

Dissertação de Mestrado

Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões

Luiz Antonio do Nascimento

Natal, fevereiro de 2011

Luiz Antonio do Nascimento

REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ÓLEO
DIESEL UTILIZANDO UM SISTEMA DE LAVAGEM COM
MICROEMULSÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite.

Natal, RN, Fevereiro de 2011

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Nascimento, Luiz Antonio do.

Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões / Luiz Antonio do Nascimento. - Natal, 2011.

86 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Ricardo Henrique de Lima Leite

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Solo arenoso – Contaminação - Dissertação. 2. Solos contaminados – Remediação - Dissertação. 3. Microemulsões – Caracterização - Dissertação. 4. Método de lavagem – Dissertação. 5. Óleo diesel – Remoção - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Leite, Ricardo Henrique de Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 631.442.1(043.3)

NASCIMENTO, Luiz Antonio do – Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsão. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (UFRN)

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)

RESUMO: Os reservatórios subterrâneos do sistema retalhista de combustíveis representam uma ameaça ambiental, pois em mau estado de conservação esses tanques permitem o vazamento e infiltração do combustível. Para solo contaminado com combustíveis como o óleo diesel este trabalho apresenta os sistemas microemulsionados aplicados pelo método de lavagem. Em ensaios feitos em coluna com amostra de solo arenoso contaminado artificialmente e previamente caracterizado quanto ao seu índice de vazios, à porosidade, à permeabilidade que são parâmetros importantes no tocante ao estudo do método de lavagem. Enquanto as microemulsões foram caracterizadas por sua viscosidade e sua molhabilidade, também foi realizada a variação de matéria ativa partindo da formulação original. A difusividade hidráulica da microemulsão foi estudada a fim de que seja avaliada a injeção deste fluido num solo com as características de arenoso. Os resultados das extrações mostraram excelente desempenho desses sistemas chegando a retirar em torno de 95% do óleo diesel. O que comprova a eficiência da microemulsão no processo remoção do óleo diesel do solo com a vantagem de ser um sistema de fácil obtenção e menos agressivo ao meio ambiente quando comparado aos solventes orgânicos.

Palavras-chaves: Óleo diesel, solo arenoso, microemulsão, método de lavagem.

Luiz Antonio do Nascimento

**Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem
com microemulsão**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 21 / fevereiro / 2011



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Co-orientador – UFERSA



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Membro Interno – UFRN



Profa. Dra. Erika Adriana de Santana Gomes
Membro Externo – UFRN

NASCIMENTO, Luiz Antonio do – Remediation of soils contaminated by diesel fuel using a system of washing with microemulsion. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Concentration area: Chemical Engineering, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (UFRN)

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)

ABSTRACT: The underground reservoirs of fuel retailing system represent an environmental threat, because once in bad conservation, these tanks allow fuel leakage and infiltration. For soil contaminated with fuel, such as diesel oil, the present study introduces the microemulsion systems used by the method of washing. In tests carried out in column with a sample of sandy soil artificially contaminated and previously characterized as to its void level to porosity, to permeability which is an important parameter concerning the study of the method of washing. While microemulsions were characterized for their viscosity and wettability, a variation of active matter was also done departing from the original formulation. The hydraulic diffusivity of the microemulsion was studied so as the injection of such fluid in a soil with sandy characteristics. The results of the extractions revealed the excellent performance of these systems which get to remove around 95% of diesel fuel. This proves the efficiency of the microemulsion in the process of removal of diesel fuel from the soil with the advantage of being a system easily obtainable and less aggressive to the environment when compared to organic solvents.

Key-words: Diesel oil, Sandy soil, microemulsion, method of washing.

Dedicatória

Dedico este trabalho, em sua totalidade, aos meus pais **Antônio** e **Lourdes** pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Um “operário construído”
mas sempre “um operário em construção”.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto pela sua importante contribuição sem a qual, certamente, este trabalho não passaria de um projeto.

Agradeço também ao Prof. Dr. Ricardo Henrique Leite por aceitar a dar sua relevante contribuição.

Minha grande gratidão a todos os professores e aos funcionários do DEQ-UFRN.

Quero fazer um agradecimento especial a todos os meus colegas de laboratório, de turma e da universidade cuja lista de nomes ocuparia mais páginas que esta dissertação; sei que a amizade de todos eles sempre será muito importante para mim. Dada a importância de todos eles, faço minhas as palavras do filósofo grego Aristóteles quando afirmou:

“Sem amigos ninguém escolheria viver,
mesmo que tivesse todos os outros bens”.

Sumário

1. Introdução geral	18
2. Aspectos teóricos.....	21
2.1. O solo.....	21
2.2. Tipos de solos	22
2.3. O solo da cidade de Natal	24
2.4. A contaminação do solo	25
2.5. O óleo diesel	26
2.5.1. Índice de cetano (IC)	27
2.5.2. Composição química do óleo diesel	27
2.6. Os postos de combustíveis e seus tanques.....	28
2.7. Os tensoativos.....	31
2.8. Concentração micelar crítica (cmc).....	34
2.9. Microemulsão	35
2.9.1. O diagrama pseudoternário.....	35
2.10. O óleo vegetal.....	36
2.11. Tipos de remediação de solo	37
2.11.1. Tratamento Químico:.....	39
2.11.2. Processo Fenton:.....	39
2.11.3. Processo Foto-Fenton:	40
2.11.4. Extração de Vapores:.....	40
2.11.5. Encapsulamento:.....	41
2.11.6. Lavagem com Tensoativo:	41
2.11.7. Bioprocessos:.....	42
2.11.7.1. Biorremediação:.....	42
2.11.7.2. Fitoremediação:	43
3. Estado da arte	45
4. Metodologia experimental	49
4.1. Matéria-prima	49
4.1.1. O óleo de coco	49
4.2. Aparato experimental	56
4.2.1. Ângulo de contato:	57

4.2.2. Análise da recuperação do diesel:	58
4.2.3. Viscosidade da microemulsão:	58
5. Resultados e discussões	61
5.1. A formulação do tensoativo.....	61
5.1.1. Cálculo do índice de acidez do óleo (IA)	61
5.1.2. Cálculo do índice de saponificação (IS)	62
5.2. Análise do solo	63
5.3. O preparo da microemulsão.....	67
5.3.1. Caracterização da microemulsão	69
5.3.1.1. Permeabilidade do solo à microemulsão	69
5.3.1.2. Análise reológica da microemulsão	71
5.3.1.3. Análise de molhabilidade	73
5.4. A remoção do óleo.....	75
5.5. Difusividade hidráulica	78
5.5.1. A aplicação do método de lavagem.....	81
5.5.2. Estudo de caso	81
5.5.2.1. Fluxo linear em regime permanente	83
6. Conclusões	88
7. Referências bibliográficas.....	91
8. Anexos.....	101

Lista de figuras

Capítulo 2

Figura 2.1. Perfil idealizado do solo.....	23
Figura 2.2. Principais agentes de contaminação por combustíveis.	26
Figura 2.3. Principais fontes da contaminação por combustíveis.....	26
Figura 2.4. Exemplo de uma torre de destilação atmosférica.....	28
Figura 2.5. Exemplo vazamento de combustível líquido de um reservatório subterrâneo exemplo em um posto abastecimento.	31
Figura 2.6. dodecil benzeno sulfonato de sódio.	32
Figura 2.7. Brometo de cetiltrimetil amônio.	32
Figura 2.8. Docecilsulfato de sódio.	33
Figura 2.9. Polioxietileno (9,10) p-tercotilfenol (Triton X-100).....	33
Figura 2.10. Fosfatidilcolina (lecitina).	34
Figura 2.11. Mecanismo de formação de micelas.	34
Figura 2.12. Identificação da região da concentração micelar critica (cmc).	35
Figura 2.13. Diagrama pseudoternário, com a representação das regiões de Winsor. ...	36
Figura 2.14. Principais ácidos graxos encontrados óleo de coco.	36
Figura 2.15. Técnicas de remediação de solos contaminados	38

Capítulo 3

Figura 3.1. Aumento das áreas contaminadas no estado de São Paulo.	45
Figura 3.2. Exemplo da aplicação do método de lavagem.	46

Capítulo 4

Figura 4.1. Reação de saponificação.	50
Figura 4.2. Exemplo da molhabilidade de diferentes líquido na mesma superfície.....	55
Figura 4.3. Decomposição das forças na gota de liquido.	55
Figura 4.4. Coluna usada nos ensaios.....	56
Figura 4.5. Espectro de absorção no UV-visível da microemulsão.....	58
Figura 4.6. Comportamento dos fluidos segundo curva de tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação.	59

Capítulo 5

Figura 5.1. Curva da cmc do OCS.....	62
Figura 5.2. Curva granulométrica.....	64
Figura 5.3. Desenho do Picnômetro utilizado no ensaio para determinação da densidade aparente da partícula do solo.	65
Figura 5.4. Curva de permeabilidade do solo.....	67
Figura 5.5. Diagrama do sistema água/OCS/álcool isoamílico/óleo diesel.....	68
Figura 5.6. Curvas de permeabilidade das microemulsões	69
Figura 5.7. Curva de permeabilidade do diesel.	70
Figura 5.8. Tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação.	71
Figura 5.9. Análise reológica das microemulsões usada como fluido de lavagem.	72
Figura 5.10. Imagem do ângulo de contato da microemulsão na superfície metálica....	74
Figura 5.11. Imagem do ângulo de contato da água na superfície metálica.....	75
Figura 5.12. Extração do diesel feita com composição original da microemulsão	76
Figura 5.13. Extração do diesel feita com microemulsão de diferentes composições. ..	77
Figura 5.14. Recuperação do óleo como função do teor de água na microemulsão de lavagem.....	78
Figura 5.15. Elemento do meio poroso.....	79
Figura 5.16. Fluxo volumétrico pelo meio poroso	79
Figura 5.17. Área contaminada a ser aplicado o método de remediação.	82
Figura 5.18. Curvas de permeabilidade das microemulsões	82
Figura 5.19. Fluxo linear em um meio poroso.	84
Figura 5.20. Relação entre a pressão em cada elemento do meio poroso e a relação entre os elementos e o comprimento total do meio poroso	85

Lista de tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1. Classificação de alguns minerais do solo e seus diâmetros.....	22
--	----

Capítulo 4

Tabela 4.1. Valores do coeficiente de permeabilidade, k.....	54
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1. Índice de acidez de alguns óleos vegetais.....	61
Tabela 5.2. Dados experimentais do ensaio de peneiramento.....	63
Tabela 5.3. Diâmetros característicos da amostra do solo analisada.....	64
Tabela 5.4. Grau de uniformidade do solo.	65
Tabela 5.5. Valores para a permeabilidade, permeabilidade intrínseca e para os números de Reynolds.	70
Tabela 5.6. Valores das densidades, da viscosidade dinâmica e da viscosidade cinemática das microemulsões, medidas a 25 °C	73
Tabela 5.7. Análise experimental do ângulo de contato da microemulsão	74

Lista de nomenclatura, siglas e símbolos

Constantes em fórmulas

Letras gregas

δ : densidade relativa da partícula

δ_{at} : a densidade da água na temperatura da análise

δ_g : densidade da partícula

δ_a : densidade da água

ε : índice de vazios

η : porosidade

μ : viscosidade do fluido

γ : peso específico real da partícula

γ_a : peso específico da água

γ_{ME} : peso específico da microemulsão

γ_s : peso específico do solo

σ_{lg} : tensão líquido-gás,

σ_{sg} : tensão sólido-gás

σ_{sl} : tensão sólido-líquido

Demais constantes

A_c : área (ou seção) transversal da coluna,

c_i :

D_{ef} (ou D_{10}): diâmetro efetivo de partícula

D_{30} : diâmetro correspondente a 30%, em peso, total de todas as partículas menores que ele

D_{60} : diâmetro correspondente a 60%, em peso, total de todas as partículas menores que ele

Eq_{KOH} : equivalente químico do hidróxido de potássio

Eq_{NaOH} : equivalente químico do hidróxido de sódio

f : fator de correção de soluções

H : altura total da coluna

h_{cl} : altura da coluna de líquido

Δh_{cl} : variação na altura da coluna de líquido
IA: índice de acidez
IC: índice de cetanos
IS: índice de saponificação
k: coeficiente de permeabilidade
L: comprimento do meio poroso
 L_l : altura do leito
 m_i massa inicial do solo
 m_f massa final do solo
 m_{ME} : massa da microemulsão
Pot: potência da bomba
 P_1 : peso do picnômetro + solo + água
 P_2 : peso do picnômetro + água
 P_a : teor de umidade
 P_s : peso do solo seco
 q_i : vazão de líquido em determinada direção
 \dot{q} : vazão mássica de líquido
Q: vazão de líquido
Re: número de Reynolds
 v_i : velocidade de líquido em determinada direção
 V_a : Volume de água
 V_s : volume de minerais, ou seja da parte sólida
 V_t : o volume total do solo, incluindo volume de água, ar e minerais

Siglas

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP: Agência Nacional do petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CETESB: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.
São Paulo.
cmc: Concentração Micelar Crítica
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

Diesel B: atualmente é o diesel com 3.500 ppm de enxofre(fonte)

Diesel D: atualmente é o diesel com 2.000 ppm de enxofre

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA (OU USEPA): é a sigla para Environmental Protection Agency, a Agência Ambiental do Governo norte americano

Gasolina C: gasolina formada pela mistura da gasolina A e etanol anidro, cujo percentual está determinado pela lei nº 10.696/2003

GLP: gás liquefeito de petróleo

HBL: balanço hidrofílico-lipofílico

IGARN: Instituto de Gestão das Águas do Rio Grande do Norte

ME: microemulsão

NBR: abreviatura usada pela ABNT para Norma Técnica Brasileira

OCS: óleo de coco saponificado

SEMURB: Secretaria Municipal do Meio Ambiente e Urbanismo, da cidade de Natal, Rio Grande do Norte

Sindipostos/RN: Sindicato do Comércio Varejista de Derivados de Petróleo do RN. Rio Grande do Norte

VOC's: sigla em inglês para Compostos Orgânicos Voláteis

WI: região de Winsor número 1

WII: região de Winsor número 2

WIII: região de Winsor número 3

WIV + Sólido: região de Winsor número 4 com a presença de material sólido

WIV: região de Winsor número 4

Capítulo 1

Introdução geral

1. Introdução geral

As empresas quando iniciam suas atividades adquirem um passivo ambiental independente de sua presença na anterior na região. Geralmente ligado a multas ou a infrações das leis ambientais, situação que se quer evitar devido à repercussão negativa do fato, o passivo ambiental vai mais além. Ao reconhecer seu passivo ambiental, as empresas podem usá-lo para traçar possíveis despesas num curto ou longo prazo.

Para Ribeiro (1998) os passivos ambientais – que são os valores monetários ou a prestação de serviço a serem pagos por aqueles que em sua atividade danificam ou danificaram o meio ambiente – gerados por indústrias ou empresas são de sua total responsabilidade. Portanto, todas elas precisam se enquadrar nas leis ambientais vigentes no país a fim de garantir a preservação do meio ambiente para as próximas gerações.

As possíveis agressões ambientais é um assunto que interessa a toda sociedade civil. Os postos revendedores de combustíveis são considerados poluidores em potenciais, pois seus tanques de armazenamento subterrâneo têm em estoque milhares de litros de combustível; e quando estes sofrem algum dano, a contaminação é quase imperceptível. A publicação da Resolução nº 273 de 29 de novembro 2000 do Conselho Nacional do Meio Ambiente passou a nortear o mercado dos postos de combustíveis em todo Território Nacional (CONAMA, 2001).

A criação de leis tendo como alvo a preservação ou a conservação do meio ambiente assim como discussões de caráter internacional é cada vez mais crescente na sociedade. Em 31 de agosto de 1981 o governo brasileiro publicou a Lei nº 6938, conhecida como a Lei de Políticas Nacional do Meio Ambiente que tinha como um dos objetivos preservar o meio ambiente. Entre outros, também são alvos da mesma lei manter o equilíbrio ecológico, racionalizar o uso do solo, do subsolo, da água e do ar, proteger ecossistemas, controle de atividades que oferecem ou venham a oferecer risco de poluição, proteger áreas sob ameaça e recuperar outras degradadas (Brasil, 1981).

Os derivados de petróleo, como os combustíveis, despertam atualmente grande preocupação das organizações ligadas à defesa do meio ambiente devido à sua

Introdução geral

agressividade. Sabidamente, a água e os hidrocarbonetos têm propriedades químicas completamente opostas, logo uma desejada miscibilidade entre ambos não seria observada. Entretanto, no Brasil a gasolina a venda nos estabelecimentos tem de 20 a 24% (v/v) de etanol anidro (álcool etílico) (Pereira et al., 2004), fato que favorece a solubilização de alguns compostos com acentuado grau de toxicidade como os de cadeia aromática, destacando-se os BTXs (benzeno, tolueno e xileno) que causam danos graves à saúde das pessoas e das outras formas de vida que venham a ingeri-los (TIBURTIUS, 2005).

A eventual contaminação deste lençol freático seria a pior consequência da contaminação do solo, pois praticamente toda água que abastece as residências e é consumida pela população vem de cerca de 1.500 pontos de captação que espalhados pela cidade retiram água do subsolo (IGARN, 2007).

As águas subterrâneas são as principais fontes de água não apenas em Natal. Em todo o mundo mais de 1,5 bilhão de pessoas dependem dessas águas (CTÁGUAS A REVISTA DAS ÁGUAS, 2009). No Brasil mais 15% dos lares fazem uso dela. Por ser um composto líquido, o óleo diesel pode ser arrastado pela água da chuva para galerias ou para o interior do solo. A remediação do solo é um processo de limpeza no qual são empregadas técnicas para retirar, reduzir a carga de agentes contaminantes ou impedir a sua propagação. Podendo ser feita por agentes químicos, físicos, biológicos e físico-químicos ou a combinação destes.

Um tanque de armazenamento subterrâneo de combustível quando danificado pode lançar considerável quantidade de líquido para o exterior por um tempo prolongado; o fluido ao encontrar um ambiente propício ao seu transporte locomove-se, espalhando-se pela região no entorno. Para evitar danos maiores ao habitat diversas técnicas de remoção e/ou contenção desse combustível foram desenvolvidas.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. O solo

Integrante de uma das matrizes ambientais, o solo é parte mais superficial da crosta terrestre limitada pela atmosfera. A ciência destinada para seu estudo é a Pedologia (do grego, “pedon” quer dizer solo, terra). A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), renomada instituição reconhecida internacionalmente pela excelência em trabalhos, através do Centro de Pesquisa de Solo conceitua o solo como sendo:

“Uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza, onde ocorrem. Ocasionalmente podem ter sido modificados por atividade humana” (EMBRAPA, 1999).

A formação do solo deve-se ao intemperismo sofrido pelas rochas ao longo de séculos. Esse fenômeno leva a desagregação dos minerais seguindo por reações físicas, químicas e biológicas. O solo pode ser considerado um sistema trifásico, pois nota-se claramente a existência de três partes: uma fração mineral que pode estar ou não associada a matéria orgânica, uma líquida e outra gasosa ambas nas regiões intersticiais dos grãos.

O solo apresenta-se diferente, dependendo da região, e sua composição é basicamente de minerais, que podem ser agrupadas em três grupos principais segundo a granulométrica dos minerais. E essa porção mineral pode estar associada à matéria orgânica, ou ainda ser formada apenas por ela, outros componentes importantes são os gases e a água (COSTA, 2004).

A NBR nº 6502 de setembro de 1995 (ABNT, 1995), entre outras coisas, classificou o solo de acordo com granulometria de seus constituintes. A Tabela 2.1 apresenta alguns minerais com seus respectivos diâmetros, ou faixa classificatória dos mesmos.

Tabela 2.1. Classificação de alguns minerais do solo e seus diâmetros.

Classificação mineral	Diâmetro da Partícula (mm)
Argila	< 0,002
Silte	0,002 – 0,060
Areia Fina	0,060 – 0,200
Areia Média	0,200 – 0,600
Areia Grossa	0,600 – 2,000
Seixo	>2,0

A ocorrência desses minerais (Tabela 2.1) em determinadas regiões depende de vários fatores entre eles o clima que é um agente de extrema importância na formação e transformação do solo.

2.2. Tipos de solos

Os principais tipos de solo estão classificados em: arenoso, argiloso, siltoso, húmico e calcáreo. Esses tipos, por sua vez, apresentam subdivisões.

Solo Arenoso: é o solo formado por material pouco consolidado; grãos soltos, com pouca compactação. É um solo com baixo teor de matéria orgânica e excelente permeabilidade, ou seja baixa capacidade de retenção de água.

Solo Argiloso: é o solo com baixa concentração de areia e salitre. Por ter grãos menores que os grãos de areia retém maior quantidade de água, ou seja é um tipo de solo pouco permeável.

Solo siltoso: é o solo rico em silte (também chamado de limo). Estes, são grãos leves e menores que os da areia, porém maiores que os de argila. Seus minerais não se agregam tanto como os da argila.

Solo Humífero: é o solo com grande quantidade de matéria orgânica oriundo da biomassa, por isso apresenta elevado grau de fertilidade tendo as condições ideais para ser cultivado. A matéria orgânica é formada pela decomposição de plantas pelos microorganismos o que torna o solo com coloração escura e acentuada retenção de água.

Solo Calcáreo: caracterizado por ser formado basicamente pelo carbonato de cálcio (CaCO_3), tem seu pH com forte característica básica. Solos como esse são fontes de minerais para ajuste químico em outros solos melhorando assim sua fertilidade.

O solo está organizado em faixas horizontais, e à medida que descemos atingimos diferentes camadas cujas dimensões variam de uma região para outra. Entretanto não há uma regularidade entre as mesmas; estudos geológicos mostram que com a movimentação natural da terra pode ocorrer a sobreposição de camadas. Como estas podem ser formadas por diversos minerais com tamanhos diferentes é importante verificar o grau de uniformidade que mede a homogeneidade do solo.

Uma das formas de melhor visualização destes horizontes é pelo perfil do solo. Trata-se de um corte transversal desde a superfície. A Figura 2.1 mostra um perfil idealizado do solo, e permite fazer um estudo das características das camadas. Se for feito um corte real certamente não será possível distinguir com clareza seus limites, mas as camadas serão vistas facilmente.

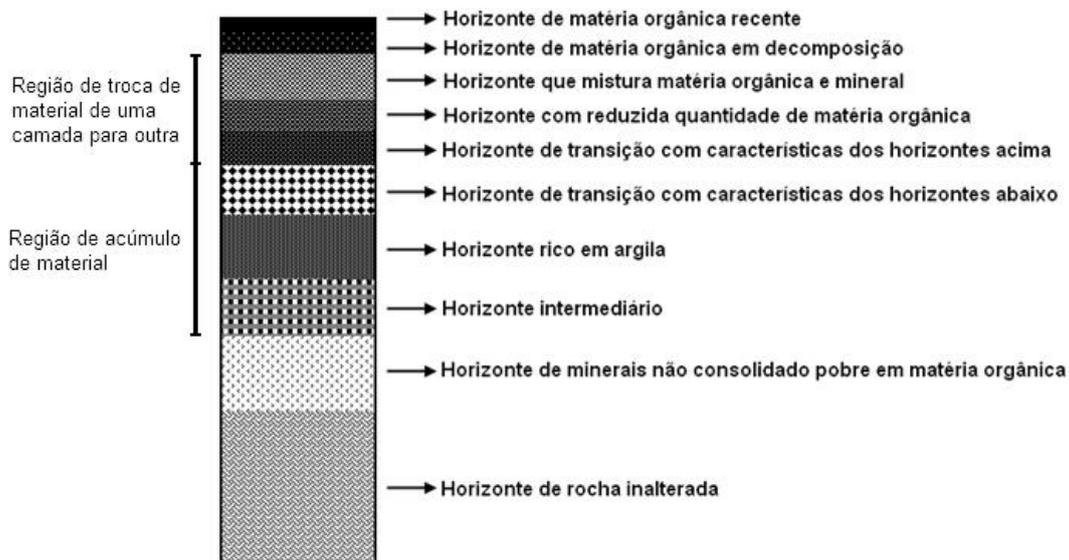


Figura 2.1. Perfil idealizado do solo.

Fonte: Vieira (1988).

A porosidade e a permeabilidade do solo são propriedades muito importantes quando se discutem os processos de remediação. A porosidade está ligada à quantidade de vazios, ou seja, espaços não ocupados por minerais. Trata-se um parâmetro relevante quando se trata, por exemplo, de cultivar o solo, já que define o volume de água que pode ser retida em um determinado volume do solo o que é fundamental no desenvolvimento de plantas. Enquanto a permeabilidade está relacionada com aptidão de se fazer fluir, circular um fluido por um meio poroso, a partir de um ponto de maior para um de menor energia, sem que haja danos internos a estrutura. Apesar da estreita ligação, ambas não podem ser confundidas; um meio pode ser bastante poroso porém pouco permeável visto que para haver fluxo é necessária a conexão entre os poros. E mesmo fatores como a forma das partículas e o índice de vazios interferem na permeabilidade.

2.3. O solo da cidade de Natal

Natal é uma cidade extremamente dependente do seu lençol freático para abastecer com água potável a sua população. Construída sobre uma região de dunas (MELO; FIGUEIREDO, 1990) cuja principal característica é um solo bastante arenoso com material pouco consolidado e de fácil permeabilidade, a cidade conta com vários postos de combustível espalhados por todas as regiões. Muitos desses postos têm tanques com mais de 20 anos, portanto com a vida útil em fase final. O solo arenoso favorece a penetração da água fazendo o reabastecimento destes lençóis, por esse motivo há um grande movimento para haja a preservação de regiões estratégicas na zona urbana impedindo que construções sejam ali realizadas. Da mesma forma que a água da chuva, contaminantes podem ser levados para interior do solo comprometendo a qualidade da água potável. Formas de agressão devem ser evitadas ao máximo para que o solo cumpra seu papel de garantir a sustentação da vida, proteger as águas subterrâneas e superficiais, manter o ciclo de água e nutrientes (CONAMA, 2009).

A cidade está tornando o seu solo impermeável com a abertura de ruas asfaltadas e construções de residências e edifícios. Por isso, caso seja detectada algum vazamento, a solução deve levar em conta o transtorno que ela poderá causar. A remediação *in situ* tem como uma das vantagens a opção de se fazer todo o trabalho no próprio local contaminado sem que haja a necessidade de remoção do solo de um lugar para

tratamento em outro; e talvez por isso as técnicas baseada no tratamento *in situ* têm crescido consideravelmente (EUA, 2007).

2.4. A contaminação do solo

Por longos anos o solo foi usado como gigantesco reservatório onde eram descartados inúmeros tipos de resíduos. Mantidos fora do alcance ou do olhar das pessoas, um problema de contaminação do solo permanece escondido até que aparecerão os primeiros sinais de instabilidade do terreno ou afloramento da contaminação.

No caso dos tanques de combustíveis aconteceu exatamente isso, eles descansavam tranquilamente até que surgiram as primeiras constatações do mal que eles estavam causando à região. Mas o solo das áreas urbanas tem outros agressores com os efluentes domésticos ou industriais e os metais pesados.

A contaminação do solo por produtos derivados do petróleo pode prejudicar ou impossibilitar o desenvolvimento de vegetais outros seres vivos. Tal contaminação, a depender do grau e do tipo, pode torná-lo inutilizado até a completa recuperação.

O solo é uma região de fundamental importância ao desenvolvimento de plantas e pequenos seres vivos e por consequência para todos nós, pois dele obtêm-se importantes recursos que satisfazem as nossas necessidades alimentares.

Em relatórios publicados também pela CETESB (2004) apud GOUVEIA (2004), é possível observar que a atividade de revenda retalhista de combustíveis é a principal fonte contaminação do solo (Figura 2.2), culpa principalmente dos reservatórios subterrâneos (Figura 2.3).

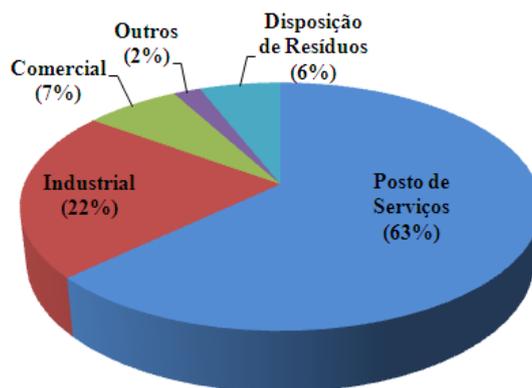


Figura 2.2. Principais agentes de contaminação por combustíveis.

Fonte: CETESB (2004 b) apud Gouveia (2004).

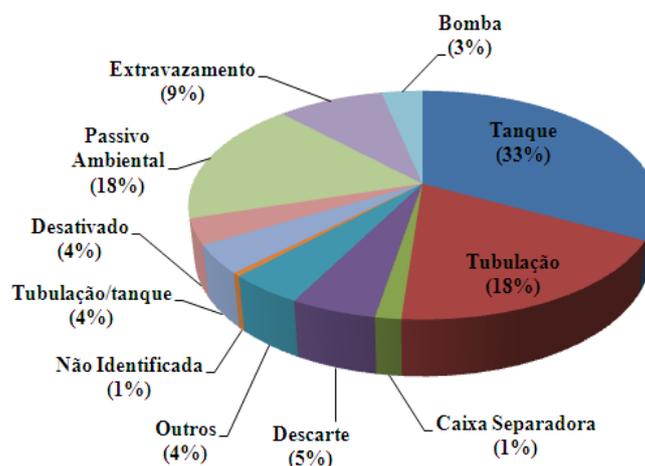


Figura 2.3. Principais fontes da contaminação por combustíveis.

Fonte: CETESB (2004 c) apud Gouveia (2004).

2.5. O óleo diesel

No Brasil, óleo diesel é o combustível destinado especialmente a veículos de grande porte como caminhões, ônibus e máquinas agrícolas; ele é formado por hidrocarboneto com cadeia carbônica variando de C_{10} a C_{22} (DOBBINS, 2006), embora existam também compostos sulfonados, oxigenados e nitrogenados; apresenta viscosidade um pouco semelhante à da gasolina, mas diferentemente da gasolina ele é usado em motores de combustão interna com ignição por compressão. No Brasil o diesel é caracterizado pela Agência Nacional do Petróleo através da Portaria nº 310 de

27 de dezembro de 2001 (ANP, 2001) e classificado em 3 (três) tipos, separados de acordo com a sua região de uso:

Diesel Automotivo Metropolitano (ou diesel tipo D): comercializado em algumas cidades, grandes centros urbanos indicados pelo Ministério do Meio Ambiente e listados pela Portaria nº 310 de 27 de dezembro de 2001 da ANP (ANP, 2001). É o diesel com teor de enxofre de 0,20% (2.000 ppm).

Diesel Automotivo Interior (ou diesel tipo B): comercializado nas demais cidades do país. É o diesel com teor de enxofre de 0,35% (3.500 ppm).

Diesel Marítimo: produzido para motores de embarcação marítima apresenta teor de enxofre de 1% (10.000 ppm).

2.5.1. Índice de cetano (IC)

O principal parâmetro de qualidade do diesel é o índice de cetano. Sua faixa de variação vai de 40 a 60, mas a Resolução da ANP nº 15 de 17 de julho de 2006 (ANP, 2006), estabeleceu o valor de 42 para o diesel comercializado nos postos brasileiros. No intervalo de 40 a 60 quanto maior o índice de cetano pior é o combustível, pois ele mostra-se pobre em hidrocarbonetos parafínicos. O índice de cetano está para o diesel assim como o grau de octanagem está para a gasolina, entretanto quanto maior o índice de octanagem melhor a qualidade da gasolina.

Nos automóveis, diferentemente dos motores do ciclo Otto, os motores a diesel (ou motores do ciclo diesel) não utilizam uma faísca para dar ignição no combustível na câmara de compressão. Por isso o índice de cetano avalia a auto-ignição do diesel quando submetido a um aumento da pressão.

2.5.2. Composição química do óleo diesel

O óleo diesel é formado principalmente por diversos membros da família dos hidrocarbonetos basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos além de outros compostos que têm a presença de nitrogênio ou oxigênio na cadeia.

O diesel é obtido a partir da destilação fracionada do petróleo com corte na altura da temperatura de ebulição de 240 a 300 °C quando é feita a destilação

atmosférica (SZKLO, 2005). A Figura 2.4 ilustra uma torre de destilação atmosférica, processo pelo qual é obtido o óleo diesel e outros produtos. O óleo cru (ou petróleo bruto) tem como principais constituintes os hidrocarbonetos alifáticos, também chamados de parafínicos, (C_nH_{2n+2}), os hidrocarbonetos naftalênicos (C_nH_{2n}) e os hidrocarbonetos aromáticos, ou benzênicos; também há compostos que tem em sua cadeia outros elementos como enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e até metais em quantidade bem reduzida. Outros derivados do petróleo bem como suas composições e temperatura de ebulição estão mostrados no anexo C.

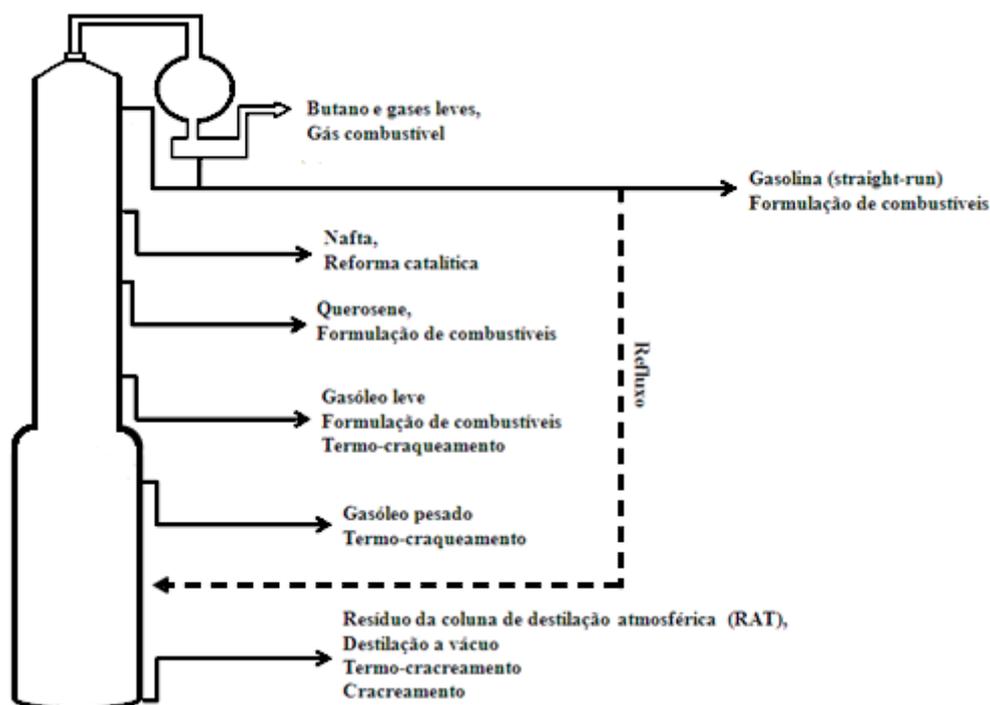


Figura 2.4. Exemplo de uma torre de destilação atmosférica

Fonte: SZKLO (2005).

O óleo diesel é produzido pelo processo de craqueamento catalítico e coqueamento retardado utilizando frações de gasóleo.

2.6. Os postos de combustíveis e seus tanques

Por questões de diferenciação, os estabelecimentos para o comércio de combustível no Brasil estão divididos em três categorias:

Postos Revendedores: conhecidos por todos como postos de combustíveis ou postos de gasolina, são estabelecimentos destinados à venda de combustível diretamente ao consumidos de forma fracionada.

Postos de Abastecimento: são postos de propriedade de empresas ou entidades, são destinados exclusivamente ao atendimento próprio, abastecendo sua frota de veículos.

Postos flutuantes: são postos montados sobre embarcações usadas para comercializar, distribuir e armazenar combustíveis.

Os tanques de armazenamentos são reservatórios individuais de combustíveis líquidos. Podendo ser subterrâneos ou aéreos ou instalados em embarcações flutuantes nas regiões onde os rios são as principais vias de tráfego.

Quando se fala em tanques de armazenamento subterrâneo deve ser observado que tais equipamentos são propriedades dos postos em que estão instalados, portanto independem da bandeira usada pelos estabelecimentos. O Brasil tem uma legislação própria que regulamenta tais equipamentos. Durante muitos anos este equipamentos eram feitos em chapas de aço carbono simples sem nenhum revestimento. Em média cada posto tem 3 tanques, cujos volumes variam de 15 a 60 m³. Por tratar-se de líquidos inflamáveis várias medidas precisam ser tomadas para evitar acidentes como as descritas na NBR n° 7505-1 de agosto de 2000 (ABNT, 2000).

A regulamentação da atividade de venda de combustíveis está regulamentada pela Portaria n° 116 de 05 de julho de 2000 publicada pela ANP. Ela afirma que a instalação dos tanques deve observar as normas da ANP, da prefeitura, do corpo de bombeiros local e do Departamento de Estradas e Rodagens (ANP, 2000). Também é exigida a instalação de equipamentos como os seguintes de acordo com a NBR n° 13786 de agosto de 2001 (ABNT, 2001):

- Caixa separadora de óleo,
- Poço de monitoramento,
- Proteção catódica,
- Válvula de proteção contra transbordamento,
- Válvula de retenção junto à bomba.

Como há uma obrigatoriedade do uso de tanques com paredes duplas, tipo enjaquetado, os postos podem usar a NBR nº 13785 de julho de 2003 que regulamenta a construção destes equipamentos (ABNT, 2003). E mesmo que tudo esteja em perfeita ordem ainda é necessário adotar um sistema de antivazamento. Para isso faz-se uso do teste de estanqueidade nos tanques e nas tubulações a serem instalados como previsto na NBR nº 13784 de março de 1997 (ABNT, 1997) verificando o seguinte:

- Controle do estoque,
- Monitoramento das águas subterrâneas,
- Monitoramento de gás,

Por exigência do Ministério Público do Rio Grande do Norte os postos estão passando por modificações que incluem a troca de seus tanques por novos modelos que impedem o vazamento de combustível. Na cidade de Natal (RN) ação conta com a participação do Sindipostos/RN e da SEMURB e o reconhecimento vem por meio de um selo que é exposto nos estabelecimentos

A armazenagem de combustível em tanques subterrâneos representa uma ameaça; pois na ocorrência de um vazamento, o líquido penetra inicialmente verticalmente pela região não saturada (MARIANO, 2006) podendo chegar à região saturada contaminando o aquífero local além de, porventura, ser levado horizontalmente pelo curso da água. A ferrugem associada a eventuais amassaduras podem provocar fissuras acarretando vazamento de material, há também o risco nos locais de conexões e pontos de soldas. Atualmente, a NBR nº 13783 de julho de 2004 (ABNT, 2004) regulamenta e estabelece as condições mínimas para instalação desses tanques.

A Figura 2.5 mostra a situação de um tanque subterrâneo deixando escapar combustível. Sendo que o mesmo já infiltrou por uma longa faixa do solo. A situação mostrada é crítica pois o combustível atingiu o nível freático o que dificulta o processo de remediação.

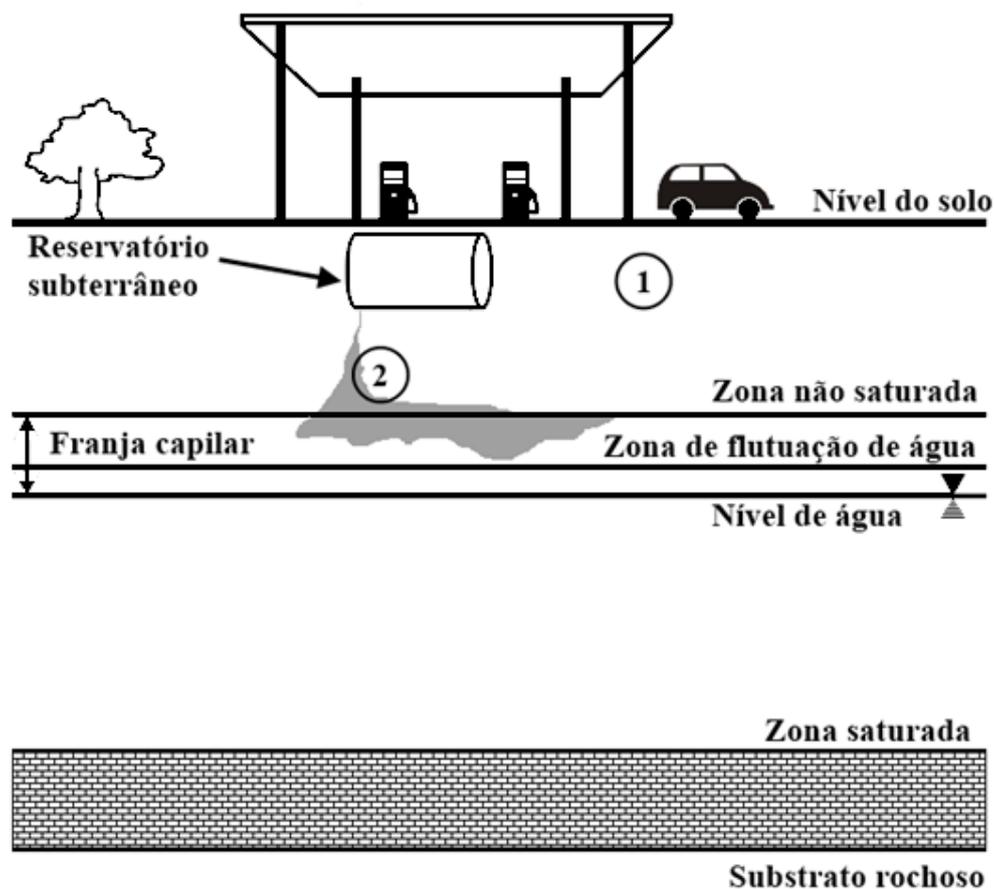


Figura 2.5. Exemplo vazamento de combustível líquido de um reservatório subterrâneo exemplo em um posto abastecimento.

Fonte: Mariano (2006).

O vazamento invisível aos olhos das pessoas pode perdurar por muito tempo. Um local já contaminado por combustível pode ser encontrado de forma semelhante às duas situações (1 e 2) destacadas na Figura 2.5

O ponto 1, na Figura 2.5, representa uma situação em que o solo está isento de contaminação por hidrocarbonetos, vê-se apenas água e gases retidos nos poros; no ponto 2 a situação é mais complicada: o combustível e seus vapores juntaram-se à água e aos gases chegando à região freática onde ficaram dissolvidos em parte.

2.7. Os tensoativos

Os tensoativos são compostos largamente usados por um considerável número indústrias tanto em processos como em produtos. Na formulação de microemulsões, os tensoativos agem reduzindo a tensão interfacial do sistema líquido-líquido imiscível,

Aspectos teóricos

como resultado obtém-se um sistema termodinamicamente estável, completamente transparente e com baixa viscosidade (BOONME, 2006). Em operações como a extração de óleo diesel a microemulsão age promovendo uma adsorção da fase óleo arrastando-a, fazendo com isto uma lavagem do solo.

Outra característica dos tensoativos é o fato de eles possuir uma porção polar (ou hidrofílica, com afinidade de pela fase aquosa) e outra porção apolar (ou hidrofóbica, com afinidade pela fase orgânica). Para citar um exemplo temos o dodecil benzeno sulfonato de sódio, mostrado na Figura 2.6 muito popular por estar presente em diversos produtos de limpeza como os detergentes.



Figura 2.6. dodecil benzeno sulfonato de sódio.

Os tensoativos podem ser de três tipos, usados de acordo com a conveniência do trabalho a ser executado.

Tensoativo iônico: caracterizado por ter grupos carregados em sua estrutura. Podem ser de dois tipos:

- Tensoativo catiônico: caracterizado por apresentar uma região carregada positivamente. Como exemplo desse tipo de tensoativo tem-se o Brometo de cetiltrimetil amônio, Figura 2.7.



Figura 2.7. Brometo de cetiltrimetil amônio.

- Tensoativo aniônico: caracterizado por apresenta uma região carregada negativamente. O exemplo mais simples é docecilsulfato de sódio, Figura 2.8, presente

em produtos de higiene pessoal como os xampus designado pelo nome de lauril sulfato de sódio.



Figura 2.8. Docecilsulfato de sódio.

Tensoativo não iônico: caracterizado por não possuir cargas em sua molécula, logo não se observa a ionização, ou seja seus grupos não se dissociam em solução aquosa. A Figura 2.9 traz um exemplo de tensoativo não iônico, o polioxietileno (9,10) p-tercotilfenol.

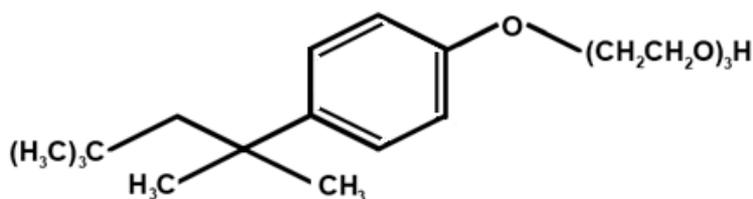


Figura 2.9. Polioxietileno (9,10) p-tercotilfenol (Triton X-100).

Tensoativo zwiteriônico e tensoativo anfótero: os zwiteriônico são tensoativos cuja principal característica é ter na própria estrutura molecular sítios positivos e negativos, ou seja apresentam cargas catiônicas e aniônicas. Isso se deve a um fenômeno conhecido como transferência intermolecular de prótons (LANGE, 1999). Nos tensoativos anfóteros prevalece a carga do meio em que estão dissolvidos, isso significa que de acordo com o pH eles podem se ionizar originando tensoativos catiônicos, aniônicos ou zwiteriônicos (ROSSI et al., 2006). A Figura 2.10 ilustra um exemplo de tensoativo anfótero.

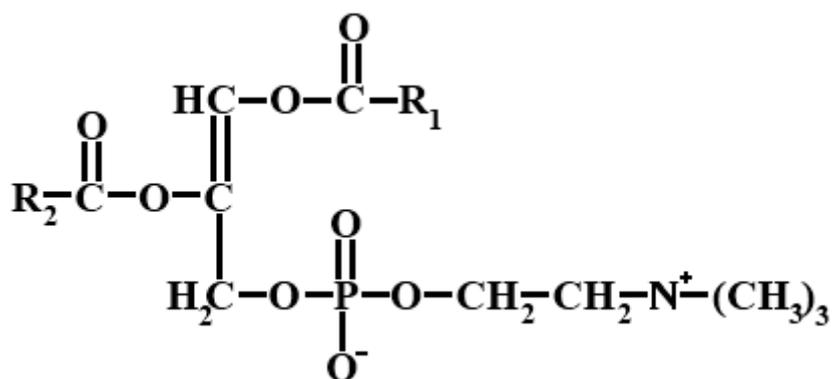


Figura 2.10. Fosfatidilcolina (lecitina)

2.8. Concentração micelar crítica (cmc)

Conforme vê-se no mecanismo que mostra a formação das micelas representado na Figura 2.11, à medida que é feita a adição de tensoativo, vão se formando pequenos aglomerados chamados micelas, podendo estas serem inversas ou diretas; isso acontece na concentração micelar crítica (cmc). Antes deste ponto, as moléculas do tensoativos que mantem-se dispersas como monômeros.

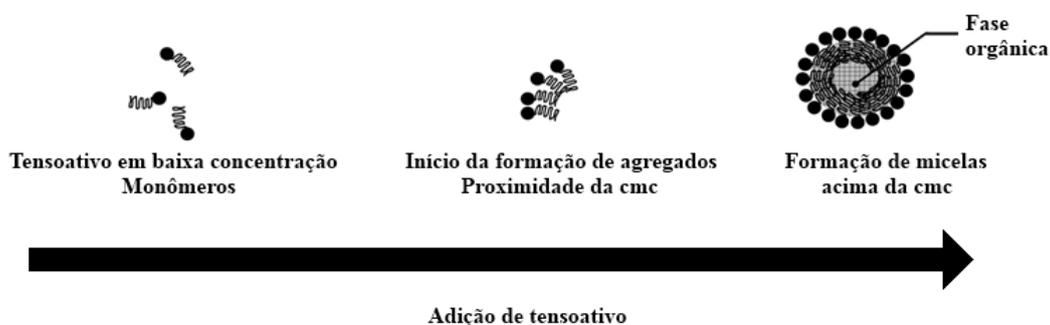


Figura 2.11. Mecanismo de formação de micelas.

Esta concentração é observada quando se faz um gráfico que relaciona uma propriedade físico-química com valores crescente da concentração de tensoativo. O ponto da cmc será aquele em que se observa uma constância no parâmetro físico analisado apesar do aumento na concentração do tensoativo, como mostrado na Figura 2.12, e construído experimentalmente na Figura 5.1.

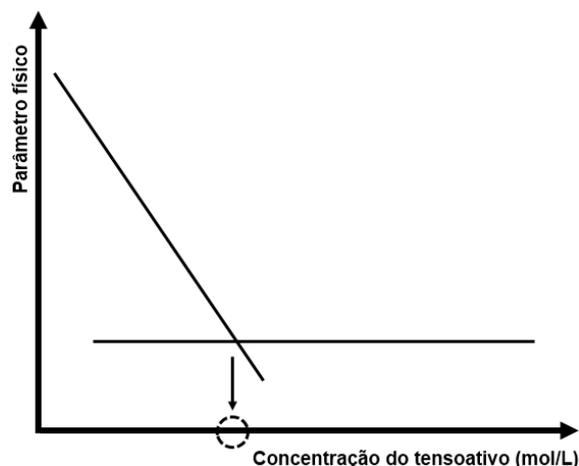


Figura 2.12. Identificação da região da concentração micelar crítica (cmc).

Lange (1999) cita a tensão superficial, a viscosidade, a difração de raios X, a taxa de solubilidade e a condutância como parâmetros físicos que possibilitam o cálculo da cmc.

2.9. Microemulsão

As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, formados a partir da miscibilidade de duas fases líquidas imiscíveis pela ação de um tensoativo (ou par tensoativo-cotensotivo) (RESENDE, 2008), formando pequenos agregados da ordem de aproximadamente 10 nm. Elas podem ser do tipo água-óleo (A/O) ou óleo-água (O/A), a depender da finalidade que se queira dá-lhe.

2.9.1. O diagrama pseudoternário

A denominação pseudoternário vem do fato de o par tensoativo/cotensotivo (C/T), no vértice superior, ser considerado como um único componente, a água (A) e a fase óleo (O) nos dois vértices inferiores completam o diagrama. Nas regiões de Winsor (W) são observadas situações bem características.

Pelo estudo do gráfico pseudoternário, no qual se observam as regiões de Winsor, mostrado na Figura 2.13, é possível trabalhar de forma a se conseguir a composição mais adequada para a microemulsão.

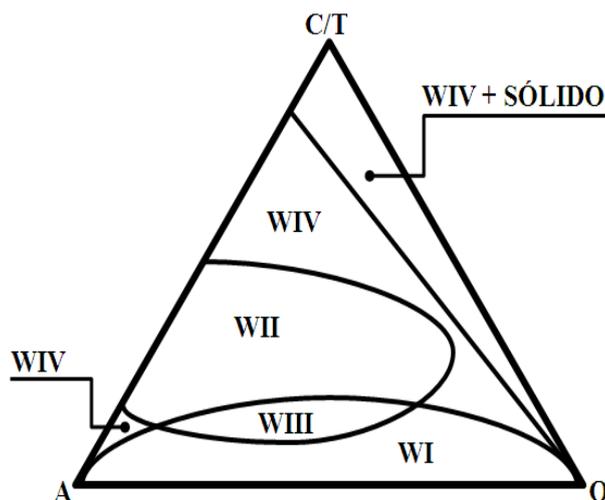


Figura 2.13. Diagrama pseudoternário, com a representação das regiões de Winsor.

A Figura 2.13 ilustra as regiões de Winsor, classificadas da seguinte forma:

WI: microemulsão e fase óleo;

WII: microemulsão e fase aquosa;

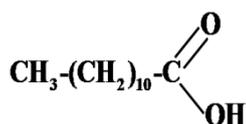
WIII: microemulsão, fases oleosa e aquosa;

WIV: microemulsão do tipo água/óleo (A/O);

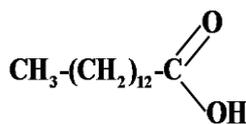
WIV: microemulsão do tipo óleo/água (O/A); à esquerda, entre as regiões de WI e WII;

2.10. O óleo vegetal

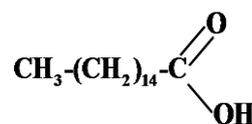
Os óleos vegetais são formados por uma mistura de vários compostos chamados ácidos graxos. A quantidade destes ácidos varia de acordo com a espécie vegetal que os originou. Especificamente para o coco (*Cocos nucifera L.*) tem-se mais que 10 tipos de ácidos graxos, entretanto três deles respondem por 75% da quantidade total (ANVISA, 1999), os quais estão representados na Figura 2.14.



Ácido láurico



Ácido mirístico



Ácido palmítico

Figura 2.14. Principais ácidos graxos encontrados óleo de coco.

Os estados do nordeste brasileiro são os maiores responsáveis pela produção nacional de coco. Em todo território há uma área plantada superior a 270 mil ha, 77% dela está no nordeste, a região também é responsável por 71% da produção; em todo o Brasil foram colhidos mais de 1,3 bilhões de frutos. O produto é muito apreciado por diversas indústrias sendo comercializado de várias formas (EMBRAPA, 2008).

2.11. Tipos de remediação de solo

O crescente número de postos de combustíveis em Natal chamou a atenção para um fato extremamente relevante: a idade dos tanques de armazenamento de combustíveis destes postos (QUEIROZ, 2003). Localizados em regiões da cidade com considerável densidade demográfica, eles podem representar uma ameaça à saúde e à segurança das pessoas caso o estado de conservação de seus tanques esteja precário. Os reservatórios mais antigos eram feitos simplesmente em aço carbono com vida útil de aproximadamente 25 anos. Como muitos dos reservatórios – não apenas em Natal mas também em todo Brasil – são da década de 1980 ou 1970, o perigo de vazamento é iminente. O risco de acidente aumenta quando a idade avançada dos tanques está associada a amassaduras, fissuras, desgastes de pontos de solda e conexões, além da ação química do próprio combustível. Outras fontes de contaminação do local são a lavagem de carros e os derramamentos no ato do abastecimento pelo caminhão tanque.

Quando algum local teve confirmada a sua contaminação inicia-se o processo de limpeza. Então, é preciso fazer um levantamento para confirmar a extensão da contaminação ou ainda identificar a origem. O contaminante por sua vez deve ser rigorosamente identificado e só então é feito um estudo para se escolher a melhor técnica que deverá, de forma eficiente, extirpar a pluma ou impedir o seu espalhamento. Uma avaliação da região afetada também indicará a melhor maneira para se aplicar a técnica.

A melhor solução para remediação de solos contaminados é aquela que une praticidade, economia e eficiência; o uso de um sistema microemulsionado reúne essas qualidades. A capacidade de a microemulsão remover óleo diesel do solo foi avaliada neste trabalho. Vale ressaltar que a microemulsão a ser usada foi elaborada usando óleo

de coco saponificado para aproveitar uma matéria-prima abundante na região nordeste, aplicando-se ao tratamento *in situ* esperam-se resultados promissores.

A EPA, agência americana de proteção ambiental, divulgou em seu relatório anual tendo como ano base 2006 (EUA, 2007) as técnicas mais utilizadas no tratamento de solo contaminado, podendo as mesmas ser “*in situ*” ou “*ex situ*”, ou seja, no local ou fora do local contaminado, respectivamente. Na Figura 2.15 estão listadas as principais técnicas. O mesmo relatório também chama a atenção para o fato de haver uma preferência pelas técnicas de remediação “*in situ*”, com cerca de 60% do total.

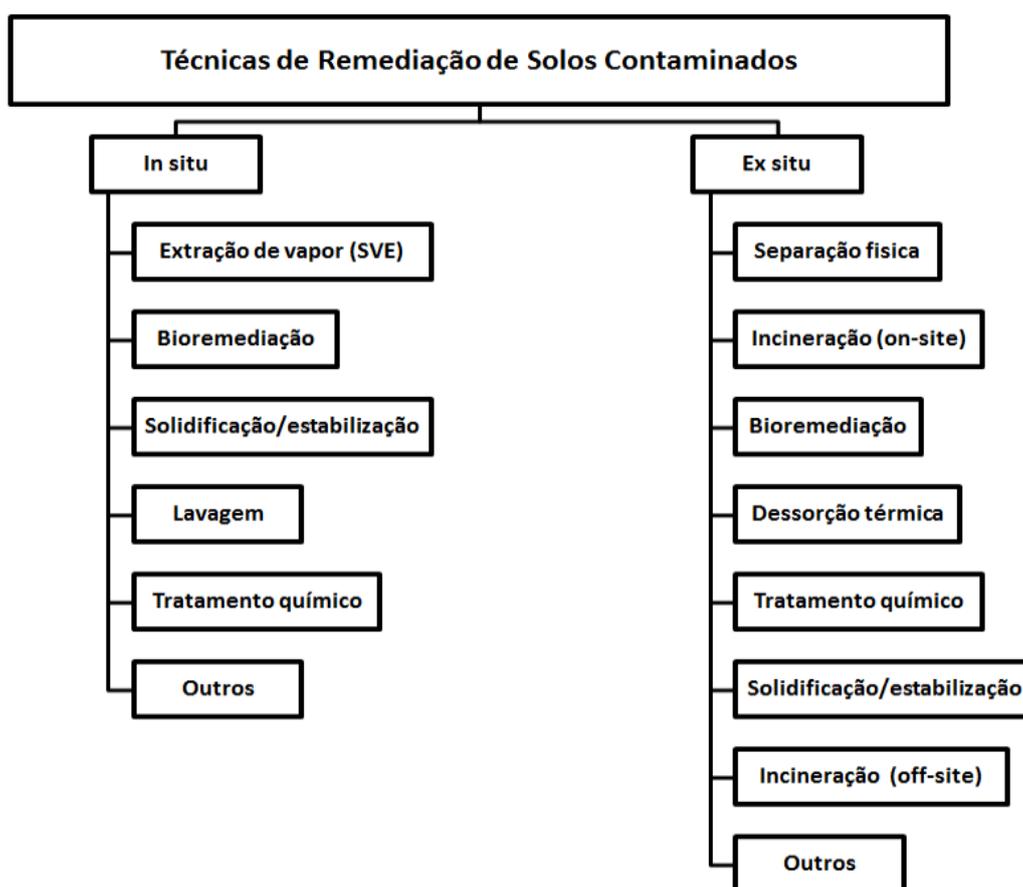


Figura 2.15. Técnicas de remediação de solos contaminados

Fonte: EUA (2007).

O processo de remediação de solo é atualmente um grande desafio em muitos países do mundo. A idéia principal é usar uma técnica que seja com realidade em que se vive sendo imprescindível a sua eficiência. Na tentativa de resolver esse grave problema

ambiental foram desenvolvidas várias técnicas, restringindo a utilização ou não de derivados químicos.

Algumas técnicas de remediação de solos estão descritas a seguir, estas técnicas abarcam vários tipos de contaminantes.

2.11.1. Tratamento Químico:

Esta técnica está intimamente relacionada aos processos de oxidação química, conhecidos como processo oxidativo avançado (POA). O qual tem como objetivo a geração de um forte agente oxidante – sempre o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) – de forma que sua reação com a matéria orgânica tenha como resultado compostos menos agressivos ao meio ambiente como o gás carbônico (CO_2), a água ou sais orgânicos de menor toxicidade (FERGUSON et al., 2004). A oxidação química é usada com sucesso na destruição de contaminantes orgânicos de efluentes industriais, desinfecção de água etc. Este tratamento pode ser dividido, entre outros, em dois processos: Fenton e foto-Fenton.

2.11.2. Processo Fenton:

Este processo utiliza como catalisador um sal de ferro II (geralmente o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e como fonte de radical hidroxila o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – também conhecido como água oxigenada). O mecanismo de reação entre o reagente Fenton e o composto orgânico (RH) está apresentado abaixo pelas reações químicas de 1 a 3 (KONG; WATTS; CHOI, 1998):



Sendo observados os seguintes mecanismos:

Reação (1): geração do radical livre ($\text{OH}\cdot$),

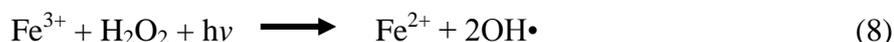
Reação (2): reação do radical hidroxila com a matéria orgânica,

Reação (3): reação da matéria orgânica com o ferro férrico, o resultado é ferro ferroso do início do mecanismo e produtos menos tóxicos.

A principal desvantagem dessa reação é que a restauração do sal de ferro não é completa o que gera grande quantidade de resíduo contendo este metal.

2.11.3. Processo Foto-Fenton:

No processo foto-Fenton o mecanismo é o mesmo do processo Fenton, entretanto a reação é feita mediante a exposição a energia luminosa com determinado comprimento de onda, geralmente situado na faixa de 300 a 400 nm. Para se aproveitar um recurso muito abundante em certas regiões essa fonte de energia pode a luz do sol cujas emissões de radiação iniciam em 300 nm. Abaixo, nas reações de 4 a 8, está a representação do mecanismo do processo foto-Fenton:



Ao contrário do processo Fenton, o foto-Fenton tem o reagente Fe^{2+} reciclado (reação 8) fechando o ciclo e reiniciando a reação (NOGUEIRA et al., 2007). Essa restauração do íon Fe^{2+} torna mais eficiente o processo além de deixá-lo mais econômico com relação ao gasto de reagente.

2.11.4. Extração de Vapores:

Também conhecido pela sigla em inglês SVE (soil vapor extraction), é usado no tratamento da zona não saturada do solo contaminado, apenas para a retirada de gases ou vapores cujos valores da constante da lei de Henry e da pressão de vapor sejam superiores a 0,01 e 0,5 mmHg, respectivamente (TROVÃO, 2006). Sua aplicação faz-se simplesmente pela formação de um ponto de vácuo no solo de forma a deslocar os gases para um ponto de recuperação onde estes são recolhidos e, dependendo da situação, tratados antes de serem descartados na atmosfera (ROEHRIG, 1991). Enquanto o combustível migra pelo interior do solo, seus compostos de menor peso molecular e, portanto, com menor ponto de ebulição mudam de fase, tornando vapores. A formação de vapores torna-se muito perigosa especialmente quando estes acumulam-se em determinados locais formando bolsões que podem representar um risco quando exposto a uma fonte de calor.

O resultado da produção de efluentes gasosos, líquidos residuais e resíduos, poderá requerer tratamento posterior com o uso de carvão ativado. SVE não é efetivo na zona saturada do solo. Porém, pode-se conjugar o rebaixamento do lençol freático para ocorrer maior exposição de zona não saturada.

2.11.5. Encapsulamento:

Também conhecido como cimentação, este método não retira o contaminante do solo, apenas o aprisiona de modo a impedir sua migração, ou seja consiste na estabilização e solidificação do contaminante, para tanto usa-se um agente cimentante como cimento e cal de forma que todo o contaminante seja envolvido. Esse método é empregado com mais sucesso no tratamento com metais pesados e resíduos perigosos, porém seu uso em ambientes contaminados com hidrocarbonetos é possível (ROJAS, 2007). A EPA trata a estabilização e a solidificação que formam o encapsulamento como processos distintos (EUA, 2007):

2.11.6. Lavagem com Tensoativo:

Também conhecidos como surfactantes, os tensoativos são moléculas anfifílicas. O uso de tensoativo é uma técnica relativamente nova e que se aplica muito bem a compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos. Na indústria petrolífera ele tem várias aplicações, uma delas é atuar como removedor do óleo que contamina alguma área. Agindo na interface de dois líquidos imiscíveis, ele reduz a tensão interfacial, permitindo a mistura entre eles (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). Com isso o óleo pode ser arrastado do solo; essa ação garante à técnica notável eficiência quando comparada ao uso da lavagem simples feita apenas com água, vale ressaltar que um dos méritos dessa técnica é poder varrer uma vasta área. Quando se trabalha com tensoativo na remoção de hidrocarbonetos recomenda-se o uso de tensoativos não iônicos, pois estes apresentam menores valores de cmc. A observância do ponto de cmc é muito importante, pois para aplicação do método de lavagem, recomenda-se o uso abaixo desse valor (WHANGA et al., 2007).

Comparando-se os tensoativos com cadeia de comprimentos iguais é possível observar um aumento no poder de solubilidade na seguinte ordem decrescente: não iônicos, catiônicos e aniônicos (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

Urum et al. (2005) comparando a eficiência dos três tipos de tensoativos na remoção de petróleo bruto de solo obteve o seguinte resultado:

- Rhamnolipid e o dodecilsulfato de sódio (SDS) removeram êxito hidrocarbonetos alifáticos (de cadeia aberta).
- Saponina remove na mesma proporção hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Também é mais eficiente na remoção de fenantrenos (hidrocarboneto aromático).
- Quando comparados com o SDS, Rhamnolipid e Saponina são mais eficientes na remoção de naftalenos (hidrocarbonetos aromáticos).

O uso dos biosurfactantes, que são tensoativos obtidos a partir de microorganismos que os sintetizam naturalmente, para Paria (2007) o uso dos biosurfactantes tem um uso muito promissor com isso eles tornaram-se uma alternativa aos tensoativos convencionais. URUM; PEKDEMIR e ÇOPUR, (2004) enumeraram alguma vantagem dos biotensoativos em relação aos tensoativos de origem sintética, dentre elas pode-se cita: o fato de serem biodegradáveis, terem menor toxicidade e por ter origem natural são renováveis.

2.11.7. Bioprocessos:

Baseiam-se no uso de organismos vivos que podem limpar a carga de contaminantes do solo, destacam-se neste caso os usos de microorganismos (biorremediação) e de plantas (fitoremediação).

2.11.7.1. Biorremediação:

Esta técnica estimula a degradação natural do contaminante no solo potencializando a microfauna existente no local. Evidentemente os microorganismos usados devem apresentar alguma resistência à ação tóxica do óleo diesel. O tratamento poderá ser feito com os microorganismos nativos da região ou ainda por um consórcio microbiano podendo ser espalhado nas áreas próximas às contaminadas pelo óleo (BENTO et al., 2003). Márquez-rocha, Hernández-rodríguez e Lamela (2001) conseguiram uma redução de 15% na concentração inicial de diesel usando esta técnica.

Fatores como a população microbiana, presença de nutriente, disponibilidade de oxigênio e água, pH e temperatura do solo além da quantidade de contaminante são

fundamentais para o sucesso do processo de remediação por bioestimulação (MARGESIN; ZIMMERBAUER; SCHINNER, 1999). Seu objetivo principal é garantir todas as condições aos microorganismos para que façam a degradação dos hidrocarbonetos, usado como fonte de carbono, para CO₂. Os resultados obtidos com essa técnica são consideráveis, Molina-Barahona et al. (2004) relatam uma remoção de 67% de óleo diesel numa contaminação simulada.

2.11.7.2. Fitoremediação:

Consiste basicamente na semeadura de plantas verdes no solo ou na água contaminados com hidrocarbonetos (ADAM; DUNCAN, 2002). Entre as espécies escolhidas estão aquelas que apresentam tolerância ao contaminante tóxico, especialmente hidrocarbonetos entre eles combustíveis como o óleo diesel. Algumas espécies de plantas como certas gramíneas, legumes, ervas e culturas comerciais foram escolhidas para atuar como descontaminantes do solo. A ação das plantas na remediação do solo faz-se pela seguinte combinação:

- Quando há a entrada do contaminante para o interior da planta, ficando este acumulado em seus tecidos;
- Quando a planta libera compostos químicos (oxigênio, por exemplo) que estimulam a biodegradação,
- Quando microorganismos presentes na interface raiz-solo agem na decomposição.

Para descontaminar os solos, as plantas agem absorvendo no interior das raízes, do caule ou de ambos (SILVA, 2006). Algumas vezes, por questões de adaptação, a preferência por plantas nativas da região também devem ser levada em consideração, pois tornará o tratamento menos oneroso.

A utilização da fitoremediação para descontaminação do solo está limitada a dois pontos, pois ela é aplicada quando a contaminação é superficial e a concentração do contaminante é moderada.

Capítulo 3

Estado da arte

3. Estado da arte

O risco que os tanques de armazenamento subterrâneos de combustível representam há algum tempo despertou preocupação de órgãos governamentais sobre o quanto estes são prejudiciais. Esses tanques podem levar a área onde está localizado um posto de combustível a ser considerada como potencial de contaminação. Corseuil e Marins (1997) afirmaram que os Estados Unidos gastaram vultosa quantidade de dinheiro no tratamento do solo e da água contaminados com combustíveis derivados de petróleo. A Europa e os Estados Unidos gastam anualmente mais de US\$ 20 bilhões no tratamento de locais contaminados (SADOWSKY, 1999).

O monitoramento das agressões ao solo no Brasil começou com a CETESB no estado de São Paulo, no início da década de 1980 e prossegue até os dias atuais. Seus estudos constataram um aumento espantoso no registro destas contaminações nos últimos anos. A Figura 3.1 mostra muito bem a situação.

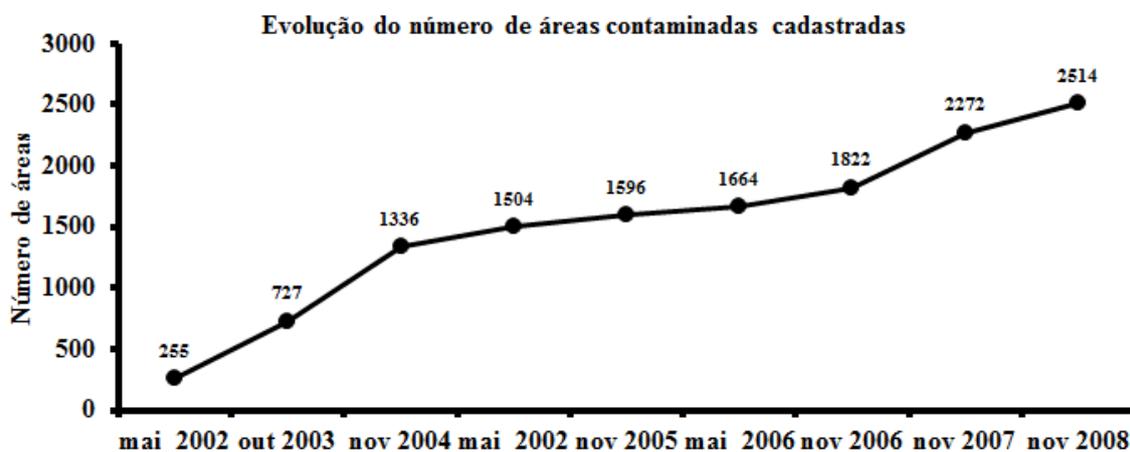


Figura 3.1. Aumento das áreas contaminadas no estado de São Paulo.

Fonte: CETESB (2009)

Quando a contaminação do solo estiver devidamente caracterizada parte-se então para o tratamento do mesmo visando sua recuperação. Podendo-se usar, para isso, a remediação, pois são métodos que entre outras buscam a remoção ou redução das concentrações de contaminantes (CONAMA, 2009).

Dentre as técnicas de remediação de locais contaminados, o método de lavagem “*in situ*” é uma das que são recomendadas para locais cuja pluma esteja numa região de difícil acesso. No processo de lavagem o fluido é injetado ou infiltrado diretamente no solo a fim de solubilizar ou arrastar o contaminante (MULLIGAN; YONG; GIBBIS, 2001). A Figura 3.2 ilustra a aplicação deste método; ele está dividido em duas fases: na primeira o fluido, vindo de um tanque onde estava armazenado, é injetado diretamente no interior do solo, na região contaminada ou próximo a ela, o ideal é que o líquido injetado varra todo local. Na segunda fase o líquido arrastando o contaminante é retirado e armazenado em tanques apropriados.

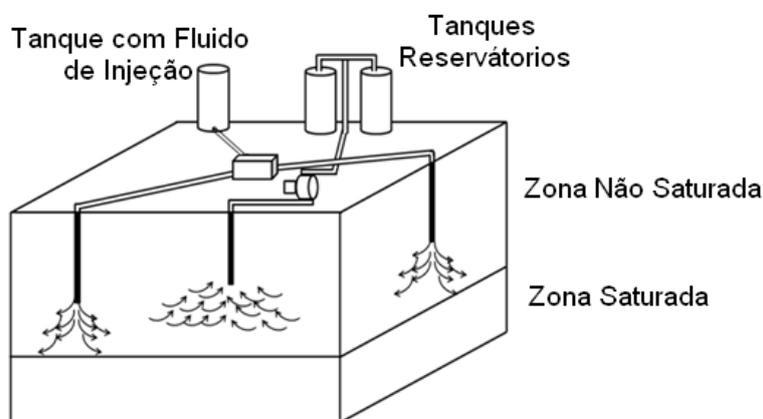


Figura 3.2. Exemplo da aplicação do método de lavagem.

Pode-se destacar como alternativa ecológica o uso de solução de tensoativos usada como fluido de lavagem para remover o óleo preso nos poros do solo. Urum, Pekdemir e Çopur (2004) testaram o uso de dois tensoativos, sendo um deles de origem natural e o outro tensoativo não iônico, chegando a remover um máximo de 46%. Lee, Kang e Do (2005) utilizaram um tensoativo não iônico, todos obtiveram excelentes resultados, removendo 88% da carga inicial. Fato que motiva para se continuar nesta promissora área de pesquisa, ambos os trabalhos apresentaram bons resultados de lavagem do solo.

Na mesma linha de atuação estão os sistemas microemulsionados (as microemulsões). Estes sistemas são capazes de promover a adsorção na interface de substâncias orgânicas promovendo sua solubilização e estabilização no seio da microemulsão podendo assim viabilizar o transporte do contaminante durante o

tratamento em um processo similar ao apresentado na Figura 3.2. Poucos trabalhos foram realizados utilizando microemulsão para extrair óleo diesel do solo contaminado, apesar de Dierkes, Haegel e Schwuger (1998) afirmarem que as mesmas mostraram sucesso neste processo.

Dantas et al (2007), em um estudo de bancada comprovou a eficiência da microemulsão em retirar o diesel de amostra de solo contaminado artificialmente. Removendo até 75% de óleo diesel num ensaio em coluna.

Quando levado a ter um contato íntimo com o solo contaminado por óleo, por exemplo, a atuação da microemulsão dá-se fisicamente pela adsorção (LANGE, 1999). Outro grande ponto positivo é o fato das microemulsões serem de fácil obtenção podendo ser elaboradas com produtos de baixo custo.

No Brasil ainda não há estatísticas detalhadas sobre o assunto, porém, nos Estados Unidos, que adotaram uma rigorosa legislação em 1998, há mais de 1,5 milhões de tanques para armazenamento subterrâneo de gasolina entre os quais foram detectados 250.000 casos de vazamento e 97.000 remediações foram realizadas (CORSEUIL, 1997).

Para Sadowsky (1999) os tratamentos “*in situ*” consomem entre US\$ 10,00 e 100,00 por m³, enquanto os tratamentos “*ex situ*” consomem entre US\$ 30 e 300 por m³. Para Cunningham e Ow (1996) o tratamento do solo contaminado pode consumir entre US\$ 50,00 e 500,00 por tonelada quando são usadas técnicas convencionais, técnicas mais aperfeiçoadas podem elevar este valor para mais que US\$ 1.000,00 por tonelada.

Capítulo 4

Metodología experimental

4. Metodologia experimental

4.1. Matéria-prima

4.1.1. O óleo de coco

O óleo de coco bruto foi a matéria-prima usada na produção do tensoativo. A opção por ele deve-se principalmente por ser um produto de fácil acesso e de baixo custo.

4.1.1.1. Caracterização do óleo de coco

O óleo de coco utilizado na formulação do tensoativo teve seu teor de acidez testado a fim de ser observada a quantidade de ácidos graxos na amostra. A partir deste índice foi calculado o índice de saponificação que será usado para determinar a quantidade de base a ser usada na formulação do tensoativo. Todos os ensaios para caracterizar o óleo de coco foram realizados conforme o procedimento descrito em Moretto e Alves (1986).

4.1.1.2. Índice de acidez (IA)

É definido como a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) para neutralizar os ácidos graxos em 1 g de óleo. Para tanto a amostra é tratada com excesso da solução básica, e a análise é feita pela fração que não reagiu. Um valor elevado desse índice indica que o óleo está sofrendo algum tipo de ação química, o que mostra um processo de deterioração. Portanto quanto maior o índice de acidez mais rico é o óleo em ácidos graxos.

A primeira etapa na formulação do tensoativo foi a verificação do teor de acidez do óleo. Então, 2 g do óleo foram tratados com uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1), e em seguida neutralizada com hidróxido de potássio 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador de viragem. O valor é obtido usando a Equação 9 abaixo.

$$IA = \frac{v.f.5,61}{m} \quad (9)$$

Sendo: v :

f : fato de correção da solução, no caso igual a 0,98

m : a massa da amostra de óleo

4.1.1.3. Índice de saponificação (IS)

É definido como a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de óleo vegetal ou gordura animal. É possível fazer também a mesma reação (Figura 4.1), porém usando o hidróxido de sódio o que é mais conveniente já que o mesmo é um reagente mais fácil de ser encontrado e de menor custo.

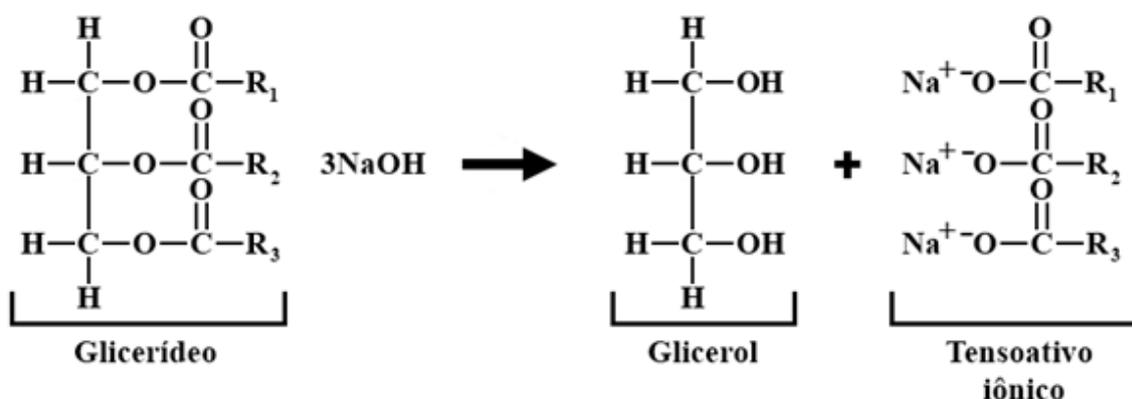


Figura 4.1.Reação de saponificação.

Neste teste 2 g de óleo são tratadas com 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4% e levada ao aquecimento por 30 minutos. Depois de resfriado todo conteúdo é neutralizado com ácido clorídrico 0,5 M, usando a fenolftaleína como indicador de viragem. Foi feito também o teste do branco que consiste, apenas, da solução de hidróxido de potássio, O valor do índice de saponificação é obtido pela Equação 10.

$$IS_{KOH} = \frac{(v_b - v_a) \cdot f \cdot 28}{m} \quad (10)$$

Sendo: v_a : volume de ácido titulado na amostra

v_b : volume de ácido titulado no branco

f : fato de correção da solução, no caso igual 0,98

Como alternativa foi calculado o mesmo índice, porém referente ao hidróxido de sódio que é uma substancia mais acessível. A Equação 11 fez essa conversão.

$$IS_{NaOH} = \frac{IS_{KOH} \cdot IS_{NaOH}}{Eq_{KOH} \cdot 1000} \quad (11)$$

Sendo: Eq_{NaOH} : equivalente grama do hidróxido de sódio

Eq_{KOH} : equivalente grama do hidróxido de sódio

4.1.1.4. Caracterização do solo

A análise granulométrica foi realizada com uma amostra do solo recolhida nas escavações destinadas à construção do bloco de aulas teóricas da Escola de Ciência e Tecnologia no setor IV da UFRN. A intenção primeira era trabalhar como uma amostra de solo que tivesse alguma representatividade, ou seja, que mais se assemelhasse ao solo da cidade.

Para o presente estudo o leito foi caracterizado de acordo com as propriedades físicas; de suas partículas: peso específico da partícula, densidade relativa da partícula, teor de umidade, índice de vazios, porosidade do solo, permeabilidade do solo. Parte do procedimento experimental foi realizada com base em Caputo (1999).

4.1.1.5. Densidade relativa da partícula (δ):

A determinação da densidade relativa da partícula, δ , foi realizada pelo método do picnômetro. Nesse método é feita uma relação entre a massa do picnômetro vazio, totalmente cheio de água e do mesmo contendo amostra do solo e água. A densidade é calculada pela Equação 12.

$$\delta = \frac{P_s \cdot \delta_{at}}{P_s + P_2 - P_1} \quad (12)$$

Sendo: P_1 : peso do picnômetro + solo + água

P_2 : peso do picnômetro + água

P_s : peso do solo seco

δ_{at} : a densidade da água na temperatura da análise

A partir da densidade relativa da partícula é possível ter o peso específico da mesma. A densidade relativa é adimensional, pois trata-se de uma relação entre o peso específico real da partícula e o da água conforme a Equação 13.

$$\delta = \frac{\gamma}{\gamma_a} \quad (13)$$

Sendo: γ : peso específico real da partícula

γ_a : peso específico da água

O peso específico aparente do solo (γ_s) é uma simples relação entre a massa do solo P_s e o volume equivalente à mesma V_T . Ele pode ser medido de maneira muito simples. Em uma proveta de 50 mL, coloca-se 30 mL de água e acrescenta-se cerca de 5 g do solo; mede-se o volume deslocado e aplicando-se a Equação 14 tem-se o valor desejado.

$$\gamma_s = \frac{P_s}{V_T} \quad (14)$$

Sendo: P_s : peso do solo seco

V_T : o volume total do solo, incluindo volume de água, ar e minerais

4.1.1.6. Teor de umidade do solo (P_a):

Essa análise foi feita com base no método da massa constante, ou seja, uma amostra de massa conhecida do solo (m_i) era posta para secar em estufa e monitorada em períodos regulares até que não fosse observada variação significativa da mesma (m_f) conforme NBR 6457 de agosto de 1986 (ABNT, 1986). Ao final, utilizando a Equação 15 é possível obter o percentual de água (P_a) que a amostra consegue reter.

$$P_a = \frac{(m_i + m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (15)$$

Sendo: m_i : massa inicial do solo

m_f : massa final do solo

4.1.1.7. Porosidade do solo ($\eta\%$):

A medida da porosidade mostra o volume de regiões de vazios em um volume total de amostra. Para o presente ensaio, na determinação da porosidade, foi usada uma relação entre os pesos específicos aparente e real do solo (Equação 16) e assim expressar o percentual de volume vazio.

$$\eta\% = \frac{(\gamma - \gamma_s)}{\gamma} \cdot 100 \quad (16)$$

Sendo: γ : peso específico real da partícula

γ_s : peso específico aparente do solo

4.1.1.8. Índice de vazios (ϵ):

Expressa uma relação entre o volume de regiões de vazios e o volume dos sólidos. Apesar dessa nomenclatura estes espaços podem estar ocupados por gases ou líquido. Quando se trata de solo, um elevado valor desse índice favorece a infiltração de água ou a sua compactação, por exemplo. O mesmo foi calculado pela Equação 17:

$$\epsilon = \frac{\eta}{(1 - \eta)} \quad (17)$$

4.1.1.9. Coeficiente de permeabilidade do solo:

Para o cálculo da permeabilidade foi usado o método do ensaio em coluna. Usando como líquido percolante a água. O leito era formado pelo solo arenoso, sendo utilizada amostra na faixa equivalente ao diâmetro efetivo de partícula (D_{ef}). O cálculo da permeabilidade foi realizado com a Equação 18, conhecida como a equação de Darcy.

$$Q = k \frac{A_c}{L} \Delta h_{cl} \quad (18)$$

Sendo: Q: a vazão de líquido

k: o coeficiente de permeabilidade

A_c : a área da seção transversal da coluna

Δh_{cl} : variação da altura da coluna de líquido

L: a altura do leito

A permeabilidade intrínseca do solo (K) pode ser calculada por meio da Equação 19.

$$K = \frac{k \cdot \mu}{\rho_{ME} \cdot g} \quad (19)$$

Metodologia experimental

Sendo: k: coeficiente de permeabilidade

ρ_{ME} : densidade da microemulsão

g: a aceleração da gravidade

μ : a viscosidade da microemulsão

Cada solo, a depender de sua composição, apresenta um valor de coeficiente de permeabilidade, k, mostrados na Tabela 4.1. Altos valores deste coeficiente indicam solos que oferecem pouca resistência à passagem de água, ou outro líquido, pelo seu interior.

Tabela 4.1. Valores do coeficiente de permeabilidade, k.

Permeabilidade	Tipos de Solos	k (m/s)
Solos Permeáveis		
Alta	Pedregulhos	$>10^{-3}$
Alta	Areias	10^{-3} a 10^{-5}
Baixa	Siltes e Argilas	10^{-5} a 10^{-7}
Solos Impermeáveis		
Muito baixa	Argila	10^{-7} a 10^{-9}
Baixíssima	Argila	$<10^{-9}$

Os ensaios de extração do óleo diesel foram feitos uma coluna de vidro. Para tanto foi usada uma coluna aberta graduada transparente feita em vidro

Para Pereira et al. (2008) a equação de Darcy, em se tratando de escoamento em meio porosos, é válida apenas para escoamento em regime laminar no qual o número de Reynolds deve ser muito menor que 1 ($Re \ll 1$) podendo, o mesmo, ser calculado com a Equação 20.

$$Re = \frac{k \cdot \Delta h_{cl} \cdot d_c \cdot \rho_{ME}}{L \mu} \quad (20)$$

Sendo: k: permeabilidade de leito

Δh_{cl} : variação da coluna de líquido

d_c : diâmetro da coluna

ρ_{ME} : densidade da microemulsão

L: altura do leito

μ : viscosidade do líquido

4.1.1.10. A molhabilidade:

É a capacidade que um líquido apresenta para molhar uma superfície na qual está em contato. Essa propriedade dos líquidos pode ser determinada ou quantificada pela medida do ângulo de contato formado por uma gota sobre uma superfície. Para tanto basta traçar, partindo da superfície do sólido, uma reta tangenciando a linha superficial do contorno da gota e observar o ângulo formado a partir da linha horizontal.

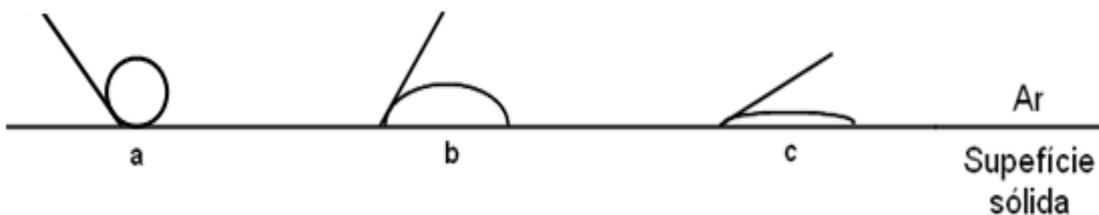


Figura 4.2. Exemplo da molhabilidade de diferentes líquido na mesma superfície.

Como é possível observar na Figura 4.2, diferentes líquidos comportam-se de forma diferente sobre uma mesma superfície o que demonstra uma afinidade ou não pela mesma. A gota (a) tem uma superfície de contato muito pequena, em oposição à gota (c) cuja área é bem maior. Portanto, quanto menor o ângulo de contato maior a capacidade de o líquido molhar a superfície.

Decompondo as forças que agem quando a gota entra em equilíbrio (Figura 4.3) é possível determinar a tensão interfacial pela equação de Young (Equação 22).

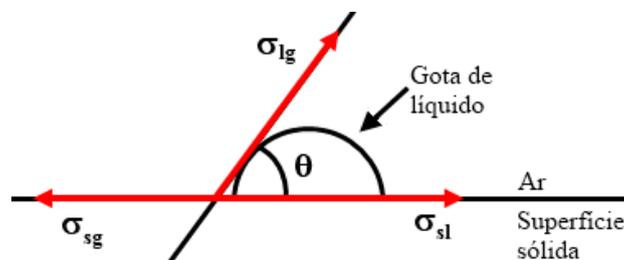


Figura 4.3. Decomposição das forças na gota de liquido.

Sendo: σ_{lg} : tensão líquido-gás,

σ_{sg} : tensão sólido-gás,

Metodologia experimental

σ_{sl} : tensão sólido-líquido,

θ = ângulo de contato.

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad (21)$$

Ou ainda a equação:

$$\tau = \gamma_{gl}(1 + \cos \theta) \quad (22)$$

4.2. Aparato experimental

Para a formulação do tensoativo, a quantidade de óleo e demais reagentes eram função do índice de saponificação. A mistura era levada a um balão de fundo redondo aquecido por uma manta aquecedora trabalhando a 90 °C e acoplado a um condensador. Depois de 30 minutos quando se completava a reação o produto foi levado para secar na estufa a 80 °C por 6 horas.

Todo o procedimento experimental para determinação da permeabilidade da amostra do solo e para extração do óleo diesel do solo foram realizados em uma coluna de vidro graduada acima do leito com todas as suas dimensões conhecidas e seu leito formado pela amostra do solo. Tendo na base uma placa de porcelana porosa que impedia o vazamento de material sólido, mas permitia a passagem sem dificuldade do líquido. A Figura 4.4 mostra a coluna com suas dimensões características.

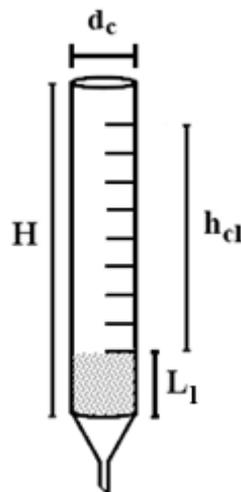


Figura 4.4. Coluna usada nos ensaios.

Metodologia experimental

Sendo: H: altura total da coluna,

L_1 : altura do leito,

h_{cl} : altura da coluna de líquido,

d_c : diâmetro da coluna.

Por questões de padronização dos ensaios optou-se por trabalhar com diâmetro efetivo de partícula (D_{ef} ou D_{10}), obtido a partir da análise granulométrica. Entretanto outros dois parâmetros foram igualmente identificado: D_{30} e o D_{60} .

D_{ef} (ou D_{10}): equivalente ao diâmetro correspondente a 10%, em peso, total de todas as partículas menores que ele.

D_{30} : equivalente ao diâmetro correspondente a 30%, em peso, total de todas as partículas menores que ele.

D_{60} : equivalente ao diâmetro correspondente a 60%, em peso, total de todas as partículas menores que ele.

Entenda-se por ‘leito’ a parte formada pelo solo limpo e seco cujas partículas tinham diâmetros correspondentes ao diâmetro efetivo (D_{ef}) da amostra coletada. Mesmo disforme, os diâmetros das partículas do solo podem ser aproximados para o diâmetro de uma esfera de igual volume que passa pela abertura da peneira.

Amostra de solo foi submetida à análise granulométrica em um conjunto de 14 peneiras organizadas progressivamente, começando pela de mesh $3^{1/2}$ indo até a de mesh 400 (Gomide, 1983). Todo procedimento experimental foi feito com base na NBR 7181 de dezembro de 1984 (ABNT, 1984). A série de Tyler é a mais usada no Brasil, consiste em peneiras com abertura de malha e espessura do fio padronizados, fixadas em uma mesa vibratória com tempo e velocidade de vibração determinados.

4.2.1. Ângulo de contato:

A análise do ângulo de contato, entre a microemulsão e uma superfície metálica foi realizada à temperatura ambiente. A superfície usada foi uma chapa de metal inoxidável (uma liga de aço 300) polido. Neste ensaio foi usado o tensiômetro da KRUSS modelo DSA 100 Drop Shape Analyzer. Ao entrar em contato com a superfície, após adquirir estabilidade, a gota de líquido (com volume de 10 μ L) é

fotografada, o equipamento faz a medição dos ângulos à direita e à esquerda. Após 10 segundos repete-se a medida até que a medida estivesse estabilizada.

4.2.2. Análise da recuperação do diesel:

Todas as alíquotas de microemulsão recolhidas da coluna passavam pela quantificação do teor de diesel, através de análise no espectrofotômetro UV-visível Varian Modelo Cary 50. As leituras de absorvância foram realizadas com comprimento de onda (λ) igual a 350 nm. Este comprimento foi determinado após a leitura da varredura da microemulsão no mesmo equipamento, o gráfico gerado está apresentado na Figura 4.5.

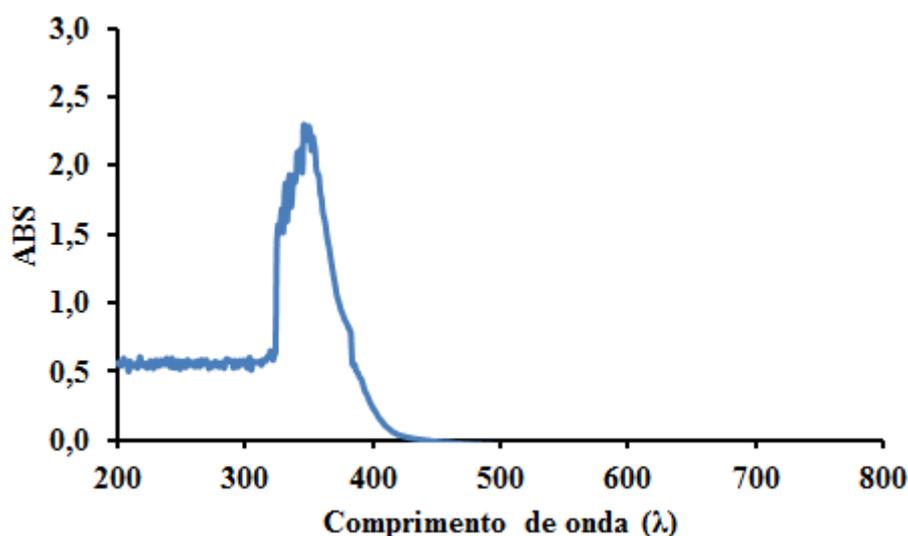


Figura 4.5. Espectro de absorção no UV-visível da microemulsão.

4.2.3. Viscosidade da microemulsão:

Na estimativa do valor da viscosidade da microemulsão foi utilizado o reômetro Rheometer Bookfield modelo R/S, o experimento foi realizado à temperatura de 25 °C mantida por um banho termostato. Com o resultado é possível tipificar o fluido de acordo com sua com a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação tomando como base a semelhança com as curvas de escoamento. O gráfico abaixo (Figura 4.6) ilustra a relação da tensão de cisalhamento pela taxa de deformação, cuja variação ocorre em função da temperatura.

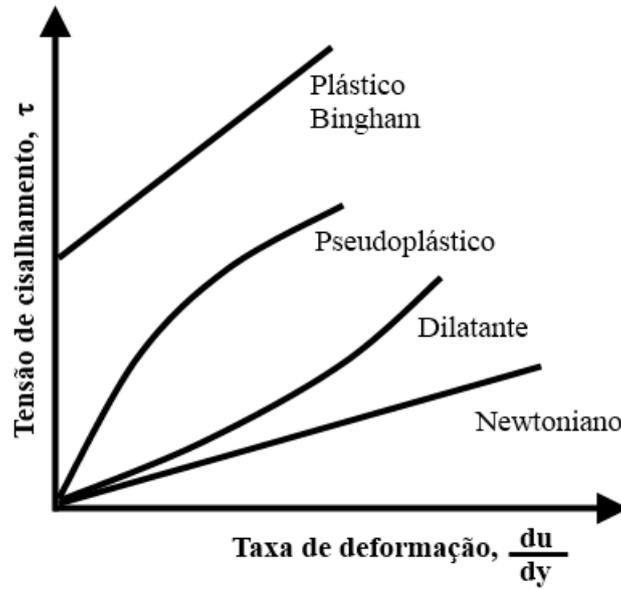


Figura 4.6. Comportamento dos fluidos segundo curva de tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação.

Fonte: Fox e Mcdonald (1995).

Capítulo 5

Resultados e discussões

5. Resultados e discussões

5.1. A formulação do tensoativo

5.1.1. Cálculo do índice de acidez do óleo (IA)

A primeira etapa na formulação do tensoativo foi a verificação do índice de acidez do óleo. Neste teste foram usados 2,06 g de óleo, 25 mL da solução de éter etílico e álcool etílico em um erlemmeyer; na titulação gastou-se 3 mL da solução de hidróxido de potássio. Como resultado tem-se o seguinte valor de acidez em mg de KOH por grama de óleo: Para fins comparativos foi realizado, pelo mesmo método, o teste de acidez de outros dois óleos, sendo ambos refinados e vendidos comercialmente. Os resultados calculados com a Equação 9 estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Índice de acidez de alguns óleos vegetais.

Índice de acidez (mg de KOH/grama de óleo)	
Óleo de coco bruto	8,01
Óleo de soja	0,52
Óleo de girassol	0,53

Esta diferença mostra que o óleo de coco tem uma grande quantidade de ácidos graxos livres, o que para o processo de saponificação é importante pois quanto mais ácidos disponíveis estiverem presentes no óleo mais rápida e melhor rendimento terá a reação de saponificação.

Um outro fato que pode ser observado é que o processo de refino remove praticamente todos os ácidos graxos livres dos óleos brutos, por isto comparando o óleo de coco utilizado neste trabalho, que é bruto e apenas filtrado, com os óleos de soja e girassol que são refinados, tem valores tão discrepantes. Outros fatores que podem elevar a acidez dos óleos são a condição de armazenamento – incluindo o local, o recipiente e exposição ao sol ou outra fonte de calor – e a idade do mesmo.

5.1.2. Cálculo do índice de saponificação (IS)

Depois de determinado o índice de acidez foi calculado o índice de saponificação. Neste ensaio tem-se a quantidade estequiométrica de hidróxido de potássio ou sódio necessária para reagir com os com todos os ácidos graxos livres e combinados, presentes do óleo.

Nesse procedimento experimental foram usados 2,02 g de óleo e 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% num balão de fundo redondo acoplado a um refluxo sob aquecimento por 30 minutos. Finalizado este tempo, quando este meio já estava frio foi titulado com uma solução de ácido clorídrico 0,5 N, usando como indicador de viragem a fenolftaleína, até que coloração rósea prevalecesse. Os resultados obtidos utilizando primeiro a Equação 10 foi $IS_{KOH} = 357 \text{ mgKOH/g}$ e em segundo a Equação 11 foi $IS_{NaOH} = 0,25 \text{ gNaOH/g}$:

Araújo (2008) trabalhando com a mesma matéria-prima e mesmo pocedimento, mas de outra fonte obteve o índice de acidez e o índice de saponificação, respectivamente, iguais a 4,48 mgKOH/g e 288 mgKOH/g

Santos (2009) determinou dois parâmetros importantes para o óleo de coco saponificado: o HBL e a cmc, sendo esta feita pelo método da máxima pressão de bolha em solução aquosa. A Figura 5.1 mostra a curva que resultou no valor da cmc, enquanto o valor do HBL igual a 20,3.

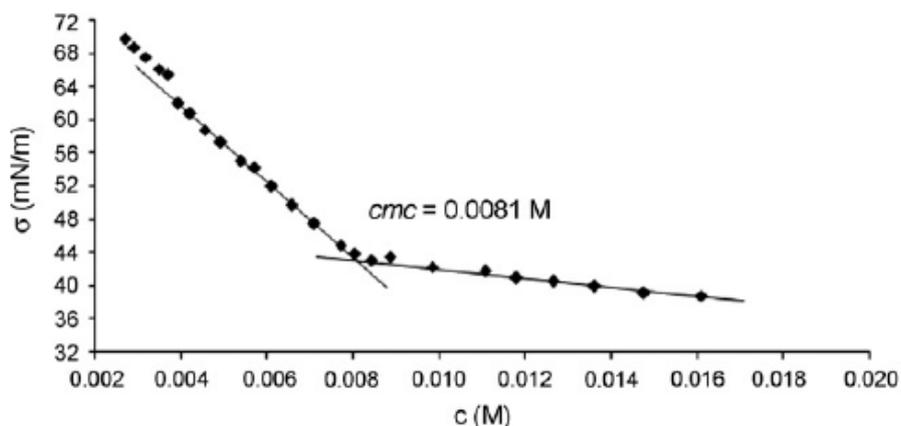


Figura 5.1. Curva da cmc do OCS.

Fonte: Santos (2009).

5.2. Análise do solo

A primeira etapa da caracterização do solo foi o processo de peneiramento feito com a amostra do solo lavada e seca, observando-se a NBR 7181 de dezembro de 1984 (ABNT, 1984).

A análise granulométrica foi feita com a mostra original do solo submetido ao ensaio de peneiramento por um tempo de 20 minutos. O resultado do mesmo pode ser visto na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Dados experimentais do ensaio de peneiramento.

Mesh	m_{solo} retida	Fração ponderal retida	Diâmetro médio da fração (mm)	Fração ponderal acumulada
+ 3 ^{1/2}	1,9	0,0019	6,147	0,0019
+ 5	2,4	0,0024	4,788	0,0043
+ 8	8,6	0,0085	3,162	0,0128
+ 12	16,1	0,0159	1,880	0,0287
+ 35	201,4	0,1994	0,907	0,2282
+ 48	196,2	0,1943	0,356	0,4225
+ 150	210,9	0,2089	0,156	0,9793
+ 200	11,8	0,0117	0,089	0,9910
+ 270	4,5	0,0045	0,064	0,9954
+ 325	1,6	0,0016	0,048	0,9970
+ 400	1,7	0,0017	0,041	0,9987
- 400	1,3	0,0013	< 0,038	1,0000

Como resultado, foi construída a curva granulométrica, mostrada na Figura 5.2. Pela análise da mesma foi possível traçar um perfil do solo estudado classificando-o quanto ao tipo.

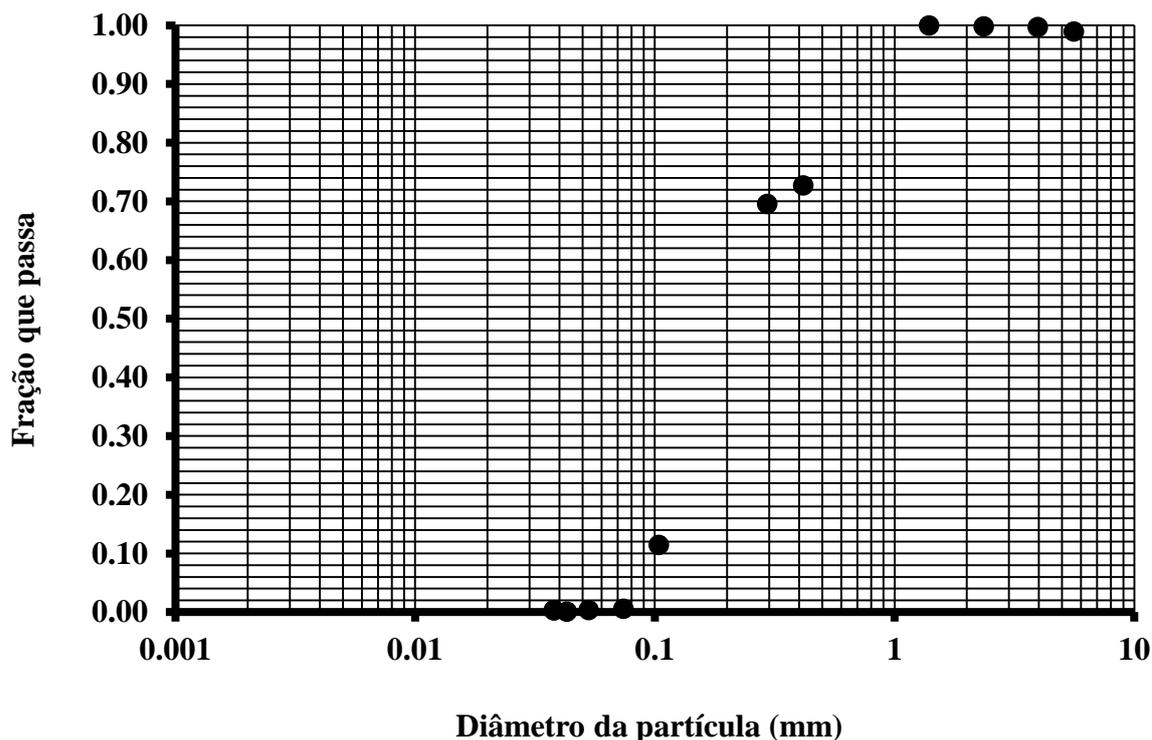


Figura 5.2. Curva granulométrica

Analisando a Figura 5.2 pode-se observar que, pelo comportamento da curva granulométrica, trata-se de um solo tipicamente arenoso pois os a maioria dos pontos que formam a curva está na faixa correspondente a esse tipo. Também é possível ver que o mesmo apresenta diâmetro maior que o da argila e do silte, porém menores que do seixo. Curva semelhante foi obtida por (CÂMARA; PEREIRA, 2005). A figura do anexo A mostra mais detalhes incluindo as faixas correspondentes às regiões minerais características do solo.

A partir do gráfico da Figura 5.2 foram calculados os diâmetros equivalentes 10, 30 e 60%, apresentados na Tabela 5.3, necessários para a determinação do grau de uniformidade (GU). A metodologia usada para identificar esses diâmetros característicos pode ser vista na figura do anexo B.

Tabela 5.3. Diâmetros característicos da amostra do solo analisada

Diâmetro D_{10} (mm)	Diâmetro D_{30} (mm)	Diâmetro D_{60} (mm)
0,10	0,15	0,26

Resultados e discussões

A partir destes dados pode-se calcular o grau de uniformidade da amostra uniformidade utilizando a Equação 23.

$$GU = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (23)$$

O grau de uniformidade é um parâmetro que indica a falta de uniformidade do solo; no caso a uniformidade da amostra de solo que forma o leito, conforme faixa de valores da Tabela 5.4. Quanto maior seu valor mais irregular é solo, ou seja mais o solo é formado por minerais de granulometria diversa.

Tabela 5.4. Grau de uniformidade do solo.

Faixa de análise	Grau de uniformidade
$GU < 5$	Muito uniforme
$5 < GU < 15$	Uniformidade média
$GU > 15$	Pouco uniforme

Portanto, com base no valor de GU obtido com a Equação 23, e observado as especificações da Tabela 5.3, pode-se concluir que trata-se de um solo com muito uniforme, com grau de uniformidade próximo a 2,60.

Uma vez conhecido o diâmetro efetivo da amostra do solo passou-se a trabalhar com ele para todos os outros testes. Para se calcular a densidade das partículas do solo foi usado um picnômetro de 10 mL, Figura 5.3.

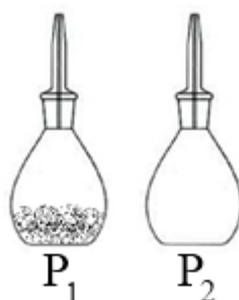


Figura 5.3. Desenho do Picnômetro utilizado no ensaio para determinação da densidade aparente da partícula do solo.

Resultados e discussões

Em que P_1 e P_2 correspondem ao picnômetro com a amostra de solo completado com água e o picnômetro completado com água, respectivamente.

Neste teste, o mesmo picnômetro foi usado obtendo os seguintes valores: massa do picnômetro vazio 14,20 g, massa do picnômetro totalmente cheio de água (P_2) 24,65 g, massa do picnômetro com a amostra do solo 18,54 g, logo a massa do solo seco é (P_s) 4,34 g, e a amostra do solo mais a massa do picnômetro tendo seu volume completado com água (P_1) 27,38 g, o valor de δ_{at} é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a análise (PERNAMBUCO, 2003). Utilizando a Equação 12, o ensaio mostrou um solo com densidade de partícula igual a 2,69:

É importante destacar que densidade relativa está relacionada com o peso específico real e o peso específico de um padrão (Equação 13), no caso foi utilizado o peso específico da água (γ_a) a 4 °C.

Com essa relação tem-se o peso específico real das partículas $\gamma = 2,69\text{g/mL}$.

Por tratar-se de um solo arenoso pobre em matéria orgânica o valor está em concordância com Caputo (1999) que indica uma faixa entre 2,65 e 2,85 para este valor.

Para se calcular o teor de umidade da amostra, o ensaio foi feito em triplicada sob as mesmas condições e baseado na NBR 6457 de agosto de 1986 (ABNT, 1986). O valor determinado com a Equação 15 para a umidade do solo foi igual a $P_a = 0,25\%$.

Um solo arenoso naturalmente permite um melhor escoamento de água. O baixo valor obtido no ensaio do teor de umidade indica a pouca retenção de água (CAVINATTO; PAGININI, 2007).

Conhecendo-se o peso específico aparente e o peso real das partículas do solo, calculou-se sua porosidade usando a Equação 16, tendo como resultado $\eta = 41,66\%$.

Para Brady (1979), a porosidade de um solo arenoso está na faixa de 35 a 50%, portanto o resultado obtido está perfeitamente incluído nesta escala.

A partir da porosidade utilizando a Equação 17, calculou-se o índice de vazios, para a amostra onde se obteve o valor de $\varepsilon = 0,69$.

A permeabilidade do solo indica a maior ou menor facilidade de a água percolar no solo por meio de seus poros. A Figura 5.4 mostra o gráfico usado no cálculo da permeabilidade hidráulica (k), ele relaciona a vazão de líquido e a altura da coluna de líquido, onde a variação de altura representa a variação de pressão de coluna de água sobre o leito poroso.

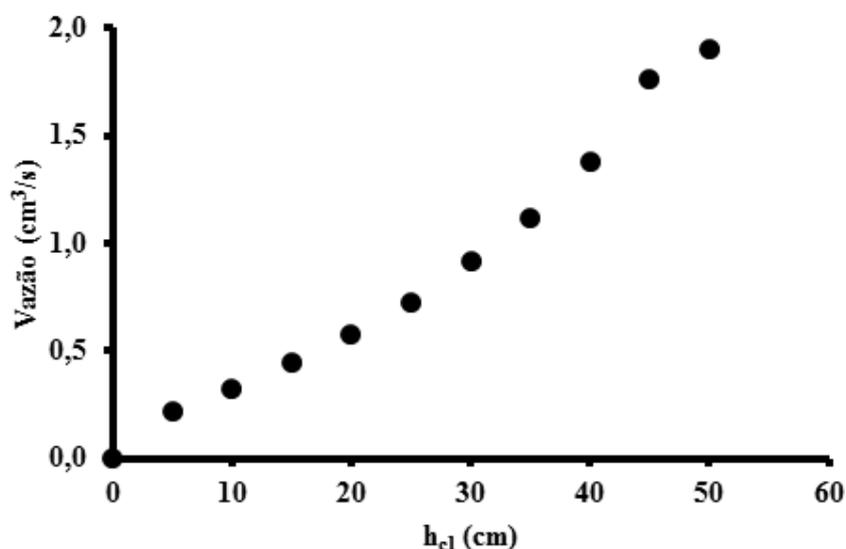


Figura 5.4. Curva de permeabilidade do solo.

Usando a Equação 18 determinou-se a permeabilidade do solo utilizando água como fluido escoando, cujo valor corresponde a 2×10^{-5} cm/s, o que indica que o solo tem permeabilidade alta, conforme Tabela 4.1.

É importante lembrar que o coeficiente de permeabilidade é uma propriedade tanto do fluido como do meio, enquanto a permeabilidade intrínseca é uma propriedade apenas do meio.

5.3. O preparo da microemulsão

A seleção da composição da microemulsão mais adequada ao processo de tratamento do solo foi realizada a partir da construção do diagrama de fases do sistema formado por óleo de coco saponificado, como tensoativo; do álcool isoamílico, como cotensoativo; água destilada, como fase aquosa e óleo diesel como fase orgânica. Todo esse procedimento foi executado na temperatura ambiente e com uma razão C/T igual a 2. A intenção é obter um diagrama que apresente a maior região de microemulsão

Resultados e discussões

possível, principalmente na parte do diagrama rica em água, pois quanto menos compostos diferentes da água estiverem presentes na microemulsão mais ambientalmente correta será a mesma. A Figura 5.5 mostra o diagrama experimental de fases da microemulsão em estudo.

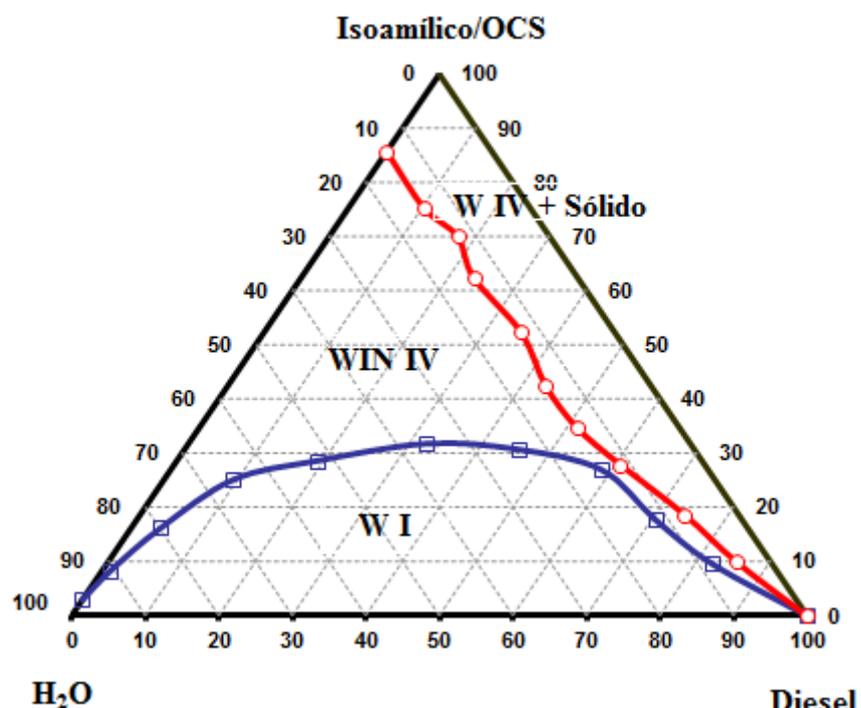


Figura 5.5. Diagrama do sistema água/OCS/álcool isoamílico/óleo diesel.

Analisando a Figura 5.5 é possível observar que a região bifásica, Winsor I, atinge mais de 50% do diagrama ficando a região monofásica na parte central do diagrama e em pontos ricos em água e diesel. Para ser usada como líquido de lavagem de contaminantes é necessário que a microemulsão, isenta de diesel – que também pode ser chamada de solução precursora –, ao entrar em contato com o mesmo forme uma microemulsão capaz de carregá-lo.

Pode-se constatar também que a presença da microemulsão na região do diagrama rica em água diminui ao passo que a proporção de água aumenta. Este fato pode promover em caso de grande concentração de diesel o aparecimento da região bifásica durante o processo de lavagem.

Para ser usada como fluido de lavagem a microemulsão foi formulada sem a presença do óleo diesel, responsável pela formação da fase orgânica.

A mistura foi formulada utilizando o OCS como tensoativo, o álcool isoamílico com cotensoativo e água como fase polar. A razão C/T foi mantida constante e igual a 2, sendo as frações mássicas de cada componente que formava inicialmente a microemulsão foram: tensoativo 9,3%, álcool isoamílico 19,1% água 52,1% e a fase orgânica 19,4%

Esta composição será o ponto de partida para este estudo, como trata-se da formulação inicial ela será chamada de microemulsão original.

5.3.1. Caracterização da microemulsão

5.3.1.1. Permeabilidade do solo à microemulsão

O estudo da permeabilidade com a microemulsão foi realizado variando a teor de matéria ativa de 15 a 40%, o mesmo teste foi feito para o diesel. É possível observar o comportamento das microemulsões usadas e do diesel nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

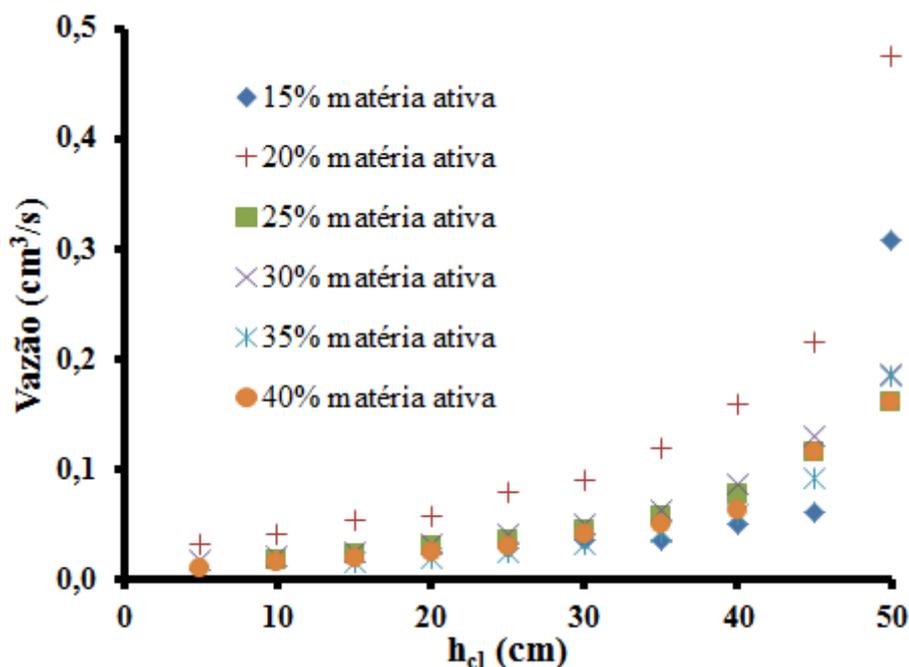


Figura 5.6. Curvas de permeabilidade das microemulsões

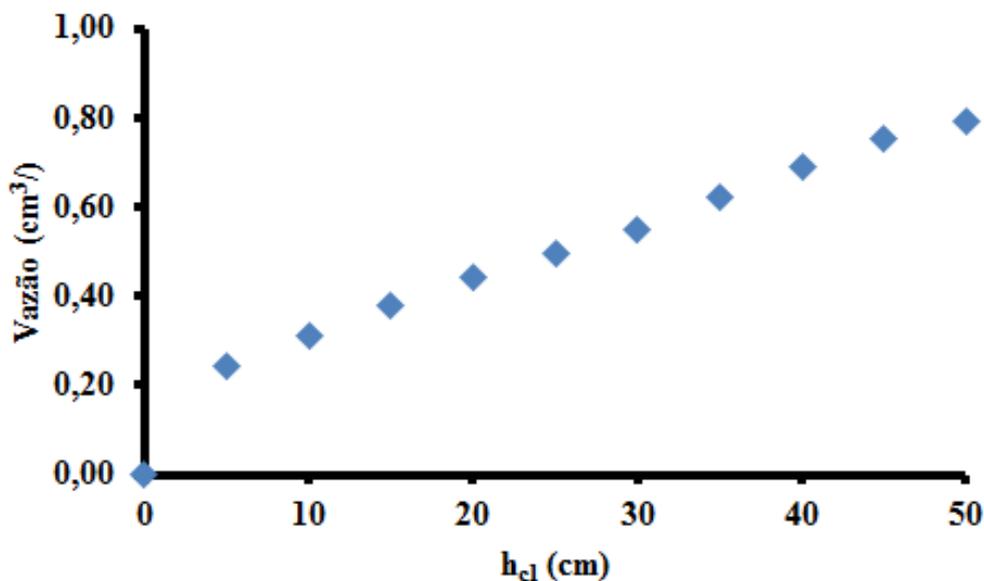


Figura 5.7. Curva de permeabilidade do diesel.

Todos os valores dos coeficientes de permeabilidade (k) determinados com base na Equação 18, da permeabilidade intrínseca (K) calculada pela Equação 19 e dos números de Reynolds (Re) determinados pela Equação 20 das microemulsões estão descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Valores para a permeabilidade, permeabilidade intrínseca e para os números de Reynolds.

Composição da microemulsão	k (cm/s)	K (cm^2)	Re
ME original	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-3}$
40% matéria ativa	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$
35% matéria ativa	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$
30% matéria ativa	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^{-3}$
25% matéria ativa	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$8,31 \cdot 10^{-3}$
20% matéria ativa	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$
15% matéria ativa	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$

No caso de escoamento envolvendo sistemas contendo tensoativos pode-se esperar que, devido à sua boa interação com o solo, a resistência do leito ao escoamento

do fluido diminua, o que foi claramente observado, pois a permeabilidade sempre foi maior que aquela determinada com água pura.

Analisando a Figura 5.7, da qual se determinou a permeabilidade do solo ao diesel utilizando a Equação 18, obtendo um valor de $8,3 \times 10^{-6}$ cm/s, dando indício de que o solo tem baixa permeabilidade ao diesel. Ou seja, isso mostra que para este solo a velocidade de avanço do diesel é muito menor do que da água e da microemulsão.

5.3.1.2. Análise reológica da microemulsão

A microemulsão usada como fluido de lavagem teve sua reologia analisada para se obter os dados de viscosidade. Líquidos com elevada viscosidade não são recomendados para serem usados na lavagem dos solos, pois teriam dificuldade de penetração e de interação com o solo, bem como sua retirada do mesmo. Considerando que uma alta viscosidade implica em baixa mobilidade no meio poroso.

A viscosidade dinâmica (μ) foi uma medida dada diretamente pelo estudo da curva gerada pelo reômetro, entretanto a mesma pode ser calculada pela Equação 24.

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (24)$$

A Figura 5.8 ilustra a tensão de cisalhamento sofrido por um fluido utilizando um reômetro de placas planas.

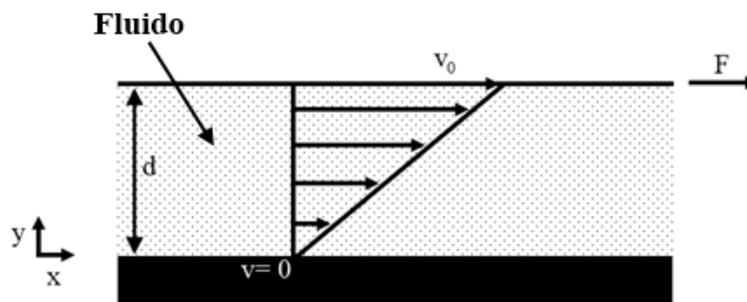


Figura 5.8. Tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação.

Sendo: v : a velocidade adquirida pela placa

d : a distância entre as placas

F : a força a que está submetida a placa

Nesta análise um fluido inicialmente em repouso movimenta-se quando uma das placas move-se pela ação de uma força. Como pode ser visto na Figura 5.8 o fluido mais próximo à placa que está em movimento adquire velocidade igual a ela, enquanto as camadas mais inferiores têm velocidade tão menor quanto maior a distância (d) da placa que movimenta-se.

Outra medida importante é viscosidade cinemática (ν) que relaciona a viscosidade dinâmica (μ) e a densidade do fluido podendo ser obtida usando a Equação 25.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (25)$$

A densidade do líquido de lavagem foi medida usando um densímetro Anton Paar modelo DMA 4500M, sempre a uma temperatura de 25 °C.

Com a análise reológica é possível conhecer a viscosidade da microemulsão usada como fluido de lavagem. A Figura 5.9 mostra que todas as microemulsões usadas têm comportamento reológico semelhante a um fluido newtoniano – cuja tensão de cisalhamento é proporcional à deformação sofrida –, quando usam-se como referências os perfis das curvas da Figura 5.9 em comparação com a Figura 4.6; a inclinação da reta depende da viscosidade do fluido.

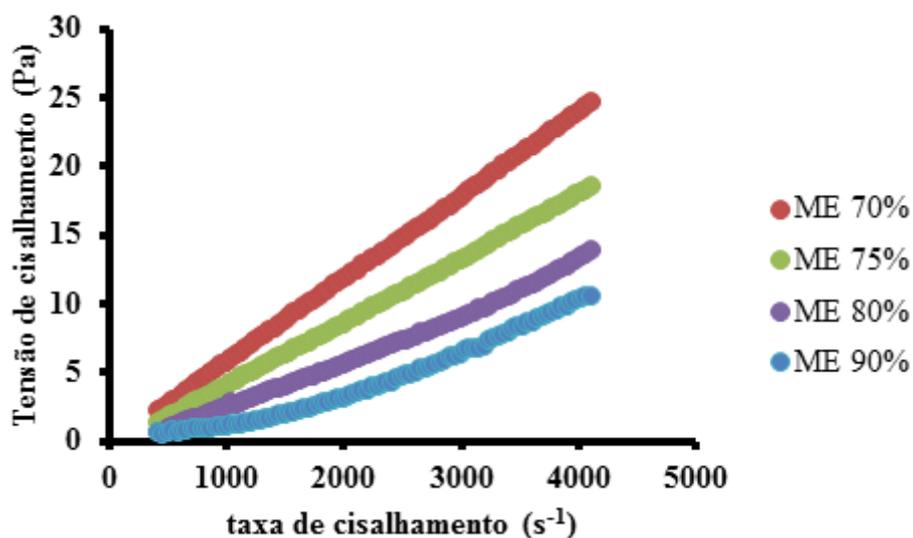


Figura 5.9. Análise reológica das microemulsões usada como fluido de lavagem.

A Figura 5.9 mostra apenas as curvas para quatro composições, quando seis foram analisadas. Isso deve-se ao fato que no ato da análise das duas primeiras composições (60 e 65%) foram gerando uma quantidade de pontos inferior em relação às análises das demais composições.

Os valores das densidades bem como os das viscosidades cinemática e dinâmica, sendo esta calculada usando a equação 25, estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores das densidades, da viscosidade dinâmica e da viscosidade cinemática das microemulsões, medidas a 25 °C

Composição da microemulsão em matéria ativa (%)	Densidade (g/mL)	Viscosidade dinâmica (cP)	Viscosidade cinemática (cSt)
ME original	0,959	7,90	823
40	0,973	7,70	771
35	0,977	6,50	665
30	0,978	5,90	603
25	0,981	4,40	448
20	0,993	3,00	302
15	0,977	4,40	440

Analisando os valores encontrados na Tabela 5.6 percebe-se que a diminuição do teor de matéria ativa promove a redução da viscosidade e sensível aumento da densidade, isto ocorre porque a quantidade de água no sistema aumentou.

5.3.1.3. Análise de molhabilidade

No ensaio de molhabilidade a microemulsão comportou-se com um líquido com molhabilidade quase perfeita. A tabela 5.7 mostra os resultados das medições dos ângulos de contato feitas com a microemulsão e a água.

Tabela 5.7. Análise experimental do ângulo de contato da microemulsão

Ângulos de contato observados			
Microemulsão		Água	
Direita	Esquerda	Direita	Esquerda
10,4°	17,9°	90,3°	89,9°

A gota da microemulsão estabilizava-se quase imediatamente no contato com chapa metálica. A foto na Figura 5.10, foi feita pelo equipamento, mostra um baixíssimo ângulo de contato da microemulsão, usada como líquido de lavagem, com a superfície metálica quando comparada com o ângulo aberto por uma gota de água pura num teste feito sob as mesmas condições como pode ser visto na Figura 5.11.

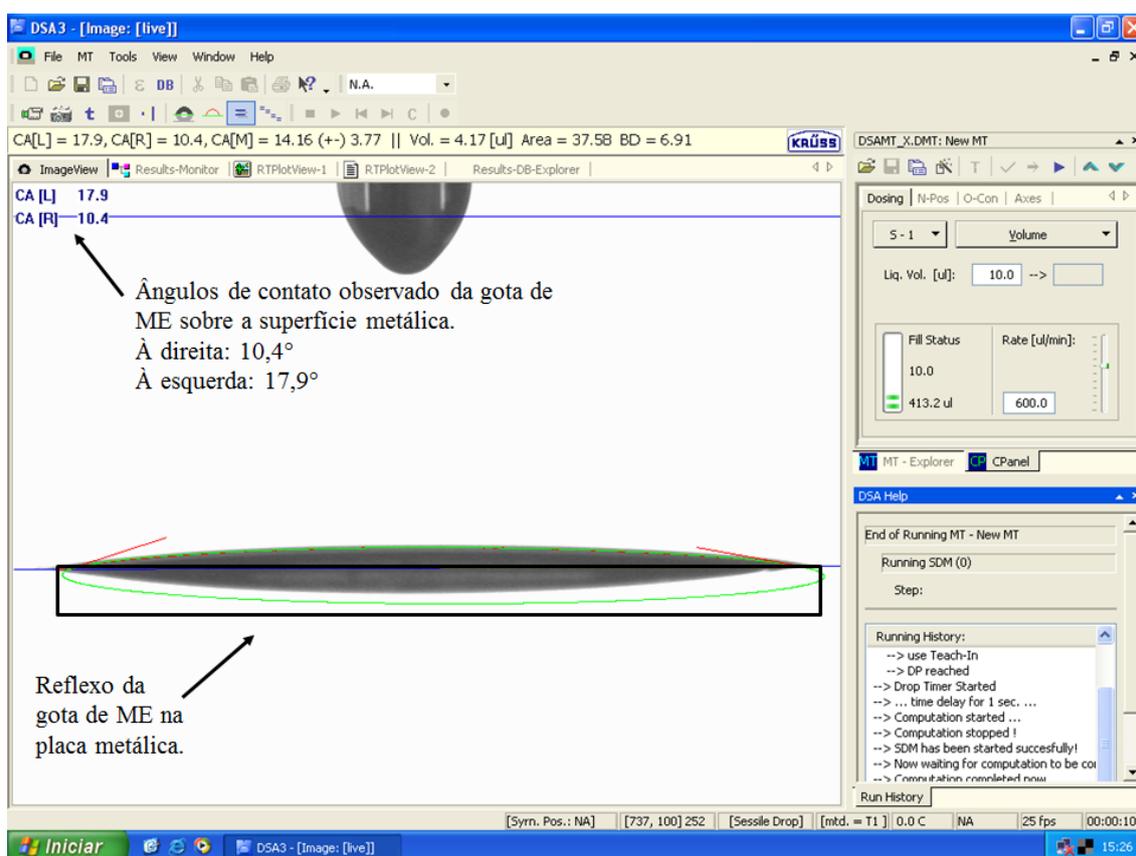


Figura 5.10. Imagem do ângulo de contato da microemulsão na superfície metálica

Neste ensaio, feito em condições ambiente, temperatura em 25 °C, foram usados 10 µL da microemulsão. Pela imagem da Figura 5.10 vê-se que ela adere-se a superfície da placa metálica mostrando excelente molhabilidade.

Resultados e discussões

Em comparação com a microemulsão, os ângulos medidos na gota de água são bem maiores. O que mostra, como pode ser visto na Figura 5.11, que a água é bem menos molhável à superfície que a microemulsão, comprovando o que foi dito anteriormente: que a microemulsão tem uma tendência a apresentar uma maior interação com o meio poroso. Este teste também foi realizado a uma temperatura de 25 °C, e foram usados 10 µL de água.

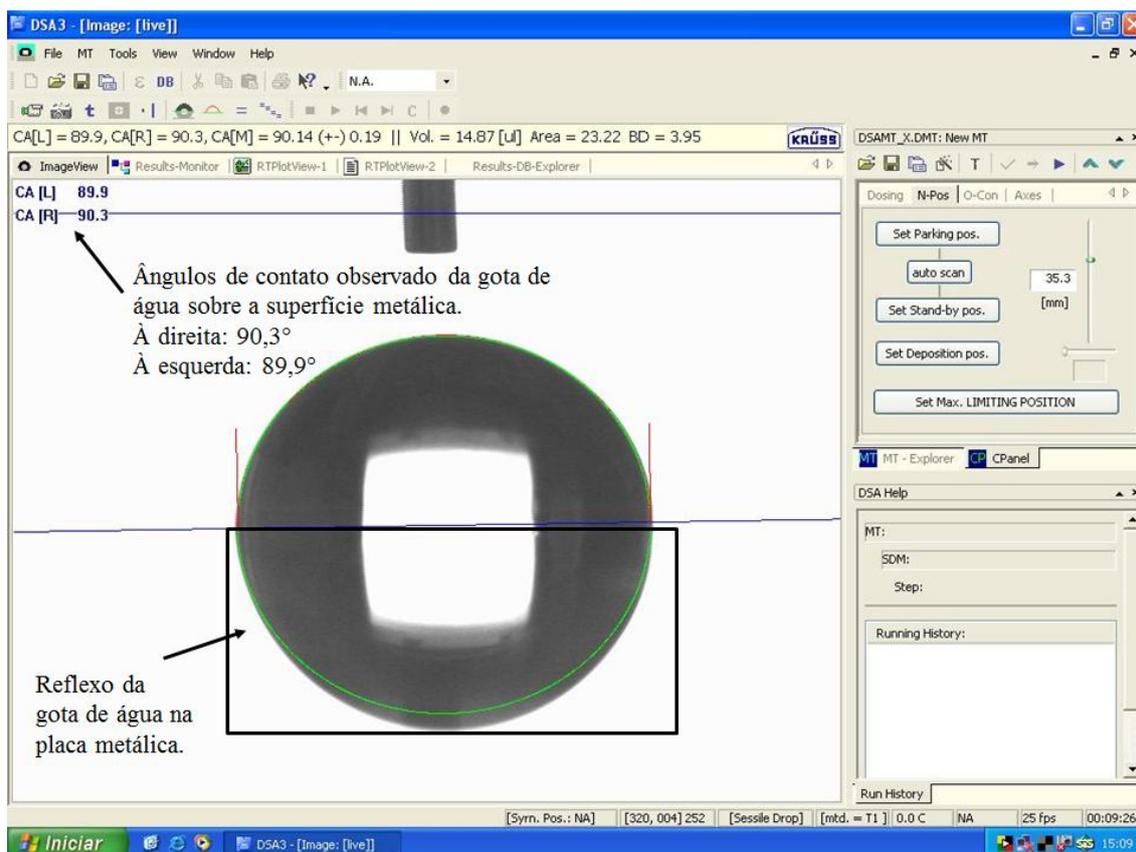


Figura 5.11. Imagem do ângulo de contato da água na superfície metálica

Essa alta molhabilidade é causada pelo abaixamento considerável da tensão interfacial do líquido devido ao uso do tensoativo. A baixa tensão garante que o líquido espalhe-se sem dificuldade na superfície porque a força de adesão líquido-sólido supera a força de coesão do líquido.

5.4. A remoção do óleo

Os ensaios de lavagem foram executados seguido à montagem do sistema em coluna conforme a Figura 4.4. Com a coluna totalmente cheia, o líquido era liberado

para permear o leito contaminado e as amostras eram colhidas na parte inferior da mesma. Em todos os ensaios foram usados cerca de 800 mL de solução precursora para cada lavagem.

Recolhidas as amostras, estas foram levadas para análise espectrofotométrica na região do UV-visível. Porém, antes verificou-se a melhor região para que as medições da absorbância da microemulsão fossem feitas. Para isso uma varredura da solução precursora contaminada com quantidade conhecida de óleo diesel foi providenciada e está mostrada na Figura 4.5. Com o comprimento de onda ideal e igual a 350 nm para realizar o trabalho foi feita uma curva de calibração com amostras conhecidas do contaminante na microemulsão usada na lavagem da coluna. Essas curvas relacionam a absorbâncias e concentração de diesel. Cada composição de microemulsão tinha uma curva de calibração característica.

Visivelmente as primeiras alíquotas que saem da coluna conseguem arrastar mais óleo, talvez ajudadas pela alta pressão hidrostática. Já a partir da segunda amostra, a concentração cai fortemente. Inicialmente trabalhou-se apenas com a composição original da microemulsão, e esta mostrou-se extremamente eficaz na remoção do óleo diesel pelo método testado, chegando a uma remoção em torno de 95%. A Figura 5.12 mostra o resultado da extração com a formulação original da microemulsão.

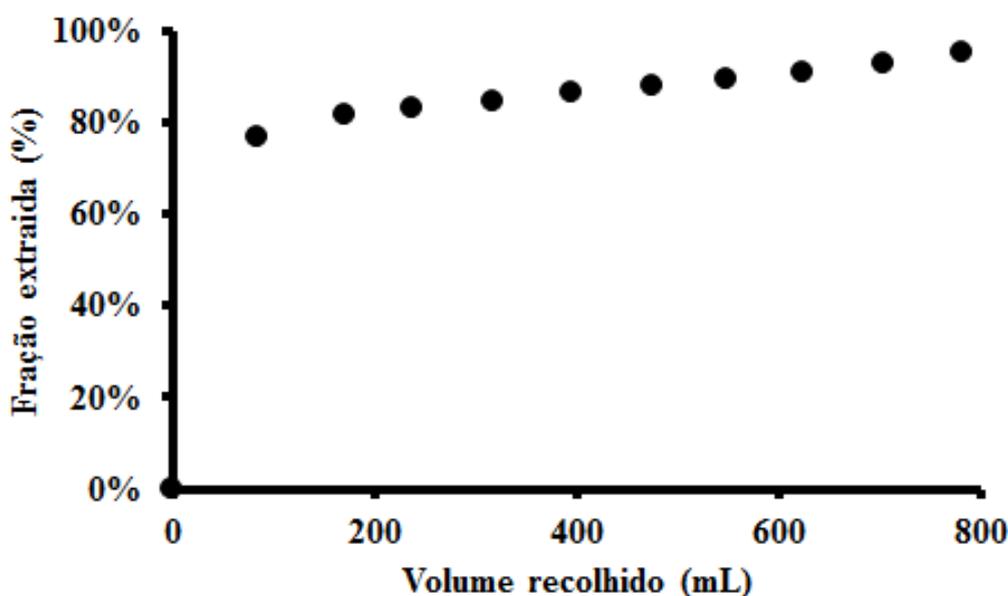


Figura 5.12. Extração do diesel feita com composição original da microemulsão

Analisando a Figura 5.12 percebe-se que 80% do diesel é removido nos primeiros 100 mL de lavagem, que em seguida atinge próximo a 100% até os 800 mL. Como observado durante o experimento, inicialmente o diesel é arrastado do meio poroso sem miscibilizar-se, em seguida parte do mesmo é miscibilizada e forma uma microemulsão, finalizando a remoção do diesel do solo. Na alíquota coletada da coluna a fase rica em diesel aparece na parte superior da mistura, enquanto a parte microemulsionada, em maior quantidade, fica na parte inferior.

Num segundo momento foram testadas modificações na formulação da microemulsão variando-se a concentração de matéria ativa. A Figura 5.13 apresenta os resultados das extrações para esse estudo.

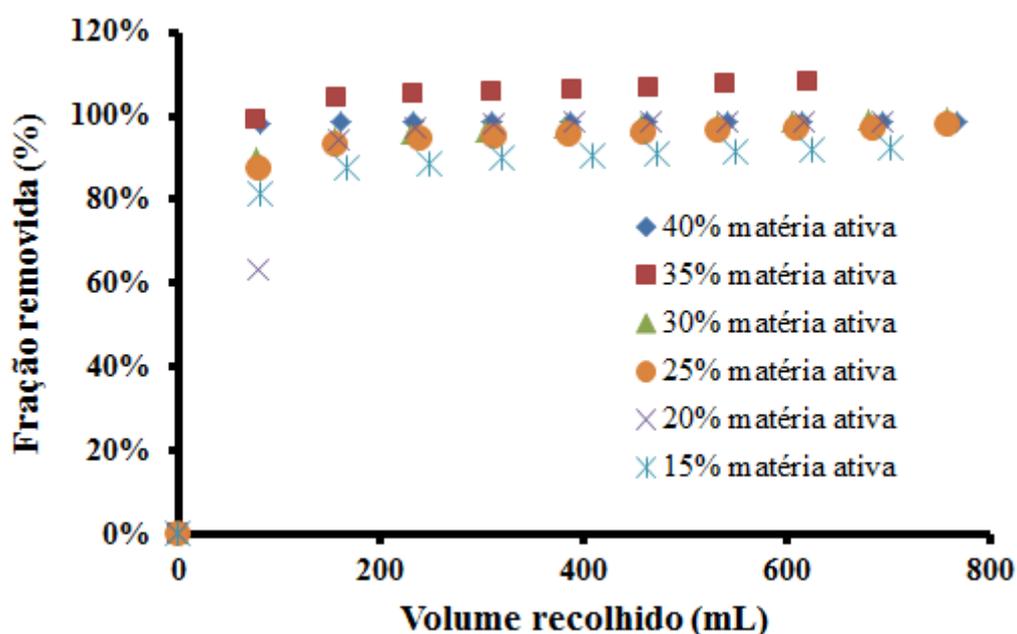


Figura 5.13. Extração do diesel feita com microemulsão de diferentes composições.

Analisando a Figura 5.13 pode-se observar que há uma tendência de diminuição da eficiência de remoção do diesel como função do aumento da quantidade de água na microemulsão. Assim como no caso da lavagem com a microemulsão original (Figura 5.12) os sistemas estudados também deslocam parte do diesel sem promover miscibilização.

Este resultado é muito promissor por que não foi usado nenhum solvente orgânico tóxico ou qualquer outra substância que despertasse preocupação em seu uso. O gráfico da Figura 5.14 traz o resumo do percentual de óleo removido.

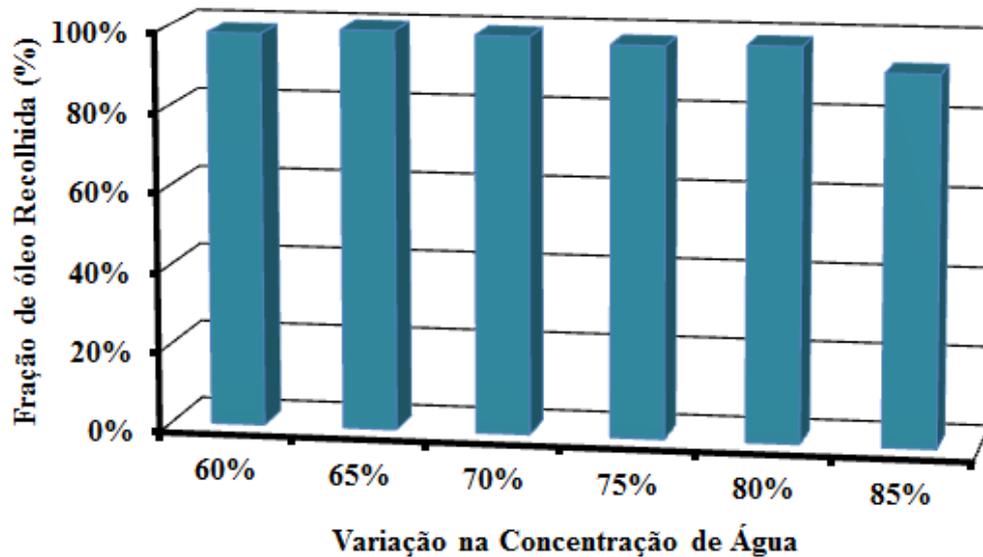


Figura 5.14. Recuperação do óleo como função do teor de água na microemulsão de lavagem.

Mesmo aumentando a quantidade de água e com isso reduzindo a quantidade do demais componente observa-se uma elevada taxa de extração, possivelmente devido à alta capacidade de redução da tensão interfacial do OCS que mesmo em pequenas quantidades consegue arrastar o óleo.

5.5. Difusividade hidráulica

Para esse item envolvendo os cálculos da difusividade hidráulica, todo o procedimento foi baseado em Rosa, Carvalho e Xavier (2006).

Para o cálculo da difusividade hidráulica serão consideradas as seguintes hipóteses:

- Meio poroso homogêneo e isotrópico
- Fluxo horizontal e isotérmico
- Permeabilidade constante
- Fluido incompressível
- Pequeno gradiente de pressão
- Viscosidade constante

O elemento do meio poroso terá a forma de um paralelograma com faces retangulares através da qual tem-se um fluxo de um único fluido, Figura 5.15. Também

é importante destacar que trata-se do fluxo de um único fluido estudado num intervalo de tempo Δt .

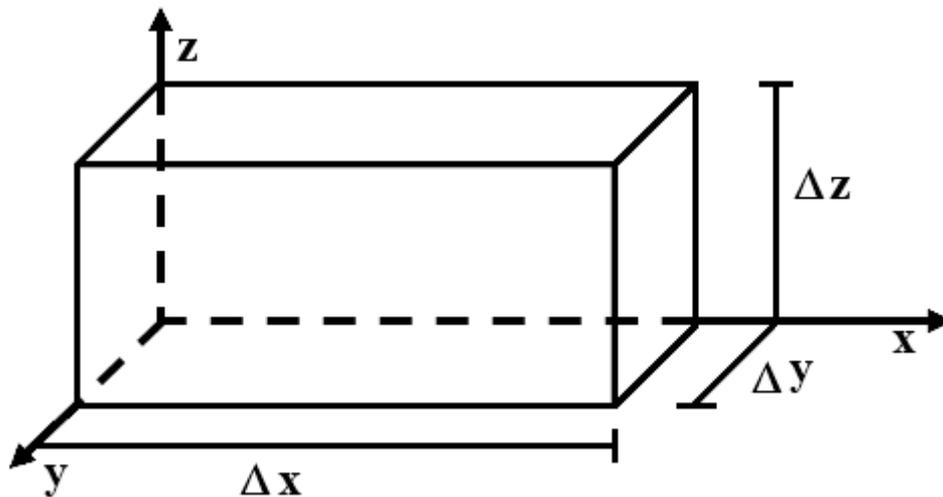


Figura 5.15. Elemento do meio poroso

O movimento do fluxo pelo interior do meio poroso inicia-se na face A com saída pela face oposta A'.

Na Figura 5.16 vê-se que o movimento do fluxo pelo interior do meio poroso é feito na direção x iniciando-se na face A, normal a essa direção, com saída pela face oposta A' percorrendo um espaço $x + \Delta x$.

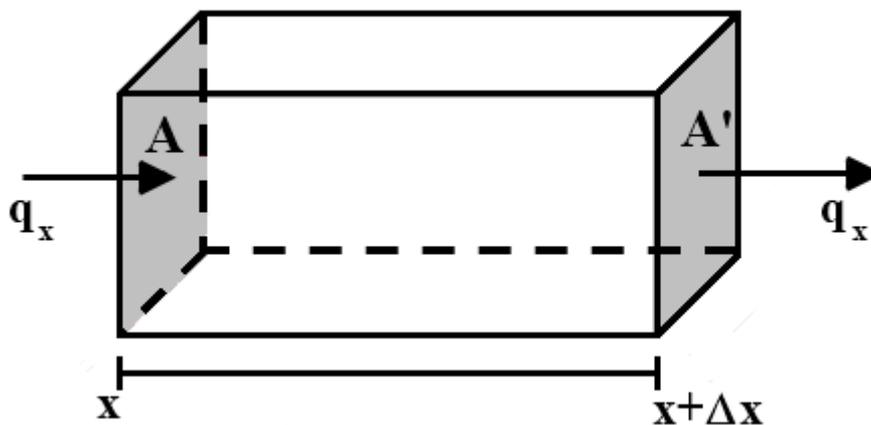


Figura 5.16. Fluxo volumétrico pelo meio poroso

Sendo q_x a vazão volumétrica do fluido na direção x.

A: a face de penetração do fluido

Resultados e discussões

A vazão mássica e a massa do fluido, poderão ser calculadas pelas Equações 26 e 27, respectivamente:

$$\dot{q} = q_x \rho_{ME} \quad (26)$$

$$m_{ME} = \Delta t \cdot \dot{q} \quad (27)$$

Sendo: \dot{q} : a vazão mássica

q_x : a vazão volumétrica

ρ_{ME} : a densidade do fluido

m_{ME} : a massa da microemulsão

Δt : a variação do tempo

A velocidade aparente do fluido poderá ser obtida pela razão entre a vazão na direção do escoamento e a área pela qual o fluxo ocorrerá, como visto na Equação 28:

$$v_i = \frac{q_i}{A'} \quad (28)$$

Sendo: v_i : velocidade aparente na direção escolhida

q_i : vazão de líquido da direção escolhida

A' : área

Ou ainda pela equação de Darcy modificada, Equação 29:

$$v_i = - \frac{k_i \gamma_{ME}}{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial i} \quad (29)$$

Sendo: k_i : permeabilidade na direção escolhida

μ : viscosidade do fluido

γ_{ME} : peso específico da microemulsão

$\frac{\partial \Phi}{\partial i}$: potencial do fluido, gradiente de pressão

Ou também pela Equação 30:

$$v_i = -\frac{k}{L} \Delta h \quad (30)$$

A partir da Equação 30, a equação de Darcy pode ser reescrita como na Equação 31:

$$q = \frac{kA}{\mu L} \Delta P \quad (31)$$

Com relação ao fluido contaminante pode-se dizer que em condições de normais a velocidade de avanço é muito pequena pois a vazão é baixa numa área muito grande, já que a fonte de contaminação não está em ambiente confinado.

5.5.1. A aplicação do método de lavagem

Para se usar o método de lavagem é necessário fazer pontos de injeção onde o fluido é forçado a penetrar no solo por meio de uma bomba.

A potência (Pot) dessa bomba depende de fatores como as propriedades do solo e do fluido. Essa potencia pode ser determinada pela Equação 32:

$$Pot = \dot{q} \Delta P \quad (32)$$

Sendo: pot: a potência da bomba

\dot{q} : a vazão mássica

ΔP : a gradiente de pressão

5.5.2. Estudo de caso

Para aplicar o método de lavagem numa área semelhante à da Figura 5.17, optou-se por uma bomba com vazão de 1.000 L/h (ou $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$). Com essa vazão o fluido de lavagem avança 2 cm/h numa área de 50 m^2 .

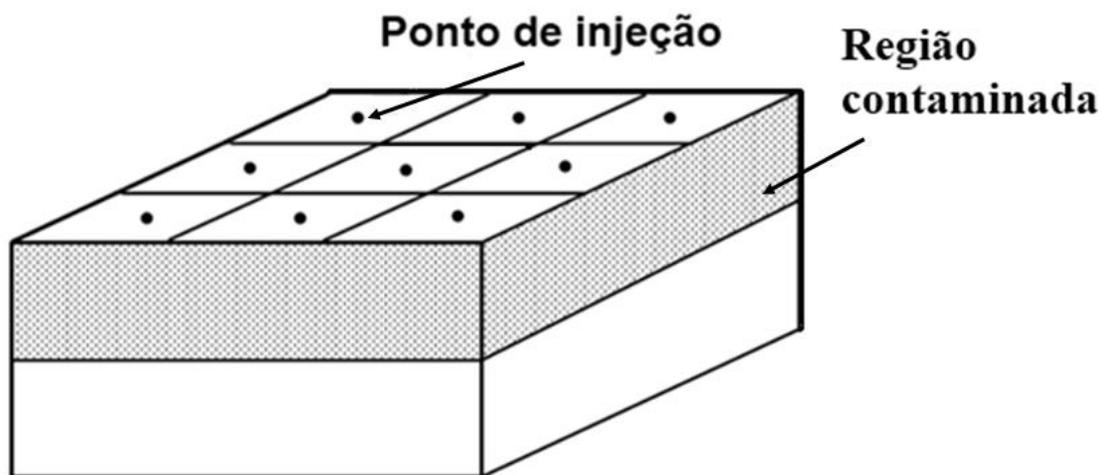


Figura 5.17. Área contaminada a ser aplicado o método de remediação.

As propriedades do solo são todas conhecidas. O gráfico da Figura 5.18 que relaciona a vazão do fluido em relação à queda de pressão está representado abaixo:

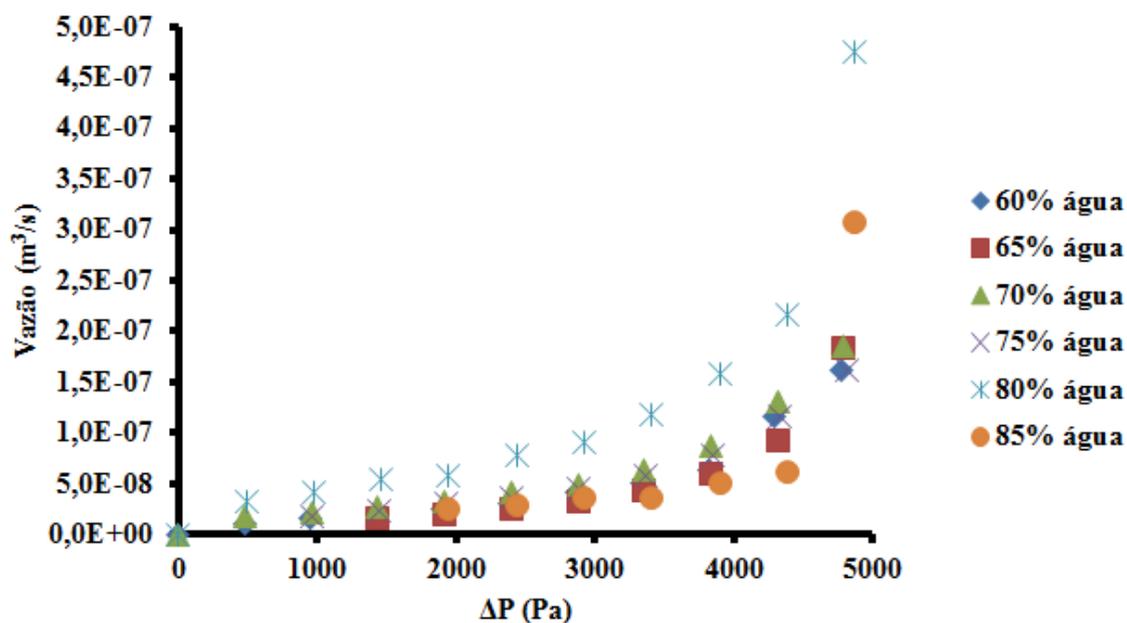


Figura 5.18. Curvas de permeabilidade das microemulsões

A equação geral das curvas mostradas no gráfico da Figura 5.18 está mostrada na Equação 33:

$$q = 1.10^{-11} \Delta P \quad (33)$$

Atribuindo-se a q o valor de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, o ΔP será igual $2,4 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

Com isso a bomba que atende a essas características, com base na Equação 32, terá a potência de $2,4 \cdot 10^3 \text{ W}$.

5.5.2.1. Fluxo linear em regime permanente

A equação diferencial do escoamento em relação a pressão, pode ser escrita conforme Equação 34:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \frac{\eta \mu c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (34)$$

Sendo: $\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 p}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 p}{\partial z^2}$: a variação da pressão nas direções x , y e z

c_t : compressibilidade total, compreendendo a compressibilidade do fluido e a compressibilidade efetiva da meio.

η : porosidade do meio

$\frac{\partial p}{\partial t}$: a variação de pressão ao longo do tempo nas três direções

Para o fluxo numa única direção, a direção x , temos:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{\eta \mu c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (35)$$

Para o fluxo em regime permanente, as equações demonstram o movimento de um fluido, que entra por uma área aberta A , em um meio poroso de comprimento L , conforme Figura 5.19.

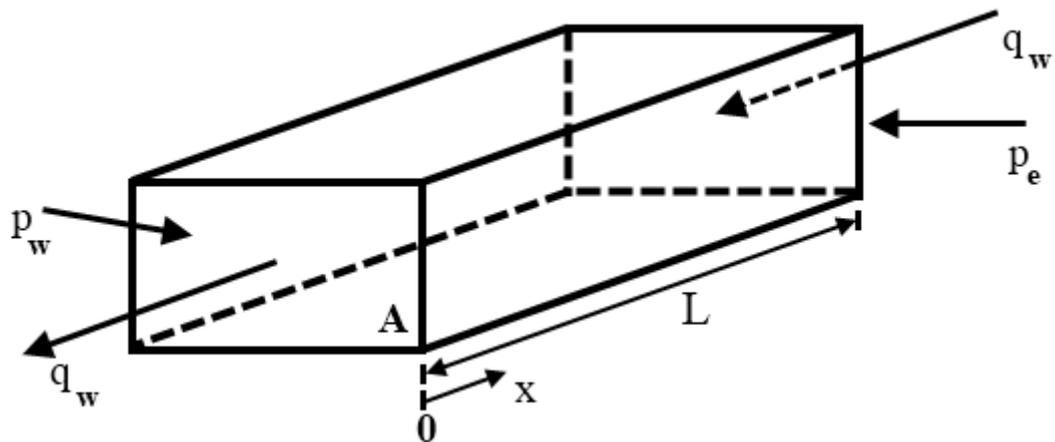


Figura 5.19. Fluxo linear em um meio poroso.

Sendo: q_w : vazão de líquido

p_e : a pressão na entrada

p_w : pressão

A: área

x: fração do comprimento, posição escolhida

L: comprimento total do meio poroso

O fluxo é permanente no meio poroso linear limitado de comprimento L e área aberta A aberta ao fluxo.

A vazão de alimentação e de produção, no ponto $x=0$, são constantes no tempo e no espaço e igual a q_w , também a pressão não varia com tempo. Com base nisto, o lado direito da Equação 35 torna-se zero e pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad (36)$$

A resolução da Equação 36 pode ser vista no anexo D.

Aplicando à Equação 36 as seguintes condições de contorno:

$$x=0 \rightarrow p(x) = p_w$$

$$x=L \rightarrow p(x) = p_e$$

Temos:

$$p(x) = p_w + \frac{p_e - p_w}{L} x \quad (37)$$

$$\frac{p(x) - p_w}{x} = \frac{p_e - p_w}{L} \quad (38)$$

Reescrevendo a Equação 31:

$$q_w = \frac{KA(p_e - p_w)}{\mu L} \quad (39)$$

$$\frac{q_w \mu}{KA} = \frac{(p_e - p_w)}{L} \quad (40)$$

Substituindo na Equação 37:

$$p(x) = p_w + \frac{q_w \mu L}{KA} \left(\frac{x}{L} \right) \quad (41)$$

Com base Equação 41 foi construído o gráfico mostrado na Figura 5.20:

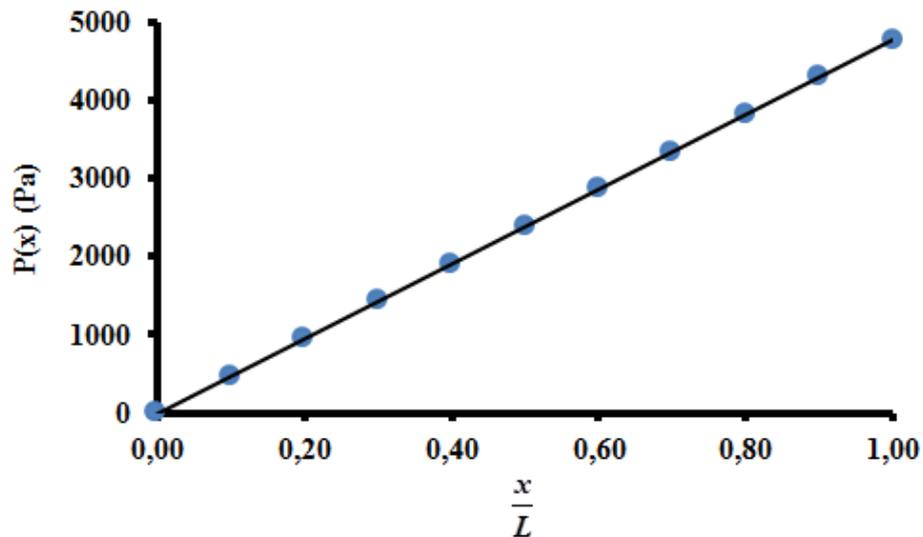


Figura 5.20. Relação entre a pressão em cada elemento do meio poroso e a relação entre os elementos e o comprimento total do meio poroso

A partir do gráfico da Figura 5.20 foi montada a seguinte equação:

$$y = 2 \cdot 10^{-12} + 4816,42x \quad (42)$$

Resultados e discussões

Substituindo os termos de “x” e “y”, e desprezando o coeficiente linear por ter um valor muito pequeno:

$$p(x) = 4816,42 \left(\frac{x}{L} \right) \quad (43)$$

A Equação 43 relaciona a pressão do líquido numa determinada direção como uma função de frações de espaço do meio poroso – posição escolhida – pelo comprimento total deste meio.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Em relação ao solo analisado

O solo arenoso é um ambiente propício para a aplicação do método de lavagem a fim de se fazer a retirada de óleo diesel de uma área vitima de contaminação. A combinação entre uma porosidade adequada, que permite a injeção e a retirada do fluido de lavagem, e a excelente permeabilidade que dá ao fluido a liberdade de varrer uma grande região garantem o sucesso do processo. Foi constatado por alguns estudos que o solo de Natal apresenta características como essas sendo, portanto, favorável à aplicação do método. Solo com muitos minerais inconsolidados que retém pouca umidade e de fácil e rápida infiltração corrobora com o processo de remoção de contaminantes, inclusive dos oriundos de combustíveis como o diesel.

O método de lavagem

Para aplicação *in situ*, o método de lavagem tem como desvantagens a sua restrição aos solos que não apresentem empecilhos ao trânsito do fluido por seu interior bem como sua aplicação exclusiva na região não saturada do mesmo.

O que observou-se no transcorrer desse trabalho foi que a cidade de Natal apresenta o solo com boas características para a aplicação deste método. Some-se a isso a localização dos postos de combustíveis que pedem por uma solução no local devido à desordem que todo o processo de remediação pode trazer. Alguns moradores – em especial motoristas – da cidade já presenciaram uma pequena amostra deste transtorno quando a alguns postos tiveram de trocar seus tanques por novos que contemplavam as exigências do Ministério Público. Haja vista que a remoção destes reservatórios é complicada pois envolve escavações, medidas de segurança para evitar qualquer risco de incêndio ou explosão ou ainda o fechamento da rua.

Em relação à eficiência de microemulsão

Os sistemas microemulsionados mostraram-se eficazes em seu uso como fluido de lavagem para extrair o óleo diesel do solo numa contaminação simulada. A obtenção

Conclusões

de uma taxa de extração em torno de 95% mostra que os mesmos podem ser usados com essa finalidade

Além da eficácia comprovada, as microemulsões são sistemas fáceis de ser trabalhados e sua produção pode ser feita utilizando produtos do comércio local. A baixa viscosidade permite o uso de equipamentos mecânicos para realizar a injeção e retirada do fluido de lavagem. A molhabilidade quase perfeita faz com o mesmo ligue-se a superfícies além de alastrar-se por pequeníssimas aberturas onde está o óleo diesel. Com isso os grãos são envoltos pela microemulsão que arrasta as menores quantidades presas aos grãos.

O uso de menor concentração de matéria ativa, estudada no item 5.9, levou a uma redução na quantidade de óleo removido, como esperado, pois com menos tensoativo a composição do líquido de lavagem aproxima-se à água pura. Entretanto, vale ressaltar o poder de redução da tensão superficial da água propiciada pelo OCS que mesmo em concentração reduzida arraste considerável na quantidade de óleo.

Com o estudo da difusividade hidráulica foi possível determinar a potência de bomba capaz de fazer o processo de injeção da microemulsão num solo com as características que foram aqui determinadas.

Para os testes em coluna, o alto percentual de óleo removido quando foram realizados os ensaios com solução precursora, mesmo as contendo percentuais menores de tensoativo foi garantido por tratar-se de um sistema vertical. Também deve ser levado em consideração a capacidade de arraste do líquido, ajudado pela força da gravidade, nesta posição.

Os postos de combustíveis são potenciais agressores do meio ambiente, com seus tanques danificados eles lançam no solo um dos mais graves poluentes. O método de lavagem com o uso de microemulsão é uma alternativa para limpar o solo contaminado com óleo diesel. Esse estudo mostra que trata-se de uma técnica simples e muito eficaz.

Capítulo 7

Referências

7. Referências bibliográficas

ADAM, Gillian; DUNCAN, Harry. Influence of diesel fuel on seed germination. **Environmental Pollution**, v. 12, n. 2, p. 363-370, dez. 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC n.482**, de 23 de setembro de 1999: fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer os óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 13 de outubro de 1999.

AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria n. 116**, de 05 de julho de 2000. Regulamenta o exercício da atividade de revenda varejista de combustível automotivo. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 6 de julho de 2000.

AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria n. 310**, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. 28 de dezembro de 2001.

AGÊNCIA NACIONAL PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução n. 15**, de 17 de julho de 2006. Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 19 de julho de 2006.

ARAÚJO, Giselle de Souza. **Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (cocos nufera L.)**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostras do solo – preparação para ensaios de compactação e ensaio de caracterização. Esta Norma prescreve o método para a preparação de amostras de solos para os ensaios de

Referências bibliográficas

compactação e de caracterização (análise granulométrica, determinação dos limites de liquidez e plasticidade, massa específica dos grãos que passam na peneira de 4,8 mm e massa específica, massa específica aparente e absorção de água dos grão retidos na peneira 4,8 mm). No Anexo apresenta-se, ainda, o método para determinação do teor de umidade de solos, em laboratório. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7505-1**: Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis. Parte 1: armazenagem em tanques estacionários. Esta parte da NBR 7505 fixa as condições exigíveis para projetos de instalações de armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis contidos em tanques estacionários com capacidade superior a 250 L, à pressão manométrica igual ou inferior a 103,4 kPa (15 psig), medida no topo do tanque. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13784**: Detecção de vazamento em postos de serviço. Esta Norma estabelece os procedimentos necessários à detecção de vazamentos em sistema de abastecimento subterrâneo de combustíveis (SASC). Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13785**: Posto de serviço – Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado. Esta Norma estabelece os requisitos gerais para fabricação de tanques de aço-carbono, cilíndricos, com parede dupla, sendo a externa não metálica (jaquetados), para instalação em posição horizontal, operando à pressão atmosférica, destinados a postos revendedores e postos de abastecimento. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13783**: Posto de serviço – Instalação do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis – SASC. Esta Norma estabelece os princípios gerais de instalação e montagem de equipamentos e tubulações do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) de posto revendedor. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13786**: Postos de serviços – seleção de equipamentos e sistema para instalações subterrâneas de combustíveis. Esta Norma estabelece os princípios gerais para seleção dos equipamentos para sistema subterrâneo de armazenamento e distribuição de combustíveis líquidos destinados a postos de serviços. Rio de Janeiro, 2001.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**: Rochas e solos. Esta Norma define os termos relativos aos materiais da crosta terrestre, rochas e solos, para fins de engenharia geotécnica de fundações e obras de terra. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo – Análise granulométrica. Esta Norma prescreve o método para a análise granulométrica de solos, realizada por peneiramento ou por uma combinação de sedimentação e peneiramento. Rio de Janeiro, 1984.

BENTO, Fatima Menezes; CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira; OKEKE, Benedict; FRANKENBERGER-JÚNIOR, Willian Thomas. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 34. São Paulo, p. 65-68. nov. 2003.

BOONME, Prapaporn; KRAUEL, Karen; GRAF, Anja; RADES, Thomas; e JUNYAPRASERT, Varaporn Buraphacheep. Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol. **AAPS Pharm Sci Tech**, v. 7, n. 2, p.1-6, 12 maio 2006.

BRADY, Nyle C.. **Natureza e propriedade dos solos**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Livraria Freira Bastos S.A., 1979.

BRASIL. Lei n. 6938 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2 de setembro de 1981.

CÂMARA, Kadson Ranniere da Rocha; PEREIRA, Alexandre da Costa. Análise de perfis de sondagem SPT e caracterização geotécnica de solos do município de Natal. **Holos**, v. 1, p.38-53, 21 maio 2005.

CAPUTO, Homero Pinto. **Mecânica dos solos e suas aplicações: fundamentos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1999.

CAVINATTO, Adriana de Souza; PAGININI, Wanderlei da Silva. Os microorganismos nas atividades de disposição de esgoto no solo - estudo de caso. **Eng. Sant. Ambient.**, v. 12, n. 1, p.42-51, jan/mar. 2007.

Referências bibliográficas

[CETESBE] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Áreas contaminadas: relação de áreas contaminadas**. [online] 2004 c disponível em <URL: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp> [2004 mai 31].

[CETESBE] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Emergências químicas: estatística – postos revendedores**. [online] 2004 b disponível em <URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/estatisticas/revenda.asp>> [2004 mai 31].

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 420** de 28 de dezembro de 2009: dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 30 de dezembro de 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. . **Resolução n. 273**, de 29 de novembro de 2000: estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 8 de janeiro de 2001.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, vol. 2, n. 2, p.50-54, 1997.

COSTA, Joaquim Botelho da. **Caracterização e constituição do solo**. 7ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

CTÁGUAS A REVISTA DAS ÁGUAS. **As Águas Subterrâneas ou as Águas que Brotam das Pedras**. Disponível em: <<http://revistadasaguas.pgr.mpf.gov.br/edicoes-da-revista/edicao-atual/materias/as-aguas-subterraneas-ou-as-aguas-que-brotam-das-pedras/>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

CUNNINGHAM, Scott D.; OW, David W.. Promises and Prospects of Phytoremediation. **Plant Physiol.**, v. 110, n. 3, p.715-719, mar. 1996.

Referências bibliográficas

DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS NETO, A. A.; PINHEIRO, F. S. H. T.; BARROS NETO, E. L.. The use of microemulsion and flushins solutions to remediate diesel-polluted soil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, n. 1, vol. 1, p.26-33, 2007.

DIERKES, F.; HAEGEL, F.H.; SCHWUGER, M. J.. Low-temperature microemulsions for the in situ extraction of contaminants from soil. **Colloids and Surfaces**, v. 141, n. 2, p.217-225, nov. 1998.

DOBBINS, Richard, FLETCHER, A. Robert, BENNER JR., Bruce A., HOEFT, Stephen. Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. **Combustion And Flame**, Providence, v. 144, n. 4, p.773-781, mar. 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Centro de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Produção de Informação, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Estatísticas da cocoicultura no Brasil – 1942/2001**. Publicado em 14/05/2002. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/index.php?idpagina=artigos&artigo=388>>. Acesso em: 8 maio 2008.

EUA. EPA. **Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report: Twelfth Edition**. Washington, 2007.

FERGUSON, Susan H.; WOINARSKI, Andrei Z.; SNAPE, Ian; MORRIS, Carl E.; REVILL, Andrew T.. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. **Cold Regions Science and Technology**, v. 40, n. 1-2, p.47-60, 19 maio 2004.

FOX, Robert W.; MCDONALD, Alan T.. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos SA, 1995.

GOMIDE, Reinaldo. **Operações Unitárias: 1º volume: operações com sistemas sólidos granulares**. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1983.

Referências bibliográficas

GOUVEIA, Jorge Luiz Nobre. **Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamento de combustíveis em postos e sistemas retalhistas**. 2004. 214 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

IGARN – Secretaria de Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte. **Cadastramento e nivelamento de poços do Aquífero Barreiras no município de Natal/RN**. Natal, 2007. 1º volume.

LANGE, K. Robert. **Surfactants: a practical handbook**. Munich: Hanser/gardner, 1999.

LEE, Minhee; KANG, Hyunmin; DO, Wonhong. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. **Water Research**, v. 39, n. 1, p.139-146, jan. 2005.

MARGESIN, R.; ZIMMERBAUER, A.; SCHINNER, F.. Monitoring of bioremediation by soil biological activities. **Chemosphere**, vol. 40, n. 4, p. 339-346. fev. 2000.

MARIANO, Adriano Pinto. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MÁRQUEZ-ROCHA, F. J.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, V.; LAMELA, M. T. Biodegradation of diesel oil in soil by a microbial consortium. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 128, n. 3-4, p. 313-320, jun. 2001.

MELO, J. G.; FIGUEIREDO, E. M.. Comportamento hidráulico e vulnerabilidade do sistema aquífero Dunas/barreira à poluição na área de Natal (RN). **Rev. Ag. Subt.**, p. 97-110. ago. 1990.

MOLINA-BARAHONA, L. RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R., HERNÁNDEZ-VELASCO, M., VEGA-JARQUÍN, C., ZAPATA-PÉREZ, O., MENDONZA-CANTÚ, A., ALBORES, A.. Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. **Applied Soil Ecology**, vol. 27, n. 2, p.165-175, out. 2004.

Referências bibliográficas

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBIS, B. F.. Surfactants-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, n. 60, p.371-380, 2001.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVÓ, Alam G.; SILVA, Milady Renata A. da; VILLA, Ricardo D.. Fundamentos e aplicação ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p.400-408, 10 jan. 2007.

PARIA, Santanu. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 138, n. 1, p.24-58, 21 abr. 2007.

PEREIRA, Pedro Afonso de P.; SANTOS, Leilane Maria B.; SOUSA, Eliane Teixeira; e ANDRADE, Jailson B. de. Alcohol- and Gasohol-Fuels: A Comparative Chamber Study of Photochemical Ozone Formation. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 15, n. 5, p. 646-651. 2004.

PEREIRA, V. M.; CARVALHO, E.; BARDELLA, P. S., CAMARINI, G.. Análise fluido-dinâmica do escoamento em ensaio de permeabilidade ao ar de argamassas preparadas com cimento Portland de alto-forno. **Cerâmica**, Campinas, v. 54, n. 330, p.160-166, 2008.

QUEIROZ, João de Deus Freire de. **Risco ambiental associado aos postos de combustíveis na cidade de natal-RN**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

PERNAMBUCO. Empresa De Manutenção E Limpeza Urbana. Empresa De Manutenção E Limpeza Urbana. **MÉTODOS DE ENSAIOS PARA PAVIMENTAÇÃO: GRÃOS DE SOLOS QUE PASSAM NA PENEIRA DE 4,8MM – DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA**. Recife, 2003. 12 v.

RESENDE, Kélia Xavier; CORRÊA, Marcos Antonio; OLIVEIRA, Anselmo Gomes de; SCARPA, Maria Virgínia. Effect of cosurfactant on the supramolecular structure and physicochemical properties of non-ionic biocompatible microemulsions. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, vol. 44, n. 1, p.35-42, jan/mar 2008.

Referências bibliográficas

RIBEIRO, Maisa de Souza. **Custeio das atividades de natureza ambiental**. 1998. 176 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998

ROEHRIG, Jackson. **Remediação de sítios contaminados através da extração de vapores do solo**. 1991. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

ROJAS, José Waldomiro Jiménez. **Estudo da remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento**. 2007. 131 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSA, Adalberto José; CARVALHO, Renato de Souza; XAVIER, José Augusto Daniel. **Engenharia de reservatório de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; DANTAS NETO, Afonso Avelino; MACIEL, Maria Aparecida Medeiros. Tensoativos uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural Série Ciências Exatas e da Terra**, Seropédica, v. 25, n. 1-2, p.59-71, 2006.

SADOWSKY, M. J.. Phytoremediation: past promises and future practises. In: Bell, C.R. Brylinsky M, Johnson-Green P (eds), *Microbial biosystems: new frontiers*. Proceedings of the 8th International Symposium on Microbial Ecology, Halifax, Canada, 1999.

SANTOS, Francisco Klebson Gomes Dos. **Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo**. 2009. 116 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2009.

SILVA, Michella Yamamura Bardelli Da. **Influência do solo contaminado com óleo diesel na germinação, crescimento e morfoanotomia de *Sebastiania commersoniana* (Baill.) L. B. Sm. & Downs (euphorbiaceae)**. 2006. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2005

Referências bibliográficas

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; EMMEL, Alexandre; LEAL, Elenise Sauer. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, vol. 28, n. 1, p.61-64, jan/fev. 2005.

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, p.441-446, 09 out. 2004

TROVÃO, Renata Silva. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos-SP**. 2006. 205 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

URUM, Kingsley; Grigson, Steve; Pekdenir, Turgay; McMenamy, Sean. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. **Chemosphere**, vol. 62, n. 9, p. 1403-1410, 11 jul. 2005.

URUM, Kingsley; PEKDEMIR, Turgay; ÇOPUR, Mehmet. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 276, n. 2, p. 456-464, 15 ag. 2004.

VIEIRA, Lúcio Salgado. **Manual da ciência do solo: com ênfase aos solos arenosos**. 2^a ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1988.

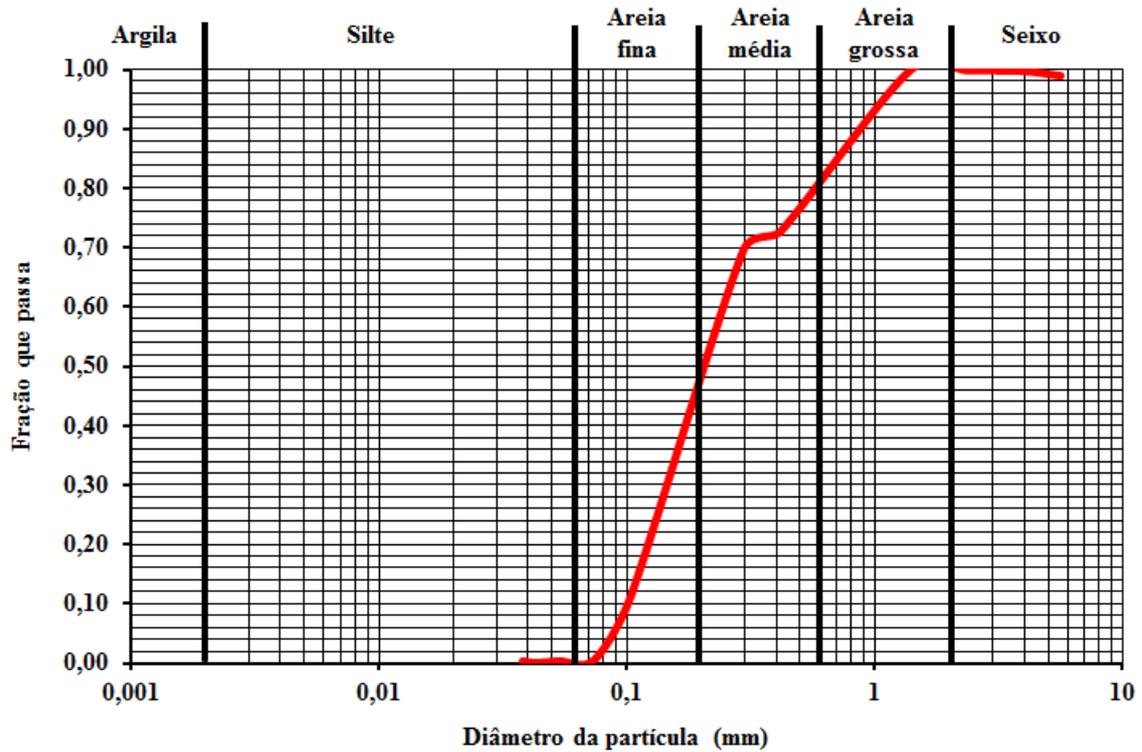
WHANGA, Liang-ming, LIU, Pao-Wen G., MA, Chih-Chung, CHENG, Sheng-Shung. Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 151, n. 1, p. 155-163, 26 maio 2007.

Capítulo 8

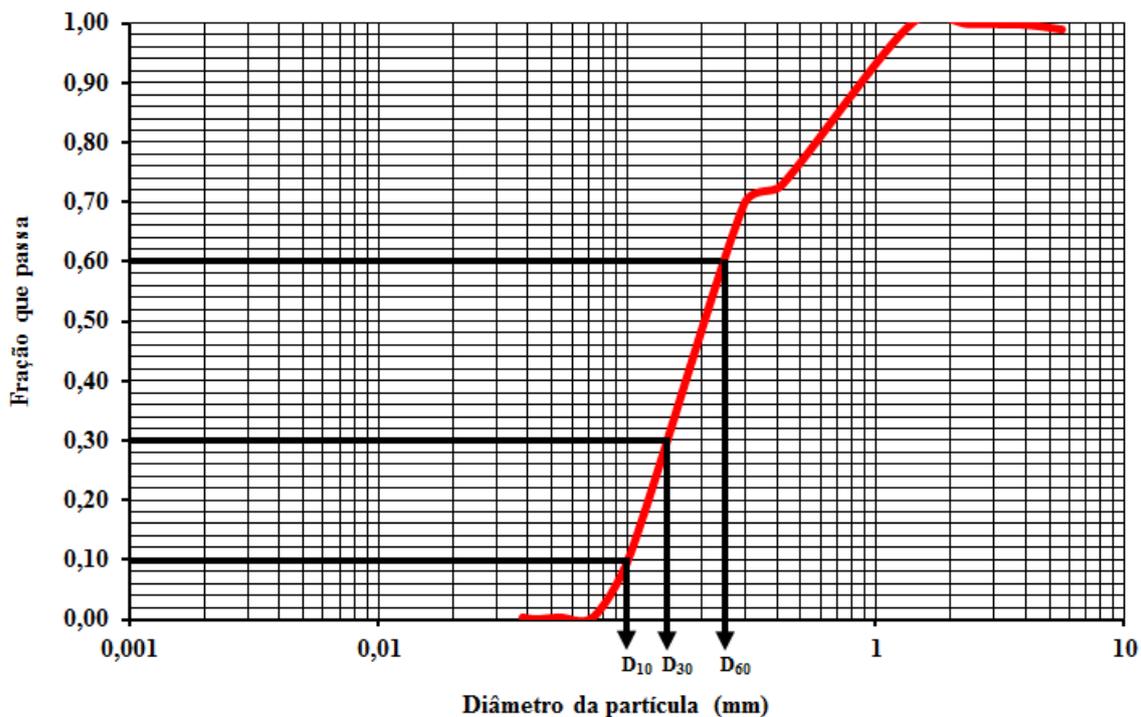
Anexos

8. Anexos

Anexo A: Curva granulométrica obtida experimentalmente com as faixas dos minerais que compõem a amostra do solo.



Anexo B: Metodologia usada na obtenção dos diâmetros característicos da amostra do solo.



Anexo C: Produtos obtidos a partir da destilação do petróleo com suas respectivas temperaturas de ebulição.

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada
Gás residual	a 40	C ₁ a C ₂
GLP	até 40	C ₂ a C ₄
Gasolina	40 – 175	C ₅ a C ₁₀
Querosene	175 – 235	C ₁₁ a C ₁₂

Anexos

Gasóleo Leve	235 – 305	C ₁₃ a C ₁₇
Gasóleo Pesado	305 – 400	C ₁₈ a C ₂₅
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ a C ₃₈
Resíduo	acima de 510	C ₃₈₊

Anexo D: Resolução da Equação 36

$$\frac{d^2 p}{dx^2} = 0$$

$$\frac{d^2 p}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dp}{dx} \right) = 0$$

$$\frac{dp}{dx} = c_1$$

$$p(x) = C_1 x + C_2$$

Sendo c_1 e c_2 constantes da integração.

$$x = 0 \rightarrow p(x) = p_w \quad (1)$$

$$x = L \rightarrow p(x) = p_e \quad (2)$$

$$(1) p_w = C_1 \cdot 0 + C_2 \rightarrow p_w = C_2$$

$$(2) p_e = C_1 \cdot L + p_w \rightarrow C_1 = \frac{p_e - p_w}{L}$$

Logo:

$$p(x) = p_w + \frac{p_e - p_w}{L} x$$