ao molhamento, após o processo de remediação, pode-se perceber, de forma semelhante ao ítem anterior, que todos os processos de lavagem aos quais os solos foram submetidos, contribuíram para o aumento da sua molhabilidade. Na Figura 5.18, o surfatante que mais contribuiu para o molhamento do solo foi o RML, em ambas concentrações, seguido de SDS e CTAB. Já na Figura 5.19, as amostras submetidas ao processo de lavagem com micro-espuma de SDS, foram as que apresentaram o maior molhamento.

O comportamento da molhabilidade do solo para as amostras submetidas a lavagem com solução de RML, foram muito semelhantes, e assim como descrito anteriormente, é possível que o RML de maior concentração, por possuir mais micelas em solução, tenha contribuído para a maior remoção do contaminante, enquanto que os monômeros em solução, da amostra de menor concentração, tiveram mais afinidade com o solo. Assim, supõe-se que os diferentes mecanismos de ação deste biotensioativo tenham contribuído para o maior molhamento do solo, o que reforça a importância deste biossurfatante nos processos de remediação.

Na Figura 5.19, a maior molhabilidade das amostras que foram submetidas à lavagem com micro-espuma de SDS, pode estar associado à remoção do óleo diesel por este surfatante. Neste caso, não foi levada em consideração a adsorção deste surfatante, visto que este fenômeno é praticamente inexistente, como verificado no ítem 5.2.2, deste trabalho.

A contribuição para o molhamento das amostras submetidas a lavagem com micro-espuma de CTAB pode estar relacionado a adsorção deste composto no solo, pois como foi verificado nos ensaios de adsorção, este surfatante tem grande afinidade pelo meio poroso.

Semelhante ao descrito no ítem anterior, diante dos resultados apresentados, pode-se constatar que o aumento da molhabilidade pode ser devido a dois fatores: remoção do poluente e adsorção dos surfatantes no meio poroso. O primeiro fator está diretamente relacionado com o objetivo principal deste trabalho, sendo este resultado bastante satisfatório.

O segundo fator, neste caso, é considerado como um aspecto positivo, pois os processos de remediação não são ações isoladas, podendo após uma descontaminação física ser implantado um processo biológico para a remoção total do poluente. Com isso, a presença de surfatante adsorvido no solo ainda contaminado, pode contribuir para o maior acesso ao poluente pelo micro-organismo, devido às interações superficiais entre o poluente e o surfatante.

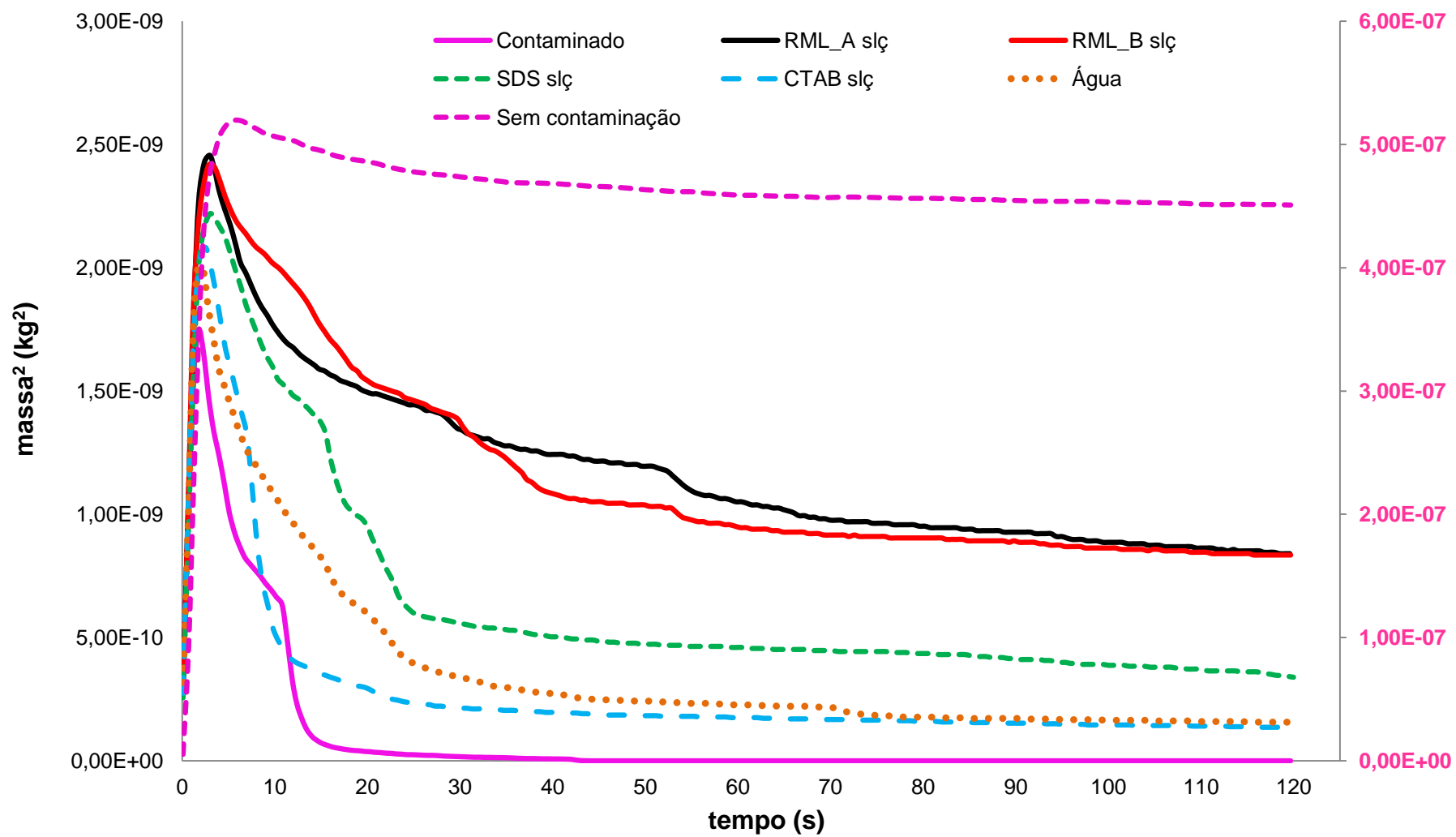


Figura 5.18 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por óleo diesel. Lavagem utilizando solução.

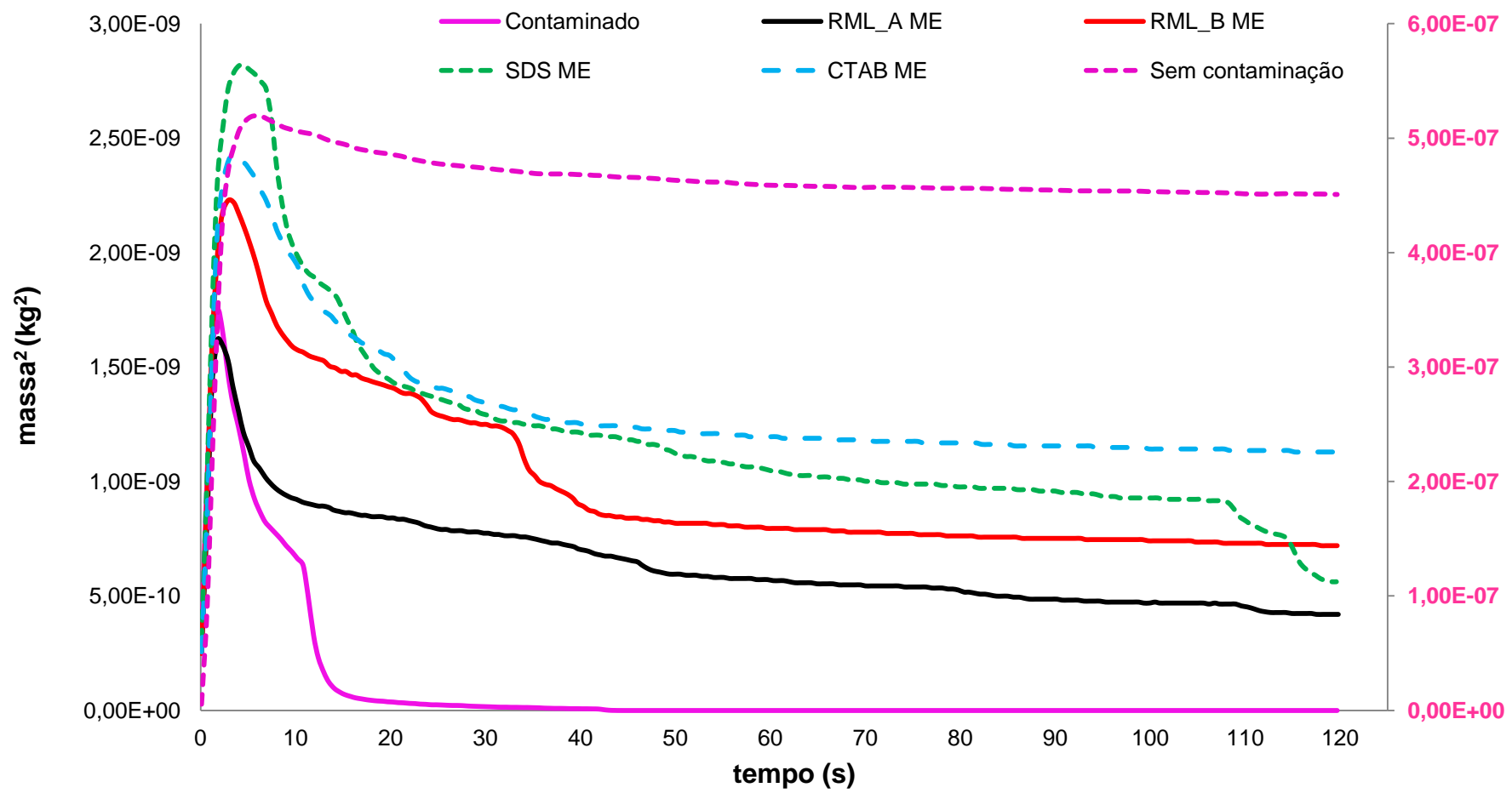


Figura 5.19 – Molhamento das amostras de solo contaminadas por óleo diesel. Lavagem utilizando micro-espuma.

Resumindo as observações nos ensaios de molhamento, pode-se dizer que esses gráficos correspondem a 2 etapas: na primeira, ocorre a ascensão capilar da água através do meio poroso, o que é função da tensão superficial da água e ângulo de contato da água com as partículas que compõem o solo. Em uma segunda etapa, ao se destacar o meio poroso do reservatório de água, o líquido retido pelo meio poroso se manterá preso por forças capilares, que são maiores quanto maior for o molhamento.

Observa-se que, para todas as amostras de ambos contaminantes (óleo e petróleo) os solos submetidos ao processo de remediação mostraram um molhamento superior ao do solo contaminado, corroborando os resultados encontrados na remoção. O molhamento foi inferior ao do solo sem contaminação, como esperado, já que a presença do óleo e do petróleo residuais reduz o molhamento pela água. Este ensaio também confirmou que solo contaminado com óleo diesel foi mais eficientemente limpo pelos surfatantes do que o solo contaminado com petróleo.

A variabilidade intrínseca deste método, que depende da compactação da amostra dentro do capilar, levou a grandes erros ao se tentar utilizar esses dados para obter o ângulo de contato das amostras, que era o intuito inicial. No entanto, a análise qualitativa realizada mostrou coerência com os resultados obtidos em outras etapas, como já discutidos.

5.4.2 – Tensão Superficial (γ)

A medida de tensão superficial das soluções após o processo de remediação serve como indicativo de mecanismo de remoção a partir das alterações no fluido de lavagem, que em um primeiro momento continha apenas o surfatante em fase aquosa. A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos para esta medida.

Tabela 5.4 – Tensão superficial dos fluidos de lavagem, antes e após a remediação.

Contaminantes e Fluidos de remediação	Início	Óleo Diesel	Petróleo
	TS	TS	TS
Óleo diesel	24,23 ± 0,08	-	-
Petróleo	33,21 ± 0,37	-	-
Água	72,23 ± 0,11	64,88 ± 0,03	53,83 ± 0,21
SDS	39,08 ± 0,02	29,89 ± 0,48	26,87 ± 0,39
ME - SDS	39,08 ± 0,02	30,29 ± 0,23	35,58 ± 0,11
CTAB	36,02 ± 0,03	65,05 ± 0,27	61,13 ± 0,42
ME - CTAB	36,02 ± 0,03	55,10 ± 0,18	60,75 ± 0,33
RML_A	28,93 ± 0,05	39,64 ± 0,33	44,41 ± 0,16
ME - RML_A	28,93 ± 0,05	45,73 ± 0,06	41,71 ± 0,11
RML_B	28,95 ± 0,01	30,14 ± 0,10	28,75 ± 0,01
ME - RML_B	28,95 ± 0,01	28,11 ± 0,09	27,37 ± 0,01

*ME → micro-espuma

A partir da tabela acima, observa-se que o óleo diesel apresenta menor valor de tensão superficial que o petróleo. Com exceção da água, do SDS e do RML_B, os demais surfatantes apresentaram aumento no valor da sua tensão superficial após o processo de remediação, para ambos contaminantes. A amostra de RML_B manteve-se inalterada, em termos de tensão superficial, após a remediação.

É possível que ao percolarem a coluna em alta vazão (100 mL min^{-1}) os fluidos de remediação provoquem um deslocamento mecânico do poluente. Ao alcançar o frasco coletor do efluente, localizado no fundo da coluna de remediação, ao término do processo, é provável que tenha ocorrido uma agitação de tal amostra, o que possivelmente contribuiu para a formação de emulsão do óleo diesel e do petróleo com os fluidos de remediação, após o processo de descontaminação.

Observou-se nos resultados de remediação, que a água remove pouco ambos os poluentes, os quais formam uma camada de óleo/petróleo na sua superfície, levando a um decréscimo na sua tensão superficial, como ilustrado na Figura 5.20 a. Como não há surfatante, esse óleo não é disperso na fase aquosa, permanecendo como

uma segunda fase na superfície da água. Outro fator que pode contribuir para redução da tensão superficial deste efluente é a remoção de compostos hidrossolúveis, como ácidos orgânicos presentes no solo.

Outro efluente que teve sua tensão superficial reduzida foi o da remediação com SDS, tanto na forma de solução quanto na de ME. O SDS promoveu alta remoção para ambos contaminantes e sabe-se que o SDS é um tensoativo muito empregado para emulsificação, no entanto, as gotículas do poluente que não foram emulsionadas, visto que não foram submetidas a forte agitação, podem ter migrado para a superfície (interface L-G) devido a diferença de densidade entre o poluente e a solução, o que ocasionou o decréscimo da tensão superficial do efluente (Figura 5.20 b). O excesso de surfatante também se concentra na superfície, reduzindo a tensão superficial final.

Observa-se para o efluente da remediação com CTAB, tanto na forma de solução quanto de ME, um aumento na tensão superficial. O CTAB é o surfatante que menos remove os poluentes, no entanto ao remover, pode formar emulsões estáveis devido às diferenças eletrostáticas entre as moléculas do surfatante e às dos contaminantes, visto que possuem cargas positivas e negativas, respectivamente. Outro fator que pode ter contribuído para o aumento da tensão superficial deste efluente é a adsorção do CTAB na matriz porosa recoberta pelo poluente, devido a atração eletrostática. Assim, o CTAB está menos disponível para adsorver na interface L-G, e assim a tensão superficial da sua solução final após remediação é maior que a tensão inicial. Ainda assim, esta tensão é menor do que a da água pura, indicando que ainda existe excesso superficial de surfatante (Figura 5.20 c).

O efluente gerado no processo de remediação com RML_A, tanto na forma de solução como de ME, também apresentou aumento da tensão superficial em relação ao fluido original, embora este efeito seja menor do que o observado para o CTAB. É provável que o RML_A ao percolar a coluna, tenha mobilizado o contaminante do solo, formando emulsão e assim como o CTAB, restando menos monômeros na interface L-G, o que conferiu o aumento da tensão superficial do efluente (Figura 5.20 d). Além disso, como visto anteriormente, o RML também adsorve no solo, reduzindo sua concentração em solução.

Para a amostra de RML_B, onde a tensão superficial se mantém praticamente constante nos efluentes cujos solos foram submetidos ao tratamento com solução e ME, a explicação pode estar associada à concentração da amostra de biossurfatante, que por ser dez vezes o valor da CMC, possui um reservatório de micelas que além de

solubilizar o contaminante presente no solo, mantendo-o emulsionado no efluente, podem migrar para a superfície e assim manter a tensão superficial praticamente inalterada (Figura 5.20 d).

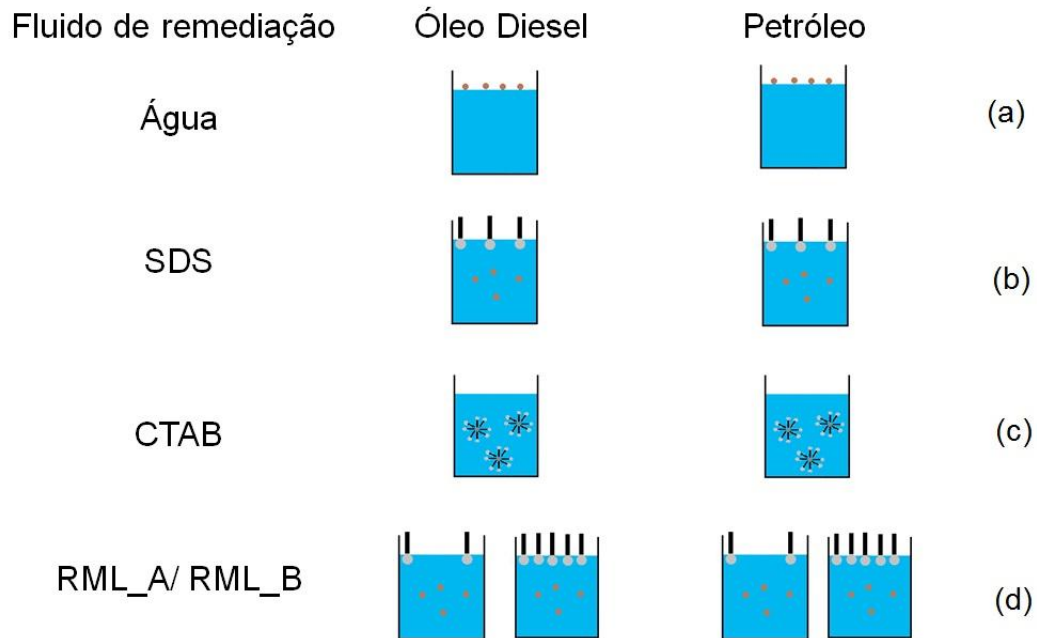


Figura 5.20 – Fenômenos que podem estar ocorrendo no processo de remediação.

5.4.3 – Potencial zeta (ζ)

A Tabela 5.5 mostra os resultados de potencial zeta obtidos para amostras de solo antes e após o processo de remediação.

Tabela 5.5 – Valores de potencial zeta para o solo com diferentes tratamentos.

Amostra	ζ média	Óleo Diesel	Petróleo
		ζ média	ζ média
Sem contaminação	-14,66 ± 1,37	-	-
Solo cotaminado		-29,25 ± 0,51	-16,57 ± 0,96
Água		-29,16 ± 2,49	-17,09 ± 2,38
SDS		-25,86 ± 1,90	-28,47 ± 3,34
ME/SDS		-23,72 ± 4,24	-22,73 ± 2,17
RML_A		-29,71 ± 1,44	-24,02 ± 1,34
ME/RML_A		-29,44 ± 1,66	-26,49 ± 3,43
RML_B		-28,93 ± 1,36	-43,54 ± 1,62
ME/RML_B		-27,09 ± 0,59	-53,89 ± 2,41
CTAB		-31,11 ± 1,52	-0,02 ± 0,05
ME/CTAB		-27,42 ± 1,33	-2,30 ± 2,59

*ME → micro-espuma

A partir da tabela acima, observa-se que o solo, ao ser submetido a contaminação com óleo diesel e petróleo, sofreu um aumento da carga negativa, quando comparado ao solo livre de contaminantes, sendo mais acentuada para o primeiro poluente.

Ao ser submetido a lavagem com solução de SDS a amostra de solo inicialmente contaminada com óleo diesel apresentou uma diminuição muito pequena na sua carga negativa. Mesmo comportamento foi observado ao ser utilizado micro-espuma deste surfatante, porém em maior proporção. Já para o solo inicialmente

contaminado com petróleo, ao ser submetido a lavagem com solução de SDS, apresentou um aumento na sua carga negativa. Mesmo comportamento foi observado ao ser utilizado micro-espuma deste surfatantes, porém em menor proporção.

Empregando CTAB como fluido de remediação, observou-se que não houve alteração significativa na carga elétrica do solo. Mesmo comportamento foi observado ao ser utilizado micro-espuma deste surfatante. Para o solo inicialmente contaminado com petróleo, ao ser submetido a lavagem com solução de CTAB, apresentou uma diminuição na sua carga negativa, indicando uma neutralização. Mesmo comportamento foi observado ao ser utilizado micro-espuma deste surfatantes, porém em menor proporção.

Na remediação com RML_A, ao comparar a lavagem com solução e micro-espumas, foi observado que o solo inicialmente contaminado com petróleo sofreu maior alteração de cargas por influência do processo de lavagem que o solo inicialmente contaminado com óleo diesel. Mesma observação é feita ao comparar os dois processos de remediação com o RML_B, onde percebe-se que o solo inicialmente contaminado com petróleo sofreu maior alteração de cargas por influência do processo de lavagem que o solo inicialmente contaminado com óleo diesel.

Diante do exposto, estima-se que os prováveis mecanismos de remoção dos contaminantes no solo são por solubilização e mobilização, para a remediação do óleo diesel (Figura 5.21 a) e do petróleo, respectivamente (Figura 5.21 b).

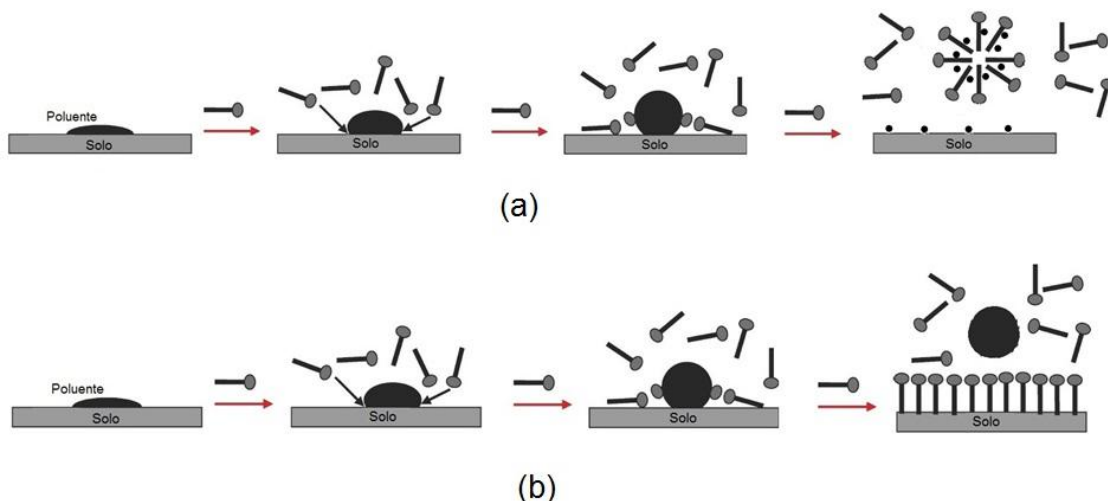


Figura 5.21 – Mecanismos de remoção dos poluentes: solubilização(a) e mobilização (b).

Na mobilização, o surfatante tem que adsorver na superfície para remover o poluente, como de fato é observado nos valores referentes ao contaminante petróleo. O CTAB, ao adsorver, reduz o valor do potencial zeta para próximo de zero, iniciando uma forte adsorção no solo contaminado. O SDS e o RML, ao adsorver, por terem carga líquida negativa, aumentam a magnitude do potencial zeta (o solo fica mais negativo). Na solubilização, não há necessidade de adsorção na superfície para remoção do poluente, como de fato também pode ser observado nos ensaios referentes ao óleo diesel, pois o potencial zeta foi aproximadamente constante em todas as amostras, indicando baixa adsorção no solo.

Ainda, o óleo diesel assim como o petróleo, não possui em sua formulação apenas hidrocarbonetos, mas também outros compostos (por exemplo, enxofre) que podem ser minimizados no seu processo de produção, ao contrário do petróleo. Os constituintes minoritários do óleo diesel podem estar adsorvendo na matriz porosa e interagindo sinérgicamente com os compostos do solo, provocando um aumento da sua carga negativa. Para o solo contaminado com petróleo, fenômenos desta natureza também podem estar acontecendo, porém de uma maneira menos acentuada. Considerando que o petróleo possui uma composição mais complexa que o óleo diesel, o efeito dos outros compostos que o constituem podem estar interagindo entre si e provocando um menor efeito de cargas no solo.

KAYA e YUKSELEN (2005) também observaram em seu estudo que a presença de surfatantes catiônicos contribuíram para uma diminuição significativa do potencial eletrocinético (o solo apresentou uma carga mais positiva) enquanto que a presença de surfatantes aniônicos contribuiu para o aumento da carga negativa do solo (o solo tornou-se mais negativo). Estes autores atribuíram estas observações ao fato de haver inúmeras interações que dependem do tipo de solo, da natureza do surfatante e do pH do sistema.

6 – CONCLUSÕES

Diante dos resultados de caracterização dos surfatantes apresentados, pode-se observar que estes compostos comportaram-se de maneiras diferentes quando submetidos às mesmas condições de trabalho, isso pode ser devido as suas naturezas químicas distintas.

A variação do pH influenciou apenas na estabilidade das micro-espumas formadas pela amostra de biossurfatante mais concentrada. Para os demais surfatantes, observou-se que a variação do pH não influenciou na estabilidade das suas micro-espumas. No entanto, ao se trabalhar nas condições favoráveis a estabilização das micro-espumas, esta amostra de biossurfatante (RML_B) atingiu resultados muito próximos ao surfatante sintético de mesma natureza química.

Em relação aos processos de remediação estudados, conclui-se que a utilização do surfatante catiônico nestas condições operacionais não é recomendada, visto que mostrou o menor desempenho na descontaminação do solo. Na remediação em frascos agitados observou-se que o efeito mecânico prevaleceu; para o processo de remediação em coluna, os fluidos de remediação na forma de micro-espuma, alcançaram o melhor desempenho, devido às suas propriedades que ao penetrar nos interstícios do solo contaminado arrasta em sua superfície as moléculas dos contaminantes. Além de apresentar maiores resultados no processo de remediação, o uso de micro-espumas possui a vantagem de necessitar um volume inicial de solução inferior ao utilizado nos processos de remediação com soluções convencionais, colaborando com a redução dos custos do processo.

Nos ensaios de molhamento do solo após o processo de remediação, pode-se constatar que o aumento da molhabilidade pode ser devido a dois fatores: remoção do poluente e adsorção dos surfatantes no meio poroso. Ainda, a partir das análises de potencial zeta e tensão superficial do efluente, foi possível estimar o mecanismo de remoção dos poluentes, sendo o óleo diesel removido por solubilização e o petróleo por mobilização.

Diante do exposto, conclui-se que, o uso do biossurfatante ramnolipídio RML_B sob a forma de micro-espuma, é o mais recomendado visto que, em muitas situações, mostrou ação semelhante ao surfatante químico SDS. Ademais, o biossurfatante por ser sintetizado a partir de fontes renováveis e possuir um processo de biodegradação mais rápido que o SDS, necessita uma quantidade menor que a do surfatante químico para aplicação, tornando-se, portanto, vantajoso em relação à remoção de poluente e à qualidade ambiental.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 – Remover o contaminante do efluente gerado

A quantidade de efluente gerado na lavagem do solo é bastante grande, sendo composto pelo contaminante, surfatantes e água, portanto, é necessário fazer o mínimo de tratamento neste efluente para que possa ser descartado.

Uma sugestão de tratamento é a separação do contaminante da água, onde pode ser empregada uma membrana permeável a água. Com isso, o contaminante ficaria retido o que poderia contribuir para a sua recuperação e melhor disposição para descarte.

Outra sugestão de trabalho em relação ao efluente gerado é fazer a sua biorremediação. Sabe-se que vários micro-organismos são degradadores de petróleo e seus derivados, com isso, pode-se utilizar técnicas de bioestimulação ou bioaugmentação para minimizar a carga orgânica do efluente.

7.2 – Acoplar um processo biológico após o processo físico

É relatado na literatura que os processos de remediação não são operações isoladas, portanto, a sugestão de um processo biológico no solo após a descontaminação física é bastante pertinente.

Assim como no efluente, o solo pode ser alvo do tratamento biológico, ou biorremediação, para maior minimização ou extinção da carga oleosa presente no meio poroso. Para tanto, várias técnicas também podem ser aplicadas, entre elas a bioestimulação e bioaugmentação.

7.3 – Testar a concentração de biossurfatante ideal para uso em remediação

Neste trabalho foram utilizadas apenas duas concentrações de biossurfatante, no entanto seria interessante o estudo de outras faixas de concentrações deste biotensioativo para que estime a concentração máxima acima da CMC para sua aplicação.

7.4 – Avaliação econômica do processo de remediação

A questão econômica é um fator, na maioria dos casos, determinante na escolha do processo. Com isso, seria interessante fazer uma avaliação econômica

completa do processo de remediação, levando em consideração os impactos ambientais a médio e longo prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-MAWGOUD, A. M., LÉPINE, F., DÉZIEL, E., “Rhamnolipids: diversity of structures, microbial origins and roles”, **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 86, n.5, pp. 1323 – 1336, Mar. 2010.
- ADAMSON, A. W., GAST, A. P., **Physical Chemistry of Surfaces**, 6 ed., New York John Wiley & Sons, Inc., 1997.”
- BENINCASA, M., CONTIERO, J., MANRESA, M. A., MORAES, I. O., Rhamnolipid production by *Pseudomonas aeruginosa* LBI growing on soapstock as the sole carbon source”. **Journal of Food Engineering**, v. 54, n. 4, pp. 283 – 288, Out. 2002.
- BENTO, D. M., 2005, *Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS*. Dissertação de M. Sc., FURG, Rio Grande, RS, Brasil.
- BUTT, H-J., GRAF, K., KAPPL, M., **Physics and Chemistry Interfaces**, 1 ed., Berlin, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2003.
- CAMEOTRA, S. S., SINGH, P., “Bioremediation of oil sludge using crude biosurfactants”, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 62, n.3, pp. 274 – 280, Out. 2008.
- CHEN, S-Y., WEI, Y-H., CHANG, J-S., “Repeated pH-stat fed-batch fermentation for rhamnolipid production with indigenous *Pseudomonas aeruginosa* S2”, **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 76, n.1, pp. 67 – 74, Abr. 2007.
- COHEN, R., OZDEMIR, G., EXEROWA, D., “Free thin liquid films (foam films) from rhamnolipids: type of the film and stability”, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 29, n. 2, pp. 197 – 204, Jun. 2003.
- COUTO, H. J. B., 2007, *Remediação de solos arenosos contaminados por óleo diesel com soluções de surfatantes e espumas*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COUTO, H. J. B., MASSARANI, G., BISCAIA Jr., E. C., SANT’ANNA Jr., G. L., “Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, pp. 1325 – 1334, Maio 2009.
- DALTIN, D., **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 1 ed. São Paulo, Editora Blucher, 2011.

- DEL RIO, D. T., 2004, *Biossorção de Cádmio por leveduras Saccharomyces cerevisiae*. Dissertação de M. Sc., USP, Piracicaba, SP, Brasil
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. “Sistema brasileiro de classificação de solos”. 2009. Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/>>. Acesso em 20 fev. 2011.
- FENG, W., SINGHAL, N., SWIFT, S., “Drainage mechanism of microbubble dispersion and factors influencing its stability”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, pp. 548 – 554, Set. 2009.
- FIGUEREDO, R. C. R., RIBEIRO, F. A. L., SABADINI, E., “Ciência de espumas: aplicação na extinção de incêndios”, **Química Nova**, v.22, n.1, pp. 126 – 130, Fev. 1999.
- FIÚZA, A. M. A., “Considerações sobre a tecnologia de reabilitação de solos contaminados”, **Indústria e Ambiente**, n. 54, Jan/Fev 2009. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/IndustriaAmbiente_000.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2009.
- FREE, M. L., “The Use of Surfactants to Enhance Particle Removal from Surfaces” In: Kohli, R., Mittal, K. L. (eds). **Developments in surface contamination and cleaning: fundamentals and applied aspects**, 1 ed., capítulo 14, New York, William Andrew Inc., 2008
- FREIRE, D. M. G, ARAUJO, L. V., KRONENBERGER, F. A., NITSCHKE, M., “Biosurfactants as emerging additives in food processing”. In: Passos, M. P., Ribeiro, C. P. (eds). **Innovation in Food Engineering: New Techniques and Products**, 1 ed., capítulo 23, New York, CRC Press, 2009.
- FU, H., ZENG, G. ZHONG, H., YUAN, X., WANG, W., HUANG, G., LI, J., “Effects of rhamnolipid on degradation of granular organic substrate from kitchen waste by *Pseudomonas aeruginosa* strain”, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 58, n. 2, pp. 91 – 97, Ago. 2007.
- GAYLARDE, C. C., BELLINASCO, M. L., MANFIO, G. P., “Biorremediação”, **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 34, pp. 36 – 43, Jan/Jun. 2005.
- GAUTAM, K. K., TYAGI, V. K., “Microbial surfactant: a review”, **Journal of Oleo Science**, v. 55, n. 4, pp. 155 – 166, Mar. 2006.

- GERMAIN, J. C. e AGUILERA, J. M., Identifying industrial food foam structures by 2D surface image analysis and pattern recognition, v. 111, n. 2, pp. 440 – 448, Jul. 2012.
- HAN, M., JI, G., NI, J.,” Washing of field weathered crude oil contaminated soil an environmental compatible surfactant, alkyl polyglucoside”, **Chemosphere**, v. 76, n. 5, pp. 579 – 586, Jul. 2009.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA, “Relatório de acidentes ambientais 2006-2010”, Abr. 2011. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergencias_ambientais/relatorio_acidentes_2010.pdf>. Acesso em 12 dez. 2011
- IWAMOTO, T., NASU, M., “Current bioremediation practice and perspective”, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 1, pp. 1 – 8, Out. 2001.
- JAUREGI, P., VARLEY, J., “Colloidal gas aphrons: potential applications in biotechnology”. **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 10, pp. 389 – 395, Out. 1999.
- JAUREGI, P., MITCHELL, G. R., VARLEY, J., “Colloidal Gas Aphrons (CGA): Dispersion and Structural Features”, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 46, n. 1, pp. 24 – 36, Jan. 2000.
- KANJILAL, S., MAITI, S., KAIMAL, T. N. B., “Synthesis and Physicochemical Studies of Methyl-12-[1'- β -D-lactosyl]-octadec-9-ene-1-oate: A Novel Biosurfactant Analog”, **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 2, n. 4, pp 531 – 538, Out 1999.
- KAYA, A., YUKSELEN, Y., “Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n.1 – 3, pp. 119 – 126, Abr. 2005
- KHOSHDAST, H., ABBASI, H., SAM, A., NOGHABI, K. A., “Frothability and surface behavior of a rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* MA01”, **Biochemical Engineering Journal**, v. 60, n. 15, pp. 127 – 134, Jan. 2012.
- KRONEMBERG, F. A., 2007, *Produção de ramnolipídeos por Pseudomonas aeruginosa PA1 em biorreator com oxigenação por contactor de membranas*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- KUMMROW, F., UMBUZEIRO, G. A., “Uso de blue rayon para a extração/concentração de compostos policíclicos em amostras ambientais”, **Química Nova**, v. 29, n. 3, pp. 528 – 534, Maio/Jun. 2006.
- LAI, C.–C., HUANG, Y – C., WEI, Y – H., CHANG, J – S., “Biosurfactant enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n.1 – 3, pp. 609 – 614, Ago. 2009.
- LANG, S., WULLBRANDT, D., “Rhamnose lipids - biosynthesis, microbial production and application potential”, **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 1, pp 22 – 32, Jan. 1999.
- LARMIGNAT, S., VANDERPOOL, D., LAI, H. K., PILON, L., “Rheology of colloidal gasaphrons (microfoams)”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 322, pp. 199 – 210, Mar. 2008.
- LOVAGLIO, R. B., SANTOS, F. J., JAFELICCI Jr., M., CONTIERO, J., “Rhamnolipid emulsifying activity and emulsion stability: pH rules”, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 85, n. 2, pp. 301 – 305, Jul. 2011.
- MANCINI, T. M., 2002, *Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo*. Trabalho de Conclusão de Curso, UNESP, São Paulo, SP, Brasil.
- MILLIOLI, V. S., SOBRAL, L. G. S., SÉRVULO, E. F. C., CARVALHO, D. D., “Biorremediação de solo impactado com óleo cru: avaliação da potencialidade da utilização surfatantes”. **Série Tecnologia Ambiental**, n. 50, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- MILLIOLI, V. S., 2009, *Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminada com hidrocarbonetos de petróleo*. Tese de D. Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MOHAMMADI, R., WASSINK, J., AMIRFAZLI, A., “Effect of surfactants on wetting of super-hydrophobic surfaces”, **Langmuir**, v. 20, n. 22, pp. 9657 – 9662, Out. 2004.
- MONCADA, M. P. H., 2004, *Estudo em Laboratório de Características de Colapso e Transporte de Solutos Associados à Infiltração de Licor Cáustico em um Solo Laterítico*. Dissertação de M. Sc., PUC/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULLIGAN, C. N., EFTEKHARI, F., “Remediation with surfactant foam of PCP – contaminated soil”, **Engineering Geology**, v. 70, n. 3 – 4, pp. 269 – 279, Nov. 2003.

- MULLIGAN, C. N., "Environmental applications for biosurfactants", **Environmental Pollution**, v. 133, n. 2, pp. 183 – 198, Jan. 2005.
- MYERS, D., **Surfactant Science and Technology**, 3 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- NGUYEN, T. T., YOUSSEF, N. H., MCINERNEY, M. J., SABATINI, D. A., "Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation". **Water Research**, v. 42, n. 6-7, pp. 1735 – 1743, Mar. 2008.
- NITSCHKE, M., PASTORE, G. M., "Biossurfactantes: propriedades e aplicações". **Química Nova**, v. 25, n. 5, pp. 772 – 776, Set/Out. 2002.
- NITSCHKE, M., PASTORE, G. M., "Biossurfactantes a partir de resíduos agroindustriais". **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v.1, n. 31, p. 63 - 67, Jul/Dez 2003.
- NITSCHKE, M., COSTA, S. G. V. A. O., "Biosurfactants in food industry", **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 5, pp. 252 – 259, Maio 2007.
- NOORDMAN, W. H., BRUSSEAU, M. L., JANSSEN, D. B., "Adsorption of a multicomponent rhamnolipid surfactant to soil", **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 5, pp. 832 – 838, Fev. 2000.
- OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, J. F., MOUDGIL, B., "Optimizing micro-foam rheology for soil remediation", **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, pp. 269 - 286, Nov. 2004.
- ORATHAI, P., SUMAETH, C., RATANA, R., "Solution properties and vesicle formation of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 72, n. 1, pp 6 – 15, Ago. 2009.
- PETSEV, D. N., DENKOV, N. D., KRALCHEVSKY, P. A., "Flocculation of Deformable Emulsion Droplets: II. InteractionEnergy", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, n. 1, pp 201 – 213, Dez. 1995.
- PIRÔLLO, M.P.S., 2006, *Estudo da produção de biossurfactantes utilizando hidrocarbonetos*. Dissertação de M. Sc., UNESP, Rio Claro, SP, Brasil.
- PIRÔLLO, M.P.S., MARIANO, A.P., LOVAGLIO, R.B., COSTA, S.G.V.A.O., WALTER, V., HAUSMANN, R., CONTIERO, J., "Biosurfactant synthesis by *Pseudomonas aeruginosa* LBI isolated from a hydrocarbon-contaminated site", **Journal of Applied Microbiology**, v. 105, n. 5, pp. 1484 – 1490, Nov. 2008.

- RAZA, Z. A., REHMAN, A., MUHAMMAD, S. K., KHALID, Z. M., “Improved production of biosurfactant by a *Pseudomonas aeruginosa* mutant using vegetable oil refinery wastes”. **Biodegradation**, v. 18, n. 1, pp. 115 – 121, Fev. 2007.
- REZENDE, D. A., 2009, *Avaliação da eficiência de anti-espumantes para petróleo a base de silicões e poliéteres*. Dissertação de M. Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RODRÍGUEZ-CRUZ M.S., SANCHEZ-MARTIN M.J., SANCHEZ-CAMAZANO M., “A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils”, **Chemosphere**, v. 61, n. 1, pp 56 – 64, Set. 2005.
- ROJAS, J. W. J., 2007, *Estudo da remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento*. Tese de D. Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- ROSEN, M. J., **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 3 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- ROY, D., VALSARAJ, K. T., CONSTANT, W. D., MUBEEN D., “Removal of hazardous oily waste from a soil matrix using surfactants and colloidal gas aphron suspensions under different flow conditions”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 38, n. 1, pp 127 – 144, Jul. 1994.
- ROY, D., KOMMALAPATI, R. R., VALSARAJ, K. T., CONSTANT, W. D., “Soil flushing of residual transmission fluid: application of colloidal gas aphron suspensions and conventional surfactants solutions”, **Water Research**, v. 29, n. 2, pp. 589 – 595, Fev. 1995a.
- ROY, D., KONGARA, S., VALSARAJ, K. T., “Application of surfactant solutions and colloidal gas aphron suspensions in flushing naphthalene from a contaminated soil matrix”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 42, n. 3, pp 247 – 263, Ago. 1995b.
- SANTA ANNA, L. M. M., 2005, *Produção de ramnolipídios e sua aplicação na remediação de solos impactados por óleo*. Tese de D. Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTA ANNA, L. M. M., SORIANO, A. U., GOMES, A. C., MENEZES, E. P., GUTARRA, M. L. E., FREIRE, D. M. G., PEREIRA JR, N., “Use of biosurfactant in the removal of oil from contaminated sandy soil”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 7, pp. 687 – 691, Jul. 2007.

- SARACHAT, T., PORNUNTHORNTAWEE, O., CHAVADEJ, S., RUJIRAVANIT, R., "Purification and concentration of a rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 using foam fractionation", **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, pp. 324 – 330, Jan. 2010.
- SCHMIDT, C. A. B., "Remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLS)". **Série Temática Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental**, v.1, COAMB/FEN/UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- SEABRA, P. N. C., 2005, *Aplicação de biopilha na biorremediação de solos argilosos contaminados com petróleo*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, E. P., MACÊDO, G. R., COSTA, A. S. S., DUARTE, M. M. L., "Biorremediação de solo arenoso contaminado com hidrocarbonetos". In: **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, pp. 2379, Curitiba, Set. 2004.
- SINGH, A., HAMME, J. D. V., WARD, O. P., "Surfactants in microbiology: Part 2. Application Aspects", **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 1, pp. 99 – 121, Out. 2007.
- URUM, K., PEKDEMIR, T., GOPUR, M., "Optimum conditions for washing of crude oil contaminated soil with biosurfactant solutions", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81, n. 3, pp. 203 – 209, Maio 2003.
- URUM, K., PEKDEMIR, T., "Evaluation of biosurfactant for crude oil contaminated soil washing". **Chemosphere**, v. 57, n. 9, pp. 1139 – 1150, Dez. 2004.
- URUM, K., PEKDEMIR, T., ÇOPUR, M., "Surfactants treatment of crude oil contaminated soils", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 2, pp. 456 – 464, Ago. 2004.
- WANG, S., MULLIGAN, C. N., "Rhamnolipid biosurfactant – enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings", **Process Biochemistry**, v. 44, n. 3, pp. 296 – 301, Mar. 2009.
- WHANG, L - M., LIU, P - W. G., MA, C - C., CHENG, S – S., "Application of biosurfactant, rhamnolipid and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil", **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, pp. 155 – 163, Fev. 2008.

ZIDEHSARAEI, A. Z., MOSHKELANI, M., AMIRI, M. C., “An innovative simultaneous glucoamylase extraction and recovery using colloidal gas aphrons”, **Separation and Purification Technology**, v. 67, n.1, pp. 8 – 13, Maio 2009.