

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Uso de espumas na remediação de solos
contaminados por hidrocarbonetos e metais
pesados: uma revisão**

PROVISÓRIA

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Clelio Campolina Diniz

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Alvaro Toubes Prata

Secretário-Executivo

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-8261-018-3

STA - 77

Uso de Espumas na Remediação de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos e Metais pesados: Uma revisão

Regina Coeli Casseres Carrisso

Eng. Metalúrgica, D. Sc. em Engenharia Mineral pela USP, Pesquisadora– CETEM/MCTI.

CETEM/MCTI

2014

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Mariza Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos A. da Costa (UERJ), Fátima Maria Z. Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (PETROBRÁS), Luis Enrique Sánches (EPUSP) e Virginia S. Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Valéria Cristina de Souza

Editoração Eletrônica

Andreza Milheiro

Revisão

Carrisso, Regina Coeli Casseres

Uso de espumas na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos e metais pesados: uma revisão / Regina Coeli Casseres Carrisso. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

39p. (Série Tecnologia Ambiental, 77)

1. Hidrocarbonetos de petróleo. 2. Solos contaminados. 3. Espumas. I. Centro de Tecnologia Mineral. II Título. III. Série.

CDD – 661.81

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	10
3 SURFATANTES	12
3.1 Classificação	12
3.2 Propriedades	13
3.3 Biossurfatantes	16
4 ESPUMAS	18
4.1 Definição	18
4.2 Geração	18
4.3 Características	20
4.4 Estabilidade	21
4.5 Micro-Espumas	22
5 REMEDIAÇÃO DE SOLO NA PRESENÇA DE ESPUMAS REGULARES E MICRO-ESPUMAS	22
6 CIRCUITOS DE GERAÇÃO DE ESPUMAS	28
6.1 Espumas Regulares	28
6.2 Micro-Espumas	28
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

RESUMO

Os solos são alvos constantes de contaminação antrópica por uma infinidade de compostos que variam em composição e concentração. Os hidrocarbonetos de petróleo e alguns metais estão entre os mais comumente encontrados em solos e águas subterrâneas em todo o mundo.

Existem vários métodos de tratamento que podem ser empregados na remediação de áreas impactadas, dependendo de algumas particularidades tais como nível de contaminação e características do solo, e que podem ser classificados como físicos, químicos e biológicos.

Com o avanço das tecnologias sustentáveis a utilização de métodos naturais, como os processos biológicos, para remoção desses contaminantes vem crescendo. Algumas dessas tecnologias tais como a biorremediação e a lavagem utilizam surfatantes ou biossurfatantes para auxiliar na remediação ambiental.

Esta série apresenta uma revisão da aplicação de nanespumas de biotensoativos na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos e metais pesados.

Palavras-chave

Remediação de solos, biotensoativos, espumas.

ABSTRACT

Soils are constant targets of anthropogenic contamination by a infinity of compounds that vary in composition and concentration. The petroleum hydrocarbons and some metals are among the most commonly found in soil and groundwater around the world.

There are various methods of treatment that can be employed in the remediation of affected areas, depending on certain characteristics such as the level of contamination and soil characteristics, and can be classified as physical, chemical and biological.

The advancement of sustainable technologies is leading to use natural methods such as biological processes for removing these contaminants is growing. Some of these technologies such as bioremediation and washing using surfactants or biosurfactants to assist in environmental remediation are growing.

This series presents a review of the application of biosurfactants foams in the remediation of soils bearing hydrocarbon and heavy metals.

Keywords

Soil remediation, biosurfactants, foams.

1 | INTRODUÇÃO

Os solos são alvos constantes de contaminação antrópica por uma infinidade de compostos que variam em composição e concentração. Os hidrocarbonetos de petróleo e alguns metais estão entre os mais comumente encontrados em solos e águas subterrâneas em todo o mundo. Essa contaminação pode ter diferentes origens como: acidentes no transporte de combustíveis, corrosão de tanques de armazenamento subterrâneo, extração e operação de processamento de petróleo e liberação inadequada de resíduos oleosos gerados pelas indústrias que utilizam os derivados de petróleo.

Vários processos podem ser empregados na remediação dessas áreas impactadas, dependendo de algumas particularidades tais como nível de contaminação e características do solo. Com o avanço das tecnologias sustentáveis a utilização de métodos naturais, como os processos biológicos, para remoção desses contaminantes vem crescendo. Estes apresentam baixo custo de operação, baixo consumo de energia e ausência de produtos residuais (SHIM *et al.*, 2009).

A aplicação de surfatantes, na forma de espuma, vem surgindo como uma alternativa tecnológica bastante promissora para a remediação de solos contaminados, apresentando melhor eficiência de remoção quando comparada com técnicas similares (Oliveira, 2004). A injeção simultânea de surfactante e ar melhora a qualidade da lavagem, resultando em uma maior eficiência de remoção. Ao mesmo tempo, possibilita a injeção de um menor volume de fluidos injectados reduzindo a possibilidade de espalhamento da contaminação e da fase aquosa injetada, além de possibilitar uma redução significativa no consumo de surfatante utilizado, tornando a técnica mais atraente.

2 | TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Vários tratamentos podem ser empregados na remediação de áreas impactadas. Eles podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos. A seleção do processo depende de algumas particularidades tais como nível de contaminação e características do solo.

Os tratamentos químicos contemplam desde técnicas simples, como a lavagem com água, até técnicas mais complexas envolvendo produtos químicos para oxidar, degradar, fixar, neutralizar ou remover os contaminantes; os tratamentos físicos incluem processos de aquecimento que provocam a degradação térmica ou vaporização de componentes orgânicos; e os tratamentos biológicos utilizam a ação de microrganismos capazes de decompor contaminantes orgânicos específicos, sendo esses processos conhecidos como biorremediação (SCHRAMM, 2000).

As técnicas de remediação de solos podem ser realizadas *in situ*, onde o tratamento é realizado no próprio local da contaminação, ou *ex situ*, que consiste na escavação e extração da área contaminada para tratamento em área específica.

Dentre as técnicas que vem sendo aplicadas na remediação de solos contaminados por petróleo podem ser citadas a fitorremediação, a biorremediação e a lavagem de solo (OLIVEIRA, 2012).

A fitorremediação é uma técnica que envolve o emprego de plantas na descontaminação de solos, além de práticas agronômicas que, se aplicadas em conjunto, removem, imobilizam ou tornam os contaminantes inofensivos ao ecossistema. Pode ser usada em solos contaminados com

substâncias orgânicas ou inorgânicas, metais pesados, elementos contaminantes, hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados e subprodutos tóxicos da indústria (OLIVEIRA, 2010).

A biorremediação se baseia na utilização de populações microbianas que possuem a habilidade de modificar ou decompor determinados poluentes (CUNHA, 1996). Desde meados dos anos 90, vem se apresentando como uma técnica eficaz e de baixo custo para a remediação de solos contaminados por petróleo e de outros compostos orgânicos; causando, ainda, menores distúrbios na superfície a ser tratada (OLIVEIRA, 2010).

A lavagem pode ser realizada utilizando-se somente água ou soluções com agentes tensoativos. A lavagem com água só se aplica quando na presença de contaminantes polares, que são solúveis em água. A adição de tensoativos (surfatantes) permite a solubilização de contaminantes não-polares pela redução da tensão interfacial e da molhabilidade do solo, com os contaminantes sendo removidos da matriz do solo sem modificação da estrutura química do solo.

No entanto, não se pode esquecer que existem algumas limitações na aplicação do processo de lavagem. Dentre elas, destacam-se a necessidade de recuperação da solução de tensoativo e a limitação do tipo (granulometria) do solo a ser tratado, além do volume de água utilizado (OLIVEIRA, 2012).

3 | SURFATANTES

A molécula de um surfatante é constituída por um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico. Pela tendência em se concentrarem nas interfaces, os surfatantes podem reduzir a tensão interfacial entre os contaminantes orgânicos e a água, alterando a molhabilidade do solo e facilitando o transporte de contaminantes orgânicos do solo para uma solução de lavagem (ZHANG *et al.*, 2007).

3.1 | Classificação

Os surfatantes são classificados de acordo com a natureza do seu grupo hidrofílico em iônicos, não-iônicos e anfóteros.

Os iônicos são classificados em catiônicos se apresentam carga positiva, quando dissolvidos em água, e aniônicos se apresentam carga negativa quando dissolvidos em água. Nos não-iônicos, a porção hidrofílica não se ioniza de forma considerável em soluções aquosas. Os anfóteros possuem dupla carga e de acordo com o meio em que se encontrem podem atuar como catiônicos, aniônicos ou não-iônicos (ROSEN, 1989). A Tabela 1 apresenta alguns surfatantes classificados conforme a carga iônica.

Os surfatantes aniônicos e não-iônicos são, em geral, bons solubilizadores de fase oleosa e exibem normalmente baixa toxicidade, sendo comumente usados nos processos de remediação de solos. Os aniônicos apresentam como principal vantagem uma menor adsorção, mas são também mais sensíveis às variações de pH e salinidade (OLIVEIRA, 2004).

Os tensoativos utilizados na remediação de solos contaminados podem ser sintéticos (não iônicos e iônicos) e naturais - biossurfatantes.

Tabela 1. Surfatantes classificados conforme a carga iônica.

Tipo de Surfatante	Agente Tensoativo
Aniônico	Dodecil sulfato de sódio (SDS)
Catiônico	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)
Não iônico	Polioxietileno (32) dodecanol (Brij 35)
Anfótero	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)

Fonte: MANIASSO, 2001.

3.2 | Propriedades

Os tensoativos, ou surfatantes, possuem propriedades bastante particulares que possibilitam uma diversidade de aplicações, nas quais destacam-se: adsorção em interfaces líquido/líquido, líquido/sólido e líquido/ar, redução da tensão superficial ou interfacial destes sistemas, formação de agregados moleculares em solução (micelas), entre outras.

O comportamento dos surfatantes em solução aquosa varia de acordo com a sua concentração. Em baixas concentrações, formam uma solução aquosa verdadeira, com algumas moléculas adsorvidas nas paredes do recipiente e/ou na interface água/ar (DESHPANDE *et al.*, 1999). Com o aumento da concentração de tensoativo, a adsorção também aumenta até atingir uma condição em que a adsorção na interface torna-se muito mais favorável. Nesta concentração, as moléculas adsorvidas começam a interagir umas com as outras através da atração mútua entre as cadeias apolares do surfatante e

pela repulsão dos grupos polares, que formam pontes de hidrogênio com a água, até o momento em que a superfície da solução está recoberta por uma monocamada do surfatante. Após a saturação da superfície, tem-se início a formação de agregados moleculares, conhecidos como micelas. A concentração onde as micelas começam a se formar é denominada de concentração micelar crítica – CMC.

Com relação à tensão superficial, observa-se que decresce rapidamente com o aumento da concentração de tensoativo e quando a CMC é atingida, a tensão se mantém constante (OLIVEIRA, 2003).

A Figura 1 apresenta a variação da tensão superficial em função da concentração do surfatante em solução aquosa.

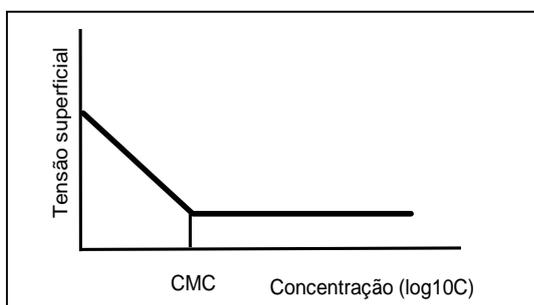


Figura 1. Variação da tensão superficial em função da concentração de surfatante.

No processo de remediação de solos, os surfatantes agem aumentando a solubilidade dos líquidos de fase não-aquosa (LNFAs) em água, através da solubilização micelar, e facilitando a mobilização dos LNFAs a partir da redução da tensão superficial LNFA/fase aquosa (WEST e HARWELL, 1992). da sua CMC ocorre a solubilização das partículas

hidrofóbicas do contaminante no interior das micelas formadas. Os contaminantes migram do solo para o núcleo hidrofóbico da micela formada dando origem ao processo de solubilização. Aumentando ainda mais a concentração do tensoativo, a solubilidade aumenta, significativamente, devido à maior quantidade de micelas formadas no interior do líquido de lavagem. Este mecanismo é conhecido como de solubilização dos contaminantes. Para fins de remediação, deve-se usar uma concentração bem acima da concentração micelar crítica, algo entre 3 e 20 vezes mais, a fim de solubilizar os contaminantes, reduzindo a possibilidade da partícula ser reabsorvida no solo (SABATINI *et al.*, 2000).

A solubilização de contaminantes utilizando tensoativos com concentrações superiores a sua CMC é indicada na lavagem do solo com tratamento *in situ* (KUYUKINA *et al.*, 2005).

Quando se utiliza uma concentração abaixo da sua CMC, as moléculas do tensoativo se adsorvem na interface formada entre o contaminante e o solo, alterando o ângulo de contato entre estas fases, reduzindo a tensão interfacial entre o óleo e a água, bem como a força capilar, possibilitando que a partícula de contaminante migre do solo para a solução. Este mecanismo é conhecido como de mobilização dos contaminantes. Nessas condições, geralmente não é observada a solubilização dos compostos orgânicos. (OLIVEIRA, 2010).

A definição do tipo de solução de surfatante utilizada no processo de remediação de solo deve levar em conta as características geológicas do local contaminado e os tipos de contaminações existentes. Para que o processo seja efetivo, a solução deve ser compatível com o agente contaminante e com

a matriz do solo, e ainda ser capaz de solubilizar grandes quantidades dos contaminantes e apresentar baixa adsorção à matriz do solo (SCHRAMM, 2000).

3.3 | Biossurfatantes

Com o avanço das tecnologias sustentáveis, vem aumentando a procura por produtos biodegradáveis para a remediação de solos contaminados. Grande parte desses tensoativos é sintetizada por organismos vivos, por plantas, por microorganismos e por sais biliares originados de animais. Os surfatantes produzidos por microorganismos são denominados de biossurfatantes (SOUZA, 2013).

Biossurfatantes apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos surfatantes de origem química (sintéticos). Dentre elas, as referentes à biodegradabilidade, à compatibilidade com o meio ambiente, à baixa toxicidade e à alta seletividade, bem como à sua atividade mesmo em condições extremas de temperatura, salinidade e pH (BANAT *et al.*, 2010).

A Tabela 2 apresenta algumas das principais classes de biossurfatantes e microorganismos produtores (MILLIOLI, 2009).

As aplicações dos biossurfatantes estão diretamente relacionadas com o tipo de organismos produtores. Dentre elas podem ser citadas: operações de limpeza de derramamento de petróleo, detergentes ou emulsificantes de lavagem, aplicações ambientais e biomédicas, biorremediação em ambiente marinho e biorremediação de locais contaminados por hidrocarbonetos e por petróleo. A consolidação da aplicação dos biossurfatantes está diretamente relacionada ao uso de

matérias-primas de baixo custo e a otimização das condições de cultivo para maior produção (SOUZA, 2013).

Tabela 2. Principais classes de biossurfatantes e seus microrganismos produtores.

Tipo de Biossurfatante	Microrganismos
<i>Glycolipídeos</i>	
<i>Ramnolipídios</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Soforolipídios</i>	<i>Torulopsis bombícola, T. apícola</i>
<i>Trehalolipídios</i>	<i>Rhodococcus erythropolis</i>
<i>Lipopetídeos e lipoproteínas</i>	
<i>Peptídio-lipídio</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Serrawetina</i>	<i>Serratia marcescens</i>
<i>Subtilisina</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Viscosina</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
<i>Polimixina</i>	<i>Bacillus polymyxa</i>
<i>Gramicidina</i>	<i>Bacillus brevis</i>
<i>Surfactina</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
<i>Ácidos graxos, lipídeos neutros e fosfolipídeos</i>	
<i>Ácidos graxos</i>	<i>Corynebacterium lepus</i>
<i>Lipídeos neutros</i>	<i>Nocardia erythropolis</i>
<i>Fosfolipídeos</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>

Fonte: NITSCHKE & PASTORE, 2002.

4 | ESPUMAS

4.1 | Definição

Espumas podem ser definidas como sistemas termodinamicamente instáveis, que apresentam estrutura tridimensional de bolhas de gás envolvidas por dois filmes contínuos quase planos e paralelos denominados de lamela.

4.2 | Geração

A capacidade de um sistema gás/líquido gerar espuma é definida como sendo o volume máximo de espuma que pode ser gerado quando um volume de gás passa através de um volume de solução contendo surfatante (OLIVEIRA, 2004). As moléculas do surfatante difundem-se na solução em direção à interface gás/líquido formando uma monocamada que estabiliza as bolhas e retarda sua coalescência (MYERS, 2006).

No entanto, é preciso lembrar que a coalescência das bolhas é termodinamicamente favorecida, pois acarreta redução da elevada área superficial da espuma, expansão do gás contido nas bolhas e, assim, redução da energia livre do sistema.

O método utilizado na geração das espumas é de grande importância pois influencia diretamente nas suas características. Dois métodos são bastante empregados - um contempla a passagem simultânea e contínua de gás e de um volume conhecido de solução surfatante através de uma placa porosa encapsulada, gerando bolhas com diâmetros entre 100 e 1000 μm , dando origem às espumas regulares; - outro, realizado através de agitação mecânica, utilizando um

misturador coloidal, que pode produzir bolhas com diâmetros entre 10 e 100 μm gerando as denominadas micro-espumas. A Figura 2 apresenta desenho esquemático de uma bolha em espumas regulares e em micro-espumas.

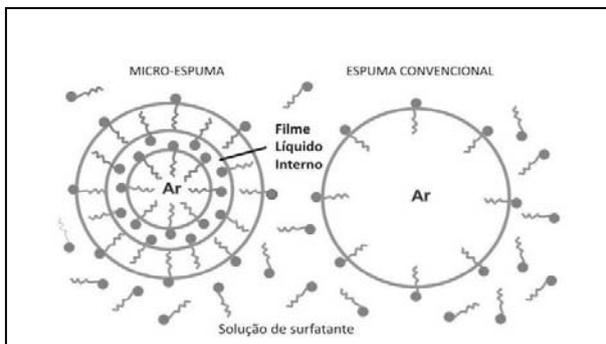


Figura 2. Desenho esquemático da formação de bolhas em espumas regulares e em micro-espumas.

Dentre os parâmetros que podem influenciar na qualidade das espumas destacam-se a velocidade de geração, a composição e a concentração do surfatante e a presença de eletrólitos. No caso do surfatante, quanto maior a sua concentração, maior a viscosidade e a elasticidade do meio, o que leva a uma maior resistência mecânica das lamelas e conseqüentemente na diminuição da coalescência das bolhas.

A distribuição de tamanho das bolhas modifica-se ao longo do tempo. Considerando-se o contato entre bolhas de diâmetros diferentes, haverá, entre elas, uma diferença de pressão. A bolha de diâmetro menor terá uma pressão maior em relação a de diâmetro maior. Essa diferença de pressão irá provocar

um deslocamento do filme e difusão do gás da bolha menor para a maior dando origem à uma nova distribuição de tamanho.

4.3 | Características

As espumas podem ser classificadas de acordo com a sua estabilidade em “espumas instáveis” - quando o tempo de meia vida é da ordem de minutos e se destroem continuamente - e “metaestáveis” quando se mantêm íntegras por longos períodos de tempo, como ocorre com as espumas sólidas (COUTO, 2007).

Já em função da fração volumétrica de líquido, podem ser classificadas em “molhadas” e “secas”. As espumas molhadas (mais estáveis) se caracterizam por uma fração volumétrica de líquido acima de 20%. Já as espumas denominadas “secas” se caracterizam por apresentarem baixo conteúdo de fase líquida ou elevado volume da fase gasosa.

Com relação a estrutura, as espumas se apresentam, basicamente, com duas estruturas – esférica e poliédrica. A estrutura esférica se faz presente no momento em que começa a geração de espuma – estrutura típica de espumas “molhadas”. À medida que o processo de formação da espuma continua, forma-se uma estrutura de transição do tipo colméia e culmina com uma estrutura poliédrica, onde a fração volumétrica da fase gasosa é tão elevada que as bolhas alteram, mutuamente, sua forma original (OLIVEIRA, 2003).

Durante a formação da espuma, mecanismos podem coexistir. O primeiro se dá pela ruptura de filmes e a consequente difusão de gás entre as bolhas, provocando um rearranjo das

mesmas; seguindo tem-se a drenagem do líquido das lamelas, que é influenciada pela força gravitacional e pela tensão superficial gás/líquido; e por fim, a possível ruptura das bolhas.

Na presença de espumas “molhadas”, que apresentam uma camada espessa de filme, a gravidade é a principal responsável pela drenagem do líquido. No caso das espumas “secas”, que apresentam baixa fração volumétrica de líquido, a tensão superficial é a principal responsável, uma vez que a espessura do filme líquido é bastante reduzida (OLIVEIRA, 2004).

4.4 | Estabilidade

A estabilidade das espumas pode ser avaliada pelo tempo de meia-vida, que corresponde ao tempo gasto na redução de 50% do seu volume inicial. Essa varia diretamente com a viscosidade da fase líquida presente nas lamelas, uma vez que a taxa de drenagem gravitacional é função da viscosidade do meio. O aumento da viscosidade retarda a drenagem do líquido das lamelas e aumenta a estabilidade da espuma.

À medida que a drenagem prossegue, a espessura das lamelas vai diminuindo até atingir uma espessura crítica, onde o volume de líquido remanescente passa a interagir fortemente com as moléculas de surfatante adsorvidas na superfície externa das lamelas. A partir daí, a força de van der Waals e as propriedades elétricas do meio passam a ser de grande relevância no processo de drenagem.

O efeito da reologia do filme interfacial gás/líquido sobre a estabilidade da espuma ainda não está completamente compreendido. No entanto, considera-se que a estabilidade de

uma espuma esteja associada à elasticidade do filme interfacial que envolve as bolhas, de forma que qualquer esforço de contração ou distensão aplicado ao meio, seja rapidamente restaurado (OLIVEIRA, 2003).

4.5 | Micro-Espumas

Uma das definições dada para as micro-espumas é a de que são microbolhas geradas quando soluções de surfatantes são submetidas a alta agitação (acima de 5000 rpm), uma vez que esta propicia a entrada de ar no sistema favorecendo a geração das microbolhas. Estas possuem maior volume da fase líquida em torno delas e apresentam estrutura praticamente esférica.

Micro-espumas possuem grande superfície de contato por unidade de volume, alto conteúdo de gás (aproximadamente 50% v/v), alta estabilidade, fácil separação da fase líquida e propriedades de escoamento semelhantes a da água, podendo ser bombeadas sem sofrer colapso (SINGH *et al.*, 2007). Possuem grande potencial de aplicação em diversas áreas, destacando-se os processos de separação onde encontra-se a remediação ou biorremediação de solos.

Sua estabilidade é função de vários parâmetros operacionais podendo-se destacar a concentração de surfatante e a velocidade de agitação. Estudos realizados indicam que a velocidade crítica para geração de micro-espumas é de 5000 rpm e a máxima estabilidade é obtida em concentrações de surfatantes acima da concentração micelar crítica (CMC) (COUTO, 2007).

As forças de superfície e as interações eletrostáticas, esta na presença de surfatantes iônicos, são as principais responsáveis pela estabilidade das micro-espumas. A existência de grupos polares na interface gás/líquido promove a repulsão das microbolhas retardando a coalescência das mesmas, favorecendo assim a estabilidade do sistema.

Tomando como base o tempo de meia-vida ($T_{0,5}$), a estabilidade das micro-espumas pode ser definida como o tempo necessário para drenagem de metade do volume inicial da fase líquida presente na micro-espuma (VIDRINE, 2000).

5 | REMEDIAÇÃO DE SOLO NA PRESENÇA DE ESPUMAS REGULARES E MICRO-ESPUMAS

Uma alternativa de uso de soluções surfatantes é o emprego de espumas nos processos de remediação. As espumas têm se mostrado como um poderoso meio para controlar a mobilidade de fluidos injetados em meio poroso, bem como para aumentar a área de contato entre o surfatante e o contaminante, reduzindo os caminhos preferenciais no subsolo. Ao mesmo tempo, pode ser um processo vantajoso no que se refere ao baixo consumo de reagentes e de surfatantes.

Estudo comparativo usando solução e espumas do surfatante TRITON X-1000 (1%) em dois tipos de solos (areia fina e silte) contaminados com pentaclorofenol, nas concentrações de 1000mg/kg e 3000 mg/kg, mostrou que a remoção chegou a ser superior a duas vezes quando se utilizou espumas do surfatante (MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003). As condições estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Alguns dos resultados apresentados por MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003.

Contaminação PCP	3000 mg/kg	
Parâmetro de controle	Remoção PCP	
Ensaio	Solução	Espuma
Areia	60 a 150 mg/L	170 a 350 mg/L
Silte	120 a 300 mg/L	380 a 420 mg/L

No entanto, devido a instabilidade das lamelas presentes nas espumas regulares, fica difícil transportá-las através de dutos sem que as mesmas sofram alterações significativas nas suas propriedades geométricas. Essa é uma das razões pelas quais as espumas regulares não são muito empregadas na

remediação de subsolos contaminados com líquidos de fase não aquosa (LNFAs).

As micro-espumas (também denominadas de “*Colloidal Gas Aphrons*” – CGAs) pelo tamanho reduzido das bolhas e o maior conteúdo da fase líquida tornam-se bastante estáveis em condições de escoamento e apresentam propriedades coloidais que facilitam seu transporte em dutos. Por essas características, podem se apresentar como uma alternativa ao uso das espumas regulares.

Estudo comparativo utilizando solução, espumas regulares e micro-espumas do mesmo surfatante, na remoção de LNFAs, utilizando para recheio da coluna partículas esféricas hidrofílicas de vidro com distribuição de tamanho entre 0,42 mm e 0,84 mm e solução de surfatante contendo 25mM de SDS - dodecil sulfato de sódio, mostrou que a injeção de espumas (espumas regulares e micro-espumas) é mais eficiente na remoção do contaminante (n-dodecano). Para se alcançar 85% de eficiência de remoção foi utilizado uma quantidade de fase líquida 10 vezes menor quando da injeção de espumas regulares contendo 80% v/v de fase gasosa. Na comparação entre as espumas regulares e as micro-espumas, estas são ligeiramente mais eficientes na remoção do contaminante do que as espumas regulares, principalmente quando o conteúdo de fase gasosa situa-se abaixo de 65% v/v (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Outro trabalho apresentando as espumas regulares e micro-espumas como alternativas ao uso de soluções surfatantes na remoção de óleo diesel comercial , nas concentrações 40, 60 e 80 g/kg, de solo constituído por areia de quartzo, também concluiu que a micro-espuma foi o fluido de remediação que

apresentou melhor desempenho devido a maior remoção de óleo e pequeno consumo de solução surfatante. Com a utilização de micro-espumas a eficiência de remoção do poluente ficou próxima de 100%. As espumas regulares atingiram patamares de eficiência de remoção na faixa de 80 – 93%, com volumes 4 a 8 vezes menores de fase líquida em relação à injeção direta de solução de surfatante. Este resultado é de grande interesse na remediação, pois possibilita reduzir os custos com surfatante e também o teor de óleo diesel residual, minimizando o impacto ambiental (COUTO *et al.*,2009).

Com a utilização de espumas de biossurfatante, em especial o ramnolipídio, encontram-se trabalhos relacionados à remediação de solo contaminado com metais pesados e pesticidas (MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003; WANG e MULLIGAN, 2004).

MULLIGAN e EFTEKHARI, 2003, avaliaram a capacidade do biossurfatante JBR425 (*Ramnolipídio*), entre outros, em remover o contaminante pentaclorofenol - produto altamente tóxico, preservativo de madeira, do solo. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do biossurfatante (em torno de 60%) ficou aquém da alcançada com o surfatante Triton X-100 (cerca de 85%). Em ambos os casos, ficou evidenciado que a espuma pode ser usada como um fluido para melhorar a descontaminação de solos sob pressões baixas em comparação com outros líquidos, tais como soluções de tensoativos.

WANG e MULLIGAN, 2004, usando ensaios em coluna, avaliaram a viabilidade de aplicação de um biossurfatante (*Ramnolipídio*) na remoção de metais pesados de um solo

arenoso contaminado com Cd (1706 ppm) e Ni (2010 ppm). Os melhores resultados foram obtidos a partir da espuma gerada por uma solução a 0,5% com ramnolípido um valor de pH inicial de 10,0. Nestas condições foram removidos 73,2% do Cd e 68,1% do Ni. Para comparação foram realizados ensaios com o surfatante Triton X-100, sob as mesmas condições de operação, e avaliada a eficiência de remoção das espumas geradas. Os resultados mostraram que com o Triton X-100 a remoção foi de 65,5% do Cd e 57,3% do Ni. De acordo com os autores, o uso de espumas de um *Ramnolípido* pode ser uma tecnologia eficaz para remediação de solos contaminados com metais pesados (Cd e Ni).

6 | CIRCUITOS DE GERAÇÃO DE ESPUMAS

6.1 | Espumas Regulares

A Figura 3 apresenta uma proposta de configuração esquemática para realização dos experimentos de remediação de solos utilizando espumas regulares, em escala de bancada (WANG e MULLIGAN, 2004).

O circuito contempla uma coluna de vidro na qual foi colocada uma placa porosa, que possibilita a geração da espuma na presença de solução de surfatante e ar. Uma bomba peristáltica é usada para alimentar a solução, com vazão controlada. Para controle da vazão de ar, um rotâmetro é colocado na linha de ar, antes da entrada na coluna de formação da espuma. Os fluxos podem variar independentemente a fim de controlar a taxa de geração e qualidade da espuma. Uma outra coluna de vidro é colocada com o solo a ser tratado. A coluna de solo é conectada à coluna de geração de espuma. O efluente resultante da passagem da espuma pela coluna de solo é colocado em um coletor para posterior análise.

6.2 | Micro-Espumas

A Figura 4 apresenta uma proposta de configuração esquemática para realização dos experimentos para remediação de solos utilizando micro-espumas, em escala de bancada (OLIVEIRA, 2004).

O circuito contempla um dispersador de alto desempenho, que é alimentado com solução e ar, onde tem-se a geração de espuma. Uma bomba peristáltica é usada para alimentar a

solução, com vazão controlada. Para controle da vazão de ar, um rotâmetro é colocado na linha de ar, antes da entrada no dispersador. Os fluxos podem variar independentemente a fim de controlar a taxa de geração e qualidade da espuma. Uma outra coluna de vidro é colocada com o solo a ser tratado. O dispersador é conectado à coluna de solo, por onde passa a espuma. O efluente resultante da passagem da espuma pela coluna de solo é colocado em um coletor para posterior análise.

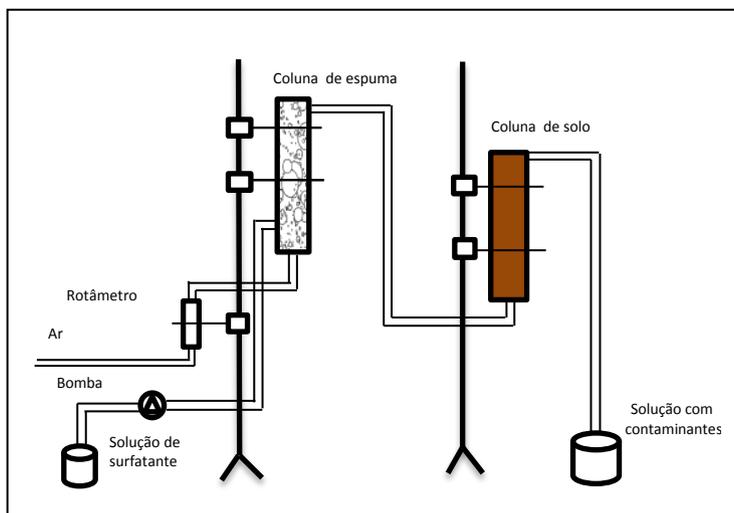


Figura 3. Proposta de configuração esquemática para realização dos experimentos de remediação de solos utilizando espumas regulares.

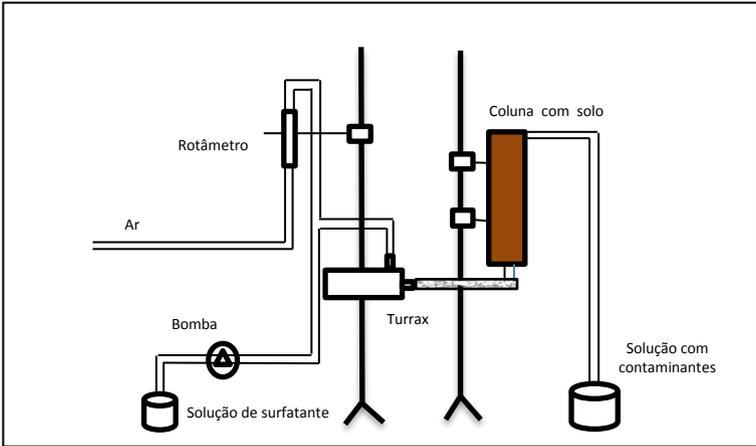


Figura 4. Proposta de configuração esquemática para a realização dos experimentos de remediação de solos utilizando micro-espumas.

7 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos referentes à remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos e metais, utilizando espumas de soluções de surfatantes, vêm apresentando uma perspectiva bastante promissora. Estas, quando comparadas à injeção direta da solução, apresentam uma eficiência de remoção maior ou igual, respectivamente, no caso das micro-espumas e das espumas regulares. Apresentam ainda a grande vantagem de trabalhar com volumes menores de fase líquida, favorecendo a redução dos custos com surfatante e também a geração de um menor volume de efluente a ser tratado.

As micro-espumas ainda apresentam a vantagem de possuir maior superfície de contato por unidade de volume, alta estabilidade, fácil separação da fase líquida e propriedades de escoamento semelhantes a da água, podendo ser bombeadas sem sofrer colapso, o que facilita seu transporte em dutos.

Face às perspectivas que se abrem para utilização das micro-espumas na remediação de áreas contaminadas, o CETEM vem investindo na aplicação e aprimoramento desta tecnologia avaliando sua eficiência na remoção de metais pesados e o seu impacto sobre o ecossistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANAT, I. M., FRANZETTI, A., GANDOLFI, I., BESTETTI, G., MARTINOTTI, M. G., FRACCHIA, L., SMYTH, T. J., MARCHANT, R. Microbial Biosurfactants Production, Applications and Future Potential. *Application Microbiology Biotechnology*, vol. 87, p. 427- 444, 2010.
- BUSTAMANTE, M., DURÁN N., DIEZ, M. C. Biosurfactants are Useful Tools for the Bioremediation of Contaminated Soil: a review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 12 (4), p. 667 – 687, 2012.
- COUTO, H. J. B. Remediação de solos arenosos contaminados por óleo diesel com soluções de surfatantes e espumas. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2003.
- COUTO, H. J. B., MASSARANI, G., BISCAIA Jr. E. C., SANT'ANNA Jr. G. L. Remediation of Sandy Soils Using Surfactant Solutions and Foams. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, nº 2, p. 1325 – 1334, 2009.
- DAHRAZMA, B., MULLIGAN, C. N. Investigation of the Removal of Heavy Metals from Sediments Using Rhamnolipid in a Continuous Flow Configuration. *Chemosphere*, vol. 69(5), p. 705-711, 2007.
- DESHPANDE, S., SHIAU, B. J., SABATINI, D. A. Surfactant Selection for Enhancing Ex situ Soil Washing. *Water Research*, nº 33, p. 351-360, 1999.
- KUYUKINA, M. S.; IVSHINA, I. B.; MAKAROV, S. O.; LITVINENKO, L. V.; CUNNINGHAM, C. J.; PHILP, J. C. Effect of Biosurfactants on Crude Oil Desorption and Mobilization in a Soil System. *Environment International*, vol.31, p.155-161, 2005.
- MELO, J. F. C. Remediação de Solos Contaminados com Diesel por Lavagem com Solução de Tensoativos, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Tese de Mestrado, 2012.

- MILLIOLI, V. S. Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2009.
- MYERS, D. Surfactant Science and Technology, 3 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- MULLIGAN, C. N., EFTEKHARI F. Remediation with Surfactant Foam of PCP – Contaminated Soil. Engineering Geology, vol. 70, nº 3 – 4, p. 269 – 279, 2003.
- MULLIGAN, C.N., YONG, R.N., GIBBS, B.F. Heavy Metal Removal from Sediments by Biosurfactants. Journal of Hazardous Material, vol. 85, p. 111--125, 2001.
- MULLIGAN, C.N., YONG, R.N., GIBBS, B.F. Surfactant-Enhanced Remediation of Contaminated Soil: a review. Engineering Geology, vol. 60, p. 371--380, 2001.
- OLIVEIRA. M. C. K. Remediação de Solos Contaminados por Compostos Orgânicos Utilizando-se Microemulsão, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2003.
- OLIVEIRA, P. F. Desenvolvimento e avaliação de nanoemulsões na remoção de petróleo de sistemas particulados. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Mestrado, 2010.
- OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, J. F., MOUDGIL, B., Optimizing Micro-Foam Rheology for Soil Remediation. Progress in Colloid and Polymer Science, vol. 128, p. 269 – 286, 2004.
- OLIVEIRA, R. C. G. Remediação de subsolos Contaminados por Compostos Orgânicos a Partir da Injeção de Soluções de Surfataentes e de Espumas, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2004.

- ROSA, C. F. C. Avaliação de Soluções e Micro-Espumas de Biotensoativo na Remediação de Solo Contaminado com Óleo. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2012.
- ROSEN, M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena, 2 ed., New York, John Wiley & Sons Ltd, 1989.
- SABATINI, D. A., KNOX, R. C., HARWELL, J. H., WU, B. Integrated Design of Surfactant Enhanced DNAPL Remediation: Efficient Supersolubilization and Gradient Systems. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 45, p. 99-121, 2000.
- SCHRAMM, L. L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry, 1ª ed., Cambridge University Press, New York, 2000.
- SHIM, H., MA, W., LIN, A., CHAN, K. Bio-removal of mixture of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes total petroleum hydrocarbons trichloroethylene from contaminated water. Journal of Environmental Sciences 21 (6), p. 758 – 763, 2009.
- SINGH, A., HAMME, J. D. V., WARD, O. P. Surfactants in microbiology: Part 2. Application Aspects, Biotechnology Advances, vol. 25, nº 1, p. 99 – 121, 2007.
- SOUZA, E. C. Produção e Ação de Biossurfactante Produzido por Bactérias em Meios Salinos Contaminados por Hidrocarbonetos Aromáticos. São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, (Dissertação de Mestrado), 2013.
- DELICATO, T. Drenagem de Espumas Gás-líquido e Influência da Presença de Partículas e Anti-espumantes. São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, (Dissertação de Mestrado), 2007.
- VIDRINE, W. K., WILSON, C. S., VALSARAJ, K. T. Emulsions in Porous Media. I. Transport and Stability of Polyaphrons in Sand Packs. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 175, p. 277-289, 2000.

- WEST, C. C., HARWELL, J. H., Surfactant and Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology*, vol. 26, nº 1, p. 111 – 127, 1992.
- WANG, S., MULLIGAN, C. N., Rhamnolipid Foam Enhanced Remediation of Cadmium and Nickel Contaminated Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 157, p. 315 – 330, 2004.
- WANG, S., MULLIGAN, C. N., Rhamnolipid Biosurfactant – Enhanced Soil Flushing for the Removal of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings. *Process Biochemistry*, vol. 44, nº 3, p. 296 – 301, 2009.
- ZHANG, W., LO, I. M. C., ASCE, M. Chemical-Enhanced Washing for Remediation of Soils Contaminated with Marine Diesel Fuel in Presence/Absence of Pb. *Journal Environmental Engineering*, vol. 133, nº 5, p. 548-555, 2007.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA- 76 – Construção e operação da estação experimental Juliano P. Barbosa: Estudo em escala piloto para avaliação do desempenho de coberturas secas na mitigação da drenagem ácida de mina -DAM. Mario Valente Possa, Anderson Borghetti Soares, Vicente Paulo de Souza e Paulo Sérgio Moraes Soares, 2014.

STA-75 – Tratamento de efluentes empregando membranas filtrantes – Remoção de sulfatos. Ivan Ondino de C. Masson e Flávio de Almeida Lemos, 2014.

STA-74 – Influência das distintas formas de processamento mineral na biolixiviação de metais de base. André Luiz Ventura Ferandes, Débora Monteiro de Oliveira, Tatiane Franco Machado e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2014.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.