

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

***MICROEMULSÕES A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS:
FORMAÇÃO, PROPRIEDADES, E EMPREGO NA
DESCONTAMINAÇÃO “EX-SITU” DE SOLO***

Marcia Bragato

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Omar A. El Seoud

Orientador

SÃO PAULO

27/07/2000

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

***MICROEMULSÕES A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS:
FORMAÇÃO, PROPRIEDADES, E EMPREGO NA
DESCONTAMINAÇÃO “EX-SITU” DE SOLO***

Marcia Bragato

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Omar A. El Seoud

Orientador

SÃO PAULO

27/07/2000

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bragato, Marcia

B813m Microemulsões a base de óleos vegetais : formação,
propriedades, e emprego na descontaminação "Ex-situ" de
solo / Marcia Bragato. -- São Paulo, 2000.
79p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Seoud, Omar Abou El

1. Físico-química : Orgânica 2. Fenômeno de superfície :
Físico-química : Orgânica 3. Micela : Físico-química :
Orgânica 4. Anfílico : Físico-química : Orgânica I. T. II.
Seoud, Omar Abou El, orientador.


547.13 CDD

**"MICROEMULSÕES A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS:
FORMAÇÃO, PROPRIEDADES, E EMPREGO NA
DESCONTAMINAÇÃO "EX-SITU" DE SOLO".**

MARCIA BRAGATO

DISSERTAÇÃO DE Mestrado SUBMETIDA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS - ÁREA: QUÍMICA ORGÂNICA

Aprovada por:



Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ - USP
(Orientador e Presidente)



Profa. Dra. MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ - USP



Profa. Dra. ELISABETE FROLLINI
IQ - São Carlos - USP

SÃO PAULO
27 DE JULHO DE 2000.

(...)

Chegou um tempo em que não adianta morrer

Chegou um tempo em que a vida é uma ordem

A vida apenas, sem mistificação.

(...)

Carlos Drummond de Andrade

Aos meus pais Atilio e Eunice
pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS ACADÊMICOS

Ao Prof. Dr. Omar A. El Seoud, pela sua orientação, sem a qual esta dissertação não poderia ser desenvolvida.

Ao Prof. Dr. Milan J. Schwuger, Dr. G. Subklew, e os demais membros do “Grupo de Fluidos de Interface” do Forschungszentrum Jülich, Alemanha, pelo estágio, e pelas discussões sobre descontaminação de solos.

Aos Profs. Drs. Samuel Toffoli e Antonio C. Coelho, do Depto. de EQ da EP da USP; Prof. Dr. Antônio M. Figueiredo, e a Márcia Magalhães do IF-USP, pelas medidas de difração de raios X.

Ao Sr. Sérgio Leite, da Colgate–Palmolive Ltda. pela doação dos padrões cromatográficos individuais, e Sr. Laudemar dos Santos da Incepa S.A., pelas informações sobre capacidade de troca de cátions.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

AGRADECIMENTOS PESSOAIS

À todo o pessoal do grupo, em especial: Ana Luíza, Cezar, Cida, Erika, Guilherme, Luzia, Paulo A.; Reinaldo, Shirley, e Wagner pelos conselhos e críticas, mas principalmente continuarem meus amigos após me ouvirem cantar... E ainda aos amigos Fernanda, Sascha, Maria do Carmo e Cleide que também me ouvem cantar.

À Christiane, Iuri, Frau Lorke e Silke por me “adotarem” durante minha estada em Jülich.

A Profa. Léia Maria das Neves por ter me apresentado à Química de Colóides.

RESUMO

Nesta Dissertação avaliou-se o uso de óleos vegetais na descontaminação “ex-situ” de solo contaminado por compostos policíclicos aromáticos (PAHs). O processo trata solo com microemulsão (μE) formada por água (A) /tensoativo não-iônico comercial (S) $C_{9/11}EO_4$ /“óleo” (O), sendo este ésteres metílicos dos óleos de coco (CME), babaçu (BME), e fração saturada (SME) e insaturada (LME) do azeite de dendê.

Estudamos os diagramas de fase dos sistemas acima, em função de $\alpha = O/(A+O)$ e $\gamma = S/(S+A+O)$, em peso. Os sistemas pseudo- ternários foram estudados em função da temperatura, T para diferentes γ (α constante) e α (γ constante). Os diagramas de fase foram qualitativamente similares àqueles obtidos para sistemas com água /alcano /tensoativo não- iônico homogêneo. Eles apresentaram o assim chamado diagrama tipo “peixe”. O “corpo do peixe” é trifásico enquanto que sua “cauda” é monofásica e isotrópica. As duas áreas se encontram na Temperatura de balanço hidrofílico- lipofílico, T_{HLB} (Schubert e Kaler, 1996). As principais diferenças obtidas entre os diagramas baseados em óleos vegetais e os de sistemas água/ alcano/ tensoativo não iônico homogêneo foram: a) Para T em função de γ , o diagrama tipo “peixe” é extremamente distorcido para cima, e seu “corpo” (área trifásica) é muito reduzido; b) Para T em função de α (diagrama do “canal”), a fase isotrópica ocorre apenas para $\alpha \geq 0,5$.

As microestruturas das monofases isotrópicas foram caracterizadas por reologia, difração de raios X e espalhamento quasi-elástico de luz (QELS). A baixa viscosidade e o comportamento Newtoniano destes líquidos mostraram que estes não contém cristais líquidos cúbicos. Esta conclusão foi corroborada por medidas de difração de raios X, que não apresentaram padrões de difração característicos de estruturas organizadas a longa distância. Os coeficientes de difusão das monofases foi medido por QELS. Isto indicou que as soluções monofásicas são compostas por μE s bicontínuas ou água/óleo (A/O), com $T_{HLB}=37,5^{\circ}C$ para CME e BME e $42,5^{\circ}C$ para SME e LME, respectivamente.

Testes indicaram que estrutura da μE , razão μE /solo, e tempo de contato são variáveis importantes na extração. A quantidade de μE deve ser suficiente para molhar toda a superfície do solo, sem causar redeposição dos PAHs. A melhor razão μE /solo foi 6. As μEs bicontínuas foram agentes descontaminantes mais eficientes que μEs A/O, provavelmente por desorverem PAH do solo pelo decréscimo da tensão interfacial. A descontaminação pelas μEs bicontínuas foi 35% mais eficiente que a extração por tolueno em Soxhlet por 6h ($\alpha=0,5$ e $0,6$, tempo de contato 3h à T_{HLB} , razão μE /solo=6). O éster usado influencia principalmente a formação e estabilidade da μE .

Depois da descontaminação, o solo foi lavado com água e sua biodisponibilidade foi avaliada pela medição da densidade de carga. Esta aumentou em 63%, 86%, 100% e 162% para as amostras que foram tratadas com μEs com CME, SME, LME e BME, respectivamente (μEs bicontínuas, $\alpha=0,5$ e $\gamma=0,3$).

SUMMARY

In the present project, we were interested in assessing the use of Brazilian vegetable oils in the “ex-situ” decontamination of soils from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In this process, contaminated soil is treated with a microemulsion (μE) composed of water (W) /commercial non-ionic surfactant (S) $C_{9/11}EO_4$ /oil (O). The latter term refers to the methyl esters of coconut oil (CME), babaçu oil (BME), and the saturated (SME), and unsaturated (LME) fractions of palm oil.

Phase diagram of the above mentioned systems were studied. We used weight fractions, $\alpha = (O / W + O)$ e $\gamma = (S / S + W + O)$. The pseudo-ternary systems were then studied as a function of temperature, at different γ (α constant) and α (γ constant). The phase diagrams were qualitatively similar to those previously obtained for systems of water/alkane/homogeneous non-ionic surfactant. These show the so-called “fish” type phase diagram. The fish “body” is triphasic whereas its “tails” is monophasic and isotropic. Both areas meet at the so-called hydrophilic-lipophilic temperature, T_{HLB} (Schubert and Kaler, 1996). The following are the main differences between the vegetable oil-based phase diagrams and those of homogeneous component systems: a) The fish diagram is severely skewed upward, and its body area is much reduced; b) In the temperature versus α “channel” phase diagram; the monophasic region exists only at $\alpha \geq 0.5$.

The microstructures of the monophasic regions were studied by rheology, X ray diffraction, and quasi-elastic light scattering, QELS. The low viscosity and Newtonian behavior of these liquids shows that they do not contain cubic liquid crystals. This conclusion was corroborated by X ray diffraction measurements, which did not show diffraction patterns characteristic of systems of long-range structural order. The diffusion coefficients of the species involved were measured with QELS. These indicated that monophasic solutions are composed of bicontinuous and W/O microemulsions, whose T_{HLB} , is 37.5 °C for CME, BME, and 42.5 °C for SME and LME, respectively.

The structure of the μ E employed, μ E/soil ratio, and contact time are important extraction variables. The amount of the μ E should be sufficient to wet the surface of the soil, without causing PAHs redeposition. The optimum ratio was 6. Bicontinuous μ Es were more efficient decontaminators than W/O microemulsions probably because they desorb PAH from soil by decreasing the associated interfacial tension. Decontamination by the former μ Es was 35% more efficient than by hot toluene (6 hours, Soxhlet). After decontamination, the soil was washed with water, and its bioavailability assessed by measuring its charge density. Relative to the original soil, the charge density of decontaminated soil increased by 63%, 86%, 100% and 162%, for washed samples, which were decontaminated with μ Es of CME, SME, LME and BME, respectively (μ Es BI; $\alpha = 0.5$ e $\gamma = 0.3$).

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.

ϵ = absorvidade molar.

\tilde{T} = temperatura média do corpo trifásico.

λ = comprimento de onda.

α = variável de composição em massa = $O/(O + A)$.

γ = variável de composição em massa = $S/(S + A + O)$.

τ = força de cisalhamento por unidade de área.

κ = rigidez da curvatura do filme interfacial.

Γ = tensão interfacial.

θ = ângulo de difração.

η = viscosidade da solução.

η_o = viscosidade do solvente, ou componente individual.

μE = microemulsão.

$\mu E BI$ = microemulsão com estrutura bicontínua.

ΔG_{mix} = variação da energia livre de Gibbs para a mistura de dois ou mais componentes.

ΔS_{mix} = aumento da entropia do sistema devido a mistura de dois ou mais componentes.

1ϕ = uma fase fluida, monofase.

$\overline{2\phi}$ = duas fases coexistentes, com o tensoativo predominantemente na fase óleo.

$\underline{2\phi}$ = duas fases coexistentes, com o tensoativo predominantemente na fase aquosa.

3ϕ = 3 fases coexistentes, com o tensoativo preferencialmente na fase intermediária.

A = Água.

$A_{int.}$ = área total do filme interfacial.

BME = ésteres metílicos de gordura de babaçu.

C_iEO_j = tensoativo cadeia carbônica linear e estrutura geral $CH_3(CH_2)_i(OCH_2CH_2)_jOH$, onde i = número *médio* de carbonos na cadeia alquílica e j = número *médio* de unidades de oxietileno.

$C_{9/11}EO_4$ = Synperonic 91/4.

$C_{9/11}EO_5$ = Synperonic 91/5.

$C_{12/14}EO_5$ = Marlipal 24/50.

CME = ésteres metílicos de gordura de coco.

$C_n:d\Delta^x$ = estrutura dos ácidos graxos, onde: n = número de carbonos, d = número de insaturações e x = posição da insaturação.

CTC = capacidade de troca de cátions .

D = coeficiente de difusão translacional.

D_n = coeficiente de difusão translacional normalizado = $D \cdot \eta_0 / T$.

DR-X = Difração de raios X .

dv/dx = gradiente de velocidade ou razão de cisalhamento.

E = emulsão estável por longos períodos.

EO = unidades de oxietileno (OCH_2CH_2).

Equação de BET = Equação de Brunauer, Emmett e Teller (para detalhes ver apêndice B).

FAME = ésteres metílicos de ácidos graxos.

G = energia livre de Gibbs.

g = gravidade.

H = curvatura média de um ponto da interface, definida como o inverso da média dos raios observados em duas direções perpendiculares a este ponto.

H_0 = curvatura espontânea do filme interfacial.

HLB = Balanço Hidrofílico–Lipofílico do tensoativo, onde $HLB = \% \text{ em massa de oxietileno no tensoativo} / 5$.

k_B = constante de Boltzmann = $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

K_0 = módulo de elasticidade de expansão da área da interface O/A.

LC = cristais líquidos, mesofases.

LC + μE = duas fases coexistentes: uma com cristais líquidos, outra isotrópica.

LME = ésteres metílicos de azeite de dendê (fração insaturada).

MB = azul de metileno.

n_s = número de moléculas de tensoativo na interface.

O = óleo.

p = pressão do gás .

p/p_0 = pressão relativa do gás.

p_0 = pressão de saturação do gás.

PAHs = hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

PCBs = bifenilas policloradas.

PIT = temperatura de inversão de fases, phase inversion temperature.

ppm = unidade de concentração = partes por milhão.

QELS = Espalhamento quasi-elástico de luz.

R_0 = Constante universal dos gases = $8,3145 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

RME = ésteres metílicos de óleo de colza.

RMN = ressonância magnética nuclear.

S = tensoativo .

SME = ésteres metílicos de azeite de dendê (fração saturada).

T = temperatura absoluta.

Temp = temperatura.

T_{HLB} = temperatura do balanço hidrofílico-lipofílico do tensoativo para um dado sistema, isto é a temperatura onde o corpo trifásico toca o corpo monofásico, para $\alpha = 0,5$.

V_ϕ = variável de composição em volume = $V_O / (V_O + V_A)$.

$V/l \cdot a_0$ = “fator de empacotamento” (“packing factor”) onde:

V = volume da molécula de tensoativo,.

L = comprimento *ótimo* da cadeia apolar (ca. 80-90% do comprimento da cadeia estendida) .

a_0 = área interfacial de cada molécula de tensoativo.

ÍNDICE

<u>RESUMO</u>	<i>i</i>
<u>SUMMARY</u>	<i>iii</i>
<u>ABREVIATURAS</u>	<i>v</i>
<u>ÍNDICE</u>	<i>ix</i>
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	<i>1</i>
1.1 <i>Descrição do Problema</i>	<i>1</i>
1.2 <i>Técnicas de Descontaminação de Solo</i>	<i>3</i>
1.2.1 <i>Opção Quanto ao Local do Tratamento</i>	<i>3</i>
1.2.2 <i>Opção Quanto ao Tipo de Tratamento</i>	<i>4</i>
1.3 <i>Uso de Microemulsões na Descontaminação de Solo</i>	<i>5</i>
1.4 <i>Aspectos Físico- Químicos da Formação e Estabilidade das μEs</i>	<i>7</i>
1.4.1 <i>Comportamento de Fases de um Sistema Ternário em Geral</i>	<i>8</i>
1.4.2 <i>Sistemas Ternários Compostos por Água/Alcano /Tensoativo</i>	<i>12</i>
1.4.3 <i>Teoria da Interface Ondulante</i>	<i>20</i>
1.4.4 <i>A Temperatura de Balanço Hidrofílico- Lipofílico do Sistema, T_{HLB}</i> :	<i>24</i>
1.5 <i>Óleos Vegetais</i>	<i>26</i>
<u>2 OBJETIVOS</u>	<i>28</i>
<u>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<i>29</i>
3.1 <i>Escolha dos componentes dos sistemas ternários</i>	<i>29</i>
3.1.1 <i>Caracterização dos óleos de partida</i>	<i>29</i>
3.1.2 <i>Preparação e caracterização dos ésteres metílicos</i>	<i>30</i>
3.1.3 <i>Escolha do tensoativo mais adequado</i>	<i>32</i>
3.2 <i>Estudo dos Diagramas de fase</i>	<i>34</i>
3.2.1 <i>Relação entre Temperatura e γ</i>	<i>34</i>
3.2.2 <i>Relação entre a Temperatura e α</i>	<i>38</i>
3.2.3 <i>Relação entre α e γ a Temperatura Constante</i>	<i>40</i>
3.3 <i>Caracterização das Regiões Monofásicas Obtidas</i>	<i>42</i>
3.3.1 <i>Comportamento Reológico</i>	<i>42</i>
3.3.2 <i>Difração de raios X, DR</i>	<i>43</i>
3.3.3 <i>Coeficiente de Difusão Translacional, D</i>	<i>44</i>
3.4 <i>Capacidade de Extração das Microemulsões</i>	<i>46</i>
3.4.1 <i>Caracterização do Solo Contaminado</i>	<i>46</i>
3.4.2 <i>Definição das Condições de Ensaio</i>	<i>46</i>

3.4.3 Avaliação da Capacidade de Extração	47
3.4.3.1 Efeito da Razão μE /Solo	47
3.4.3.2 Descontaminação pelos componentes individuais da μE	48
3.4.3.3 Efeito do Tipo de Solo	49
3.4.3.4 Efeito do Tempo de Contato μE /solo	50
3.4.3.5 Efeito da Composição e Estrutura da μE (α , γ e tipo de óleo)... ..	52
3.4.4 Pós Tratamento do Solo	53
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	55
5 PARTE EXPERIMENTAL	57
5.1 Materiais	57
5.1.1 Solventes e Reagentes	57
5.1.2 Óleos Vegetais	57
5.1.3 Tensoativos	57
5.1.4 Solo Contaminado	58
5.2 Aparelhos	59
5.3 Condições Experimentais	60
5.3.1 Preparação dos Componentes das Microemulsões	60
5.3.1.1 Ensaios de Caracterização para Óleos Vegetais e Ésteres Metílicos	60
5.3.1.1.1 Transformação dos Óleos Vegetais em Ésteres Metílicos para Caracterização por Cromatografia.....	61
5.3.1.2 Padrões para Cromatografia.....	61
5.3.1.2.1 Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Empregados como Padrões.....	62
5.3.1.2.2 Preparação em Larga Escala de Ésteres Metílicos dos Óleos Vegetais	62
5.3.2 Obtenção das Microemulsões	64
5.3.2.1 Confecção dos Diagramas de Fase	64
5.3.2.1.1 Determinação do Meio contínuo da Fase, Água ou Óleo.	64
5.3.2.2 Caracterização das Microemulsões Obtidas	65
5.3.2.2.1 Comportamento Reológico	65
5.3.2.2.2 Coeficiente de Difusão Translacional, D	65
5.3.2.2.3 Difração de Raios X, DRX, das Microemulsões	66

5.3.3 Descontaminação de Solos pelas Microemulsões	67
5.3.3.1 Caracterização do Solo Contaminado	67
5.3.3.2 Preparação dos Modelos de Solo	68
5.3.3.3 Capacidade de Extração	68
5.3.4 Pós- tratamento do solo	69
5.3.4.1 Capacidade de Troca de Cátions, CTC	69
5.3.4.2 Área Superficial	70
6 REFERÊNCIAS	71
<u>APÊNDICE A: DIAGRAMAS DE FASE OBTIDOS</u>	A-1
<u>APÊNDICE B: INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	
<u>EMPREGADAS</u>	B-1
B-1. Coeficiente de Difusão Translacional, D	B-1
B-2. Difração de Raios-X	B-2
B-3. Comportamento reológico	B-4
B-4. Capacidade de Troca de Cátions, CTC	B-6
B-5. Área superficial	B-7

1 INTRODUÇÃO

1.1 Descrição do Problema :

A vida depende diretamente do solo fértil e dos ecossistemas aquáticos. O solo fértil é uma mistura de constituintes orgânicos, minerais, gasosos e líquidos habitada por uma variedade de microorganismos que catalisam várias reações importantes. A matéria orgânica no solo inclui plantas em decomposição e compostos húmicos que foram sintetizados pela ação de microorganismos sobre os resíduos vegetais. Os constituintes minerais incluem partículas de rochas em decomposição, argilominerais e hidróxidos de Fe, Mn e Al. As substâncias minerais e húmicas estão interligadas de várias formas e juntas formam o complexo de adsorção coloidal que é essencial para o crescimento das plantas. Sem o solo fértil e a fauna microbiana que o habita, as plantas não crescem e não há reciclagem dos nutrientes (Alloway e Ayres, 1997).

Entre 1990-1992, a média mundial de solo fértil era de 0,28 hectares per capita. Se mantidos os padrões de crescimento demográfico da década de 1980 é necessário que a produção agrícola cresça 60% até o ano 2025, a fim de manter os atuais níveis nutricionais (PAI, 1995).

Deve-se aumentar as áreas férteis ou a produtividade do solo, através do uso de novas técnicas agrícolas, irrigação, defensivos agrícolas e fertilizantes; porém o acúmulo destes produtos, juntamente com os depósitos de resíduos industriais, são as principais fontes de contaminação do solo (Fellenberg, 1980; WRI, 1990).

Dentre os principais poluentes destacam-se as bifenilas policloradas (PCBs) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Enquanto que as PCBs são oriundas principalmente dos defensivos agrícolas, os PAHs são originados da combustão e decomposição de carvão, óleo, lixo e outras substâncias orgânicas. Os PAHs podem também ocorrer naturalmente como resíduos em áreas de minerações de carvão. A diversidade de origem torna a poluição por PAHs mais difícil de ser controlada ou eliminada.

Por incluírem mais de 100 substâncias, não existe um estudo completo da toxidez dos PAHs: alguns são reconhecidos como altamente carcinogênicos e mutagênicos; mas existem poucas informações sobre a maioria dos demais. Para controle de poluição ambiental, a literatura normalmente se refere a um grupo de 16 PAHs, que se encontram na Fig. 1.1. A escolha destes compostos baseou-se na sua relativa abundância no meio ambiente e toxidez (GDCh, 1989; Koch e Wagner, 1991; USEPA, 1998).

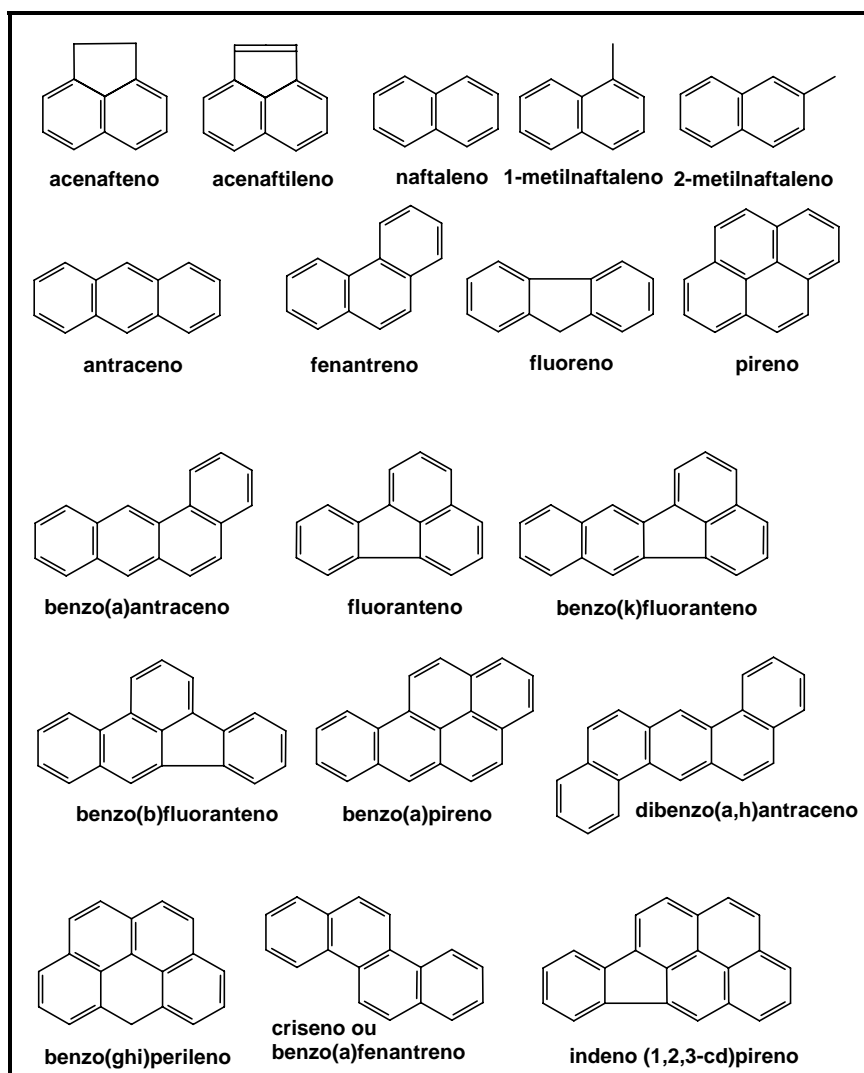


Fig.1.1 : Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) controlados.

Além do prejuízo para a agricultura, os solos contaminados também causam a poluição das águas subterrâneas contribuindo com mais de 30% da poluição marinha. Neste contexto, estudos ambientais mostraram que os índices de poluição na região próxima ao emissário do Araçá, no canal de São

Sebastião, SP, são comparáveis aos encontrados próximos aos locais de lavagem dos tanques dos petroleiros fundeados no mesmo canal (Bedding *et al.*, 1983; NCR, 1985; Weber *et al.*, 1998).

Devido à importância do problema, vários grupos vêm desenvolvendo estudos, a maioria ainda em fase experimental/piloto, sobre descontaminação de diferentes solos, de uma gama de poluentes. Os diferentes enfoques usados (vide infra) são necessários pois, a exemplo de outros problemas ambientais, soluções válidas para um ecossistema podem ser ineficientes, ou necessitam de adaptações antes de serem aplicadas em outro local. Assim apenas o estudo das mais variadas técnicas garante a escolha da técnica de descontaminação mais adequada a cada caso.

1.2 Técnicas de Descontaminação de Solo.

De maneira geral, estas técnicas são classificadas de acordo com o local e quanto ao tipo de tratamento (Hamby, 1996).

1.2.1 Opção Quanto ao Local do Tratamento

Por local de tratamento entende-se se há ou não escavação e remoção do solo contaminado. O chamado tratamento “in-situ” (on-site) é aplicado sem que ocorra a escavação do solo. Já no tratamento “ex-situ” (off-site) o solo é escavado do local de contaminação e removido para tratamento em uma planta, normalmente situada nas proximidades.

Entre os tratamentos “in-situ” encontram-se aqueles que envolvem imobilização do solo, por exemplo por cimentação (cementing). As técnicas de imobilização, geralmente não permitem o re-aproveitamento do solo após aplicadas. Outras técnicas “in-situ” utilizam a injeção de fluidos de recuperação no solo, seguida por remoção dos mesmos. Tais tratamentos seguem os mesmos fundamentos da recuperação terciária de petróleo, onde o fluido é injetado por bombeamento em pontos periféricos do terreno e retirado no centro do mesmo (Wilson *et al.*, 1988). Os seguintes fatores são relevantes para a aplicação destes métodos: (a) O solo deve apresentar alta condutividade hidráulica (ou seja, granulometria de média a alta), com moderada permeabilidade, sendo ideal um solo arenoso, com baixos teores de

argilas (Ellis e Payne, 1985); (b) O extrato geológico do terreno deve impedir a contaminação do lençol freático, isto é, os poluentes devem estar separados do lençol freático por uma camada de solo impermeável (Nash, 1987). Ainda assim, em muitos casos, é necessária a contenção do lençol freático ou o seu tratamento posterior antes que este atinja mananciais (Cherry *et al.*, 1996). (c) Exige-se um circuito secundário para tratar os efluentes obtidos, que possuem volume típico de 10 a 12 vezes o volume de poros contidos no solo a descontaminar (Adeel e Luthy, 1994). (d) O número das variáveis envolvidas é grande, dando origem a resultados conflitantes. Por exemplo, Ellis e Payne em 1985, trabalhando em escala de bancada concluíram que uma solução aquosa dos tensoativos Adsse 799 e Hyonic NP-90 seria eficiente para a descontaminação do solo de uma área poluída. Nash em 1987 aplicou a mesma solução em escala piloto, com injeção “in-situ” e não obteve descontaminação devido à baixa condutividade hidráulica do local escolhido para o teste.

Os tratamentos “ex-situ” baseiam-se em retirar o solo contaminado e tratá-lo num local próximo. Este tipo de tratamento é apropriado, especialmente, para áreas relativamente pequenas com alto teor de contaminação, por exemplo, locais de descarte (“dumping”) de indústrias químicas e de petróleo. Embora o tratamento “ex-situ” exija mais etapas em relação ao tratamento “in-situ”, não oferece o risco de contaminação do lençol freático e é mais versátil, podendo ser aplicado para diversos tipos de solos e classes de poluentes (Darian e Weinberg, 1990).

1.2.2 Opção Quanto ao Tipo de Tratamento

O tipo de tratamento ideal para cada situação deriva do tipo e concentração de poluente e do tipo de solo. Assim, independente do local do tratamento, os tipos de tratamento existentes são biológicos, físicos, químicos, ou combinações destes três.

Os tratamentos biológicos consistem em tratar o solo com microorganismos e podem chegar a 95% de eficiência. Entretanto, estes processos dependem de se encontrar microorganismos capazes de biodegradar os poluentes e que não sejam por eles intoxicados, por exemplo o

microorganismo *Burkholderia cepacia* é capaz de degradar pireno, fluoreno, fenantreno, benz[a]antraceno, mas não degrada benz[a]pireno nem dibenz[a,h]antraceno (Juhasz, *et al.*, 1997).

Entre os tratamentos físicos (ou seja, que não envolvem formação ou quebra de ligações químicas) destacamos: injeção de ar sob pressão para mobilização de fases líquidas densas e não aquosas; extração por fluidos super-críticos; lavagem com água ou com solução aquosa de tensoativo. Estes métodos podem atingir uma eficiência de até 98%, mas têm várias limitações: (a) Não se aplicam em solos com baixa permeabilidade, por exemplo aqueles com alto teor de argilas e matéria orgânica; (b) São pouco eficientes na remoção de poluentes altamente adsorvidos nas partículas de solo, por exemplo solventes clorados, PCBs e PAHs; (c) Necessitam tratamento posterior de grandes volumes de solução, no caso de lavagem com água ou solução aquosa de tensoativo (Sabatini, *et al.*, 1994; Markowz, 1996).

Os tratamentos químicos consistem na oxidação de poluentes, uso de agentes quelantes, neutralização ou a simples incineração. Com exceção da incineração, que não recupera as características originais do solo, as demais técnicas estão em estágio de bancada (Hamby, 1996).

Por serem tipicamente argilosos, ou com tamanho médio de partícula abaixo de 50 μm e matéria orgânica natural, os solos férteis são pouco permeáveis e com baixa mobilidade hidráulica, além de normalmente estarem em contato com mananciais. Este quadro favorece a opção pela descontaminação “ex-situ”. A presença de matéria orgânica natural favorece a forte adsorção de poluentes orgânicos, como PAHs ou PCBs, tornando estes solos difíceis de serem descontaminados.

1.3 Uso de Microemulsões na Descontaminação de Solo

Um método físico bastante promissor, atualmente em escala de bancada, pode ser aplicado tanto “in-situ” como “ex-situ”. Este se baseia na grande capacidade descontaminante das microemulsões, μEs . Estas são soluções transparentes ou translúcidas que contém, no mínimo, três

componentes: tensoativo (S), óleo (O) e água (A). A capacidade de desorção das μ Es é bem superior a das soluções micelares simples, resultado da diminuição drástica da tensão interfacial poluente/solo, vide infra (Rao *et al.*, 1991). Este foi o método escolhido nesta Dissertação. Este processo é dividido em várias etapas, descritas a seguir para a aplicação ex-situ (Fig. 1.2):

- 1- Preparação da μ E A/O/S;
- 2- Dessorção dos contaminantes do solo pela μ E e solubilização dos mesmos;
- 3- Separação da μ E do solo, por exemplo, por centrifugação;
- 4- Separação, provocada por mudança da temperatura, da μ E em duas fases: uma orgânica contendo óleo rico em contaminantes e uma aquosa contendo a maior parte do tensoativo.
- 5- Reciclagem da fase aquosa no processo (para a preparação de nova μ E) e processamento adequado da fase orgânica contaminada (degradação biológica ou incineração).

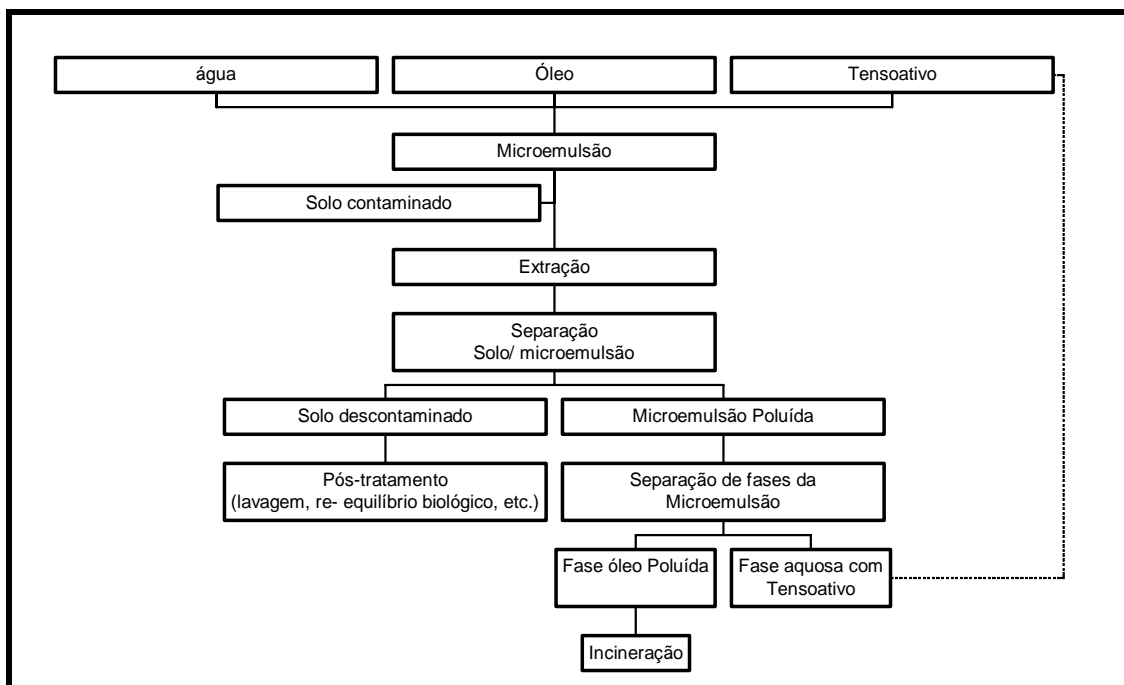


Fig.1.2 : Esquema do processo de descontaminação de solo com o uso de microemulsão.

O sucesso deste método requer: (a) Formação da μ E numa temperatura não muito acima da ambiente; (b) Separação da μ E em fases aquosa e

orgânica em temperatura não muito abaixo da ambiente; (c) Capacidade da μE de remover os PAHs pelos mecanismos de dessorção e dissolução; e (d) Fácil biodegradação dos componentes da μE (óleo e tensoativo).

Os três requisitos iniciais dependem da estrutura do tensoativo e do óleo. Para entender como podemos atingi-los é necessário, inicialmente, avaliar os aspectos físico-químicos da formação e estabilidade das μEs .

Posteriormente, faremos uma exposição sobre os óleos vegetais usados nesta Dissertação para a preparação das μEs , a fim de satisfazer a exigência de biodegradabilidade dos componentes da μE .

1.4 Aspectos Físico-Químicos da Formação e Estabilidade das μEs

As μEs , são soluções transparentes ou translúcidas que contém, no mínimo, três componentes: tensoativo (S), óleo (O) e água (A). O termo “óleo” se refere a qualquer componente apolar, ou pouco polar em oposição ao componente polar, a água. Na maioria dos estudos, o “óleo” empregado é um alcano. As μEs formam-se espontaneamente, são opticamente isotrópicas e, ao contrário das emulsões comuns (macroemulsões), são termodinamicamente estáveis sob condições específicas de temperatura, pressão e composição. Mudanças nestas condições podem provocar separação de fases da μE , mas restabelecidas as condições originais, a μE se regenera *espontaneamente*. Já a estabilidade das macroemulsões depende da forma da sua preparação e uma vez separadas as fases, necessitam de energia para se regenerarem (Angel *et al.*, 1983; El Seoud, 1994).

O interesse em estudar μEs em geral é motivado pela gama de aplicações destas soluções, entre estas destacamos: solubilização, (Friberg, 1987), recuperação terciária de petróleo (Miller e Qutubuddin, 1987), catálise de reações orgânicas e inorgânicas (O'Connor, 1987) e usos farmacológicos (Tenjarla, 1999).

A própria natureza da μE provoca a seguinte pergunta: Como um sistema composto por líquidos praticamente imiscíveis pode originar “monofases termodinamicamente estáveis” com aplicações tão variadas?

Para responder a esta pergunta é necessário que entendamos o comportamento de fases de um sistema ternário em geral e além disso as contribuições individuais de cada componente da μE .

1.4.1 Comportamento de Fases de um Sistema Ternário em Geral

O comportamento de fases, ou melhor, as condições de equilíbrio de um sistema qualquer, pode ser discutido a partir da Regra de Fases como mostramos abaixo (Gibbs, 1906; Findlay, 1945; Beattie e Oppenheim, 1979; Atkins, 1994).

Baseando-se nas Leis da Termodinâmica, Gibbs definiu as condições de equilíbrio de fases em sistemas, contando com as seguintes variáveis independentes: pressão, temperatura e concentração dos componentes. Por isso, no estudo do equilíbrio, em geral restringe-se o sistema, considerando que este não está sujeito a campos elétricos ou magnéticos.

Nestas condições, quando pressão e temperatura são constantes, ocorrem transformações espontâneas nos sistemas, de forma a minimizar a energia livre de Gibbs, G , isto é, $\Delta G < 0$ dos mesmos. O sistema atinge o equilíbrio quando G é mínimo. No equilíbrio, o sistema pode ser homogêneo, quando apresenta uma única fase, ou heterogêneo, quando coexistem duas ou mais fases estáveis, não importando a *quantidade* de cada fase. Outra condição de equilíbrio é que o potencial químico de cada *componente* seja igual em todas as fases em que o componente ocorra no sistema.

O grande mérito da *regra de fases* é que o estado do sistema é definido inteiramente pela *relação existente entre o número de componentes e o número de fases que podem coexistir no sistema*, independente da complexidade estrutural dos seus constituintes. Assim seja um sistema com C componentes, existindo em P fases em equilíbrio: Para fixar a composição por concentração unitária é necessário conhecer a concentração de $(C-1)$ componentes em cada fase. O sistema então possui $P(C-1)$ variáveis de composição. Além disso, temos a pressão e a temperatura, totalizando $P(C-1) + 2$ variáveis no sistema. A concentração unitária mais comum é a fração molar entretanto dependendo do sistema, frações em massa ou volume podem ser mais convenientes.

Se no equilíbrio, o potencial químico de um componente é igual em todas as fases em que este componente ocorre, o número total de equações de estado é $C(P-1)$. A diferença entre o número de variáveis e o número de equações dá quantas variáveis não podem ter seus valores deduzidos. Assim,

$$F = [P(C-1)+2] - [C(P-1)]$$

Rearranjando, temos a Regra de Fases na sua forma mais conhecida:

$$F = C - P + 2$$

Equação 1. 1

Onde F é a *variança* do sistema, ou seja, o número de variáveis intensivas que podem ser alteradas independentemente sem mudar o número de fases em equilíbrio.

Note-se que a Regra de Fases não define quais os valores que cada variável independente pode assumir, qual o aspecto e o estado das fases (sólido, líquido, gasoso) ou ainda quais as causas da coexistência de fases com o mesmo estado, por exemplo duas fases líquidas.

Estas informações devem ser determinadas empiricamente para cada sistema e são apresentadas nos diagramas de fases. Estes mostram o comportamento das diversas fases de um sistema, isto é a estabilidade de cada fase em função de valores pré-determinados das variáveis independentes.

Para escolher o diagrama de fase mais adequado, devemos considerar quantas variáveis são necessárias e quantas fases são possíveis. Desta forma para sistemas ternários, de acordo com a Regra de fases teremos:

$$F = 3 - P + 2 \Rightarrow F = 5 - P$$

Equação 1. 2 .

ou seja, em sistemas ternários compostos por **X**, **Y** e **Z** (por exemplo, água, óleo e tensoativo) podem coexistir no máximo 5 fases ($F = 0$). Por outro lado, quando o sistema é monofásico ($P = 1$) devemos definir os valores de 4 variáveis: a pressão, a temperatura e duas variáveis de composição. Por conveniência, estas últimas variáveis foram designadas como α e γ e definidas como:

$$\alpha = X/(X + Y)$$

Equação 1.3 .

$$\gamma = Z/(X + Y + Z)$$

Equação 1.4 .

Como a representação gráfica de um sistema com 4 variáveis, onde 5 fases podem coexistir é difícil, normalmente considera-se a pressão constante e igual à atmosférica e se desconsidera a fase vapor, obtendo-se um sistema com 3 variáveis onde no máximo podem coexistir 4 fases.

Neste caso, a representação mais usada é o prisma de Gibbs, conforme adaptação de Roozeboom: compoe-se por um prisma reto de base triangular. A base é um triângulo equilátero de lado igual à unidade e cada vértice representa um dos componentes (Fig. 1.3). A composição de cada mistura ternária é obtida determinando a distância de um ponto P em uma direção *paralela* aos lados. Uma linha ligando um vértice ao lado oposto a ele representa a composição de todas as misturas nas quais a concentração relativa de dois componentes não se altera. Desta forma pode-se obter a composição por componente, lendo o valor na lateral, ou em função das variáveis de composição α e γ .

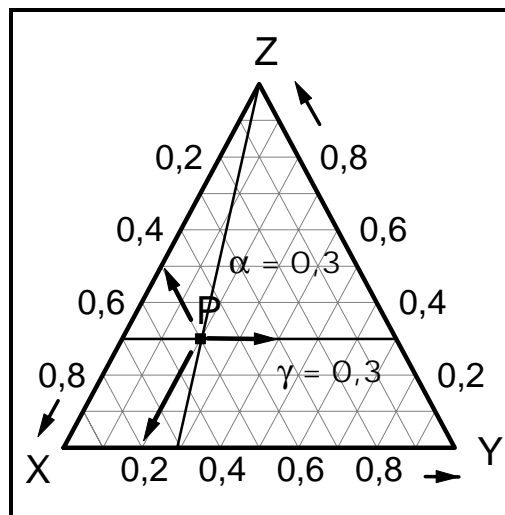


Fig.1.3 Modelo da base de um prisma ternário, mostrando a mistura P de composição $X= 0,5$, $Y =0,2$ e $Z= 0,3$. Alternativamente pode-se usar as variáveis de composição, onde P está em $\alpha = 0,3$ e $\gamma= 0,3$. (Adaptado de Roozeboom, 1894, e Findlay, 1945).

A altura do prisma representa a variação da outra variável independente, no caso a temperatura. Assim cada corte paralelo à base representa um superfície isotérmica.

As fases mostradas no prisma dependem da natureza dos componentes e de eles interagem durante a mistura. Quando misturamos dois líquidos X e Y para formar uma solução ideal, a variação da energia livre de Gibbs para a mistura, ΔG_{mix} , é calculada assumindo que as interações X-X, X-Y e Y-Y são todas equivalentes. A causa da mistura é o aumento da entropia ($\Delta S_{\text{mix}} > 0$) do sistema a medida que as moléculas se misturam. Como as interações são equivalentes a entalpia do processo é nula, $\Delta H = 0$. Assim:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{mix}} \quad \text{Equação 1.5}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 0 - T\Delta S_{\text{mix}}; \text{ como } \Delta S_{\text{mix}} > 0, \text{ então}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} < 0; \quad \text{Equação 1.6}$$

isto é, a mistura ocorre espontaneamente.

Na solução real, entretanto, as interações são todas diferentes. Pode ocorrer uma diminuição na entropia quando os líquidos se misturam, devido às moléculas de um líquido se agregarem entre si, ao invés de se misturarem livremente com o outro líquido. Neste caso, $\Delta G_{\text{mix}} > 0$, a separação de fases é espontânea e os componentes são *imiscíveis*. Ou então, os componentes podem ser *parcialmente miscíveis*, o que significa que eles são miscíveis apenas num certo intervalo das variáveis independentes. A adição de um terceiro componente Z, quando X e Y são parcialmente miscíveis pode aumentar ou diminuir a solubilidade mútua.

Assim, para sistemas ternários, quando os três componentes estão líquidos pode existir desde a miscibilidade total até a imiscibilidade total, passando por miscibilidade parcial de 1, 2, ou 3 pares de componentes (X-Y, X-Z e Y-Z). Caso ocorra miscibilidade total ou quando apenas um par for parcialmente miscível podem coexistir no máximo 2 fases, que tornam-se uma única fase num ponto crítico por alterações das variáveis independentes. A possibilidade de coexistência de 3 fases líquidas ocorre no caso da imiscibilidade total, ou quando existem 2 pares parcialmente miscíveis.

Para sistemas com 2 pares parcialmente miscíveis, como por exemplo, água/ alceno/ 2-propanol, podem existir condições onde ocorram desde uma

até 3 fases líquidas, podendo existir um ponto tricrítico, isto é, um ponto onde uma única fase dá origem a 3 fases com alteração de uma única variável. Estes sistemas podem ainda apresentar a coexistência de 2 fases que por alteração de uma variável tornam-se outras 2 fases com composições distintas das primeiras (O'Connor e Cleverly, 1995).

Fica óbvio do exposto acima que, para maior clareza, qualquer discussão além deste ponto deve ser feita para algum sistema específico.

1.4.2 Sistemas Ternários Compostos por Água/Alcano /Tensoativo.

Como óleo, O e água, A, são imiscíveis, é a presença do tensoativo que promove a estabilidade termodinâmica necessária para a formação de uma monofase normalmente caracterizada como μE . Isto se dá pois as moléculas do tensoativo são anfifílicas, isto é, possuem, na sua estrutura duas regiões de polaridades diferentes: uma polar (ou hidrofílica) e outra apolar (ou hidrofóbica).

A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares ligados à cadeia carbônica e é normalmente, denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região hidrofóbica se constitui de uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas. É chamada de cauda do tensoativo. Os tensoativos são classificados em função da carga da parte hidrofílica como: iônicos (aniônicos ou catiônicos), não-iônicos e zwitteriônicos. A Tabela 1.1 mostra exemplos destas classes de tensoativos.

TABELA 1. 1. EXEMPLOS DE TENSOATIVOS

Aniônicos:	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$	dodecanoato de sódio (sabão)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	dodecilssulfato de sódio (SDS)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{Na}^+ \text{O}_3\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	bis-(2-etilexil)-sulfo-succinato de sódio (AOT ou Aerosol-OT)
Catiônicos:	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$	cloreto de tetradecilbenzildimetilamônio (TBzCl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3 \text{Cl}^-$	cloreto de dodecilamônio
Não-iônicos:	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{OH}$	éter dodecil (4) polioxietilênico (Brij 30)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	éter oleil (20)-polioxietilênico (Brij 99)
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	éter 1,1,3,3-tetrametilbutilfenil (9,5) - poli-oxietilênico (Triton X-100)
Zwitteriônicos:	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Ao promoverem a solubilização mútua de óleo e água, os tensoativos se adsorvem nas interfaces A/O e formam uma série de estruturas complexas. O formato destas estruturas depende, em parte, do parâmetro geométrico chamado “fator de empacotamento” (“packing factor”), $V/l \cdot a_0$, onde: V é o volume da molécula de tensoativo, l é um comprimento *ótimo* da cadeia apolar (ca. 80-90% do comprimento da cadeia estendida) e a_0 é área interfacial de cada molécula de tensoativo. Para $V/l \cdot a_0 \leq 1/3$ são formados agregados esféricos. Quando o parâmetro aumenta para 1/2 os agregados cilíndricos são

mais prováveis, enquanto para $1/2 \leq V/l.a_0 \leq 1$ as estruturas lamelares são formadas. Para $V/l.a_0 \geq 1$ as estruturas inversas ocorrem (Fig. 1.4, Sjöblom, *et al.*, 1996).

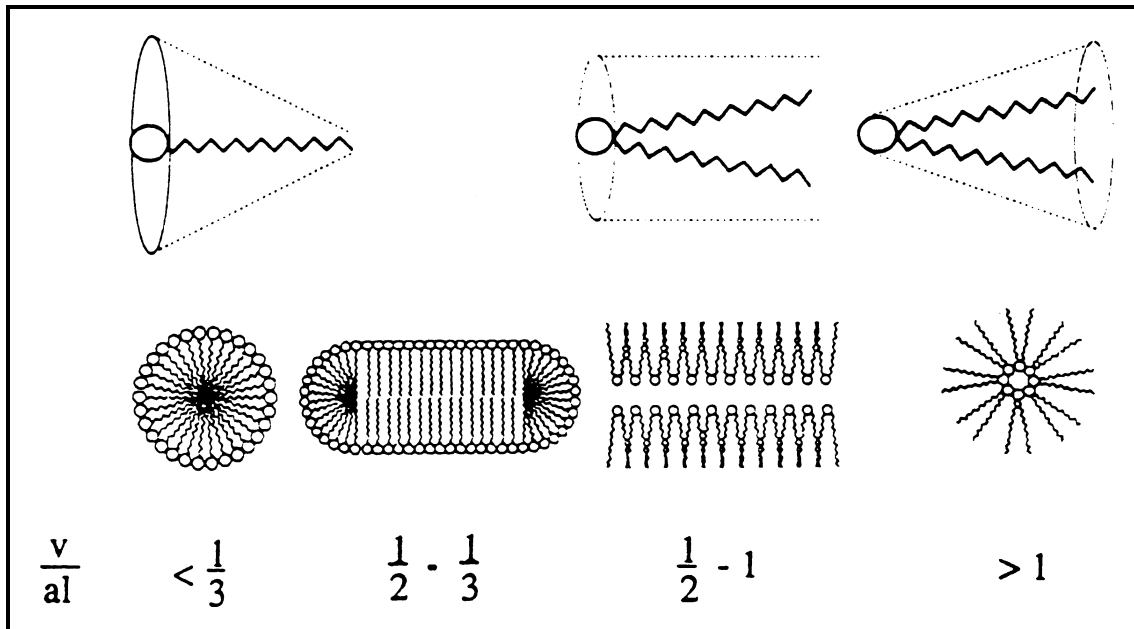


Fig.1.4 Variação da estruturas dos agregados de tensoativo em função do “fator de empacotamento”, $V/l.a_0$, onde: V é o volume da molécula de tensoativo, l é um comprimento *ótimo* da cadeia apolar (ca. 80-90% do comprimento da cadeia estendida) e a_0 é área interfacial de cada molécula de tensoativo. (Redesenhado a partir de Sjöblom, *et al.*, 1996).

Devido à presença da carga elétrica, para tensoativos iônicos e zwitteriônicos é necessário introduzir uma nova variável independente, normalmente a concentração de eletrólitos (salinidade). Para que possamos continuar com quatro variáveis, restringiremos a discussão a seguir ao sistema A/O/ tensoativo não-iônico, que foi usado no presente estudo (Schubert e Kaler, 1996).

Os tensoativos não-iônicos mais comuns são álcoois graxos ou alquifenóis etoxilados. Estes oferecem a vantagem do caráter hidrofílico/hidrofóbico do tensoativo poder ser facilmente alterado pela variação do número das unidades de oxietileno, OCH_2CH_2 , EO, na molécula para uma cadeia hidrofóbica constante. Nos produtos comerciais, tanto o número de EO quanto o comprimento da cadeia hidrofóbica são médios, isto é, um tensoativo comercial cuja estrutura nominal é $C_{10}EO_{10}$ contém desde moléculas somente óleo-solúveis, por exemplo $C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_2OH$, $C_{14}EO_2$, até outras somente aquo-solúveis, como $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_8OH$, C_8EO_{18} . Para simplificar os

diagramas de fase e facilitar a subsequente discussão dos resultados, muitos autores usam tensoativos homogêneos, ou seja com valor único (não médio) de EO e uma cadeia hidrofóbica única (sem mistura), por exemplo C₁₂EO₄ (Kahlweit *et al.*, 1988 a, b).

O uso de tensoativo não-iônico homogêneo é proibitivo mesmo neste projeto acadêmico, pois seriam necessários ca. 1kg de cada tensoativo homogêneo a um custo de US\$ 44/g de C₁₂EO₄ e US\$ 49/g de C₁₂EO₅ (Cat. Fluka).

Assim, nesta dissertação entende-se pelo termo *tensoativo não-iônico homogêneo* um tensoativo com valor único de EO e cadeia hidrofóbica de tamanho único. O termo *tensoativo não-iônico heterogêneo* descreve um tensoativo comercial, cujo estrutura é uma *média* tanto do número de carbonos da cadeia hidrofóbica, como dos grupos EO. Costuma-se indicar a solubilidade do tensoativo não-iônico em água ou em óleo pelo Balanço Hidrofílico-Lipofílico, HLB, do tensoativo, onde $HLB = \% \text{ em massa de oxietileno no tensoativo} / 5$. Assim, esta escala varia entre 0 (a substância não contém óxido de etileno, ou seja o próprio álcool graxo) até 20 para o próprio polioxietileno (Becher e Schick, 1987).

Como o tensoativo influi no comportamento de todo o sistema, uma parte considerável da literatura sobre sistemas A/O/S estuda os efeitos das cabeças polares sobre os diagramas de fase, mantendo o óleo constante, normalmente um hidrocarboneto e mais freqüentemente um n-alcano. A partir destes estudos, o comportamento do sistema pode ser descrito genericamente, como mostramos a seguir (Shinoda *et al.*, 1981; Ninham *et al.*, 1984; Friberg, 1987; Leung e Shah, 1987; Hou *et al.*, 1988; Kahlweit *et al.*, 1988; Jada *et al.*, 1990; Sjöblom *et al.*, 1996).

Para descrever os sistemas ternários água/ hidrocarboneto/ tensoativo não-iônico são necessárias quatro variáveis: a pressão, a temperatura, e as duas variáveis de composição, dadas normalmente em massa:

$$\alpha = O / (O + A) \quad \text{Equação 1. 7}$$

$$\gamma = S / (S + A + O) \quad \text{Equação 1. 8}$$

A relação entre o teor de água e óleo pode também ser dada em função dos volumes de óleo e água:

$$V_{\phi} = V_O / (V_O + V_A) \quad \text{Equação 1.9}$$

Como é necessária uma variação relativamente grande da pressão para que o efeito seja significativo podemos considerar a pressão atmosférica constante, desconsiderar a fase vapor e discutir os efeitos das outras variáveis (Kahlweit *et al.*, 1988).

A variável independente com maior efeito nos diagramas de fase dos tensoativos não-iônicos é a temperatura. O sistema binário alceno-tensoativo (fig. 1.5) mostra imiscibilidade a baixas temperaturas, T_r , com um ponto crítico superior, cp_{σ} , enquanto que a mistura binária água-tensoativo mostra imiscibilidade a temperaturas mais altas, T_{β} , com um ponto crítico inferior, cp_{β} . Assim a baixas temperaturas a água é um bom solvente para o tensoativo, mas com o aumento da temperatura o tensoativo desidrata e torna-se mais solúvel no alceno (Claesson *et al.*, 1986).

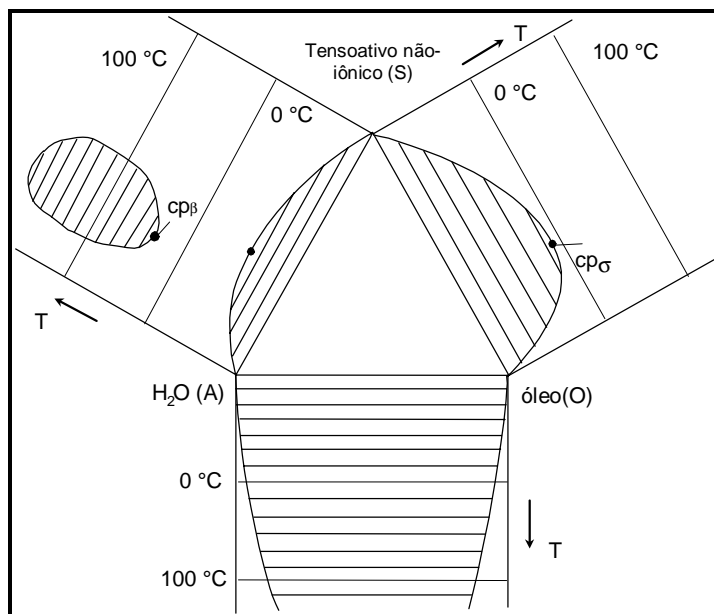


Fig.1.5 : Planificação do prisma de fases mostrando os 3 diagramas binários esquematicamente. (Redesenhado a partir de Kahlweit, 1993)

Se tornarmos a fechar o prisma de Gibbs, teremos a fig. 1.6, que mostra esquematicamente o surgimento do corpo trifásico na área central. Na parte

superior a fase rica em tensoativo separa-se em duas fases à temperatura T_r . Assim no equilíbrio três fases estão presentes. Diminuindo a temperatura, a água torna-se melhor solvente para o tensoativo e dessa forma a fase rica em tensoativo se junta à fase aquosa em T_i .

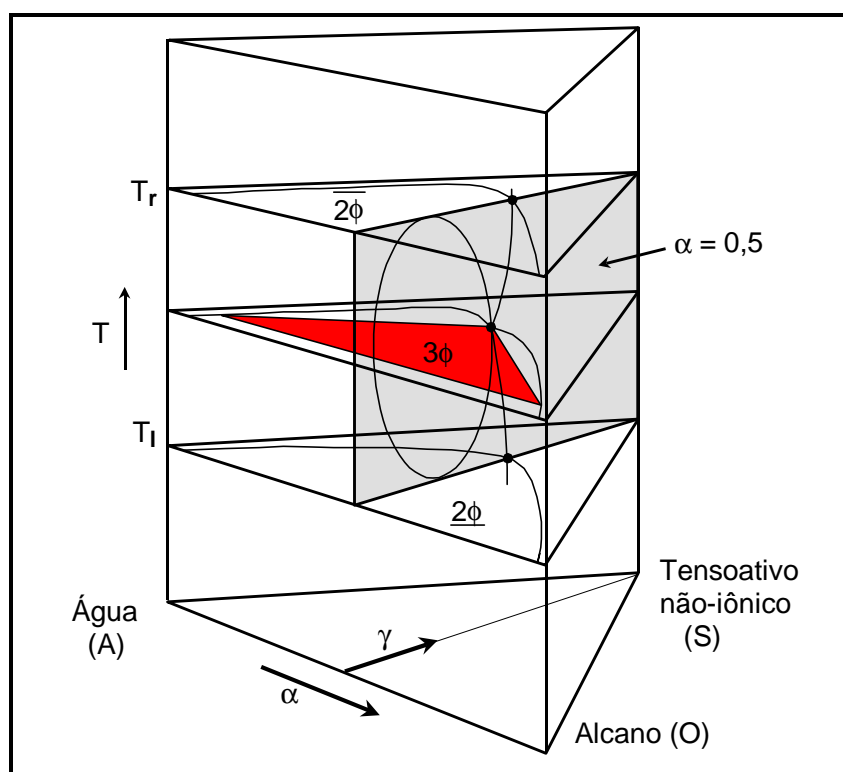


Fig.1.6 Prisma de fases esquemático para o sistema ternário água/ alcano/ tensoativo não-iônico mostrando o surgimento do corpo trifásico em função da temperatura (T) e seus limites superior e inferior, T_r e T_i , respectivamente. (redesenhado a partir de Kahlweit, 1993).

Pode-se notar que o estudo direto das fases no prisma de Gibbs ainda é de difícil visualização. Normalmente são apresentados diagramas mais simplificados, utilizando cortes do prisma, quer isotérmicos, quer para uma variável de composição (α -diagrama de peixe- ou γ -corte do canal) constante.

Uma representação esquemática do diagrama de fases mostrando a relação entre a temperatura e γ , para $\alpha=0,5$, se encontra na fig. 1.7. Devido à forma do corpo trifásico, este diagrama é normalmente chamado diagrama de “peixe”, (“*Fish diagram*”). Inicialmente o tensoativo ao ser adicionado irá se particionar entre as duas fases, A e O. Com o aumento da concentração do tensoativo, em temperaturas mais altas coexistem duas fases, com o

tensoativo predominantemente na fase óleo, $\overline{2\phi}$. Ao se diminuir a temperatura, temos 3 fases, 3ϕ , com o tensoativo preferencialmente na fase intermediária. Se γ for suficiente para vencer a tendência de separação de fases, tem-se a formação espontânea de uma fase fluida (1ϕ), a μE . Finalmente, com nova redução da temperatura, formam-se duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa, $\underline{2\phi}$. Um aumento ainda maior de γ provoca a formação de cristais líquidos liotrópicos, LC. A notação para as fases ($\overline{2\phi}$, 3ϕ , 1ϕ , $\underline{2\phi}$) indica o número de fases coexistentes e também a posição do tensoativo – traço superior para fases óleo e traço inferior para fase aquosa, partindo do princípio que a fase óleo é menos densa.

A temperatura onde o corpo trifásico toca o corpo monofásico, para $\alpha = 0,5$, é definida como temperatura do balanço hidrofílico-lipofílico, T_{HLB} e é característica de cada sistema (Kunieda e Shinoda, 1985; Kahlweit, 1993).

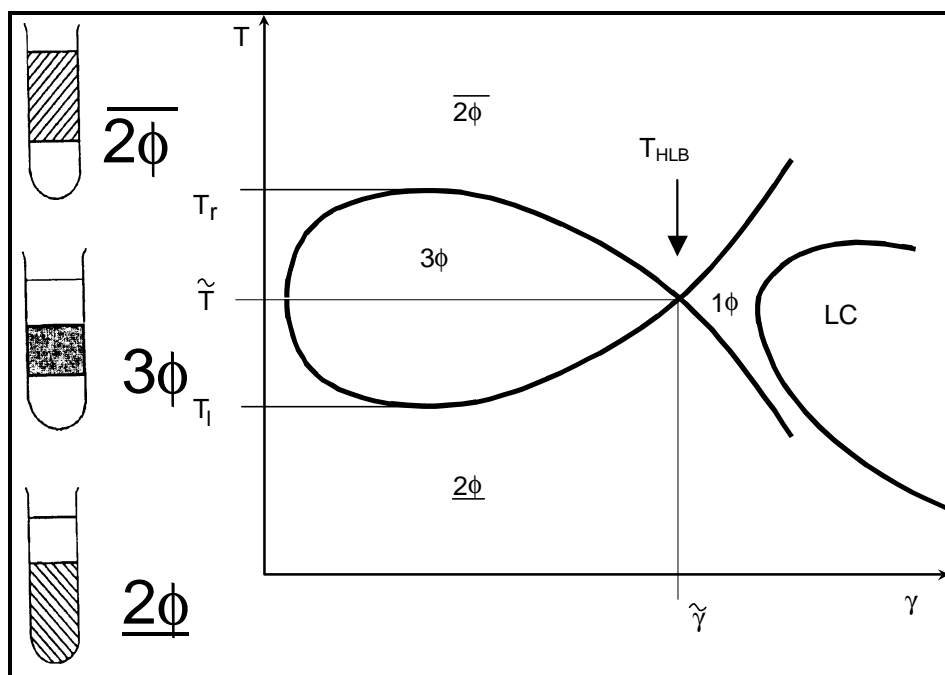


Fig.1.7 : Diagrama de fase tipo "peixe", onde: $\underline{2\phi}$ = duas fases com tensoativo preferencialmente na fase aquosa; $\overline{2\phi}$ = duas fases com tensoativo preferencialmente na fase óleo; 3ϕ = três fases, com o tensoativo preferencialmente na fase intermediária; aquosa; 1ϕ = uma fase (μE); LC = cristais líquidos liotrópicos. T_{HLB} = temperatura do balanço hidrofílico-lipofílico, equivalente a \tilde{T} . Os tubos de ensaio mostram a progressão de fases que é observada. (redesenhado a partir de Kahlweit, 1993).

Variando-se a temperatura em função de α , para γ constante e suficiente para ocorrer monofase, verifica-se que a estrutura desta depende de α , conforme a fig. 1.8.

A fig. 1.8a mostra a resposta do sistema A/O/tensoativo não-iônico homogêneo para a variação da temperatura em função de α (corte do canal, γ constante). A área contida entre as duas curvas representa composições monofásicas, fora das curvas existem duas fases em equilíbrio: $\overline{2\phi}$ para temperaturas maiores e $\underline{2\phi}$ para as temperaturas menores.

No canal de monofase, para o sistema binário água/tensoativo (parte inferior esquerda da Fig. 1.8A, $\alpha = 0$, $\gamma =$ constante) temos micelas aquosas. Com a solubilização de óleo no sistema (aumento de α) temos mudança para μE O/A, μE bicontínua, μE A/O e, para $\alpha = 1$, temos as micelas inversas. (Scriven, 1976; Shinoda, 1983; Olsson *et al.*, 1986). A μE bicontínua surge quando as nanogotas da μE A/O coalescem dando origem a um domínio contínuo de água separado de um domínio contínuo de óleo por monocamadas lamelares desordenadas de tensoativo, e está ampliada na Fig. 1.8B (Scriven, 1976).

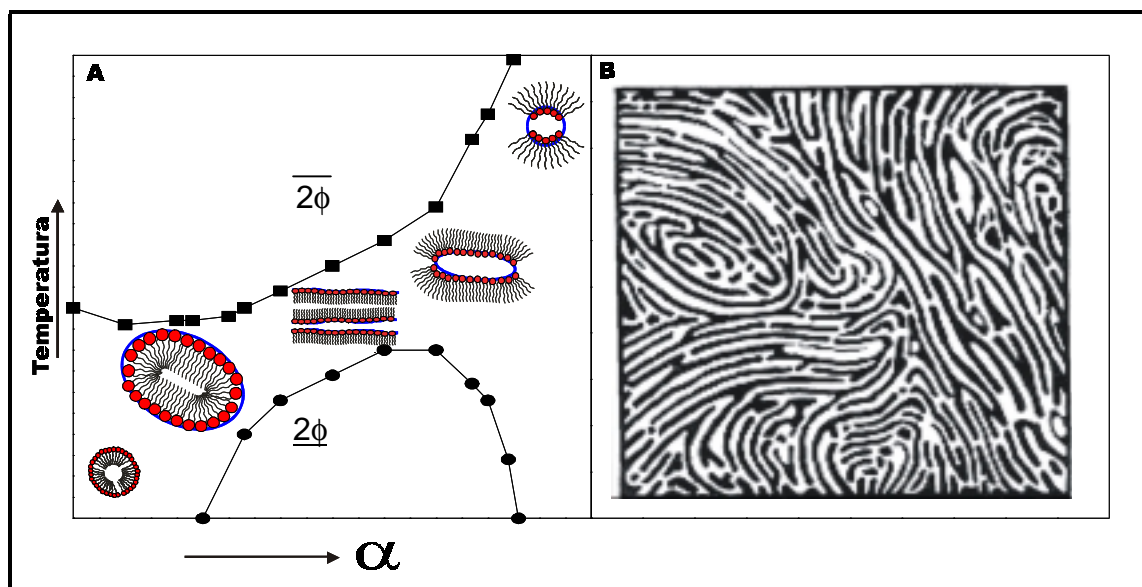


Fig.1.8 : esquemas ilustrativos (A) mudança da estrutura da microemulsão em função de α . B) estrutura bicontínua, que ocorre para α ao redor de 0,5, exibida em (A); a parte clara representa o domínio aquoso, a parte escura o domínio do óleo e a camada monomolecular de tensoativo, não aparece, mas estaria na interface entre os dois domínios.

1.4.3 Teoria da Interface Ondulante

Mesmo com a descrição genérica do comportamento de fases para os sistemas: água/ hidrocarboneto/ tensoativo não-iônico homogêneo, falta ainda uma teoria que explique tal comportamento no nível molecular. Uma das teorias mais aceitas foi proposta por De Gennes e Taupin (De Gennes e Taupin, 1982; Sornette e Ostrowski, 1994; Fennell Evans e Wennerström,

1994; Burauer *et al.* 1999). Esta considera a interface O/A como uma superfície ondulante. A monocamada de tensoativo pode então ser encarada como um filme interfacial bidimensional, cuja composição depende da concentração γ e praticamente não varia em função de α . Para manter o sistema em equilíbrio, este filme interfacial deve ser flexível e ondular em função das alterações nas variáveis do sistema e das forças externas as quais o sistema seja submetido, por exemplo o cisalhamento.

A formação das diversas fases e as micro-estruturas das mesmas passa a ser então reflexo das características deste filme interfacial: a tensão interfacial Γ , a rigidez da curvatura κ , a curvatura espontânea H_0 e o módulo de elasticidade K_0 .

Devido à estrutura anfifílica do tensoativo, este tende a localizar-se na interface O/A. Esta interface tem uma área total A_{int} . O trabalho de transferência das moléculas de tensoativo do meio (A ou O) para a interface é positivo e proporcional ao aumento de área interfacial obtido. A constante de proporcionalidade é a tensão interfacial, Γ , que descreve a variação da energia livre G em função da A_{int} , isto é:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_{int}} \right)_{T,P} = \Gamma \quad \text{Equação 1. 10 .}$$

onde o subscrito indica que o processo ocorre a temperatura T e pressão P constantes.

Por aumentar G , a transferência das moléculas de tensoativo do meio para a interface não é espontânea, mas ocorre pois causa uma redução da ΔG_{mix} entre A e O mais do que suficiente para compensá-la. Com isto ocorrem reduções drásticas na Γ (de ca. 50 dina/cm para valores $\leq 10^{-1}$ dina/cm) e o

sistema tende a aumentar a A_{int} . A baixa Γ é responsável pela alta capacidade de descontaminação do solo pelas μE s, pois leva a uma diminuição da tensão interfacial poluente/ μE , ao favorecer a interação do poluente com a μE em detrimento da interação poluente/ solo. Assim o poluente é desorvido do solo e solubilizado na μE (Ruckenstein, 1978; Aveyard *et al.*, 1993; Bonkhoff *et al.*, 1997).

Para acomodar o aumento de A_{int} , o filme tende a curvar-se com uma curvatura média H , que é definida como o inverso da média dos raios observados em duas direções perpendiculares neste ponto. Em função do fator de empacotamento $V/l.a_0$ do tensoativo, a curvatura pode envolver a fase óleo ($V/l.a_0 < 1$) ou a fase aquosa ($V/l.a_0 > 1$), esta última por convenção é negativa. Em condições de equilíbrio a interface tende a assumir uma curvatura ótima, chamada de curvatura espontânea H_0 .

A rigidez da curvatura κ indica quanto a curvatura média H de um ponto qualquer da interface pode diferir da curvatura espontânea H_0 devido à ondulação da interface por causa de variações na energia térmica sem que ocorra ruptura da interface. Os tensoativos não -iônicos têm κ da ordem de $1 k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta (Strey, 1994; Gradzielski *et al.*, 1997).

A A_{int} é determinada pelo equilíbrio entre o trabalho de transferência das moléculas do meio para a interface e ΔG_{mix} do tensoativo nos meios polar e apolar. Quando o número de moléculas de tensoativo na interface, n_s , for constante, a A_{int} se ajusta a uma área ótima, então:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_{int}} \right)_{n_s} = 0 \quad \text{Equação 1. 11 .}$$

Entretanto, se forem forçadas mudanças na área, a interface responde elasticamente:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial A_{int}^2} \right)_{n_s} = \frac{2K_0}{A_{int}} \quad \text{Equação 1. 12 .}$$

onde K_0 é o módulo de elasticidade de expansão da área do filme interfacial.

Assim, no equilíbrio, a deformação da interface em relação ao plano é controlada por uma energia livre por unidade de área, f , que pode ser descrita por:

$$f = \Gamma + \frac{1}{2} \kappa (H - H_0)^2 + \bar{\kappa} (H \cdot H_0) \quad \text{Equação 1. 13}$$

onde $\bar{\kappa}$ é a constante de rigidez Gaussiana (também chamada *saddle-splay*) e que normalmente depende apenas da presença ou não de superfícies toroidais na interface. Para uma superfície contínua, este termo é freqüentemente desconsiderado.

Como Γ tende a zero, o formato da membrana depende da sua rigidez da curvatura κ e das curvaturas média H e espontânea H_0 . A curvatura espontânea H_0 varia de acordo com o parâmetro geométrico $V/l.a_0$ do tensoativo e com a composição das fases que são separadas (apolar e polar). Do lado apolar, o óleo penetra entre as caudas do tensoativo, quanto mais penetra mais curva a interface em direção a fase aquosa, como resultado H_0 diminui (vale lembrar que por convenção H_0 é positivo em direção ao óleo). Dependendo de quanto for a redução de H_0 , a interface pode se curvar de tal forma que o volume da fase aquosa diminui e o excesso de água se separa. O sistema apresenta-se então 2ϕ , isto é, duas fases, uma fase óleo onde a maior parte do tensoativo se encontra na forma de $\mu\text{Es A/O}$ e outra fase aquosa. Quanto maior a cadeia carbônica do óleo, mais restrita é sua penetração entre as caudas do tensoativo, portanto menor o efeito sobre H_0 .

Quanto ao lado polar, para tensoativos não-iônicos a hidratação da cabeça polar diminui com o aumento da temperatura, com isto menos água penetra entre as cabeças polares, diminuindo H_0 .

O aumento da temperatura também exerce influência sobre as cadeias carbônicas da cauda, pois favorece a conformação gauche, o que torna as caudas mais tortas e portanto com maior diâmetro, diminuindo H_0 . É por causa do efeito aditivo sobre os dois lados da molécula que os sistemas A/O/tensoativo não- iônico são tão dependentes da temperatura.

Para $\alpha = 0,5$ a um dado γ e com temperaturas baixas, H_o é grande e a interface está curvada sobre a fase óleo, o sistema apresenta-se como 2ϕ , duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa (μE O/A) em equilíbrio com excesso de óleo. Com o aumento gradativo da temperatura, H_o diminui permitindo que mais e mais óleo seja envolvido nas micelas, que incham e adotam formas cilíndricas. Com H_o ao redor de zero, a interface é praticamente plana e a μE é bicontínua. Se γ for suficiente para criar uma área interfacial para envolver todo o volume de água e de óleo, o sistema então se apresenta com 1ϕ . Se γ for insuficiente o sistema se apresenta 3ϕ , onde a μE bicontínua coexiste com excessos de água e de óleo. Um aumento ainda maior da temperatura, começa a formar as estruturas inversas e o sistema separa $\overline{2\phi}$. Tais mudanças são as observadas no diagrama de peixe, fig 1.7.

Caso não existam restrições geométricas incontornáveis, como o tensoativo apresentar duas caudas e se H_o se adaptar a grandes variações nos conteúdos de água e óleo (variação de α), com o aumento de α a monofase 1ϕ apresenta uma passagem contínua de micelas aquosas para micelas aquosas inchadas, para μE bicontínua e chegando a micelas inversas, a medida que H_o diminui, conforme a fig 1.8A. Este comportamento onde H_o se adapta a variações de composição das fases, só ocorre se a interface for flexível (κ pequeno), caso contrário o sistema forma estruturas rígidas, os cristais líquidos (LC).

Sendo κ uma medida da resistência da interface a ser curvada e como durante a curvatura, os monômeros de tensoativo se aproximam ou se afastam um do outro, quanto maior a densidade de moléculas de tensoativo por área unitária da interface, maior o valor de κ , isto é, κ aumenta com o aumento da concentração γ de tensoativo

Para uma mesma concentração γ , κ aumenta com o aumento da cadeia apolar do tensoativo, também devido à maior dificuldade das cadeias longas de tensoativo de serem curvadas. Entretanto, caso o tensoativo seja heterogêneo, isto é, possua diferentes tamanhos de cadeia, as cadeias mais curtas funcionam como “espaçadores”, aumentando a área disponível para o final das cadeias mais longas se curvarem e com isto κ diminui. Assim

interfaces compostas de tensoativos heterogêneos são mais flexíveis e portanto menos sujeitas à rupturas (separação de fases). Em resumo, fatores que aumentam a área disponível para as cadeias de tensoativo se curvarem, por exemplo aumento da penetração do óleo (efeito de cunha) ou maior fração de ligações cis-insaturadas nas caudas do tensoativo, diminuem κ e favorecem a estabilidade de monofases.

1.4.4 A Temperatura de Balanço Hidrofílico-Lipofílico do Sistema, T_{HLB} :

Como citamos anteriormente, a temperatura onde o corpo trifásico toca o corpo monofásico, para $\alpha = 0,5$, é definida como temperatura do balanço hidrofílico-lipofílico do tensoativo para um dado sistema, T_{HLB} . Nesta temperatura, as solubilidades do tensoativo não-iônico em água e em óleo são iguais. Em $T > T_{HLB}$, a solubilidade do tensoativo no óleo é maior que na água, o inverso deste argumento aplica-se para $T < T_{HLB}$. Para água, tensoativo homogêneo e um único óleo, a T_{HLB} normalmente se situa em um valor médio às temperaturas máximas e mínimas do corpo trifásico. Nesta temperatura, são obtidas μEs com o menor teor de tensoativo, isto é menor γ , para $\alpha = 0,5$ (para maior clareza, ver na Fig. 1.7 o ponto T_{HLB} com coordenadas $(\tilde{T}, \tilde{\gamma})$).

A definição de T_{HLB} substitui duas outras temperaturas existentes na literatura: a) A temperatura de inversão de fases (phase inversion temperature, PIT) de Kunieda e Shinoda; b) a temperatura média do corpo trifásico, \tilde{T} , de Kahlweit. Os dois grupos pré-definiram as mesmas variáveis: a pressão = 1 atm e $\alpha = 0,5$ em massa, mas focalizaram características diferentes do sistema. Usando uma definição originariamente desenvolvida para emulsões, Kunieda e Shinoda argumentaram que acima desta temperatura o tensoativo passa a ser mais solúvel em óleo que em água, o que em uma emulsão corresponde à inversão de fase. Kahlweit usou o fato que para sistemas ternários com tensoativos homogêneos e um único alcão, esta temperatura tem um valor médio entre as temperaturas máxima e mínima do corpo trifásico. A opção pelo termo T_{HLB} atualiza a definição de Kunieda e Shinoda para μEs , mantendo a noção de que nesta temperatura ocorre um balanço hidrofílico -lipofílico do

tensoativo no sistema, ao mesmo tempo que pode ser aplicada a sistemas onde os componentes são heterogêneos (por exemplo, onde o tensoativo não-iônico é comercial) sem que perca o seu sentido (Shinoda *et al.*, 1981; Kunieda e Shinoda, 1985; Kahlweit, 1993).

Do ponto de vista da teoria da interface ondulante, em T_{HLB} a curvatura $H_0 = 0$ (desde que $\alpha = 0,5$ seja substituída por $V_\phi = 0,5$, ou que as densidades da água e do óleo sejam equivalentes). Acima de T_{HLB} , $H_0 < 0$ e a interface se curva sobre a água, formando μ Es A/O. Abaixo de T_{HLB} , $H_0 > 0$ e o inverso ocorre (Burauer *et al.*, 1999; Testard e Zemb, 1999).

Para sistemas A/O/ tensoativo não- iônico, onde o óleo é um n-alcano (B_k) e o tensoativo é um alquilpolietilenoglicol homogêneo (C_iEO_j), o grupo de Kahlweit estudou o efeito do tamanho da cadeia carbônica do alcano (k) e do tensoativo (i) e do número de unidades de oxietileno (j). Estas informações estão resumidas na fig. 1.9 (Kahlweit, 1993).

Para um mesmo tensoativo, quanto maior o valor de k , maior é a T_{HLB} , pois a diferença de polaridade entre o alcano e a água é maior e o tensoativo tem maior afinidade pela água. Para um mesmo alcano, ao aumentarmos o valor de j , o tensoativo mais polar tem maior afinidade pela água e necessita de maior temperatura para inverter a fase. O efeito inverso é observado se aumentarmos o tamanho da cadeia carbônica (i) do tensoativo.

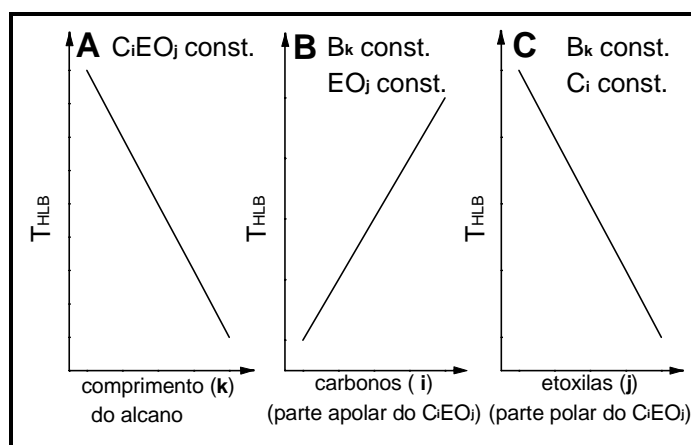


Fig.1.9 : Efeito da estrutura dos componentes sobre a T_{HLB} : A) do alcano; B) parte apolar e C) parte polar do tensoativo.

Como, em aplicações práticas de tensoativos C_iEO_j , normalmente se usam tensoativos heterogêneos é interessante avaliar o efeito destes sobre

sistema: em primeiro lugar, pode-se considerar que um tensoativo heterogêneo seja uma mistura onde o comportamento de todos os tensoativos da mistura tendem a ser muito parecidos porém com ligeira variação da T_{HLB} . Assim, a cada variação infinitesimal da temperatura a mistura de tensoativos se particiona de forma diferente entre a água e o óleo, causando uma deformação para cima do corpo trifásico (Kunieda e Yamagata, 1993).

1.5 Óleos Vegetais:

Os óleos vegetais são triglicerídeos, contendo pequenas quantidades de outras substâncias como terpenos e esteróides, podendo ser sólidos (as gorduras) ou líquidos em temperatura ambiente. O termo azeite, historicamente, destina-se a alguns tipos de óleos vegetais (Morrison e Boyd, 1992). Apesar de existirem muitas plantas oleaginosas, a produção mundial de óleos é dominada por uma dezena, conforme mostra a Tabela 1.2 (FAO, 1999).

O Brasil é um tradicional produtor de óleos, ainda que apenas o óleo de soja, o azeite de dendê e o óleo de coco, no Brasil chamado de coco-da-baía, tenham impacto na produção mundial (Castro, 1993).

O dendezeiro, *Elaeis guineensis*, é uma palmeira originária da África e produz dois tipos de óleo: o azeite de dendê, ou óleo de palma (palm oil), produzido a partir da polpa do fruto (mesocarpo) e um óleo de caroço de palma obtido a partir da castanha do fruto, endosperma (Ullmann, 1993).

No norte e nordeste do Brasil são produzidos vários óleos de palmeiras nativas (babaçu, licuri, entre outros). A gordura de babaçu representou 90% da produção de 1997 (Britto, 1984; Lorenzi, 1992; IBGE, 1999).

Os óleos de palmeiras são considerados em conjunto como “óleos de caroço de palma”, PKO- Palm Kernels Oils, pela FAO, os dados contam com todos dos tipos de óleos, inclusive o óleo de caroço do dendezeiro. Comparando-se os dados do IBGE e da FAO para o ano de 1997, verifica-se que o óleo de babaçu correspondeu a 5,2% da produção de PKO no mundo.

TABELA 1. 2. COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS ÓLEOS

ÓLEO	SOJA ^c	DENDÊ ^d	COLZA ^e	CANOLA ^e	GIRASSOL ^f	AMENDOIM ^g	ALGODÃO ^h	COCO ^f	OLIVA ^f	CAROÇOS DE PALMA ^h	BABAÇU ^d
%mundial ^a	25,4	19,9	13,7		11,7	6,3	5,5	4,3	2,8	2,7	5,2 ⁱ
ác. graxos ^b											
C6:0								1			
C8:0								8		4	6
C10:0								6		5	6
C12:0								43		50	34
C14:0		1					1	17		15	19
C16:0	10	38	2	4	6	12	21	9	12	7	11
C18:0	4	6	2	2	4	3	2	8	3	2	4
C18:1	25	45	13	62	22	42	29	5	68	15	17
C18:2	53	10	12	20	63	36	45	2	11	1	3
C18:3	7		9	9	1	2	1		1		
C20:0						2					
C20:1			7	2							
C22:0					1	3					
C22:1			54	1							
total	99	100	99	100	97	100	99	99	95	99	100

a) Percentagem em relação aos óleos produzidos no mundo, no período 1988-1998. Fonte: FAO, 1999. b) com estrutura Cn:d, onde: n=número de carbonos e d=número de insaturações. Fontes das composições: c) List, *et al.*, 1995;d) Gioielli, *et al.*, 1992; e) Downey e Taylor, 1996. A canola é colza geneticamente modificada, desenvolvida no Canadá, a partir de 1950, por isso a FAO considera a produção conjunta.; f) Hyvönen, *et al.*, 1993; g) Gioielli, *et al.*, 1995; h) Ullmann, 1993.i) IBGE,1999. O valor indica a percentagem de óleo de babaçu no PKO produzido no mundo.

2 OBJETIVOS:

Este projeto teve por objetivo avaliar o uso de microemulsões água/óleo (μ Es A/O) e μ Es bicontínuas para descontaminação de solo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, PAHs, usando misturas biodegradáveis a base de ésteres metílicos de óleos vegetais brasileiros.

Os objetivos específicos desta Dissertação foram:

1-Determinação das condições de formação de μ Es a partir de ésteres metílicos de 3 óleos vegetais brasileiros, de côco, babaçu e dendê, cujas estruturas se diferenciavam tanto no tamanho *médio* da cadeia carbônica, quanto na presença de insaturação. Este ponto incluiu:

- a) Preparação dos ésteres metílicos de cada óleo e sua caracterização;
- b) Escolha de um tensoativo não-iônico adequado à formação da μ E;
- c) Elaboração dos diagramas de fase em função da composição da mistura (A/O/tensoativo) e da temperatura.

2-Investigação das propriedades físico-químicas das fases formadas, incluindo:

- a) Número de fases formadas em função da composição e temperatura;
- b) Estruturas das fases isotrópicas: μ E A/O, μ E O/A ou μ E bicontínua;
- c) Correlação entre a estrutura dos ésteres e as propriedades das μ Es obtidas.

3-Determinação das condições para a descontaminação de solo, e seus modelos (sílica e argila dopados com pireno). Este parte incluiu: determinação de parâmetros otimizados de descontaminação (temperatura, tempo de contato, razão μ E/sólido), comparação entre descontaminação de diferentes solos e determinação das características do solo descontaminado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas: escolha dos componentes dos sistemas ternários; estudo dos diagramas de fase de cada sistema, para determinar as condições de ocorrência de μE ; caracterização das μEs obtidas em cada sistema; e finalmente, determinação da capacidade de extração das μEs mais convenientes na descontaminação de solos.

3.1 Escolha dos componentes dos sistemas ternários:

3.1.1 Caracterização dos óleos de partida:

Dentre os óleos vegetais brasileiros, escolhemos as gorduras de babaçu e coco e o azeite de dendê.

Os ensaios escolhidos para a caracterização dos óleos de partida e dos ésteres deles derivados servem de parâmetros para a indicação do tipo de óleo vegetal (AOCS, 1990). A Tabela 3.1 mostra a caracterização dos óleos usados.

Os resultados encontrados foram coerentes com valores citados em literatura e também com especificações de fornecedores (Mozayeni, *et al.*, 1996; List, *et al.*, 1995; Aboissa, 1996; Campestre, 1996).

Pelos dados apresentados na Tabela 3.1, nota-se que o óleo mais suscetível a alterações durante a estocagem é o dendê, tanto pelo maior índice de acidez como pelo maior teor de insaturações. Para prevenir a decomposição dos óleos os mesmos foram mantidos em frascos de polietileno fechados a temperatura ambiente (Gioielli e Moreno, 1993; Hyvönen, *et al.*, 1993).

TABELA 3. 1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS.

Ensaio ^a		Óleo		
		coco	babaçu	dendê
Composição em ácidos graxos ^{b,c,d} (%)	C8:0 ^e	4,1	8,6	
	C10:0	3,5	5,6	
	C12:0	46,1	41,9	
	C14:0	15,5	18,9	0,8
	C16:0	8,6	10,7	43,8
	C18:0	2,8	2,2	5,2
	<i>total sat.</i>	<i>80,6</i>	<i>87,9</i>	<i>49,8</i>
	C18:1 ^{Δ9}	16,2	8,8	39,7
	C18:2 ^{Δ9,12}	3,2	3,3	10,5
	<i>total insat.</i>	<i>19,4</i>	<i>12,1</i>	<i>50,2</i>
índ. saponificação		262	250	202
número de acidez		0,16	0,04	0,96
índ. de iodo (mg KOH/g amostra)		13	19	53
índ. peróxidos (meq peróx./1000g amostra)		1,3	1,8	14,5

(a) métodos da American Oil Chemists Society (AOCS, 1990). (b) resultados após transformação em ésteres metílicos (c) Resultados obtidos no cromatógrafo HP 5890, série II plus. Temp. injetor: 220 °C, detector FID, a 230 °C. Coluna FFAP, com polaridade relativa de 58, da HP, submetida a aquecimento programado: início: 140 °C; razão de aquecimento 4 ° C/min até 225 °C, onde ocorre patamar por 10 min. Gás de arraste: Hélio, com razão de divisão (split) de 1:89. (d) Valores normalizados (e) com estrutura C_n:dΔ^x, onde: n=número de carbonos, d=número de insaturações e x= posição da insaturação.

3.1.2 Preparação e caracterização dos ésteres metílicos:

Estudos com o *próprio* óleo de colza (não seus ésteres) mostraram a formação de área extensa de emulsão nas diagramas de fase (óleo bruto/água/tensoativos não-iônicos) e temperaturas altas de formação de monofases, o mesmo não ocorrendo com os seus ésteres metílicos (Clemens, 1994; Mönig, *et al.*; 1998). Assim, optamos para usar os éteres metílicos dos óleos brasileiros.

Para a preparação dos ésteres metílicos usamos a transesterificação com metanol e metóxido de sódio (como catalisador), por ser um método ameno e portanto com pouca possibilidade de denaturação das duplas ligações presentes. Para o azeite de dendê houve necessidade de aumentar a concentração de metóxido de sódio, pois o rendimento da reação era mais baixo, devido ao maior tamanho da cadeia (Markley, 1961; Hartman e Lago, 1973).

Os ésteres obtidos são apresentados na Tabela 3.2 e derivam da gordura de coco (CME), de babaçu (BME) e do azeite de dendê (SME e LME). Sua caracterização seguiu os mesmos métodos dos óleos de partida.

TABELA 3. 2. : CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS OBTIDOS.

Ensaio ^{a,b}		Éster metílico			
		CME	BME	SME	LME
Composição em ácidos graxos ^{c,d} (%)	C8:0 ^f	7,7	4,4		
	C10:0	5,2	3,2		
	C12:0	47,0	50,4		0,1
	C14:0	19,6	15,0	0,5	0,6
	C16:0	9,9	7,3	56,6	37,4
	C18:0	1,0	2,0	5,0	3,7
	C20:0				0,3
	<i>total sat.</i>	90,4	82,3	62,1	42,1
	C18:1 ^{Δ9}	7,1	15,2	30,7	47,1
	C18:2 ^{Δ9,12}	2,5	2,5	7,2	10,8
	<i>total insat.</i>	9,6	17,7	37,9	57,9
	<i>M.Mol.média</i> ^e	237,7	245,5	281,4	286,2
<i>Nº.Carb. médio</i> ^e	13,7	14,2	16,8	17,1	
índ. saponificação	240	231	215	208	
número de acidez	0,20	0,02	0,5	0,8	
índ. de iodo (mg KOH/g amostra)	11,6	17,0	16,3	56,2	
índ. peróxidos (meq peróx./1000g amostra)	1,2	1,5	1,8	18,3	
% de umidade (Karl Fischer)	0,35	0,14	0,06	0,04	
Densidade à 25°C (g/ml)	0,87	0,87	0,86	0,87	

(a) métodos oficiais ou recomendados pela American Oil Chemists Society (AOCS, 1990). (b) Análises efetuadas antes da estocagem. (c) Condições de análise: Cromatógrafo Shimadzu GC 17A-2, coluna Supelcowax 10 (30 m x 0,25 mm x 0,25µm), Temp. injetor: 230°C, detector FID, a 260 °C. Taxa de aquecimento da coluna: 10°C/min até 160°C, 5°C/min até 240°C. Gás de arraste: N₂, com razão de divisão (split) de 1:50. (d) Valores normalizados. (e) Calculados pela média ponderada da composição em ácidos graxos. (f) com estrutura C_n:dΔ^x, onde: n=número de carbonos, d=número de insaturações e x= posição da insaturação.

Para facilitar a apresentação, discussão dos resultados e sua correlação com dados de literatura, designaremos os ésteres obtidos doravante como óleos, já que constituem a fase menos polar dos sistemas pseudo- ternários.

Um dos objetivos do presente projeto é a determinação do efeito da estrutura (média) dos óleos sobre a formação, estabilidade e características das µEs formadas. Escolhemos o CME como exemplo de óleo composto principalmente por ácidos graxos saturados láurico e mirístico (C12:0 e C14:0, 66,6%), com baixo teor de ácidos insaturados, 9,6%; o BME tinha composição

parecida de ácidos graxos saturados (65,4% entre láurico e mirístico), porém tem maior teor de ácidos graxos insaturados, 17,7% e as duas frações do óleo de dendê possuíam composição média comparável com CME e BME, porém compostas por ácidos graxos de cadeias mais longas (ácido palmítico e oleico, C16:0 e C18:1). Assim, o SME tinha 62,1% de ácidos graxos saturados, dos quais 91% era ácido palmítico e com teor de ácidos graxos insaturados de 37,9%. O LME tinha 42,1% de ácidos graxos saturados, dos quais 89 % era ácido palmítico, porém com 57,9% de ácidos graxos insaturados.

Ainda que a relação entre o teor de ácidos graxos insaturados para as frações SME/LME (0,6) não foi igual à relação CME/BME (0,5), optamos por trabalhar com as misturas caracterizadas acima, considerando que as diferenças na composição química permitiriam uma análise do efeito da estrutura (média) sobre os diagramas de fases obtidos.

3.1.3 Escolha do tensoativo mais adequado

O alto custo dos tensoativos não-iônicos homogêneos (por ex., os custos de C₁₂EO₄ e C₁₂EO₅ puros são US\$ 44 e US\$ 49/g pelo catálogo da Firma Fluka e seria necessário ca. 1kg de cada para todo o projeto) tornou seu uso impossível neste projeto. Assim, usamos os três tensoativos comerciais, Synperonic 91/4, C_{9/11}EO₄, Synperonic 91/5, C_{9/11}EO₅, e Marlipal 24/50, C_{12/14}EO₅. Escolhemos estes tensoativos, pois muitos estudos com tensoativos não-iônicos homogêneos foram realizados usando cadeias hidrofóbicas com 9 a 12 carbonos (C₉ a C₁₂), etoxiladas com 4 ou 5 unidades de óxido de etileno (Schubert e Kaler, 1996).

Os três tensoativos possuem biodegradabilidade e custos equivalentes e assim a escolha do tensoativo mais adequado poderia ser feita com base apenas nas características de formação de μ E, a partir dos diagramas tipo peixe, isto é, variação da temperatura em função de γ , para $\alpha = 0,5$ (Sánchez-Leal *et al.*, 1993).

O diagrama de fases do tensoativo C_{12/14}EO₅ (não mostrado) formou emulsões estáveis por vários dias, mesmo para as temperaturas mais altas. Além disso para $\gamma > 0,25$, ocorreu extensiva formação de cristais líquidos. A ausência de monofases isotrópicas pode ser atribuída ao maior comprimento

da cadeia carbônica do tensoativo (em comparação ao $C_{9/11}EO_4$), o que aumenta a rigidez da curvatura, κ , do filme interfacial de tensoativo. Quanto mais rígido o filme interfacial mais provável é a formação de fases lamelares organizadas a longa distância (ou seja cristais líquidos) o que desestabiliza a formação de μ Es (Gulobovic e Lubensky, 1990). Assim o tensoativo $C_{12/14}EO_5$ foi abandonado

Ainda que os tensoativos $C_{9/11}EO_4$ e $C_{9/11}EO_5$ tenham apresentado formação de fase única (1ϕ) para todos os óleos, esta fase sempre se formou em temperaturas mais altas para o tensoativo $C_{9/11}EO_5$ (como mostra a fig. 3.1). Este comportamento está de acordo com o reportado para sistemas n-alcenos / água/ tensoativo não-iônico homogêneo e reflete um aumento da hidrofiliicidade do tensoativo com o aumento de seu grau de etoxilação, para um mesmo comprimento de cadeia alquílica. Assim quanto maior o HLB, maior a temperatura de T_{HLB} , e conseqüentemente, a temperatura de formação da monofase (Kahlweit *et al.*, 1988b; Shinoda *et al.*, 1990).

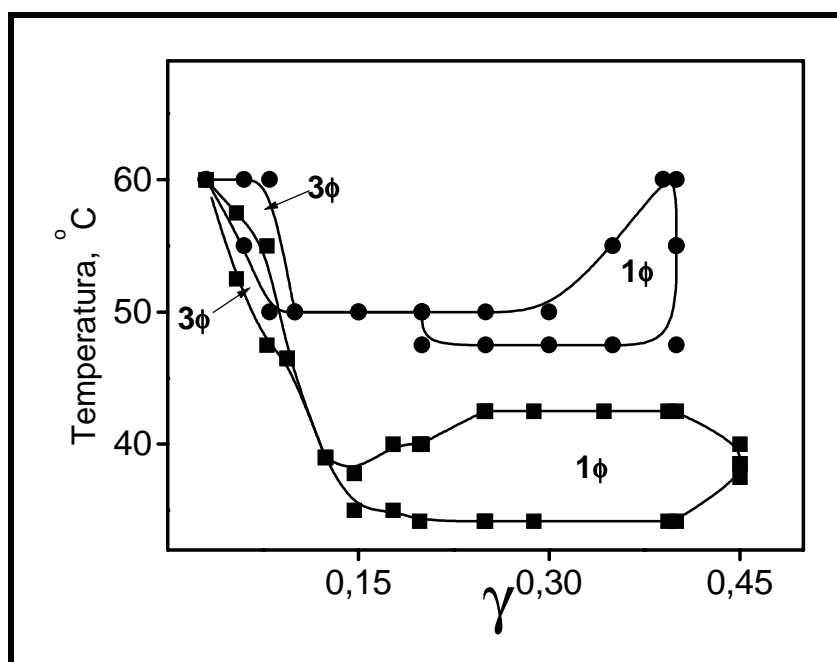


Fig.3.1 : Efeito do grau de etoxilação sobre o diagrama de fase para o sistema CME/tensoativo/ água, para $\alpha = 0,5$. Legenda: ■ $C_{9/11}EO_4$, ● $C_{9/11}EO_5$, 3ϕ = três fases, 1ϕ = uma fase. Para facilitar a comparação entre as áreas de monofase, não estão representadas as regiões de duas fases e cristais líquidos.

Como o processo de descontaminação requer μ Es estáveis em temperaturas mais próximas da ambiente, optamos por detalhar os diagramas de fase utilizando o tensoativo $C_{9/11}EO_4$.

3.2 *Estudo dos Diagramas de fase:*

No apêndice **A** encontram-se os dados experimentais, ponto a ponto para os sistemas: CME/ C_{9/11}EO₄/ água; BME/ C_{9/11}EO₄/ água; SME/ C_{9/11}EO₄/ água e LME/ C_{9/11}EO₄/ água, executados pelo método de pontos descrito na parte experimental. Nas composições com duas fases, como as densidades dos óleos são próximas à da água ($\cong 0,9$ g/ml à 25°C), existia a possibilidade de ocorrer inversão da posição das fases, como foi observado por Dierkes na elaboração do diagrama de fase dos éteres metílicos de óleo de colza, RME (Dierkes, *et al.*; 1998). Assim, a fase contínua foi determinada pela adição de corantes hidrofílico (azul de metileno, cor azul) e lipofílico (Sudan IV, cor vermelho). Nossos resultados mostraram que esta inversão não ocorreu e a fase aquosa se apresentou sempre mais densa.

Os tempos necessários para atingir o equilíbrio do diagrama de fase, para todos os sistemas, foram da ordem de 5h para as temperaturas mais altas, aumentando a medida que se diminuía a temperatura, chegando a ca. 8 dias para 25°C. Os diagramas de fase obtidos *a grosso modo* se enquadraram nos modelos discutidos para sistemas pseudo-ternários, encontrados em literatura (Kunieda *et al.*, 1993; Schubert e Kaler, 1996).

3.2.1 Relação entre Temperatura e γ .

As figuras 3.2 e 3.3 mostram a relação entre a temperatura e γ , para α constante e igual a 0,5 ou 0,9 (diagramas tipo peixe). Analisando-as verificamos que todos os sistemas mostraram comportamento geral semelhante entre si, mas com as seguintes diferenças em relação aos sistemas compostos de componentes homogêneos (apresentado na fig 1.6 da Introdução):

(a) O diagrama tipo peixe apresentou-se bastante distorcido para cima, com a área de 3 ϕ (corpo do peixe) reduzida. Estas diferenças não são surpreendentes, considerando que tanto os óleos como os tensoativos utilizados são misturas. Portanto, quando da formação de áreas trifásicas, 3 ϕ , uma série de tensoativos, com diferentes valores de HLB, solubilizam-se numa série de óleos, cada um com número diferente de carbonos e portanto, a partição dos mesmos entre os meios (A e O) é bastante dependente da

temperatura. Vale destacar que o sistema A/n-heptano com uma mistura *autêntica* de apenas 4 tensoativos não-iônicos *homogêneos* ($i = C12, j = 2, 4, 6$ e 8) mostrou um diagrama tipo peixe bastante distorcido para cima e com a área do corpo trifásico reduzida (Kunieda e Yamagata, 1993).

(b) As áreas monofásicas foram de tamanhos mais ou menos equivalentes para os 4 óleos, com intervalo de $\pm 10^\circ\text{C}$, entre as temperaturas máximas e mínimas da sua formação, para $\alpha = 0,5$. Por ser difícil calcular o valor exato da T_{HLB} devido à distorção da área trifásica, este foi determinado pelo espalhamento quasi-elástico de luz (vide infra).

(c) Observou-se a formação de cristais líquidos, principalmente abaixo de 45°C , separando duas áreas de monofase. Este comportamento não foi observado nos sistemas alcano/ água/ tensoativo não-iônico, onde *a monofase envolve a área de cristais líquidos* (Schubert e Kaler, 1996)

(e) Observou-se a formação de emulsões estáveis por vários dias a baixa concentração de tensoativo ($\gamma < 0,15$). Possivelmente, o teor de tensoativo foi insuficiente para isolar totalmente o óleo da água, mas suficiente para a formação de alguns agregados, o que aumentou a viscosidade do sistema e impediu a completa separação de fases em tempos menores (Gompper e Schick, 1994).

Os resultados mostram que, para $\alpha = 0,5$, o tamanho *médio* da cadeia carbônica dos óleos (CME= 13,7; BME=14,2; SME=16,8 e LME= 17,1) foi o fator predominante no diagrama de fase do sistema em função da temperatura. Já quanto à insaturação, observamos que quanto maior o teor de ésteres insaturados, menor a ocorrência de cristais líquidos.

Ao compararmos os diagramas tipo peixe para $\alpha = 0,9$ entre os sistemas CME/ BME verificamos que o CME (mais saturado) apresentou cristais líquidos abaixo de 35°C , o que não ocorreu para o sistema BME. O mesmo padrão se repetiu para os sistemas SME/LME, onde o SME, mais saturado, apresentou cristais líquidos. Este comportamento pode ser explicado pela composição do óleo: Entre 25 e 30°C os óleos CME e SME apresentam-se praticamente sólidos enquanto BME e LME estão líquidos, com apenas alguns cristais sólidos. É provável que esta tendência à solidificação (devido a maior fração de

ácidos saturados) tenha se transferido para as misturas, já que em $\alpha=0,9$ a quantidade de óleo é elevada em relação à água (Swe *et al.*, 1995).

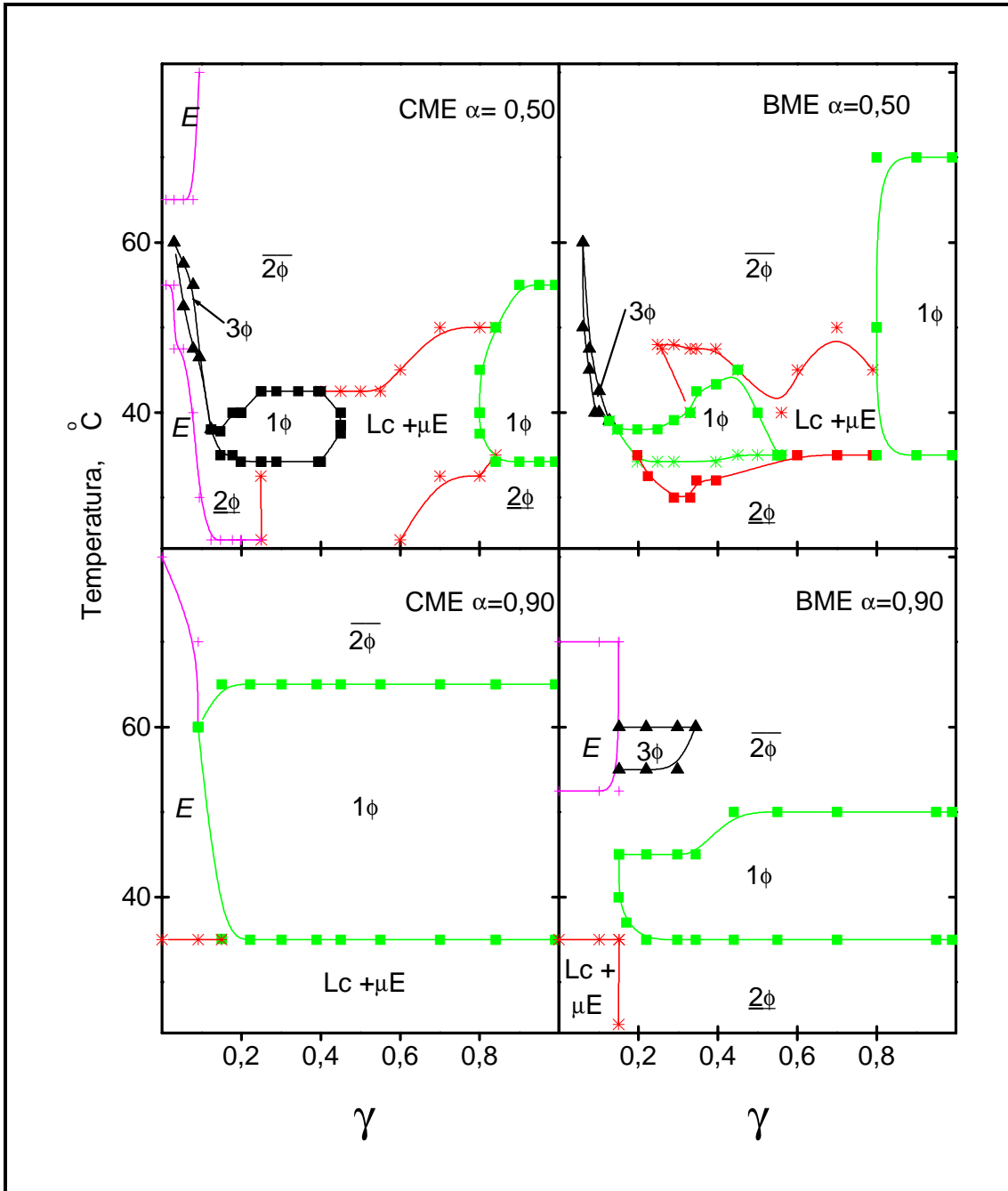


Fig.3.2 Comparação entre $\alpha= 0,5$ e $\alpha= 0,9$, para os sistemas CME e BME (Diagrama tipo peixe). Legenda: 2ϕ : duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa; $\overline{2\phi}$: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo; 1ϕ , \blacksquare : monofase ou μE ; $Lc + \mu E$, $*$: duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica; 3ϕ , \blacktriangle : três fases; E , $+$: emulsão estável por períodos longos.

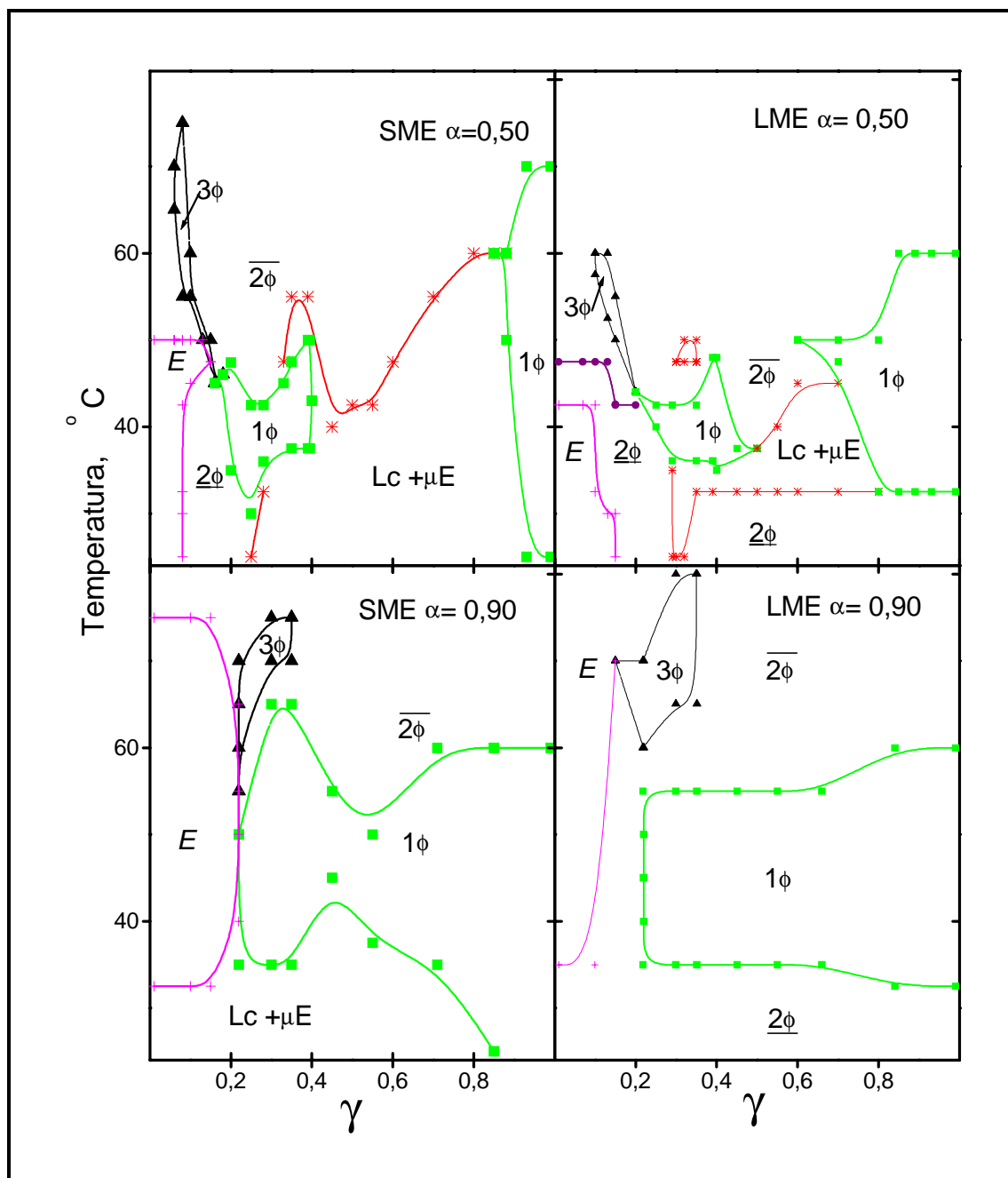


Fig.3.3 Comparação entre $\alpha=0,5$ e $\alpha=0,9$, para os sistemas SME e LME (Diagrama tipo peixe).
 Legenda: 2ϕ : duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa; $\overline{2\phi}$: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo; 1ϕ , \blacksquare : monofase ou μE ; $Lc + \mu E$, $*$: duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica; 3ϕ , \blacktriangle : três fases; E , $+$: emulsão estável por períodos longos.

Quando comparamos diferentes valores de α para um mesmo sistema, verificamos que, para $\alpha=0,9$, a região de monofase ocorreu sempre em um intervalo de temperatura maior do que para $\alpha=0,5$, além de ter se estendido por praticamente todos os valores de γ . Outra diferença é que a área monofásica não se originou diretamente da região de 3ϕ , como é normal no

diagrama tipo "peixe ". Estas diferenças podem indicar que a estrutura da monofase é diferente entre $\alpha = 0,5$ e $0,9$ e indicam a necessidade de estudar detalhadamente a micro-estrutura destas monofases.

Visando separar os efeitos das estrutura do tensoativo e do óleo sobre as distorções em relação ao formato de peixe, tentamos determinar a T_{HLB} para o sistema n-tetradecano/ $C_{9/11}EO_4$ / água. O valor previsto, a partir de dados de literatura era $22^{\circ}C < T_{HLB} < 25^{\circ}C$ para $0,05 < \gamma < 0,07$ (Kahlweit *et al.*, 1988a e 1988b). O sistema entretanto apresentou 2 fases (não 3ϕ) com o tensoativo preferencialmente na fase óleo ($\bar{2}\phi$) no intervalo de $10^{\circ}C < T_{HLB} < 30^{\circ}C$ e $0,04 < \gamma < 0,12$.

Assim o uso de *alcanos* como modelo para os óleos descritos nesta dissertação tornou-se insatisfatório. O uso de um óleo homogêneo (por exemplo, tetradecanoato de metila) como modelo incorre no problema de falta de dados em literatura sobre os diagramas de fase de ésteres de ácidos graxos (por exemplo, T_{HLB}), dificultando a comparação com os sistemas aqui descritos.

3.2.2 Relação entre a Temperatura e α

Para sistemas com componentes homogêneos, onde o óleo é um alcano, a relação entre α e T a γ constante (e suficiente para a formação de μE) apresenta normalmente uma área monofásica em forma de "canal", como mostra a fig. 3.4. Ao longo deste canal a estrutura da μE muda continuamente de O/A, a baixos α , para bicontínua, BI, em α intermediário, até atingir A/O para α mais altos. Estas mudanças podem ser explicadas se consideramos o filme interfacial de tensoativo que inicialmente se curva em direção ao óleo, com o aumento do teor deste vai cada vez mais se curvando em direção à água. Como a curvatura espontânea H_0 é, por convenção, positiva quando o filme está curvado envolvendo o óleo, H_0 diminui com a aumento de α . Ao mesmo tempo a temperatura de estabilidade da μE aumenta. Para um mesmo valor de α , quanto mais próxima da temperatura média de ocorrência do canal for a temperatura da μE , mais estável será a μE (Olsson *et al.*, 1986).

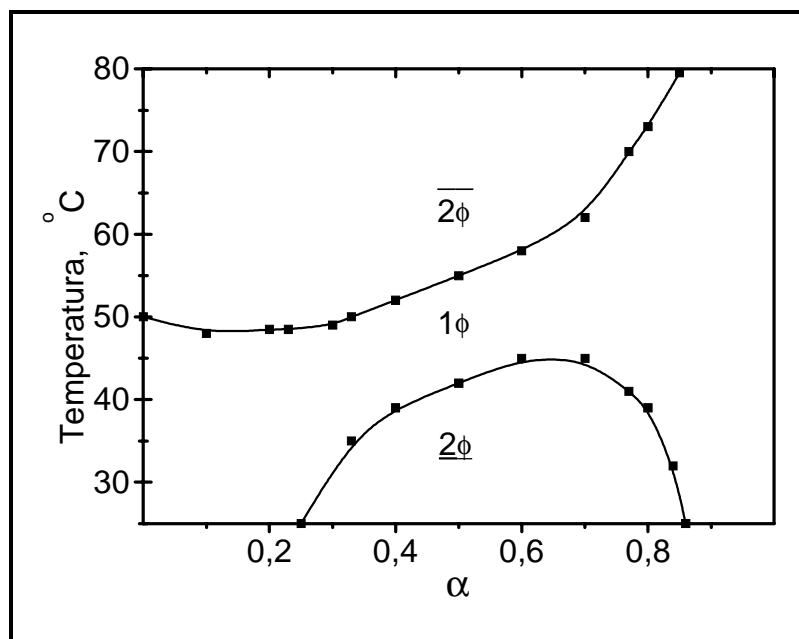


Fig.3.4 Diagrama pseudo-binário a γ constante (corte do canal), para n-decano/ C_8EO_4 /água, $\gamma = 0,38$, redesenhado a partir de Kahlweit *et al.*, 1985.

A fig. 3.5 apresenta o mesmo tipo de corte do prisma de Gibbs para os sistemas em estudo. Podemos observar que a principal diferença de comportamento destes sistemas com aquele apresentado na fig 3.4 é a ausência do canal monofásico *abaixo* de $\alpha = 0,5$. Mönig relatou um comportamento parecido para o sistema RME/ $C_{9/11}EO_4$ / água, embora tenha sido observado um canal monofásico bem estreito para $\alpha < 0,5$ (Mönig, 1997).

A falta de monofase para $\alpha < 0,5$ indica que as μEs dos sistemas sob estudo se estabilizam com a interface curvada preferencialmente para a fase aquosa, isto é a curvatura espontânea da interface $H_0 < 0$. Considerando que misturas ternárias água/tensoativos não-iônicos/ alcanos são capazes de variar a curvatura H_0 de valores negativos para positivos, nos sistemas aqui descritos a limitação de H_0 deve ser imposta pelo óleo.

Uma razão para esta limitação é a presença do grupo éster nos óleos em estudo. Para minimizar a ΔG_{mix} do óleo, suas moléculas devem penetrar na cauda do tensoativo, com o grupo éster (polar) em direção a interface, para ficar o mais próximo possível da fase aquosa. Esta orientação preferencial do óleo é a mesma sugerida para o 1-octeno que penetra mais na cauda do tensoativo do que o octano (Ninham *et al.*, 1984). A penetração do óleo força o filme de tensoativo a se curvar em direção à fase aquosa ao mesmo tempo que

impede sua curvatura em direção ao óleo, razão porque não se formam μ Es O/A quando o sistema é pobre em óleo ($\alpha < 0,5$).

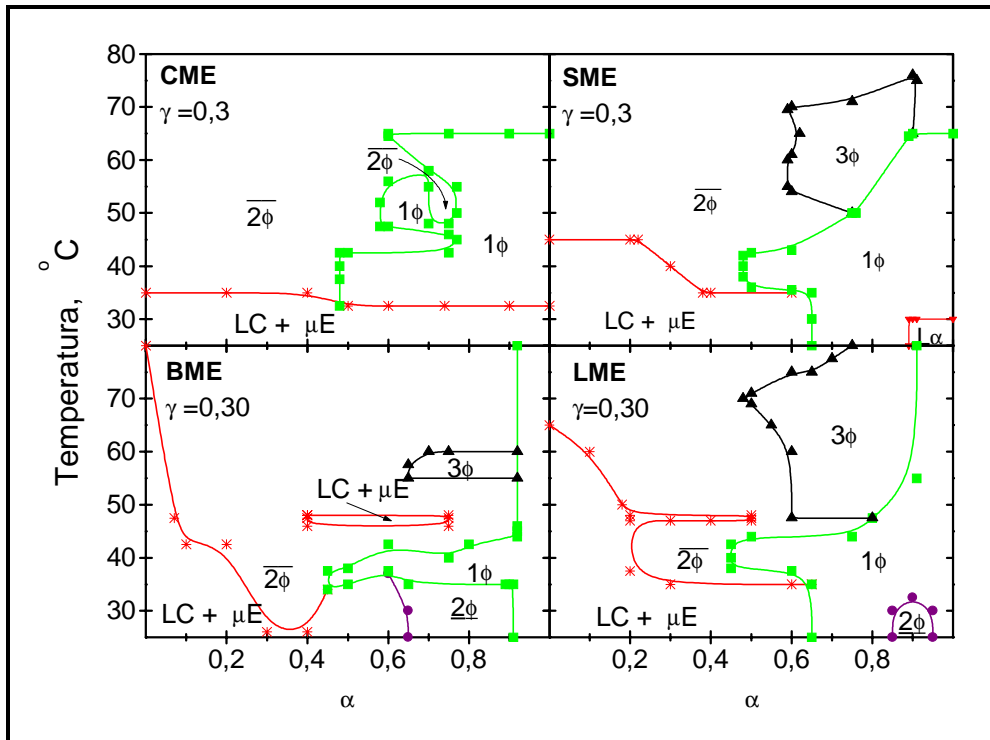


Fig.3.5 Diagrama de fases para os sistemas a $\gamma = 0,30$ (corte do canal). Legenda: $\underline{2\phi}$, \bullet : duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa; $\overline{2\phi}$: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo; 1ϕ , \blacksquare : monofase ou μE ; $LC + \mu E$, $*$: duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica; 3ϕ , \blacktriangle : três fases; $LC\alpha$, \blacktriangledown : uma fase de cristais líquidos.

3.2.3 Relação entre α e γ a Temperatura Constante

O efeito da estrutura do óleo fica mais visível ao analisarmos os diagramas de fases para a mesma temperatura (cortes isotérmicos). Todos os sistemas mostraram tendência a formar monofase na região $\alpha > 0,5$ e $0,2 < \gamma < 1$, os limites exatos variando com o óleo. Ao compararmos as áreas monofásicas dos sistemas, para as temperaturas onde estas foram mais extensas em cada sistema, verificamos a separação em pares CME/BME e SME/LME, com temperatura de $37,5^\circ C$ e $42,5^\circ C$, respectivamente (Fig. 3.6).

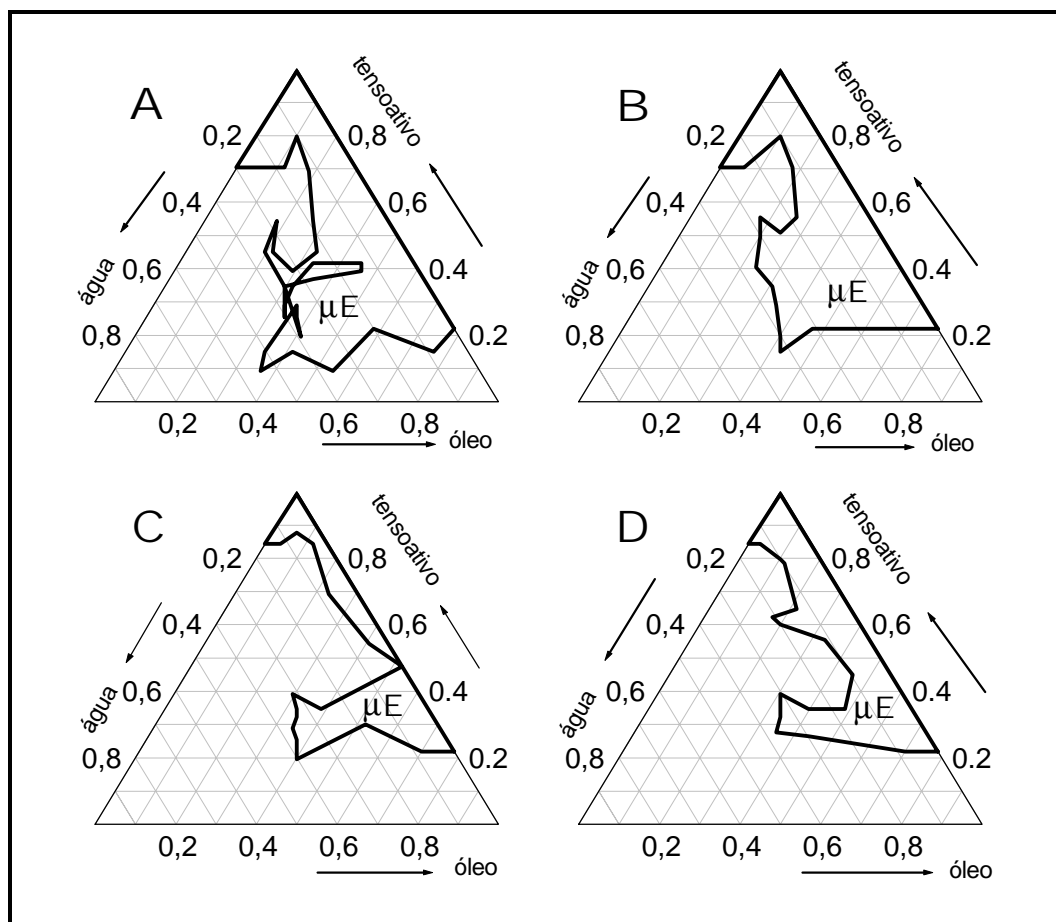


Fig.3.6 Diagrama ternário comparativo para as áreas de monofase, corte isotérmico dos sistemas óleo/ $C_{9/11}EO_4$ / água. Óleos: A- CME e B- BME, a $37,5^\circ C$; C- SME e D- LME, a $42,5^\circ C$.

Os resultados mostram que o par CME/BME formou monofases mais extensas que o par SME/LME. Isto está de acordo com o comportamento observado em sistemas homogêneos, quanto maior a cadeia carbônica do alcano menor sua penetração na camada interfacial. Isto leva a interfaces menos restringidas para se curvarem em direção ao óleo (H_0 aumenta, forma-se μE s O/A) e áreas monofásicas menores (Wormuth e Kaler, 1989; Schubert e Kaler, 1996). Por outro lado a menor penetração do óleo aumenta a rigidez da interface κ . Isto diminui a estabilidade da μE com relação a variação no valor de α . Assim SME e LME têm uma interface menos curva porém mais rígida do que CME e BME. Como resultado as μE formadas são preferencialmente bicontínua ou A/O, mas aquelas formadas por CME e BME (cadeias mais curtas) são mais estáveis quanto à variação de composição e temperatura e portanto apresentam μE s em intervalos maiores (Sornette e Ostrowski, 1994; Fennell Evans e Wennerström, 1994). As mudanças nos diagramas de fase

provocadas pelas diferenças de teores de insaturação são poucas e não justificam, no momento, uma discussão detalhada, ver a Fig. 3.6.

Após determinar os limites das regiões monofásicas e analisar os fatores que influenciaram sua extensão, foi necessário caracterizar a micro-estrutura das mesmas; já que este dado não pode ser inferido a partir dos diagramas de fase, que são qualitativamente similares para vários tipos de agregados de tensoativos (Wormuth e Kaler, 1989). Adicionalmente, o resultado, não observado em sistemas homogêneos, que existem duas regiões monofásicas separadas por cristais líquidos e μ Es provoca a pergunta se as micro-estruturas monofásicas são as mesmas em valores baixos e altos de γ .

3.3 Caracterização das Regiões Monofásicas Obtidas

As regiões monofásicas encontradas eram isotrópicas (luz polarizada) e poderiam ser μ E A/O, μ E O/A, μ E bicontínua (μ E BI), ou ainda cristais líquidos cúbicos. Para caracterizá-las usamos 3 técnicas: a) reologia, b) difração de raios X, c) espalhamento quasi-elástico de luz (Kahlweit *et al.*, 1987). Para uma breve introdução sobre estas técnicas ver o Apêndice B.

3.3.1 Comportamento Reológico

A viscosidade, η , da monofase foi determinada em função da composição (valores de α e γ) na temperatura onde sua área era mais extensa, a saber CME/BME a 37,5°C e SME/LME a 42,5°C. Para as composições que apresentavam monofase estável para intervalos $> 5^\circ\text{C}$, a viscosidade foi medida também nas temperaturas próximas à mudança de fase.

Todas as composições testadas apresentaram viscosidades baixas e comportamento reológico Newtoniano, ou seja, a viscosidade se manteve constante com a variação da razão de cisalhamento. Assim, a reologia indicou que as monofases examinadas não continham cristais líquidos cúbicos, pois estes últimos são muito viscosos e apresentam comportamento reológico não Newtoniano (Kumar e Balasubramanian, 1979; Tabony, 1986a e 1986b).

Este resultado trouxe duas conseqüências importantes: (i) É possível realizar e interpretar medidas de espalhamento de luz destas amostras, já que

a interpretação de resultados de espalhamento de luz de cristais líquidos é complicada; (ii) Devido à baixa viscosidade, as monofases obtidas poderiam ser usadas em descontaminação de solo, sem que houvesse dificuldade de separação líquido/solo.

Como pode ser observado na figura 3.7A, para $\gamma=0,3$, η diminui com o aumento de α . Com $\alpha=0,5$, a η obtida para CME, BME SME e LME é, respectivamente, 3,0; 3,4; 4,1 e 4,6 vezes maior que aquela calculada (a partir da η_0 dos componentes individuais) para uma solução sem estrutura interna. Isto evidencia a presença de estruturas micelares, porém sem organização à longa distância (como no caso dos cristais líquidos).

Na fig. 3.8B pode-se verificar que a viscosidade das μ Es aumenta com o aumento do teor de tensoativo (maior γ) até atingir a região de cristais líquidos, depois da qual diminui significativamente, o que indica ausência de cristais líquidos após $\gamma= 0,85$.

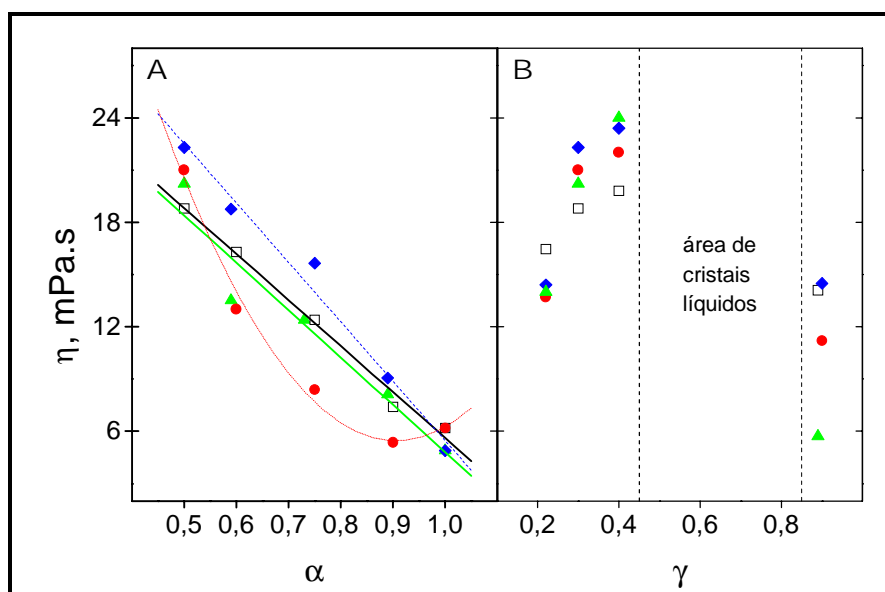


Fig.3.7 Variação da viscosidade em função de α , a $\gamma = 0,3$, parte **A** (os pontos para $\alpha = 1$ são teóricos, calculados a partir das viscosidades dos óleos e do tensoativo); e de γ , para $\alpha = 0,5$, parte **B** para as áreas de monofase dos sistemas em estudo. Legenda: CME, \square BME, \bullet à 37,5°C \blacktriangle SME, \blacklozenge LME à 42,5°C.

3.3.2 Difração de raios X, DR-X

As mesmas composições usadas nas medidas reológicas foram analisadas por DR-X. Todas as composições estudadas se mostraram totalmente difusas e sem padrão de difração na análise de DR-X, o que confirmou a falta de organização a longa distância, descartando a presença de

cristais líquidos cúbicos e confirmando que as áreas monofásicas são realmente μ Es.

3.3.3 Coeficiente de Difusão Translacional, D

O coeficiente de difusão translacional, D, indica o movimento browniano das partículas e pode ser determinado por RMN ou pelo Espalhamento quasi-elástico luz, QELS (Stilbs e Lindman, 1984). Optamos pela último devido à disponibilidade do equipamento no laboratório.

D foi usado para definir a natureza da monofase presente e a T_{HLB} do sistema (Brown *et al.*, 1983; 1987; 1988; Chachaty, 1987; Kahlweit *et al.*, 1987).

Como treinamento, repetimos as medidas de D para o sistema água/iso-octano/bis(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio descritas na literatura (Zulauf e Eicke, 1979). Obtivemos boa correlação linear entre nossos valores de D e aqueles da literatura, $r = 0,989$. Dessa forma pudemos aplicar a técnica para determinar D, usando os mesmos critérios para a análise dos dados.

Para facilitar a comparação entre diferentes concentrações e temperaturas, D foi normalizado, obtendo $D_n = \eta_0 / T$, onde η_0 é a viscosidade do óleo de partida e T a temperatura absoluta (Brown *et al.*, 1983).

A Figura 3.8A mostra a correlação entre D_n e T para os 4 óleos.

A faixa de T investigada foi pequena, pois fora desta se formam duas fases, cuja análise dos resultados não é possível devido ao espalhamento múltiplo da luz. O valor de D_n reflete o movimento Browniano dos espalhadores presentes, mais rápido para micelas esféricas pequenas e mais lento para agregados maiores e bicamadas. O mínimo de cada curva corresponde, então, a estrutura de maior tamanho do sistema, ou seja, a μ E BI. A temperatura onde D_n foi mínimo para a maioria dos valores de α foi considerada a T_{HLB} do sistema, a saber: 37,5°C para CME e BME, e para SME e LME 42,5 °C.

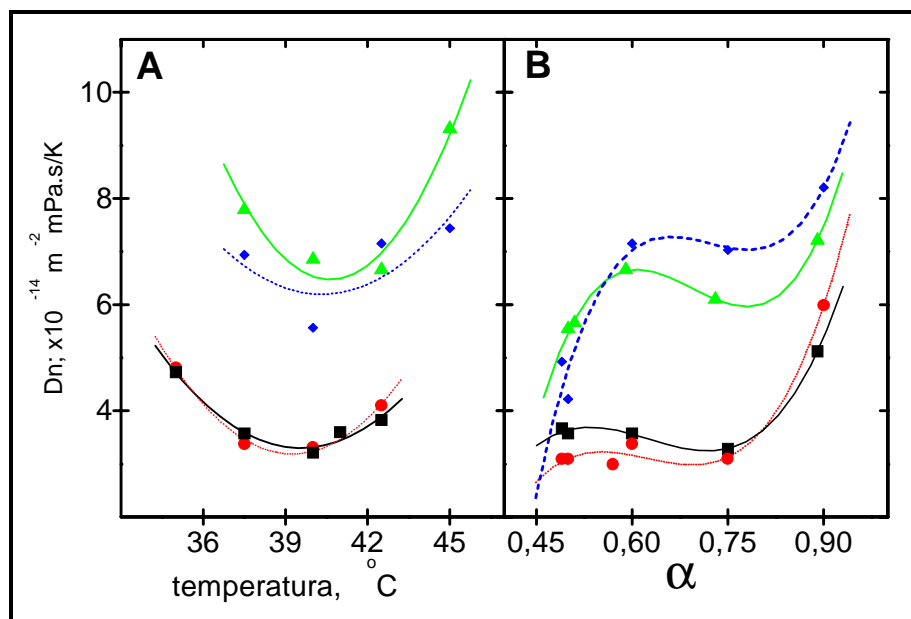


Fig.3.8 Variação do coeficiente de difusão translacional D_n , em função: **A)** da temperatura, para a composição $\alpha=0,60$ e $\gamma=0,30$. **B)** de α , para $\gamma=0,30$. Legenda: ■ CME, ● BME, à 37,5°C; ▲ SME, ◆ LME à 42,5°C.

As conclusões anteriores sobre a micro-estrutura das regiões monofásicas podem ser confirmadas através da dependência de D_n sobre α , Figura 3.8B. Pelo padrão apresentado, os sistemas possuíam estruturas de baixa mobilidade na faixa $0,5 < \alpha < 0,75$ com posterior aumento da mesma. Como na região em estudo o óleo está em maior proporção ($\alpha > 0,5$) podemos considerá-lo a fase contínua e os agregados micelares os espalhadores (Brown *et al.*, 1983; Chang e Kaler, 1986). Como γ é mantido constante, a variação do tamanho dos agregados é função do teor de água (Olsson, *et al.*, 1986; Chachaty, 1987; Stubenrauch, 1996). Concluímos assim que, em $\alpha = 1$ temos micelas inversas, com a diminuição de α , gradativamente as micelas inversas vão aumentando seu tamanho inicialmente por formação do poço aquoso e posterior aumento deste, até atingirem uma estrutura bicontínua, com a mudança de estrutura ocorrendo ao redor de $\alpha = 0,75$, conforme mostra a inflexão da curva na Figura 3.8B. Os valores de D_n variam pouco no intervalo de α entre 0,75 e 0,5 pois a fase bicontínua é composta de camadas de água e óleo, separadas por um filme de espessura monomolecular de tensoativo. A mobilidade das camadas varia pouco neste intervalo de α , pois uma mudança no valor de α provoca apenas mudança nas espessuras das camadas *mas* não na natureza da estrutura (μE BI) presente.

Ainda em relação à Fig. 3.8B, verificamos que o comprimento da cadeia carbônica exerceu maior efeito sobre a estrutura da μE do que a insaturação, já que o par SME/ LME, com maior cadeia carbônica apresentou difusão maior que o par CME/ BME. Provavelmente a maior penetração dos óleos CME e BME reduz a difusão dos agregados micelares.

Em resumo, as áreas de monofase entre $0,5 \leq \alpha \leq 0,90$ e $0,22 \leq \gamma < 0,45$ foram consideradas μEs , com a T_{HLB} de $37,5^{\circ}C$ para CME e BME, e $42,5^{\circ}C$ para SME e LME. Neste intervalo as μEs foram inicialmente BI (em $\alpha = 0,5$) com passagem gradual para A/O com o aumento do teor de óleo.

3.4 Capacidade de Extração das Microemulsões

3.4.1 Caracterização do Solo Contaminado

A caracterização por DR-X do solo contaminado indicou a presença de quartzo, e dos argilominerais: muscovita e montmorilonita parcialmente transformada em caulinita. A estrutura lamelar dos argilominerais favorece a adsorção de compostos orgânicos entre as lamelas, em especial na montmorilonita (van Olphen, 1977).

A distribuição granulométrica (dada em percentagem acumulada) mostrou que o diâmetro médio de 50% das partículas era $< 10\mu m$, 90% $< 50\mu m$ e 100% $< 80\mu m$ (média de 10 medidas, em série). Estas características, juntamente com o alto teor de matéria orgânica natural (13,5%) dificultam a extração de PAHs por métodos físicos comuns, o que torna este solo ideal para testar as propriedades extrativas das μEs .

3.4.2 Definição das Condições de Ensaio:

Como o nosso objetivo principal era avaliar a capacidade de extração da μE , numa condição ex-situ, em função da estrutura da μE e do tipo de óleo utilizado, os ensaios foram conduzidos para facilitar esta análise. Para tanto foi necessário determinar a contaminação total do solo natural e pré-definir as condições em que a extração seria efetuada.

Sendo o teor de contaminação do solo desconhecido, usamos como referência a extração por tolueno quente em Soxhlet, durante 6h. A eficiência desta extração foi demonstrada pelos resultados obtidos com modelos de solo, dopados com concentração conhecida do contaminante pireno. Tais resultados mostraram a recuperação de 99% do pireno adsorvido na sílica e 90% do pireno adsorvido na bentonita. Assim, na discussão abaixo, a eficiência da extração pelo tolueno a quente foi considerada como 100%.

Nos testes de extração, a separação líquido/sólido por decantação era muito lenta, 48 horas, devido a granulometria muito fina do solo. Este método de separação foi abandonado em favor de centrifugação na T_{HLB} , a 15000g, durante 15 minutos.

Para verificar a influência da estrutura da μE sobre a sua capacidade de extração, testamos esta capacidade de μEs com composições entre $0,22 < \gamma < 0,40$ e $0,5 < \alpha < 0,9$. A temperatura de extração foi a T_{HLB} das μEs , pois tal temperatura está associada ao valor mínimo de tensão interfacial (o que favorece a dessorção dos poluentes do solo).

A capacidade de extração foi então determinada em função de: a) Razão μE /solo; b) Tipo de solo; c) Tempo de contato μE /solo; e) Composição da μE (α , γ , natureza do óleo). Estudamos também a descontaminação pelo próprios componentes *individuais* da microemulsão.

3.4.3 Avaliação da Capacidade de Extração

3.4.3.1 *Efeito da Razão μE /Solo*

Os resultados de extração pela μE da CME em função da razão μE /solo encontram-se na figura 3.9. Para razões ≤ 4 não foi possível realizar a separação, pois o volume de fluido não era suficiente para “molhar” todo o solo. Pode-se inferir a partir das barras de erro apresentadas para razão igual a 4 que, ainda que visualmente as amostras de solo estivessem totalmente “molhadas” pela μE , ocorreram problemas de falta de homogeneidade durante a extração. A eficiência de extração para a razão 8 foi menor que para a razão 6, provavelmente porque a dessorção de PAHs aumenta a quantidade de sítios

ativos do solo que não estariam com carga neutralizada. Isto aumenta a floculação, isto é, a agregação entre as partículas lamelares do solo de forma a neutralizar as cargas superficiais. Isto aumentaria a re-adsorção do PAH entre as lamelas para estabilizar as cargas. Como resultado, uma parte de PAH fica retida nos flocos de solo durante o processo de separação líquido/sólido, o que diminui a eficiência de descontaminação (Santos, 1975; Cione *et al*, 1998).

Os melhores resultados foram obtidos com razões de 5 e 6. Usamos a última para os demais experimentos, devido à maior facilidade de separação do solo por centrifugação.

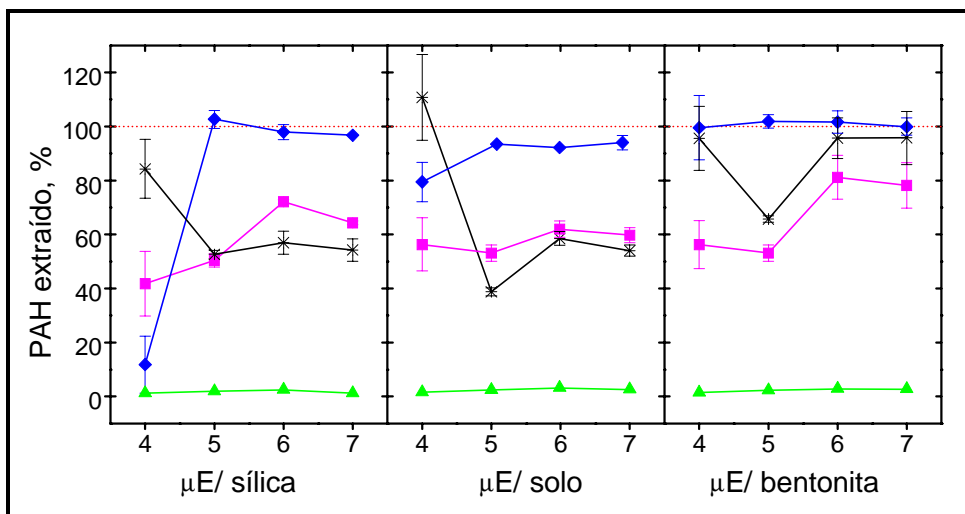


Fig.3.9 Comparação entre as diversas razões de extração (sólido/ líquido) em diferentes sólidos em relação à extração com tolueno à quente em Soxhlet (100%). Temperatura 37,5°C e tempo de contato de 1h. Legenda: ◆- CME/ C_{9/11}EO₄/ água, $\alpha= 0,5$, $\gamma = 0,3$; ■- CME puro; ▲- solução aquosa de C_{9/11}EO₄, $\gamma= 0,05$; *- tolueno. As barras de erro que não aparecem são menores que os símbolos.

3.4.3.2 Descontaminação pelos componentes individuais da μE

Uma vez determinada a razão ótima fluido/ sólido, determinamos a capacidade de descontaminação pelos componentes individuais da μE : água, solução aquosa do tensoativo ($\gamma= 0,05$) e óleo. Como esperado, a descontaminação pela lavagem com água mostrou-se ineficiente, $< 0,1\%$. A eficiência não melhorou pela lavagem do solo pela solução aquosa do tensoativo ($<2\%$). O óleo puro foi bastante eficiente, 60% !

A capacidade de extração do óleo é surpreendente e pode ser devido à combinação de: (i) A viscosidade relativamente baixa do óleo favorece sua penetração nos poros do solo; (ii) A alta polaridade do óleo em relação ao

tolueno favorece a solubilização dos PAHs. A diferença de polaridade pode ser quantificada usando-se a sonda solvatocrômica ET(33). Neste caso o valor da escala de polaridade microscópica em kcal/mol se refere a diferença entre as energias de solvatação entre os estados fundamental e excitado da sonda. É calculada a partir de E_T (kcal/mol) = $28591,5/\lambda_{\max}$ (nm), onde λ_{\max} se refere posição da banda de absorção de transferência de carga intramolecular de maior comprimento de onda da sonda solvatocrômica usada e medida com a sonda dissolvida no solvente que se deseja determinar a polaridade (Kessler e Wolfbeis, 1989). Os valores de ET(33) (em kcal/mol) foram, 42,3 e 54,1, para tolueno e CME, respectivamente. O grupo éster do óleo pode se coordenar com cátions presentes na superfície do solo. Esta interação óleo-solo levaria a um congestionamento do espaço interlamelar do solo e deslocando o PAH (que possui interações mais fracas), o que levaria a dessorção do contaminante da superfície do solo (Rao *et al.*, 1991; Johnston, 1996). Como discutiremos adiante, no item pós-tratamento de solo, o uso de óleo puro como descontaminante apresenta um aspecto indesejável importante.

A conclusão destas experiências é que a μ E não pode ser substituída como descontaminante por nenhum dos seus componentes individuais.

3.4.3.3 Efeito do Tipo de Solo

Neste ponto comparamos a capacidade de extração da μ E para o solo real e para modelos deste, contaminados artificialmente por pireno. Os modelos representam situações extremas: a argila Tonsil é uma bentonita ativada que adsorve fortemente o pireno entre as lamelas e assim é de difícil descontaminação e a sílica gel representando um solo arenoso.

Ainda na figura 3.9 verificamos que a extração com μ E foi 100% para a sílica, aproximadamente 95% para o solo e equivalente à extração padrão de tolueno (90% do total de pireno dopado) para a bentonita. Comparada à extração padrão, a bentonita apresentou a menor eficiência de extração com valores semelhantes entre a μ E (100%), óleo (80%) e tolueno a 37,5 °C (95%).

Deve-se destacar que a alta percentagem de PAHs extraídos pelo óleo é a de mais fácil acesso e pode mesmo ser atingida por vários métodos como a bioremediação (ver Introdução). O pireno residual possui menor acessibilidade

e está ainda em concentração real (ca. 700 ppm) acima dos limites de poluição toleráveis (GDCh, 1989).

A aparente equivalência entre os fluidos usados para a extração na bentonita pode ser devida a dois fatores, que atuariam isolados ou em conjunto: a) Tempo de contato relativamente curto, 1h, durante o qual a extração não chegou ao equilíbrio, b) maior área específica da bentonita, que necessitaria de maior quantidade de líquido para acessar toda a sua superfície; c) estrutura lamelar da bentonita, que permite ao pireno se intercalar entre as camadas, dificultando sua remoção.

A terceira hipótese é reforçada, se observarmos a diferença entre as capacidades de extração da μE e do óleo ao compararmos a bentonita com a sílica. Enquanto na sílica (onde a pireno se adsorve na superfície das partículas e não ocorre floculação) a diferença entre as capacidades de extração da μE e do óleo se mantém mais ou menos constante após razão 5, na bentonita esta diferença diminui gradativamente com o aumento da proporção de fluido. Isto pode indicar que na medida que os poluentes são removidos, mais e mais sítios ativos (com cargas eletrostáticas) devem ser estabilizados, provocando uma re-adsorção do pireno nas camadas interlamelares ao mesmo tempo que favoreceria a floculação da bentonita. Esta floculação faria com que durante o processo de separação sólido/ líquido maiores quantidades de PAH ficariam presas nos flocos formados. Assim mesmo que a extração com μE for mais eficiente, a extração aparente é semelhante aos outros fluidos, que por serem menos eficientes não favorecem a floculação e menos PAH fica preso. Desta forma, a remoção total dos poluentes da bentonita seria limitada pela floculação.

3.4.3.4 Efeito do Tempo de Contato μE /solo

Em geral os 4 sistemas mostraram a mesma tendência e eficiência de extração de PAH em função do tempo. Com 1h de contato as μEs já apresentaram capacidade de extração superior ou igual à do padrão. A figura 3.10 mostra este comportamento para o CME.

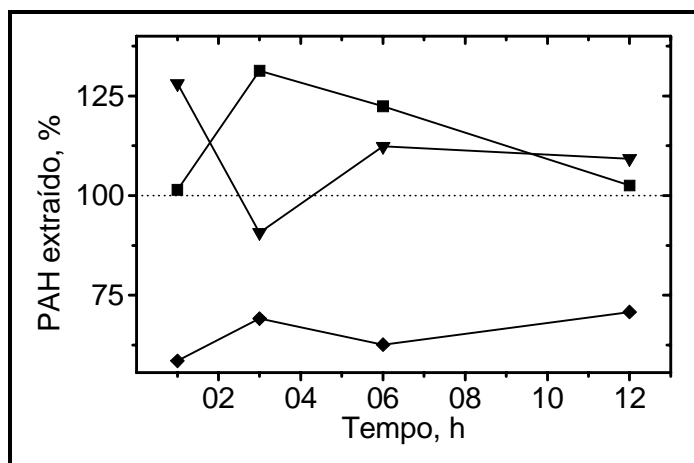


Fig.3.10 Capacidade de extração em função do tempo par ao sistema CME em relação à extração com tolueno à quente em Soxhlet (100%). Extração a partir do solo, razão líquido/solo = 6, temperatura = 37,5 °C, $\gamma = 0,30$. Legenda: ■- CME/ C_{9/11}EO₄/ água, $\alpha = 0,50$; ▼- CME/ C_{9/11}EO₄/ água, $\alpha = 0,90$; ◆- tolueno a 37,5 °C. As barras de erro são menores que os símbolos.

Como mostra a figura 3.10, ao compararmos μ Es com diferentes α , para um mesmo sistema, verificamos que com 1h de tempo de contato, μ Es com maior α têm maior capacidade de extração. Já para 3 e 6h, aquelas com menor α têm maior capacidade de extração. Isto é, aparentemente a capacidade de extração da μ E BI ($\alpha = 0,5$) é maior que da μ E A/O, mas extrai de forma mais lenta.

Para 12h a extração decaiu para CME, SME e LME, e se manteve para BME. Isto parece indicar que o processo de extração atingiu um patamar, devido, provavelmente a existência de 2 processos competitivos: dessorção dos poluentes da superfície do solo e migração dos mesmos para o interior do agregado de solo, que pode provocar a re-sorção de PAH, o que justificaria os resultados menores para 12h (Gessner *et al.*, 1994, Cione *et al.*, 1998).

Assim, a cinética do processo de extração alcançaria um estado estacionário depois de algum tempo, que pode ser maior do que os tempos testados. A velocidade de extração seria também diferente para a extração com μ E BI ($\alpha = 0,5$) e com μ E A/O ($\alpha = 0,9$). Tentativas de se determinar as cinéticas do processo de extração para as diferentes μ Es não apresentaram resultados conclusivos, pois o intervalo de tempo mínimo para a separação sólido/ líquido (30 min) era longo em comparação com os tempos de contato, anulando as possibilidades de se determinar as cinéticas com precisão.

Os demais ensaios foram feitos com 3h de tempo de contato.

3.4.3.5 Efeito da Composição e Estrutura da μE (α , γ e tipo de óleo)

Os resultados de extração em função de α estão na fig. 3.11A. A extração com μE BI ($0,5 < \alpha < 0,75$) foi mais eficiente do que com μE A/O para todos os sistemas. Uma condição essencial para a formação de μEs é um decréscimo na tensão interfacial A/O, que atinge seu valor mínimo na μE BI. A maior eficiência na extração pela μE BI deve-se à uma dessorção eficiente do PAH do solo por causa da baixa tensão interfacial solo/ μE e da melhor solubilização dos PAHs pela fase BI (Ruckenstein, 1978; Testard e Zemb, 1999). Estes mesmos motivos poderiam explicar a menor eficiência da extração com $\alpha > 0,7$: a estrutura da μE passa para A/O, com maior tensão superficial e menor capacidade de dessorção.

Quanto à capacidade de extração em função de γ (fig. 3.11B), o aumento de extração de $\gamma = 0,22$ para $\gamma = 0,3$ pode refletir o delicado balanço entre dessorção e re-adsorção dos PAHs mencionado na discussão anterior. Quanto à diminuição de extração para $\gamma = 0,4$, uma provável razão é a maior concentração de tensoativo, que torna o filme interfacial mais denso e com menor possibilidade de acomodar as alterações na estrutura da μE provocadas pela solubilização do PAH (Testard e Zemb, 1999).

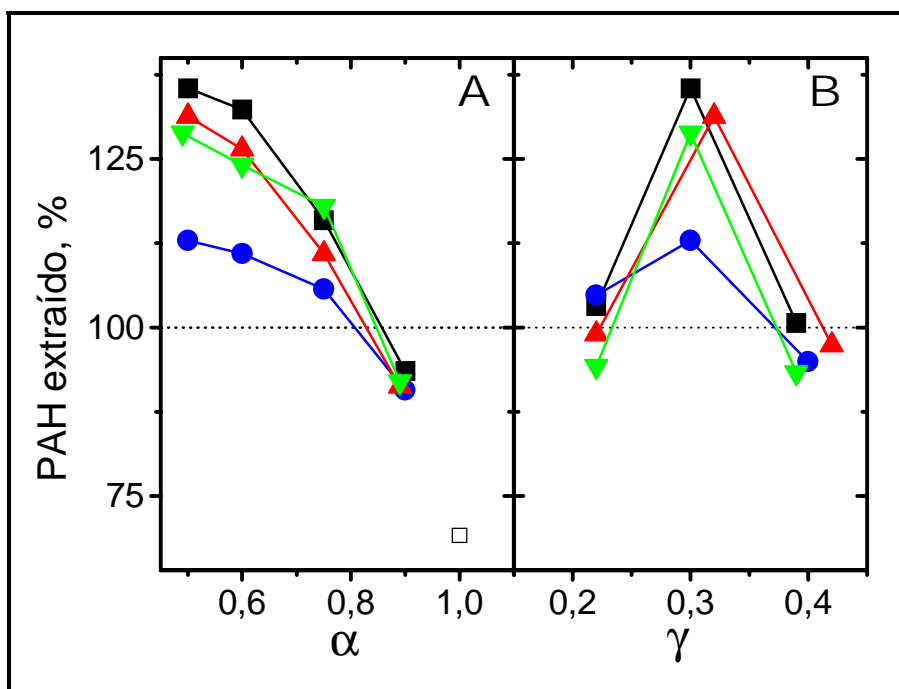


Fig.3.11 Capacidade de extração para as μEs em relação à extração com tolueno à quente em Soxhlet (100%). Tempo de contato = 3h; razão μE / solo = 6. A) $\gamma = 0,3$, B) $\alpha = 0,5$. \blacktriangle - CME; \blacksquare - BME; a 37,5°C; \bullet - SME; \blacktriangledown -LME, a 42,5°C; \square - tolueno a 37,5°C.

O tipo de óleo influenciou pouco na capacidade de extração quando comparado para o mesmo tipo de estrutura da μE , com exceção do SME que ficou abaixo dos demais óleos. Fica evidente que a capacidade de extração das μEs é mais dependente da micro-estrutura da μE (por exemplo, BI ou A/O) do que da estrutura do óleo usado.

3.4.4 Pós Tratamento do Solo:

O destino do solo descontaminado depende das suas características. A densidade de carga pode ser usada como medida da recuperação da capacidade produtiva do solo. Esta propriedade é obtida pela relação entre a capacidade de troca de cátions, CTC, e a área específica do solo e portanto reflete a bio-disponibilidade do solo (Raiswell, *et al.*, 1980; Cadena e Cazares, 1996).

Os solos apresentaram aumento da densidade de carga em relação ao solo contaminado original de 63%, 86%, 100% e 162%, para as amostras extraídas, respectivamente, com os sistemas CME, SME, LME e BME (μEs BI; $\alpha = 0,5$ e $\gamma = 0,3$). Este aumento da bio-disponibilidade é ainda mais significativo se considerarmos que o único tratamento sofrido pelo solo, após sua descontaminação pela μE , foi uma lavagem com água para retirar o excesso de μE .

O fato do aumento da densidade de carga variar entre os sistemas formados pelo diferentes óleos e ocorrer pouca variação na capacidade de extração pelos mesmos (Figura 3.11) reforça a conclusão que a descontaminação depende da dessorção e re-adsorção e também do processo de floculação que pode ocorrer em solos argilosos.

O pós tratamento do solo colocou também um outro aspecto do processo em evidência: não foi possível determinar a densidade de carga para solos extraídos por tolueno ou pelos óleos puros pois os sólidos com estes fluidos ficaram bastante hidrofóbicos, não podendo ser lavados com água, ficando sobrenadando no frasco, mesmo com forte agitação.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho realizado nesta Dissertação mostra os seguintes resultados:

Misturas de água/ tensoativo não-iônico/ésteres metílicos de óleos vegetais formam uma série de fases e cristais líquidos liotrópicos em temperaturas perto da ambiente.

A extensão das áreas das fases e a temperatura da formação das mesmas depende do número (médio) de carbonos na cadeia do éster, e do teor de insaturação do mesmo.

O uso conjunto das técnicas reologia, difração de raios X e espalhamento quasi-elástico de luz permitiu determinar a micro-estrutura das monofases isotrópicas formadas, além de distinguir entre microemulsões água/óleo e bicontínuas.

Microemulsões água/óleo e bicontínuas são eficientes descontaminantes para diferentes tipo de solo, inclusive solos bastante finos com alto teor de matéria orgânica, solos arenosos e lamelares (tipo montmorilonita).

A capacidade de descontaminação do solo depende mais do tipo de microemulsão utilizado do que da estrutura do óleo. A microemulsão bicontínua é mais eficiente do que a água/óleo.

A descontaminação do solo também aumenta sua bio-disponibilidade o que pode levar a certos usos do solo, por exemplo, em jardinagem.

O presente trabalho foi o primeiro dentro do grupo. Alcançou seu objetivo que era verificar a viabilidade de usar óleos brasileiros em processos "ex-situ" de descontaminação. Os resultados obtidos levantam uma série de questões que podem nortear futuros trabalhos. Por exemplo, faltou realizar um minucioso balanço de materiais do processo (foi tentado sem obter resultados confiáveis), etapa necessária para estudos em escala de piloto.

É necessário aumentar as áreas monofásicas no diagrama de fase, talvez pelo uso de misturas de tensoativos não-iônicos e aniônicos, estes últimos como co-tensoativos. Um candidato é o bis(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio, um tensoativo biodegradável, e que forma, graças ao seu fator de empacotamento, todas as estruturas encontradas no presente estudo. O uso

deste tensoativo talvez resolva um problema de ordem prática: Evitou-se, de partida, o uso dos próprios óleos (que deram origem aos ésteres metílicos) pois estudos anteriores apontaram vários problemas associados ao uso de óleo de colza: extensão grande de emulsões nas diagramas de fase, e temperaturas mais altas de formação de monofases. É possível que a rigidez imposta ao filme interfacial pela carga deste tensoativo favoreça a curvatura para a água, o que facilita a formação de, pelo menos, microemulsões água/óleo em temperaturas mais baixas.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais

5.1.1 Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes foram obtidos de Aldrich e Merck e, quando necessário, foram purificados pelos métodos recomendados (PERRIN e ARMAREGO, 1988).

Os padrões para cromatografia FAME (fatty acids methyl esters) foram usados como recebidos. Estes incluem: a) FAME saturados e insaturados individuais dos ácidos C8:0 a C20:0, inclusive ímpares (Polyscience Co., Niles, EUA). b) FAME, mistura de comprimento de cadeia de C8:0 até C24:0 (Sigma).

Carvão ativo (Aldrich, granulado).

Pireno (Merck), recristalizado duas vezes de acetona, com P.F.= 149 –51°C, lit.: 150,5 °C (CRC HANDBOOK, 1972-1973)

Filtros descartáveis de acetato de celulose com porosidade de 0,45µm, da CS-Chromatografie Service GmbH, Langerwehe, Alemanha e da Milipore, USA.

5.1.2 Óleos Vegetais

Foram comprados 20kg de cada óleo, de qualidade alimentícia, a saber:

- a) Óleo de babaçu (*Orbygnia speciosa*), da Campestre Óleos Vegetais Ltda (São Bernardo do Campo, SP);
- b) Óleo de coco (*Cocos nucifera*), da Almadi Alimentos Ltda (São Paulo, SP);
- c) Azeite de dendê (*Elaeis guineensis*), da Aboissa Ltda (São Paulo, SP).

5.1.3 Tensoativos

Bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio, purificado como recomendado (Antoniadis, 1991).

Os tensoativos não-iônicos empregados são misturas comerciais de alquilpolietoxilatos, líquidos em temperatura ambiente. Um único lote de cada tensoativo abaixo foi usado, como recebido, para todo o trabalho:

- Synperonic 91/4, $C_{9/11}EO_4$, da ICI Surfactants (Middlesbrough, Inglaterra).
- Synperonic 91/5, $C_{9/11}EO_5$,
- Marlipal 24/50, $C_{12/14}EO_5$, da Hüls AG (Marl, Alemanha).

Todos com cadeia carbônica linear e estrutura geral $CH_3(CH_2)_i(OCH_2CH_2)_jOH$, C_iEO_j ; onde i = número *médio* de carbonos na cadeia alquílica e j = número *médio* de unidades de oxietileno, como mostra a Tabela 5.1.

TABELA 5. 1. DADOS TÉCNICOS DOS TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS TESTADOS.

Tensoativo Não-iônico	Synperonic 91/4	Synperonic 91/5	Marlipal 24/50
Estrutura	$C_{9/11}EO_4$	$C_{9/11}EO_5$	$C_{12/14}EO_5$
Cadeia apolar ^a	35 % $CH_3(CH_2)_8-$ 65 % $CH_3(CH_2)_{10}-$	35 % $CH_3(CH_2)_8-$ 65 % $CH_3(CH_2)_{10}-$	75 % $CH_3(CH_2)_{11}-$ 25 % $CH_3(CH_2)_{13}-$
Balço hidrofílico-lipofílico, HLB ^{b,c}	10,5	11,6	10,6

(a) Resultados de análise por HPLC, fornecidos por Haegel, 1999. (b) Dados fornecidos pelo fabricante. (c) O valor de HLB para um tensoativo não-iônico é calculado pela equação:

$$HLB = \% \text{ por peso de oxietileno no tensoativo} / 5 \text{ (BECHER e SCHICK, 1987).}$$

5.1.4 Solo Contaminado

Amostra de solo com contaminação real de PAHs fornecida pelo Instituto KFA (Jülich, Alemanha) e composta pela fração mais fina de solo, que não pode ser descontaminada através de lavagem mecânica. De acordo com as informações recebidas (Haegel, 1999), o solo fora seco a temperatura ambiente e possui 13,5% de matéria orgânica total, estando contaminado com 3600ppm de PAH, determinados por HPLC do extrato obtido com tolueno quente em Soxhlet.

Como modelos de solo foram utilizados:

- Argila Tonsil Optimun 210FF (Süd Chemie, Munique), utilizada como recebida, com as seguintes características: argila bentonita cálcica ativada com

ácido, com área superficial $210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $\text{pH} = 3,2$ para a suspensão a 10% filtrada, densidade aparente 510gL^{-1} .

b) sílica gel 60Å, cod. 9385, Merck, p.A. (área superficial $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

5.2 Aparelhos

No início do trabalho usamos um cromatógrafo Hewlett-Packard, modelo HP 5890, série II plus, com injeção manual e detector de ionização de chama (FID), coluna capilar, modelo FFAP ($25 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25\mu\text{m}$, da Hewlett-Packard), com polaridade relativa de 58 (de acordo com os índices de McReynolds, onde a polaridade do esqualano é tomada como 0 e da fase OV-275 é tomada como 100; Lanças, 1993), usando He como gás de arraste.

A maioria das análises foi realizada com um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC 17A-2 interfaceado com microcomputador e equipado com injetor manual, sistema de split e detector FID. Utilizamos como gás de arraste N_2 e coluna capilar Supelcowax 10 ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25\mu\text{m}$, da Supelco), com polaridade relativa 52.

Banho termostático Lauda K2/RD, com possibilidade de controle de temperatura com precisão de $0,1^\circ\text{C}$, no intervalo de 15 a 80°C .

Agitadores: do Tipo Vórtex para a agitação dos tubos de ensaio; mecânicos e magnéticos para as demais necessidades.

Centrífuga IEC, modelo Centra MP4R, com controle de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Equipada com rotor de ângulo variável. Utilizada para as temperaturas abaixo de 30°C . Ultracentrífuga Beckmann, modelo L8-80M, com rotor de ângulo variável, com controle de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Empregada para as temperaturas acima de 30°C .

Reômetro Brookfield, modelo LV-III, com geometria cone/prato e controle de temperatura com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Sistema Malvern 4700MW, para análise por espalhamento de luz, equipado com Laser He/Ne operando a $632,8 \text{ nm}$ com potência de 60mW (Spectra-Physics 107), correlador Malvern de 256 canais e banho termostático Lauda K2/RD.

Refratômetro de alta precisão Abbe modelo 60/ED, Bellingham and Stanley Ltd.

Espectrofotômetro Beckman DU-70, para determinação da absorvância na faixa UV-visível.

Aparelho de Raios X (Grupo de Fluidos Complexos, Instituto de Física da USP), montado em Geometria de Transmissão de Laue, composto por um gerador Rigaku modelo 4057A2, com corrente e tensão elétricas aplicadas de 40kV e 30mA, respectivamente, para a geração do feixe; monocromador de grafite para selecionar a linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$) e colimador de 0,5 mm de diâmetro para focar o feixe. O detetor foi um filme fotográfico apropriado. A montagem possui porta-capilar com controle da temperatura com precisão de $\pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$.

Difratógrafo Philips, modelo X'pert MPD (Depto. de Engenharia Química, EP-USP). A radiação $K\alpha$ do cobre do anodo (operando a 40 kV e 40 mA) foi monocromatizada através de uma lâmina de 15 μm de Ni. O equipamento era interfaceado a um computador, com um programa que controlava a emissão, aquisição e detecção.

Sedígrafo Malvern Mastersizer/E, equipado com laser He/Ne operando a 632,8 nm com potência de 2mW (Depto. de Engenharia Química, EP-USP).

Porosímetro para método de BET, modelo ASAP 2010, Micromeritics Equipment, USA (Lab. Carac. Física de Materiais, Div. Química, IPT).

5.3 Condições Experimentais

5.3.1 Preparação dos Componentes das Microemulsões

5.3.1.1 *Ensaio de Caracterização para Óleos Vegetais e Ésteres Metílicos*

Fizemos a caracterização dos óleos vegetais e dos ésteres metílicos obtidos a partir destes, através de métodos oficiais e recomendados da American Oil Chemists Society (AOCS, 1990):

- a) índice de saponificação, Método OM Cd 3-25;
- b) número de acidez, Método OM Cd 3a-63
- c) índice de iodo, Método de Wijs, OM RP Cd 1b-87

- d) índice de peróxidos, Método do ácido acético/ clorofórmio, OM Cd 8-53
- e) composição em ácidos graxos, OM Ce 1-62, método cromatográfico adaptado quanto a obtenção dos ésteres:

Para a análise cromatográfica, os óleos normalmente são analisados em forma de seus ésteres metílicos. Consequentemente, as análises cromatográficas exigem: (i) transformação do óleo vegetal em ésteres metílicos; (ii) disponibilidade de ésteres FAME, individuais e como mistura, de pureza conhecida como padrão de comparação.

5.3.1.1.1 Transformação dos Óleos Vegetais em Ésteres Metílicos para Caracterização por Cromatografia:

Em um frasco provido de um condensador, 0,5g de amostra foi refluxada durante 5min, com uma solução 0,5M de NaOH em metanol. À solução quente foram adicionados 15mL de solução esterificante (vide infra) e a mistura foi refluxada por três minutos. A seguir, os ésteres metílicos foram extraídos com 25mL de éter de petróleo e a solução etérica foi lavada 2 vezes com água e seca com MgSO₄. O solvente foi evaporado à pressão reduzida, a 35°C (HARTMAN e LAGO, 1973).

A solução esterificante foi preparada por adição de 2g NH₄Cl a 60mL de metanol, seguida de 3mL de H₂SO₄, refluxada por 15min e resfriada.

Com estes ésteres metílicos preparamos soluções com concentração 10⁻³ M em éter de petróleo, imediatamente antes da injeção.

5.3.1.2 Padrões para Cromatografia

Foram usados quatro tipos de padrões:

- a) Para a determinação dos tempos de retenção de cada éster, empregamos padrões FAME individuais dos ácidos C8:0 a C20:0, inclusive os ímpares, da Polyscience.
- b) Para a correção das proporções obtidas com as realmente injetadas, empregamos um padrão FAME, mistura de comprimento de cadeia de C8:0 até C24:0 (Sigma).
- c) Para o acerto das condições de análise, padrões preparados no laboratório.

d) Para correção entre quantidade injetada e a quantidade detectada (padrão interno), empregamos o heptadecanoato de metila (C17:0), também preparado no laboratório.

5.3.1.2.1 Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Empregados como Padrões.

Preparamos estes padrões através do refluxo do ácido graxo (octanóico, tetradecanóico, heptadecanóico ou eicosanóico) com o metanol (relação molar 1/400) em presença de resina de troca iônica XN-1010, seguida de filtração da resina e posterior destilação do éster à pressão reduzida (VOGEL, 1989). Os pontos de ebulição encontram-se na tabela 5.2.

Determinamos a pureza destes padrões por comparação com o padrão misto da Sigma. Os resultados se encontram na tabela 5.2.

TABELA 5. 2. CARACTERIZAÇÃO DOS PADRÕES SINTETIZADOS: ^{a,b}

Éster ^c	octanoato de metila	tetradecanoato de metila	heptanoato de metila	eicosanoato de metila
C8:0	95,3		2,3	2,8
C14:0	0,3	98,5	0,4	0,3
C16:0	0,9	1,5	0,4	0,8
C17:0			94,7	
C18:0	1,3		0,4	1,3
C18:1 Δ^9	1,1		0,5	0,7
C20:0	1,1		1,3	94,1
P.E. Obtido, °C/mmHg	81-4/15	160-3/10	190-4/10	214-5/10
P.E. lit ^d , °C/mmHg	83/15	155/7	184-187/9	215/10

(a) Cond. análise: Cromatógrafo Shimadzu GC 17A-2, coluna Supelcowax 10 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), Temp. inj.: 230°C, FID, a 260 °C. Taxa de aquecimento da coluna: 10°C/min até 160°C, 5°C/min até 240°C. Gás de arraste: N₂, com razão de divisão (split) de 1:50. (b) Média de 5 análises. Valores normalizados, para facilitar a comparação. (c) com estrutura C_n:d Δ^x , onde: n=número de carbonos, d=número de insaturações e x= posição da insaturação. (d) CRC HANDBOOK, 1972-1973.

5.3.1.3 Preparação em Larga Escala de Ésteres Metílicos dos Óleos Vegetais.

Para uso nos diagramas de fase e na descontaminação de solo, foi necessária a preparação em larga escala de ésteres metílicos dos óleos em estudo, por transesterificação.

Para os óleos de babaçu e de coco, as condições foram: Reação de 1mol de óleo com 5mols de metanol, na presença de 0,05% de metóxido de sódio como catalisador. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 10 horas, à temperatura de $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$, em um balão de três bocas, ao qual estava adaptado um condensador munido com tubo de secante. Após o resfriamento, a fase sobrenadante foi separada por decantação e lavada com água destilada a 40°C até a neutralidade. O excesso de água foi removido, por decantação e em seguida sob pressão reduzida (Konen, 1961).

Preparamos 6 bateladas de 0,5L de éster metílico de coco (CME) e 6 bateladas de 0,5L de éster metílico de babaçu (BME), totalizando 3L de cada.

O mesmo processo foi usado para o azeite de dendê, mas com metóxido de sódio equimolar ao azeite e 12h de agitação à temperatura de $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Ast, 1963). Fracionamos a mistura de ésteres obtida em duas partes, líquida e sólida, como segue:

Frascos para centrifugação foram preenchidos com os ésteres metílicos do azeite de dendê, fechados e mantidos a 4°C por 3 horas. A seguir, centrifugamos a 4°C , por 30 minutos a 4280g. A fração líquida (LME) foi recolhida e à fração sólida (SME) foram adicionados 50 mL de éter de petróleo. Repetimos o processo de centrifugação. Esta segunda parte líquida foi adicionada à primeira. O solvente foi removido à pressão reduzida (Tan e Hamilton, 1981).

Em seguida, as frações SME e LME foram branqueadas por agitação com Argila Tonsil, na proporção de $0,5\% m_{\text{argila}} / V_{\text{ésteres}}$, por 2 horas, a 40°C ; e posterior filtração para separar a argila. A quantidade final obtida das frações SME e LME foi de 600 mL e 550 mL, respectivamente.

Para prevenir a oxidação do material, estocamos os ésteres sob nitrogênio em frascos de polietileno, em geladeira.

5.3.2 Obtenção das Microemulsões

5.3.2.1 *Confecção dos Diagramas de Fase*

Os diagramas de fase pseudo-ternários foram executados com os componentes: tensoativo não-iônico, água destilada e ésteres metílicos, doravante designados como “óleos”, para facilitar a descrição.

A execução dos diagramas foi feita de acordo com o método abaixo, que será designado “Método dos Pontos”.

Numa série de tubos de ensaio Pyrex, munidos de tampas rosqueadas e revestidas internamente com Teflon, pesamos as quantidades calculadas de tensoativo, óleo e água destilada, nesta ordem (para alcançar o equilíbrio de fases mais rapidamente), com precisão de 0,01% (Kahlweit *et al.*, 1986 e 1988). Os tubos foram fechados; agitados por 1min (agitador de tubos Vórtex) e colocados num banho termostático à temperatura desejada.

Periodicamente, examinamos os tubos visualmente, a olho nu e entre polarizadores cruzados e anotamos, em função do tempo, o número e aspecto das fases formadas, até que o equilíbrio fosse atingido (o mesmo aspecto para mais de 3 tempos diferentes). Em seguida, mudamos a temperatura do banho, agitamos os tubos até homogeneizar as amostras, os recolocamos de volta no banho e repetimos o experimento. A temperatura inicial foi de 80 °C, decrescendo a intervalos de 5°C e 2,5 °C quando próximo às mudanças de fase. Todos os pontos que apresentaram equilíbrio inesperado foram repetidos desde a pesagem.

As anotações de cada ponto foram então colocadas em gráficos, ponto a ponto; e então através de programas gráficos comerciais, definidos os limites das áreas com igual número de fases.

5.3.2.1.1 Determinação do Meio contínuo da Fase, Água ou Óleo.

Após a definição dos diagramas de fase, as composições que apresentavam 2 fases foram repetidas com adição de corantes hidrofílico ou lipofílico. As misturas foram preparadas novamente, usando uma solução aquosa, 10^{-5} M do corante hidrofílico azul de metileno (cor azul) ao invés de

água e uma solução 10^{-5} M do corante lipofílico Sudan IV (cor vermelha) no óleo, ao invés do óleo.

As soluções foram homogeneizadas e deixadas na temperatura de ensaio até o equilíbrio. Observando a coloração das fases no equilíbrio, determinamos o componente predominante na fase: água para a fase azulada e óleo para a fase rosada.

5.3.2.2 Caracterização das Microemulsões Obtidas

5.3.2.2.1 Comportamento Reológico

Para a avaliação do comportamento reológico, utilizamos o reômetro Brookfield modelo LV-III. Foram utilizados como padrões de viscosidade água destilada e etilenoglicol. Os conjuntos de cone/ prato/ rotação utilizados permitiram uma precisão de viscosidade de 1%.

Inicialmente avaliamos o comportamento reológico dos óleos e do tensoativo $C_{9/11}EO_4$ individualmente.

As amostras foram preparadas pelo o Método de Pontos (item 5.3.2.1) e mantidas na temperatura de estudo até o momento de leitura. Usamos um programa do próprio aparelho, que permitiu a medida da viscosidade em função do tempo, da razão de cisalhamento e da temperatura, nos intervalos de 0 a 6min, 75 à $450s^{-1}$ e 35 à 45 °C, respectivamente. O valor da viscosidade, η , apresentado é a média aritmética de 3 leituras.

5.3.2.2.2 Coeficiente de Difusão Translacional, D

O coeficiente de difusão translacional, D, das μ Es foi determinado por espalhamento quasi-elástico de luz, utilizando o Sistema Malvern 4700MW.

Consideramos o óleo como meio contínuo. Para cada temperatura de ensaio o valor do incremento de índice de refração, dn/dc e η_0 dos óleos, foram determinados no refratômetro Abbe, a 632,8 nm; e no reômetro Brookfield modelo LV-III, respectivamente.

Para obtermos familiaridade com a técnica, inicialmente determinamos os valores de D para um sistema bis(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio/isooctano/ água, descrito em literatura (Zulauf e Eicke, 1979).

A seguir, fizemos os experimentos para os nossos sistemas medindo a flutuação da intensidade de luz espalhada em função do tempo (da ordem de microssegundos) num ângulo de espalhamento fixo de 90° (em relação à luz incidente).

As amostras foram preparadas de acordo com o Método de Pontos (item 5.3.2.1) e mantidas na temperatura de estudo até o momento de leitura, sendo então filtradas em filtro de acetato de celulose com porosidade de $0,45\mu\text{m}$ diretamente para a cela de leitura. Esta foi introduzida no compartimento de leitura e deixada por 15min na temperatura de ensaio para atingir equilíbrio térmico. Antes de aquisição dos dados de espalhamento, verificou-se sempre que as amostras estavam isotrópicas através do uso de polarizadores cruzados.

A função de correlação da intensidade de luz espalhada em função do tempo foi gravada no auto-correlador Malvern de 256 canais acoplado ao aparelho. A função de autocorrelação da corrente foto-elétrica da fotomultiplicadora foi analisada usando o método de cumulantes, obtendo-se como resultado D (Koppel, 1972; Pires, 1995).

Em cada determinação de D , utilizamos 2 conjuntos de 10 leituras. As leituras, após seleção por critérios estatísticos (para eliminar leituras problemáticas devido, por exemplo, ao espalhamento de luz oriundo da passagem de poeira pelo feixe de laser), foram somadas para produzir os pontos da curva da função de autocorrelação da aquisição. Para cada composição analisada fizemos determinações até a obtenção de dois conjuntos de leituras com o máximo de 2 leituras rejeitadas. O tempo total de aquisição variou entre 15min e 12h, dependendo da μE em estudo. O valor final de D foi a média aritmética destes dois conjuntos de leituras.

5.3.2.2.3 Difração de Raios X, DRX, das Microemulsões

As amostras, previamente preparadas e termostatizadas na temperatura de ensaio, eram colocadas em capilares de vidro borossilicato da Mark-

Röhrchen de 1,5mm de diâmetro com o auxílio de uma pipeta. Cada capilar era selado com parafilme e centrifugado a 1000 rpm por 15seg para eliminar as bolhas de ar. O capilar, com a amostra uniformizada, era introduzido no porta-capilar e termoestatizado.

As exposições aos raios X eram iniciadas após a estabilização da temperatura no porta-capilar (ao redor de 30 min após a montagem). Cada exposição durou 30h. A distância amostra filme foi de $11,0 \pm 0,2$ cm, sendo determinada com precisão para cada montagem.

Os difratogramas fotográficos obtidos, foram revelados e colocados contra uma mesa de medição, com luz indireta para a análise da ocorrência de padrões de difração. A seguir, os digitalizamos com um “scanner” e tratamos as imagens com o programa Corel Photo Paint (da Corel), tomando o cuidado de manter os valores de contraste e brilho iguais para todas as imagens digitalizadas, para facilitar a comparação.

5.3.3 Descontaminação de Solos pelas Microemulsões

5.3.3.1 *Caracterização do Solo Contaminado*

Para os testes de descontaminação utilizamos solo com contaminação natural de PAHs, do qual determinamos a análise mineralógica qualitativa, a distribuição granulométrica e a concentração total de PAHs da amostra.

A análise mineralógica qualitativa foi feita por difração de raios X. O difratograma foi obtido do material em pó, seco a 110°C, sem orientação preferencial da amostra, instalada em um porta-amostra padrão do difratógrafo Philips, modelo X'pert MPD, com ângulo de varredura (2θ) de 1 a 90 graus e um passo de $0,02^\circ$ (2θ) com 1 seg de tempo de aquisição por passo.

Efetuamos a distribuição granulométrica da amostra por análise em sedígrafo. Para tanto preparamos uma suspensão aquosa do solo com concentração de 0,5g/L, que foi agitada por 8 horas, sem a adição de defloculante e imediatamente analisada. Os resultados foram a média de 10 análises em série.

Para determinarmos a concentração total de PAHs no solo, submetemos amostras de solo a extração por tolueno em Soxhlet durante 6h.

O extrato foi seco sob pressão reduzida até massa constante. O resultado foi média de extrações em 3 amostras distintas.

5.3.3.2 *Preparação dos Modelos de Solo*

Como modelos de solo escolhemos dois meios diferentes: Argila Tonsil e sílica gel. Os modelos foram dopados com 3600 ppm de pireno. Para tanto preparamos uma suspensão de argila ou sílica em etanol (0,1g/mL) e então adicionamos o pireno. A mistura foi agitada com agitador mecânico por 12h e em seguida repousou por 48h. O solvente foi evaporado à pressão reduzida, à 45°C.

5.3.3.3 *Capacidade de Extração*

Desenvolvemos o seguinte método, para avaliar a capacidade de extração das μ Es: As amostras de μ E foram preparadas pelo "Método de Pontos" e deixadas no banho termostaticado na temperatura de extração, até atingir o equilíbrio. Em seguida, adicionamos o solo contaminado. Os tubos de ensaio foram novamente tampados, agitados por dois minutos em agitador vórtex e deixados em repouso pelo tempo de contato desejado. Após o tempo de contato, as amostras foram agitadas por 1min para homogeneização, transferidas para tubos de centrifugação, centrifugadas à 13400g por 15min, na mesma temperatura de extração. Após a centrifugação, retiramos a parte líquida sobrenadante com o auxílio de pipeta, evitando aspirar o solo decantado. Determinamos o teor de contaminantes neste fluido sobrenadante.

O processo de separação entre a fase líquida e o solo contaminado foi executado num intervalo de 30 \pm 10 min para todas as amostras. Todos os testes foram acompanhados de "brancos", isto é, amostras de composições semelhantes sem a adição de solo.

A determinação da concentração de contaminantes foi feita medindo-se a absorvância em $\lambda = 333\text{nm}$, à temperatura ambiente, usando etanol como diluente e o "branco" como o fundo. Na construção das curvas da Lei de Beer, usamos concentrações conhecidas de pireno para a argila e sílica. O solo contaminado foi extraído com tolueno durante 6horas (Soxhlet). O extrato foi seco à pressão reduzida até massa constante e então usado para a

construção do gráfico da lei de Beer para o solo. Em ambos os casos, a unidade de concentração foi ppm.

Os resultados de extração apresentados para cada ponto são a média de 3 amostras distintas (preparadas separadamente desde desde a pesagem das μEs).

5.3.4 Pós-tratamento do Solo

Após a separação sólido/ μE , as amostras de solo foram agitadas com água (1/10 solo/água em massa) por duas horas e centrifugadas por 30 min a 3200g, à 25 °C. Repetimos o processo mais 2 vezes.

As amostras de solo foram, então, secas sob pressão reduzida à 45°C e divididas em duas alíquotas: uma para a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) e outra para a determinação da área superficial, respectivamente.

5.3.4.1 *Capacidade de Troca de Cátions, CTC*

Determinamos a CTC, pela adsorção de azul de metileno, como descrito abaixo (Ritwo *et al.*; 1991;Cardoso, *et al.*, 1992; Santos, 1998):

Pesamos 0,5g de amostra em frasco de polietileno, adicionamos 50 mL de água destilada e ajustamos o pH para 3,5 com HCl 0,1 M. A suspensão foi agitada por 2h em agitador magnético, e deixada em repouso por 24h.

Após este tempo, titulamos a amostra lentamente (0,5 mL/min) com solução aquosa de azul de metileno 10^{-5} M (10^{-5} eq/L); MB. Acompanhamos a titulação colocando uma gota da suspensão sobre papel de filtro de filtração lenta. O término da reação foi verificado pela formação de uma auréola azul claro ao redor da gota. Adicionamos 2 mL em excesso.

Ajustamos o volume para 100mL e, novamente, deixamos em repouso por 24h. Após este tempo, a suspensão foi homogeneizada e filtrou-se uma alíquota em filtro 0,45 μm de acetato de celulose (Milipore).

A concentração de MB na solução original e em excesso no filtrado foi determinada por absorvância a $\lambda = 662\text{nm}$ ($\epsilon = 61.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), em

espectrofotômetro Beckman DU-70 à temperatura ambiente. A seguir calculamos a CTC pela consumo de MB em equivalentes por 100g amostra.

Os resultados apresentados são média de 2 determinações.

5.3.4.2 *Área Superficial*

As alíquotas para ensaio de área superficial foram liofilizadas e secas a vácuo em presença de P_2O_5 , a $60\text{ }^\circ\text{C}$, antes do ensaio.

O ensaio foi feito de acordo com o método ASTM – B4567/94, através da adsorção de nitrogênio gasoso, na temperatura do nitrogênio líquido (77K). Cada determinação foi o resultado da correlação linear entre a quantidade de gás adsorvida e a pressão relativa, p/p_0 , determinada a partir de 5 pontos no intervalo $0,05 < p/p_0 < 0,30$. Considerou-se a área superficial da molécula de N_2 igual a $0,1620\text{ nm}^2$.

6 REFERÊNCIAS

- ABOISSA LTDA.; Especificação para azeite de dendê, 1996.
- ADEEL, Z.; LUTHY, R.G.; in: SABATINI, D.A.; KNOX, R.C.; HARWELL, J.H. (eds); "*Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*", ACS Symposium Series 594, American Chemical Soc, Washington, DC, 1994, pp 38-53.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C.; "*Chemical Principles of Environmental Pollution*", 2nd.ed., Chapman and Hall, London, 1997, pp. 55-57.
- AOCS (American Oil Chemists Society), "*Official and Recommended Methods of Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils*", American Oil Chemists Society, Champaign, 1990.
- ANGEL, L.R.; FENNELL EVANS, D.; NINHAM, B.W.; *J. Phys. Chem.*; 87, 538-540 (1983).
- ANTONIADIS, A.M.C.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- AST, H.J.; *Analytical Chemistry*, 35, 1539 (1963).
- AVEYARD, R., BINKS, B. P.; FLETCHER, P.D.I.; KIRK, A.J.; SWANSBURY, P.; *Langmuir*, 9, 523 (1993).
- ATKINS, P.W.; "*Physical Chemistry*", 5th. Ed., Oxford University Press, Oxford, 1994, pp 183-264.
- BAIKER, A.; *Inter. Chem. Eng.*; 25(1), 16 (1985).
- BEATTIE, J.A.; OPPENHEIM, I., "*Principles of Thermodynamics*"; (studies in modern thermodynamics; 2); Elsevier Scientific Publ. Co.; Amsterdam, 1979, pp 9-10.
- BECHER, B; SCHICK, M.J; in: "*Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*", Surfactant Science Series, V. 23., Marcel Dekker, New York, 1987, p. 435.
- BEDDING, N.D., McINTYRE, A.E.; LESTER, J.N., 1983; *Sci. Total Environ.*, 27, 163 (1983).
- BONKHOFF, K.; SCHWUGER, M.J.; SUBKLEW, G.; in: SOLANS, C; KUNIEDA, H. (eds); "*Surfactant Science Series*", Vol 66; Marcel Dekker, New York, 1997, pp- 355-374,.
- BRITO, M. S.; "*Aspectos gerais da produção de oleaginosas e da indústria de óleos vegetais no Nordeste*"; BNB, ETENE, Fortaleza, 1983; 204 p.

- BROWN, G.H.; *Chemistry*, 40(9), 10 (1967).
- BROWN, W.; JOHNSEN, R.; STILBS, P.; *J. Phys. Chem.*; 87, 4548 (1983).
- BROWN, W.; PU, Z.; RYMDÉM, R.; *J. Phys. Chem.*; 92, 5086 (1988).
- BROWN, W.; RYMDÉM, R.; *J. Phys. Chem.*; 91, 3565 (1987).
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 62, 1723 (1940).
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- BURAUER, S.; SACHERT, T.; SOTTMANN, T.; STREY, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4299 (1999).
- CADENA, F; CAZARES, E; in: SHAWNEY; B. (ed); "Organic Pollutants in the Environment", (CMS Workshop Lectures), vol.8, The Clay Minerals Society, Boulder, 1996, pp 69-94.
- CAMPESTRE Ind.Com.Óleos Vegetais Ltda.; Especificação para Óleo de coco refinado, 1996.
- CARDOSO, S.R.F.; ANGELERI, F.B.; SANTOS, H.S.; AUMOND, J.J.; SANTOS, P.S.; *Cerâmica*, 38(254), 21 (1992).
- CASTRO, A.C.; "Estudo da competitividade da indústria brasileira: competitividade na indústria de óleos vegetais; nota técnica setorial do complexo agroindustrial"; MCT/ FINEP/ PADCT, Campinas, 1993, 198pp.
- CHACHATY, C.; *Progr. NMR Spectr.*; 19, 183 (1987).
- CHANG, N.J.; KALER, E.W.; *Langmuir*, 2, 184 (1986).
- CHERRY, J. BARKER, J.F.; FEENSTRA, S.; GILLHAM, R.W.; MACKAY, D.M.; SMYTH, D.J.A.; in: KOBUS, H. (ed); "Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in-situ technologies", Springer, Berlin, 1996, pp 101-127.
- CIOLA, R.; "Fundamentos da Catálise", 1^aed.; EDUSP, ED. Moderna, São Paulo, 1981, pp. 45-50.
- CIONE, A.P.P.; NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; *J. Colloid Interface Sci.*, 198, 106 (1998).
- CLAESSON, P.M.; KJELLANDER, R.; STENIUS, P. ; CHRISTENSON, H.K.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 2735 (1986).

- CLEMENS, W.; *Tese de Doutorado*; Heinrich- Heine- Universität, Düsseldorf, 1994.
- CLEMENS, W.; HAEGEL, F.-H.; SCHWUGER, M.J.; SOEDER, C.; STICKDORN, K.; WEBB, L.; Patente WO94/ 04289; 03/03/1994.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 53rd. Edition, 1972-1973.
- CULLITY, B.D.; "*Elements of X-Ray Diffraction*"; Addison-Wesley Series in Metallurgy; Addison-Wesley Pu. Co.; Reading, 1967- 3^a. reimp., copyright 1956.
- DARIAN, S.T; WEINBERG, S.P.; Patente WO 90/06795 28/06/90; 1990.
- DE GENNES, P.G.; TAUPIN, C.; *J. Phys. Chem.*, 86(13), 2294 (1982).
- DIERKES, F.; HAEGEL, F.H.; SCHWUGER, M.J.; *Colloids and Surf. A*; 141, 217 (1998).
- DOWNEY, R.K.; TAYLOR, D.C.; *OCL*, 3(1), 9 (1996).
- EL SEOUD, O.A.; in HINZE, W.L. (ed);: "*Organized Assemblies in Chemical Analysis*", Vol. 1, Jai Press, Greenwich, 1994, p.1
- ELLIS, W.D.; PAYNE, J.R.; "*Treatment of contaminated soils with aqueous surfactants*", USEPA Report n. EPA/ 600/ 2-85/129, NTIS PB 86-122, United States Environmental Protection Agency, Ada, OK, 1985.
- FAO (Food and Agriculture Organization of United Nations); Banco de dados FAOSTAT em [http:// apps.fao.org](http://apps.fao.org), 1999.
- FELLENBERG, G.; "*Introdução aos problemas da poluição ambiental*", Trad. Juergen Heinrich Maar; EPU/ Springer/ EDUSP; São Paulo, 1980.
- FENNELL EVANS, D.; MITCHELL, D.J.; NINHAM, B.W.; *J. Phys. Chem.*, 90, 2817 (1986).
- FENNELL EVANS, D.; WENNERSTRÖM, H.; "*The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*", (Advances in interfacial engineering); VCH Publishers, New York, 1994, p. 451-483.
- FIGUEIREDO, J.L.; RAMÔA RIBEIRO, F.; "*Catálise Heterogênea*", Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989, pp.96-99.
- FINDLAY, A.; "*The Phase Rule and its applications*"; 8^a. ed., Dover Publications, New York, 1945, p. 2-13.
- FRIBERG, S.E., in: EICKE H.-F., PARFITT, G.D. (eds); "*Interfacial Phenomena in Apolar Media*", Marcel Dekker, New York, 1987, p.93.

- GDCh, Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA); *“Existing Chemicals of Environmental Relevance: criteria and list of chemicals”*; VCH Verlagsgesellschaft GmbH; Weinheim, 1989.
- GESSNER, F.; SCHIMITT, C.C.; NEUMANN, M. G.; *Langmuir*, 10, 3749 (1994).
- GIBBS, J.W.; *“Scientific Papers”*, vol I- *Thermodynamics*, Longmans, Green and Co. , New York, 1906.
- GIOIELLI, L.A.; MORENO, P.C.; *Rev. Farm. Bioquím. Univ. S.Paulo*, 29, 35 (1993).
- GIOIELLI, L.A.; PITOMBO, R.N.M.; SAKATE, M.S.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*; 12(1), 35 (1992).
- GIOIELLI, L.A.; PITOMBO, R.N.M.; VITOLO, M.; BARUFFALDI, R. ;OLIVEIRA, M.N.; MORENO, P.C.; *La Rivista Italiana delle sostanze grasse*, 72, 115 (1995).
- GOLUBOVIC, L.E; LUBENSKY, T.C.; *Phys. Rev. A*; 41, 4343 (1990).
- GOMPPER, G.; SCHICK, M.; *“Self- Assembling Amphiphilic Systems”*, (Phase Transitions and Critical Phenomena Series), v 16, Academic Press, London, 1994, pp 5-13.
- GRADZIELSKI, M.; LANGEVIN, D.; SOTTMANN, T.; STREY, R.; *J.Phys. Chem.* ; 106(19), 8232 (1997).
- HAEGEL, F.-H.; comunicação pessoal, 1999.
- HAMBY, D. M.; *Sci. Total Environ.*, 191, 203 (1996).
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A.; *Lab. Practice*, 22, 475 (1973).
- HIEMENZ, P.C.; *“Principles of Colloid and Surface Chemistry”*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1986.
- HOU, M.-J.; KIM, M.; SHAH, D.O.; *J. Colloid Interface Sci.*, 123, 398 (1988).
- HYVÖNEN, L.; LAMPI, A.-M.; VARO, P; KOIVISTOINEN; *J. Food Comp. Anal.*, 6, 24 (1993).
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), Banco de dados SIDRA: www.ibge.gov.br, 1999.
- JADA, A.; LANG, J.; ZANA, R.; MAKHLOUFI, R.; HIRSCH, E.; CANDAU, S.J.; *J. Phys. Chem*, 94, 381 (1990a).

- JADA, A.; LANG, J.; ZANA, R.; MAKHLOUFI, R.; HIRSCH, E.; CANDAU, S.J.; *J. Phys. Chem*, 94, 387 (1990b).
- JOHNSTON, C. T.; in: SHAWNEY; B. (ed); "Organic Pollutants in the Environment, CMS Workshop Lectures", vol.8, The Clay Minerals Society, Boulder, 1996, p.1.
- JUHASZ, A.L.; BRITZ, M.L.; STANLEY, G.A.; *Wat. Sci. Tech.*; 36(10), 45 (1997).
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, 654 (1985).
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; FIRMAN, P.; *J. Phys. Chem.*, 90, 671 (1986).
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; FIRMAN, P.; HAASE, D.; JEN, J.; SCHOMÄCKER, R.; *Langmuir*, 4, 499 (1988a).
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; HAASE, D.; FIRMAN, P.; *Langmuir*, 4, 785 (1988b).
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; HAASE, D.; KUNIEDA, H.; SCHMELING, T.; FAULHABER, B.; BORKOVEC, M.; EICKE, H.-F.; BUSSE, G.; EGGERS, F.; FUNCK, TH.; RICHMANN, H; MAGID, L.; SÖDERMAN, O.; STILBS, P.; WINKLER, J.; DITTRICH, A.; JAHN, W.; *J. Colloid. Interface Sci.*, 118, 436 (1987).
- KAHLWEIT, M.; *Tenside Surf. Det.* 30, 83 (1993).
- KAHLWEIT, M; STREY, R; BUSSE, G.; *Physical Review E* 47(6), 4197 (1993).
- KESSLER, M. A.; WOLFBEIS, O. S.; *Chem. Phys. Lipids*, 50, 51 (1989).
- KOCH, R.; WAGNER, B. O; "Umweltchemikalien: Physikalisch- chemische Daten, Toxitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten"; 2^a. ed.; VCH Verlagsgesellschaft GmbH; Weinheim, 1991; pp. 332-56.
- KONEN, et al.; in: MARKLEY, K. S.(ed.); "Fatty acids; their chemistry, properties, production and uses"; 2nd ed. part 2, Interscience Publishers; N. York, 1961.
- KOPPEL, D.E.; *J. Chem. Phys.*, 57, 4841 (1972).
- KUMAR, C.; BALASUBRAMANIAN, D.; *J. Colloid Interface Sci.*; 69(2), 271, (1979).
- KUNIEDA, H.; SHINODA, K.; *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 107 (1985).
- KUNIEDA, H.; YAMAGATA, M.; *Langmuir*, 9, 3345 (1993).

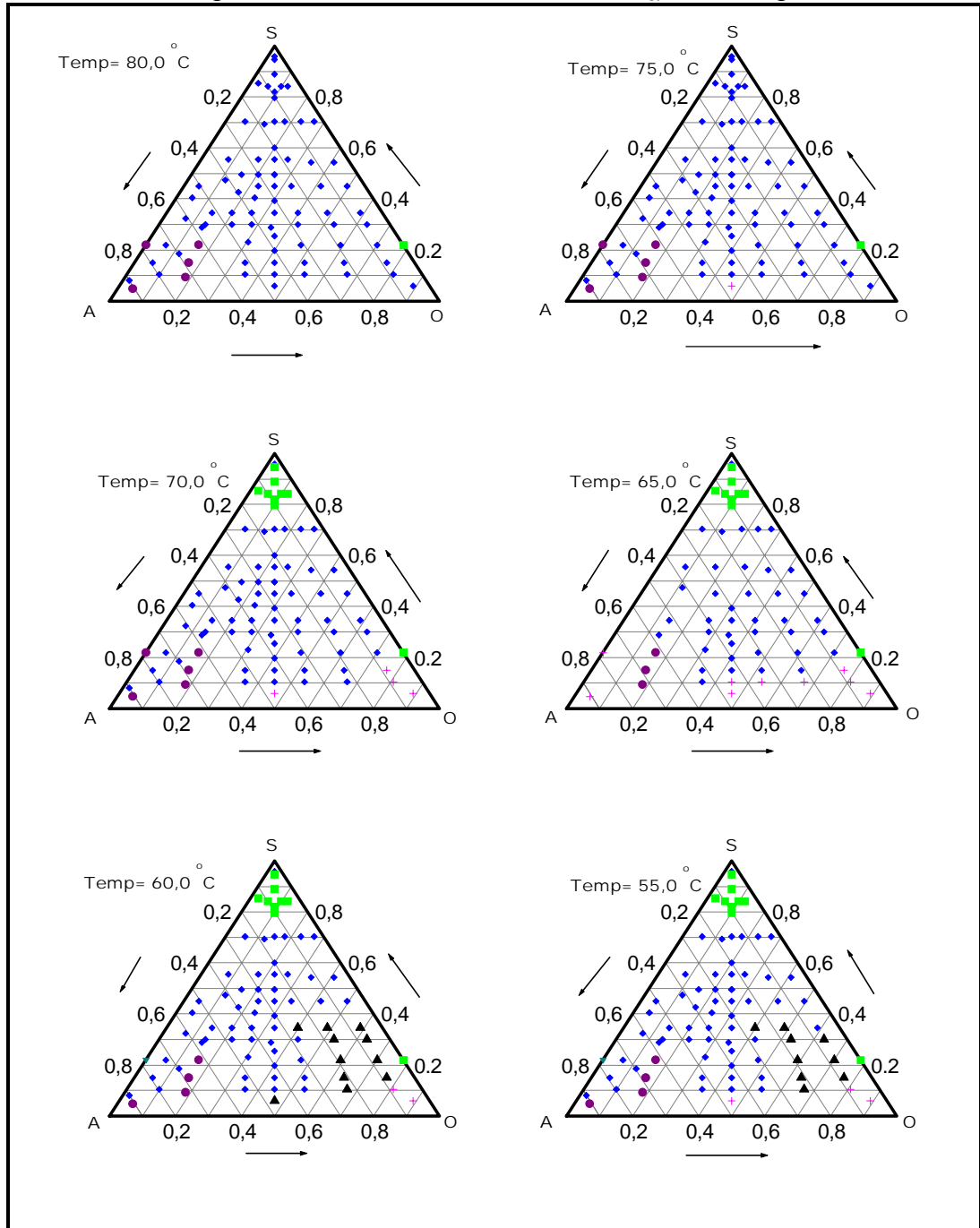
- LANÇAS, F. M.; "Cromatografia Gasosa", Acta, São Carlos, 1993.
- LEUNG, R., SHAH, D.O., *J. Colloid Interface Sci.*, 120, 320 (1987).
- LIST, G.R.; MOUNTS, T.L.; ORTHOEFER, F.; NEFF, W.E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 379 (1995).
- LORENZI, H.; "Árvores brasileiras, manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil"; Editora Plantarum Ltda.; Nova Odessa, 1992, pp 277 –284.
- MARKLEY, K.S.; "Fatty acids; their chemistry, properties, production and uses", Interscience, New York, 1961, 2nd ed., part 2.
- MARKOWZ, G., "Hochdruckextraktion polychlorierter Biphenyle aus Böden und anderen feinkörnigen Feststoffen", Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3321, Jülich, 1996.
- MCCONNELL, M.L.; *Anal. Chem.*, **53**, 1007A (1981).
- MILLER, C.A.; QUTUBUDDIN, S.; in: EICKE, H.-F.; PARFITT, G.D. (eds); "Interfacial Phenomena in Apolar Media", Marcel Dekker, New York, 1987, p.118.
- MÖNIG, K.; *Tese de Doutorado*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1997.
- MÖNIG, K.; HAEGEL, F.-H.; SCHWUGER, M.J.; *Tenside Surf. Det.*, 33, 228 (1996).
- MÖNIG, K; CLEMENS, W.; HAEGEL, F.-H.; SCHWUGER, M.J.; in: SHAH, D.O.; "Micelles, microemulsions, and monolayers: Science and Technology"; Marcel Dekker, New York, 1998.
- MORO, S.L.; SANTINI, P.; *Cerâmica*, 12(47/48), 203 (1966).
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N.; "Organic Chemistry", 6th. ed.; Prentice Hall Inc.; New Jersey, 1992, p- 1120.
- MOZAYENI, F.; SZAJER, G.; WALTERS, M.; *J.Am.Oil Chem. Soc.*; 73, 519 (1996).
- NASH, J. H., "Field Studies of in-situ soil washing", USEPA Report n. EPA/ 600/ 2-87/110, PB- 88146808, United States Environmental Protection Agency, Ada, OK, 1987.
- NCR (National Research Council), "Oil in the Sea, inputs, fates and effects", National Academic Press, Washington, DC, 1985, 602 pp.

- NINHAM, B.W.; CHEN, S.J.; FENNELL EVANS, D.; *J.Phys.Chem.*, 88, 5855 (1984).
- O'CONNOR, C.J., in: EICKE H.-F.; PARFITT, G.D. (eds), "*Interfacial Phenomena in Apolar Media*", Marcel Dekker, New York, 1987, p.187.
- O'CONNOR, C.J.; CLEVERLY, D.R.; *Biocatalysis and Biotransformation*, 12(2), 193 (1995).
- OLSSON, U.; SHINODA, K.; LINDMAN, B.; *J. Phys. Chem.*; 90, 4083 (1986).
- PAI (Population Action International), "Conservando a Terra: População e Produção Sustentável de Alimentos", edição própria, Washington, 1995.
- PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.F.; "*Purification of Laboratory Chemicals*", 3.ed.; Pergamon Press, New York, 1988.
- PIRES, P.A.R.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, USP, São Paulo, 1995.
- RAISWELL, R.W.; BRIMBLECOMBE, P.; DENT, D.L.; LISS, P.S.; "*Environmental Chemistry, Resource and Environmental Sciences Series*", Eduard Arnold Publ. Ltd.; London, 1980, pp 74-76.
- RAO, P.S.C.; LEE, L.S.; WOOD, A.L.; "*Solubility, Sorption, and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Complex Mixtures*", USEPA Report n. EPA/600/ M-91/ 009, United States Environmental Protection Agency, Ada, OK, 1991.
- ROOZEBOOM, Z. *Physikal. Chem.*; 15, 147 (1894).
- RUCKENSTEIN, E.; *Chem. Phys. Lett.*; 57(4), 517 (1978).
- RYTWO, G.; SERBAN, C.; NIR, S.; MARGULIES, L.; *Clays Clays Miner.*; 39(5), 551 (1991).
- SABATINI, D.A.; KNOX, R.C.; HARWELL, J.H.; "*Surfactant- Enhanced Subsurface Remediation, Emerging Technologies*", ACS Symposium Series 594, American Chemical Soc, Washington, DC, 1994, pp1-8.
- SÁNCHEZ-LEAL, J.; GONZÁLEZ, J.; RIBOSA, I.; GARCÍA, M.T.; "*Proceedings of the first Symposium of Croatian Society of Surfactants*", Rovinj, Croacia, 25-27, maio, 1993.
- SANTOS, L.H.; Div. Matéria Prima, Incepa S/A; comunicação pessoal, 1998.
- SANTOS, P. S.; "*Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras; v.1-Fundamentos*"; Edgard Blücher Ed.; EDUSP; São Paulo, 1975.

- SCHUBERT, K.V.; KALER, E.W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 190 (1996).
- SCRIVEN, L. E.; *Nature*, 263, 123 (1976).
- SHAW, D.J.; “*Introdução à química dos colóides e de superfícies*”, trad. Maar, J.H.; Edgard Blücher, EDUSP, São Paulo, 1975, pp143-152.
- SHINODA, K.; *Colloid Polym. Sci.*; 68, 1 (1983).
- SHINODA, K.; FUKUDA, M.; CALSSON, A.; *Langmuir*, 6, 334 (1990).
- SHINODA, K.; KUNIEDA, H.; OBI, N.; FRIBERG, S.E.; *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 304 (1981).
- SJÖBLOM, J.; LINDBERG, R.; FRIBERG, S.E.; *Adv. Colloid Interface Sci.*; 95, 125 (1996).
- SORNETTE, D; OSTROWSKI, N; in: GELBART, W.M.; BEN-SHAUL, A.; ROUX, D. (eds.); “*Micelles, Membranes; Microemulsions, and Monolayers*”; (Partially Ordered Systems series), Springer-Verlag, New York, 1994, pp 251-302.
- STILBS, P.; LINDMAN, B.; *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 290 (1984).
- STOCK, R.S.; RAY, W.H. *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, 23, 1393 (1985).
- STREY, R.; *Colloid Polym. Sci.*; 272, 1005 (1994).
- STUBENRAUCH, C.; NYDÉN, M.; FINDENEGG, G.H.; LINDMAN, B.; *J. Phys. Chem.*; 100, 17028 (1996).
- SWE, P.Z.; CHE MAN, Y.B.; GHAZALI, H.M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 343 (1995).
- TABONY, J.; *Nature*, 319, 400 (1986a).
- TABONY, J.; *Nature*, 320, 338 (1986b).
- TAN, B.K; HAMILTON, R.J.; *J. Am. Oil Chem. Society*, 58, 1 (1981).
- TENJARLA, S.; *Crit. Rev. Ther. Drug*, 16(5), 461 (1999).
- TESTARD, F.; ZEMB, TH.; *J. Colloid Interface Sci.*, 219, 11 (1999)
- THOMAS, G.W.; in: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (eds); “*Methods of Soil Analysis*”, Part 2; Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am., Madison, 1982, pp-159.

- ULLMANN, F.; GERHARTZ, W. (ed.); “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, 5a. ed. Compl. revisada; vol. A10; VCH Verlag, Weinheim, 1993; pp210-221.
- USEPA, “*Potencial contaminants of concern*”; in:
www.epa.gov/OST/pubs/ITM/table9-1.htm; março, 1998.
- VAN OLPHEN, H.; “*An Introduction to Clay Colloid Chemistry*”; John Wiley and Sons, Inc.; New York, 1977; pp 64-70.
- VOGEL, A.I.; “*Vogel’s Textbook of Practical Organic Chemistry*”; 5 ed.; Longman, London, 1989.
- WEBER, R.R., ZANARDI, E.; BÍCEGO, M.C.; *Relat. Téc. Inst. Oceanogr.*, 43, 1 (1998).
- WILSON, D.J., CLARKE, A.N.; CLARKE, J.H., *Sep. Sci. Technol.*, 23(10/11), 991 (1988).
- WORMUTH, K.; KALER, E. W.; *J.Phys. Chem.*; 93, 4855 (1989).
- WRI (World Resources Institute, United Nations Environment Programme, United Nations Development Programme); “*World Resources, 1990-1991*”, Oxford University Press, New York, 1990.
- ZULAUF, M.; EICKE, H.-F.; *J. Phys. Chem.*, 83(4), 480 (1979).

Diagrama de Fases- Sistema BME/ C_{9/11}EO₄/ água

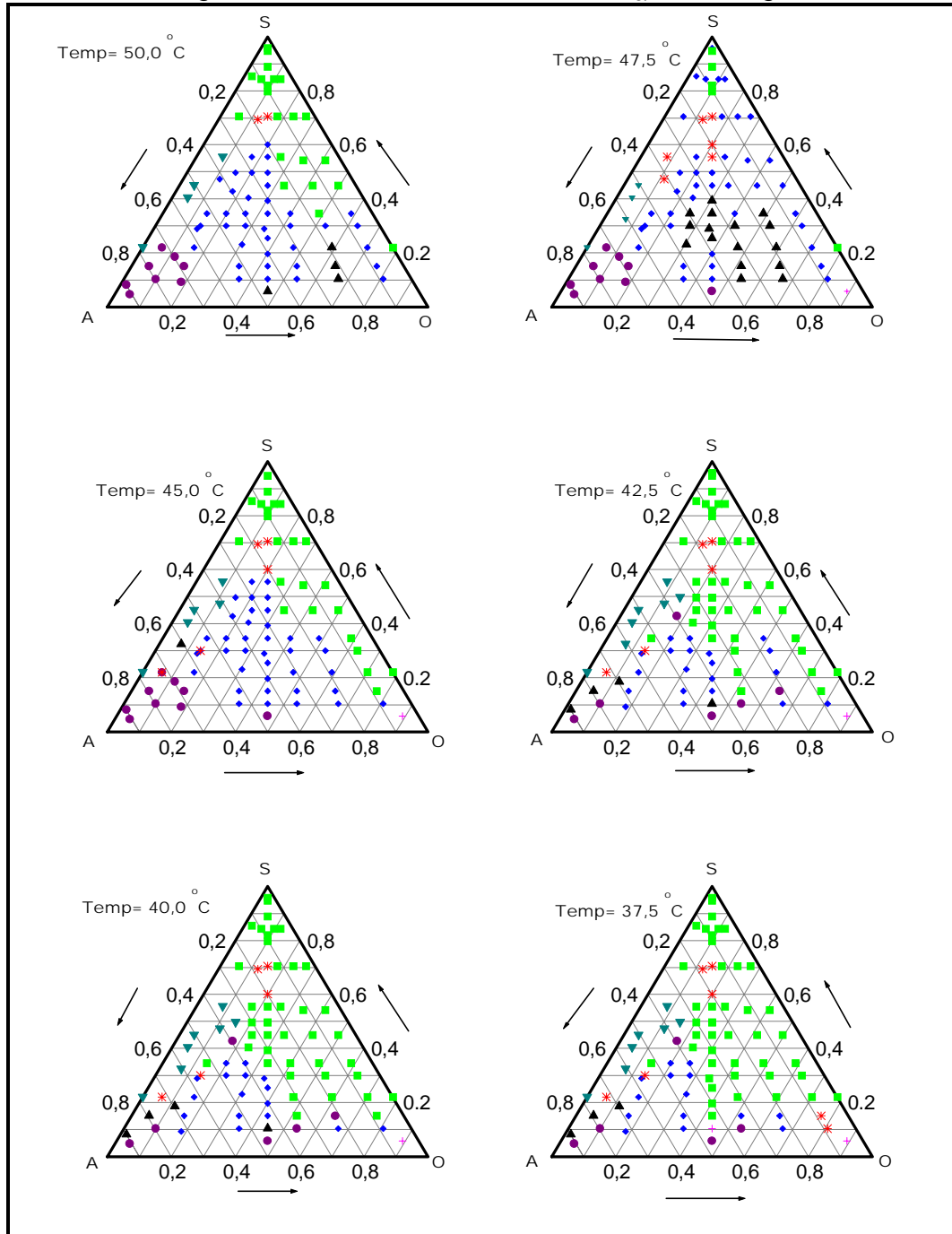


Legenda: Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3ϕ , três fases
- ◆ 2ϕ : duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 2ϕ , duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- 1ϕ , monofase (μE)
- ★ LC + μE , duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- ✦ E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema BME/ C_{9/11}EO₄/ água

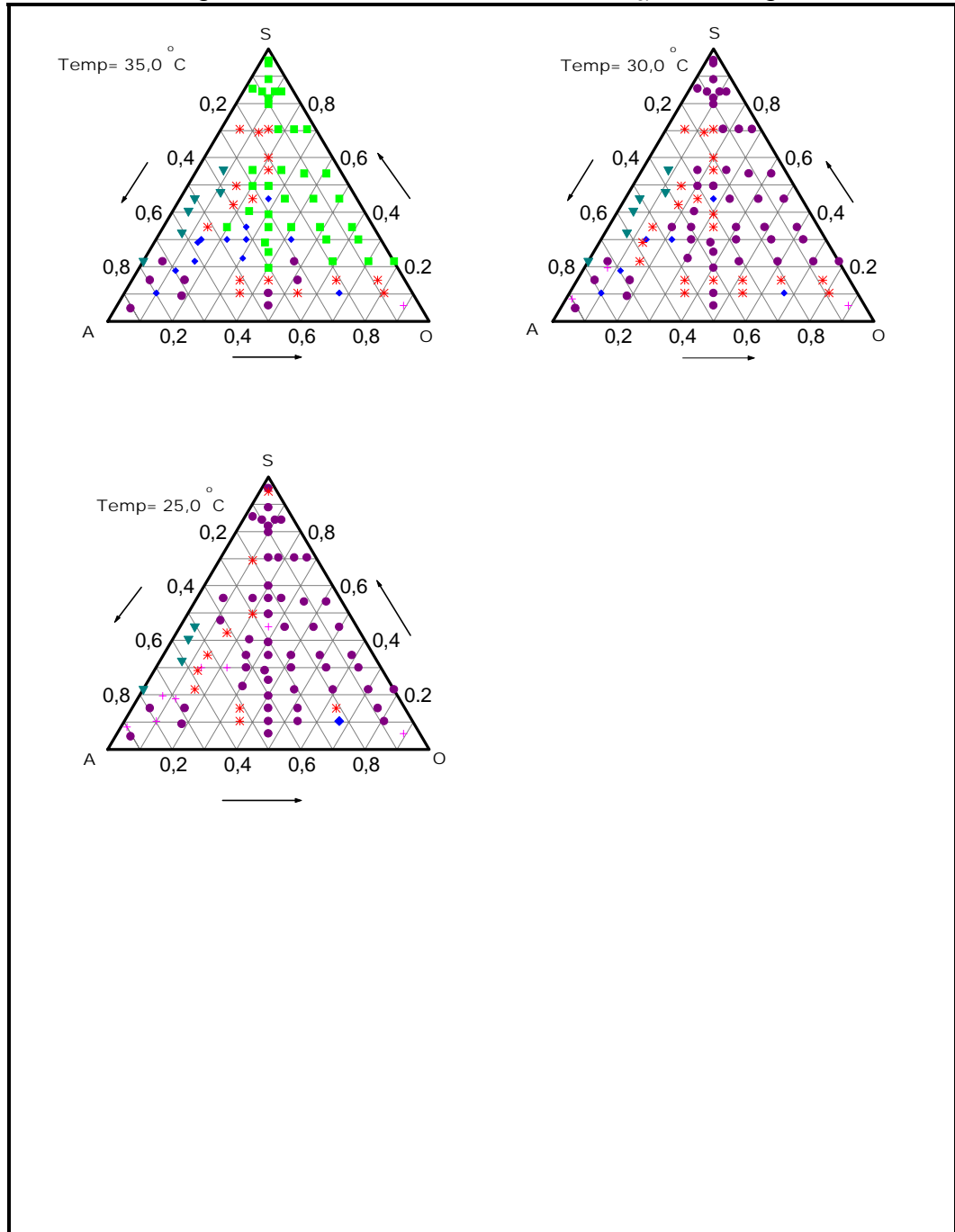


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema BME/ C_{9/11}EO₄/ água

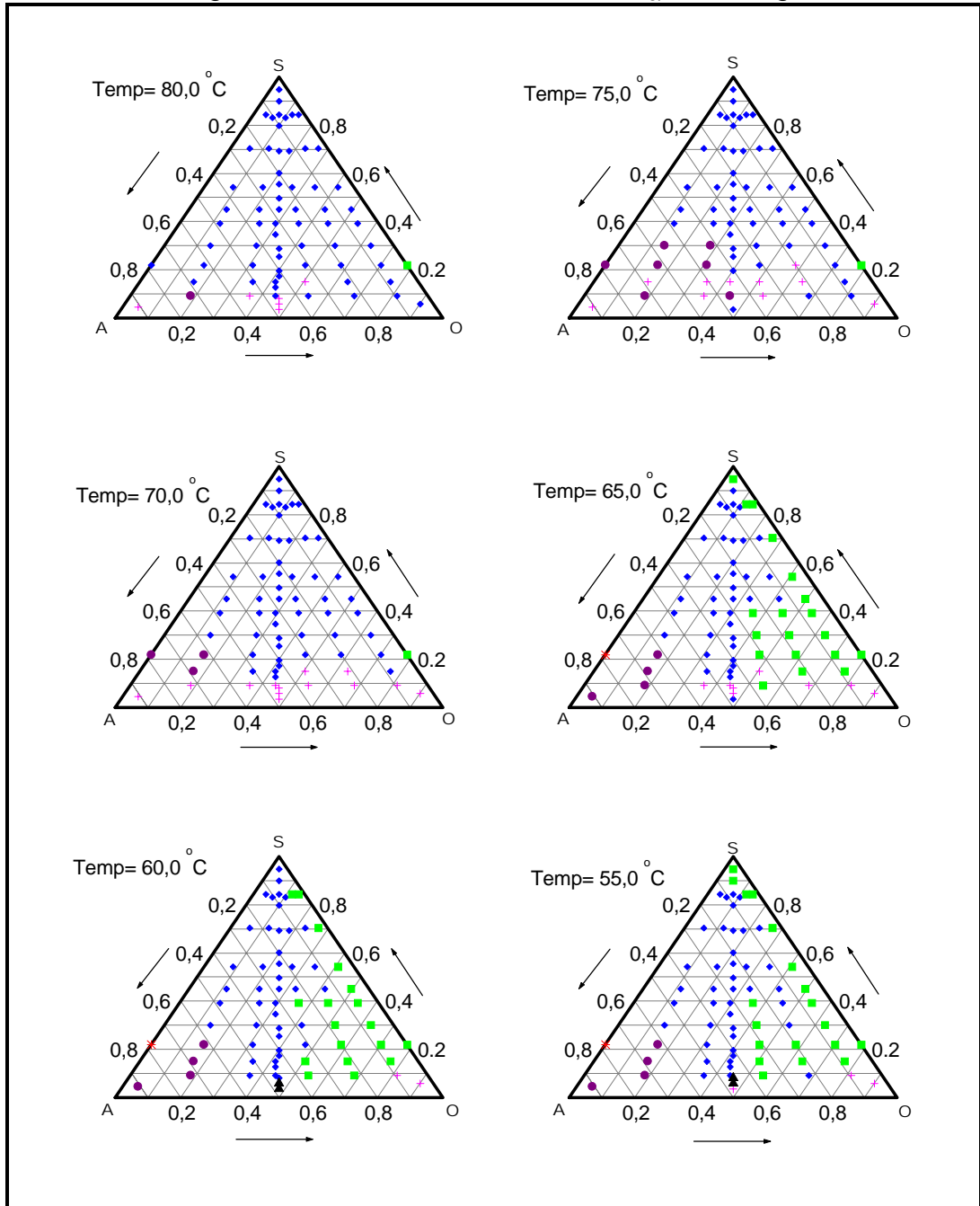


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema CME/ C_{9/11}EO₄/ água

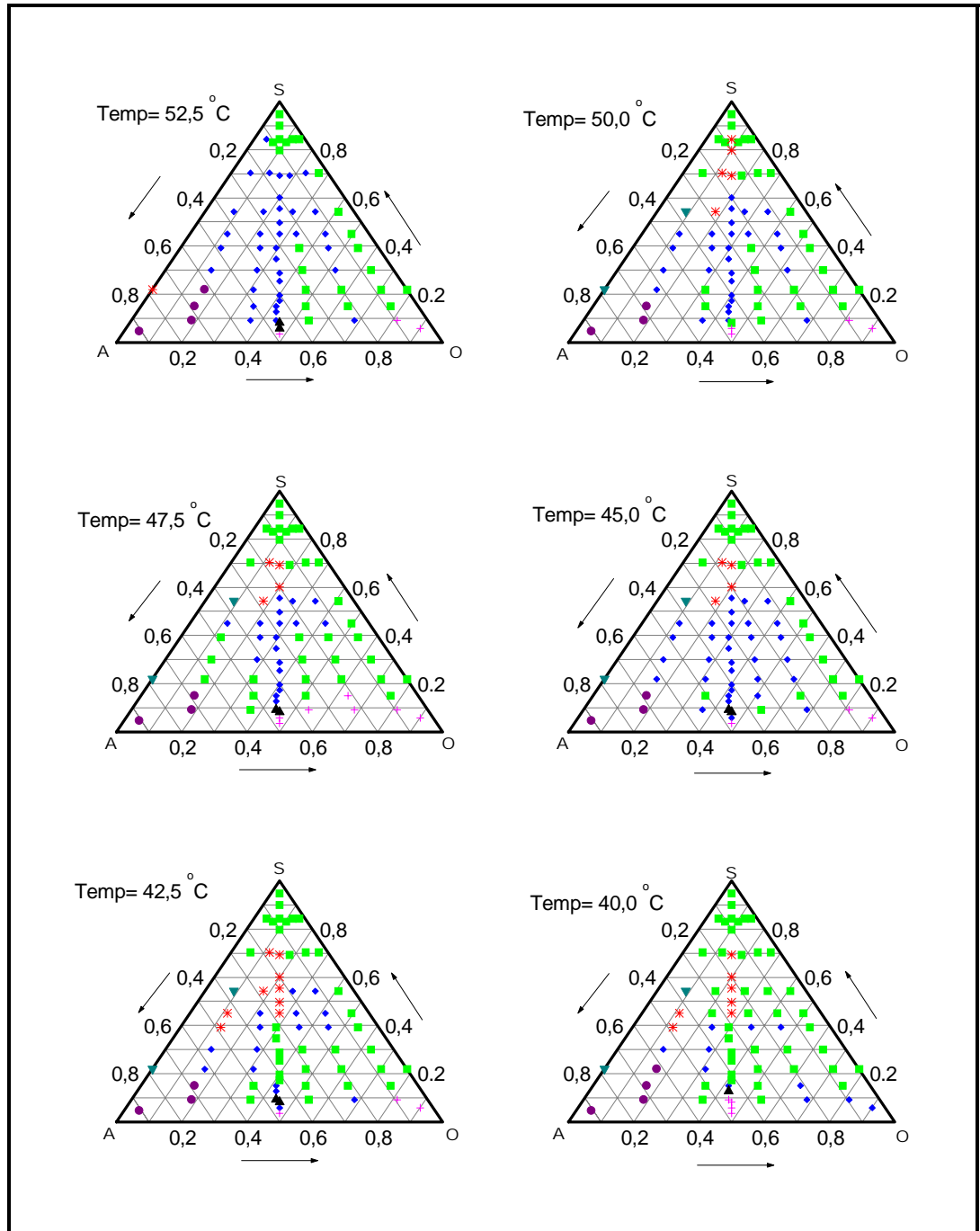


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema CME/ C_{9/11}EO₄/ água

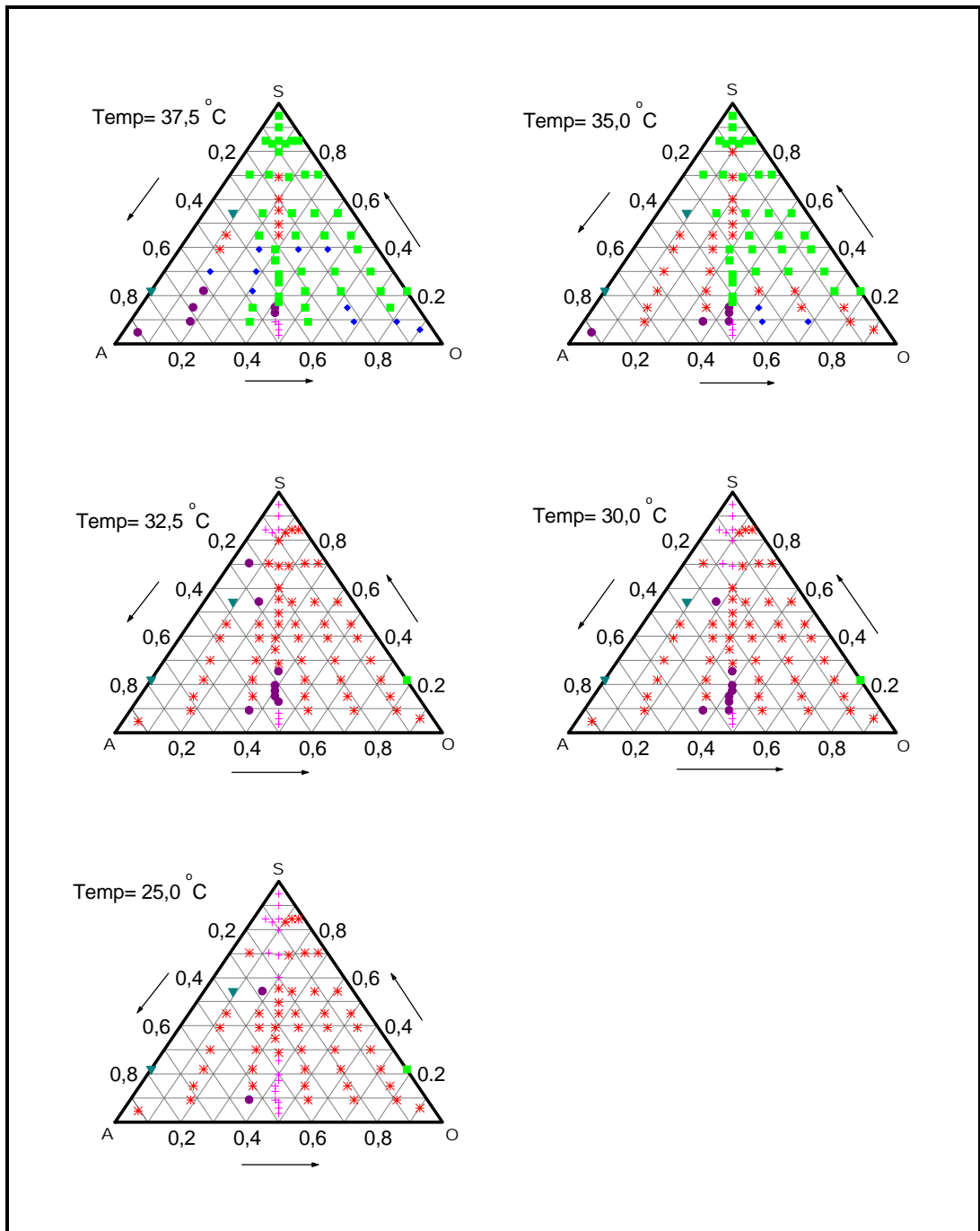


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema CME/ C_{9/11}EO₄/ água

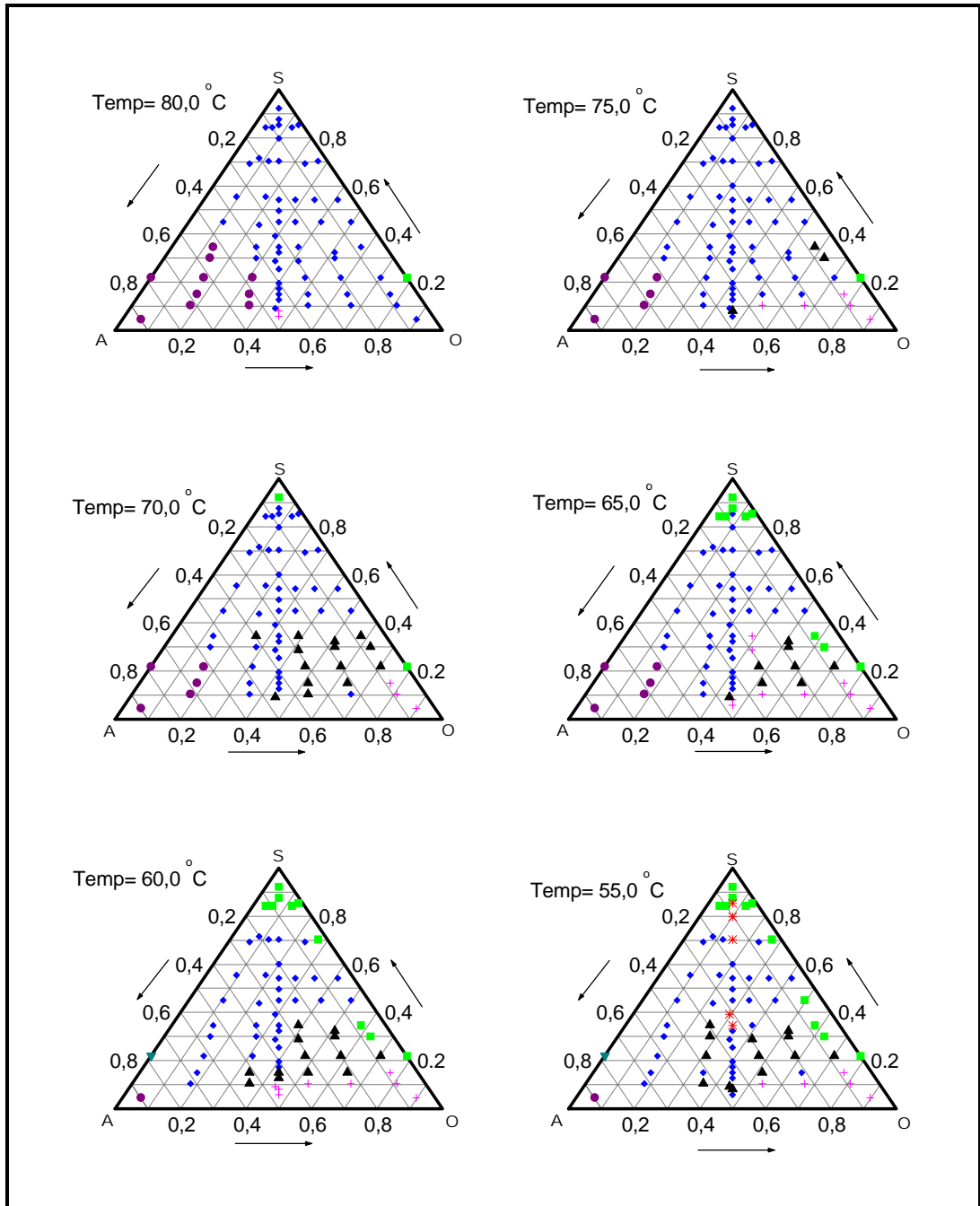


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- $\underline{2\phi}$, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ $\underline{2\phi}$: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema SME/ C_{9/11}EO₄/ água

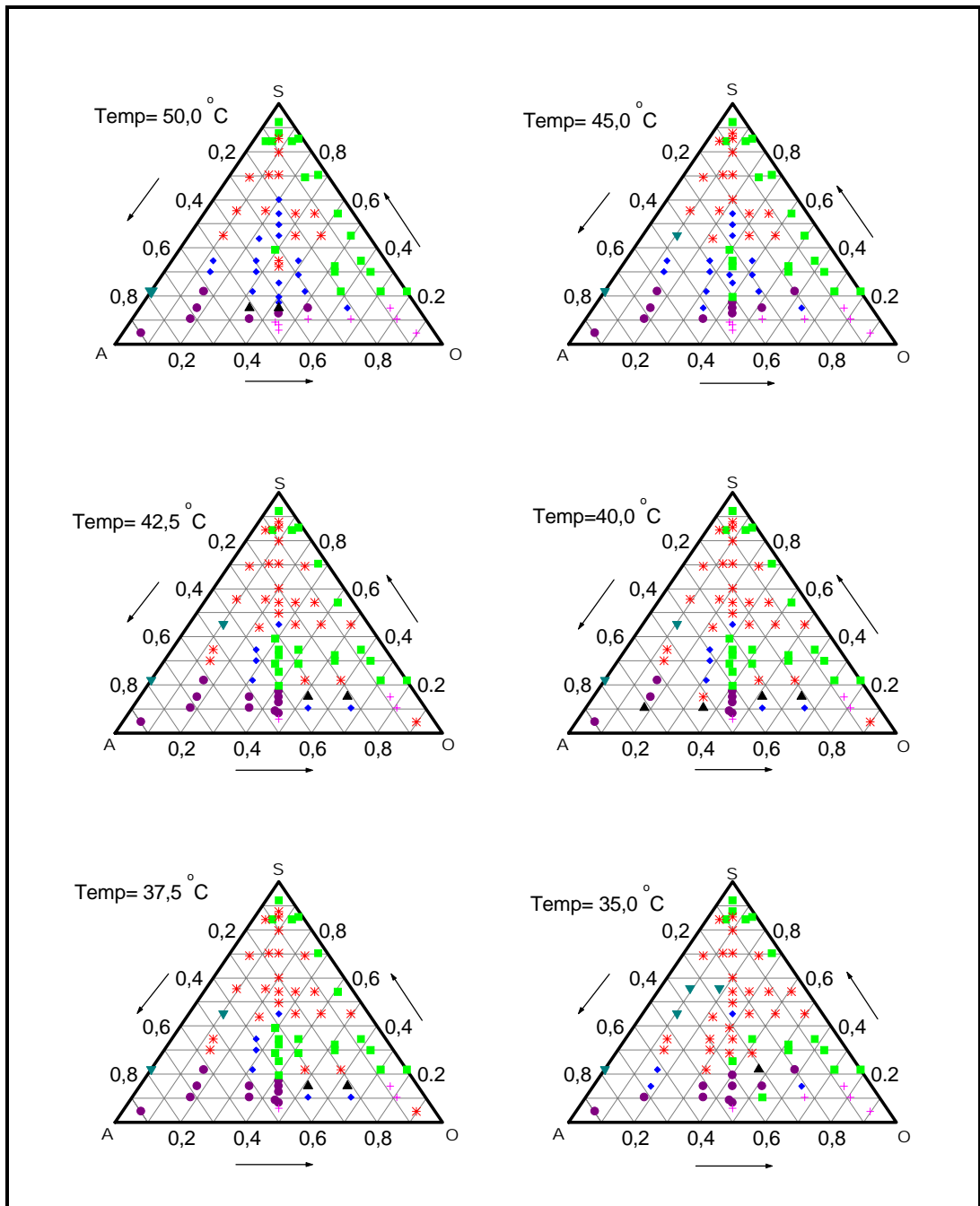


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema SME/ C_{9/11}EO₄/ água

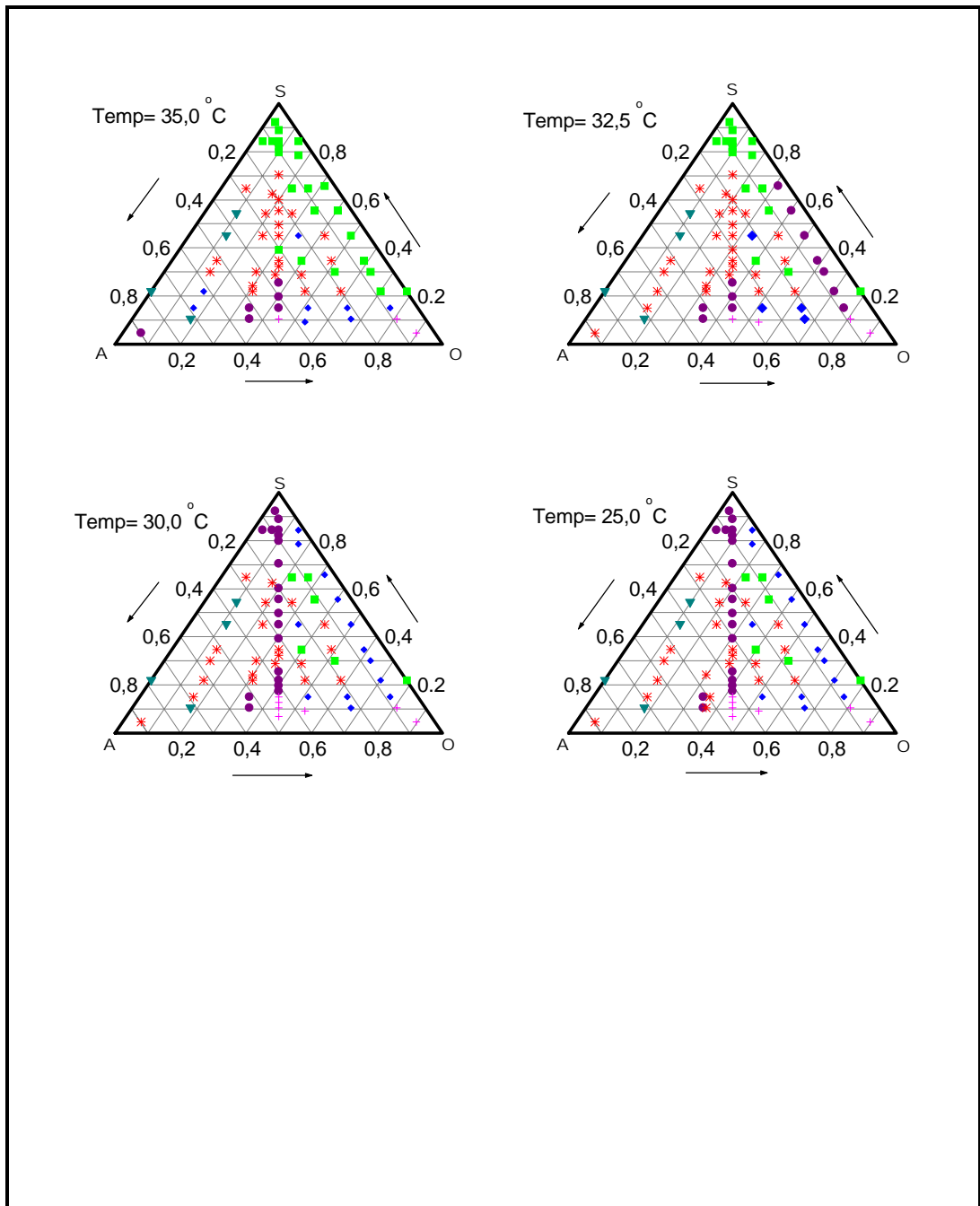


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema SME/ C_{9/11}EO₄/ água

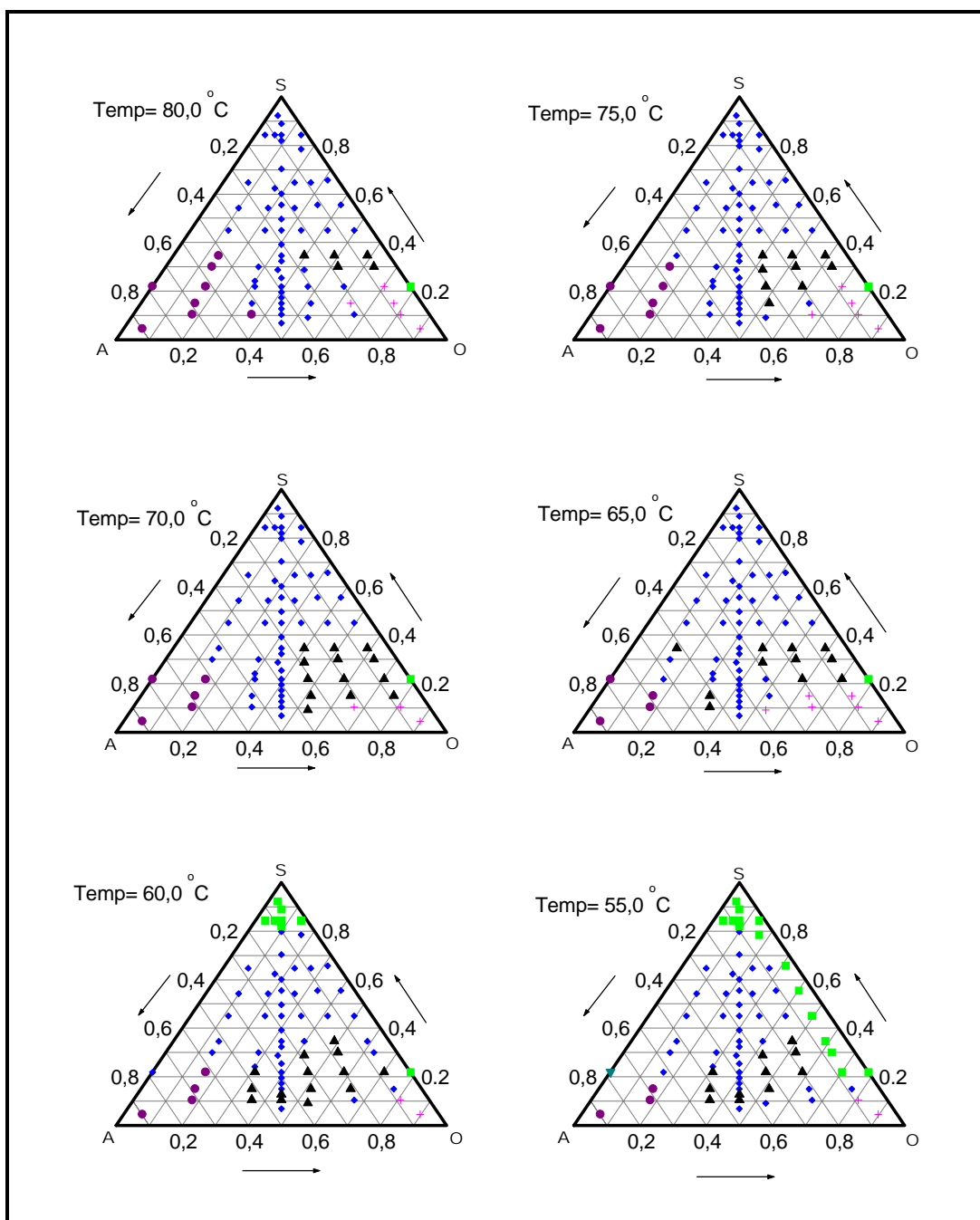


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema LME/ C_{9/11}EO₄/ água

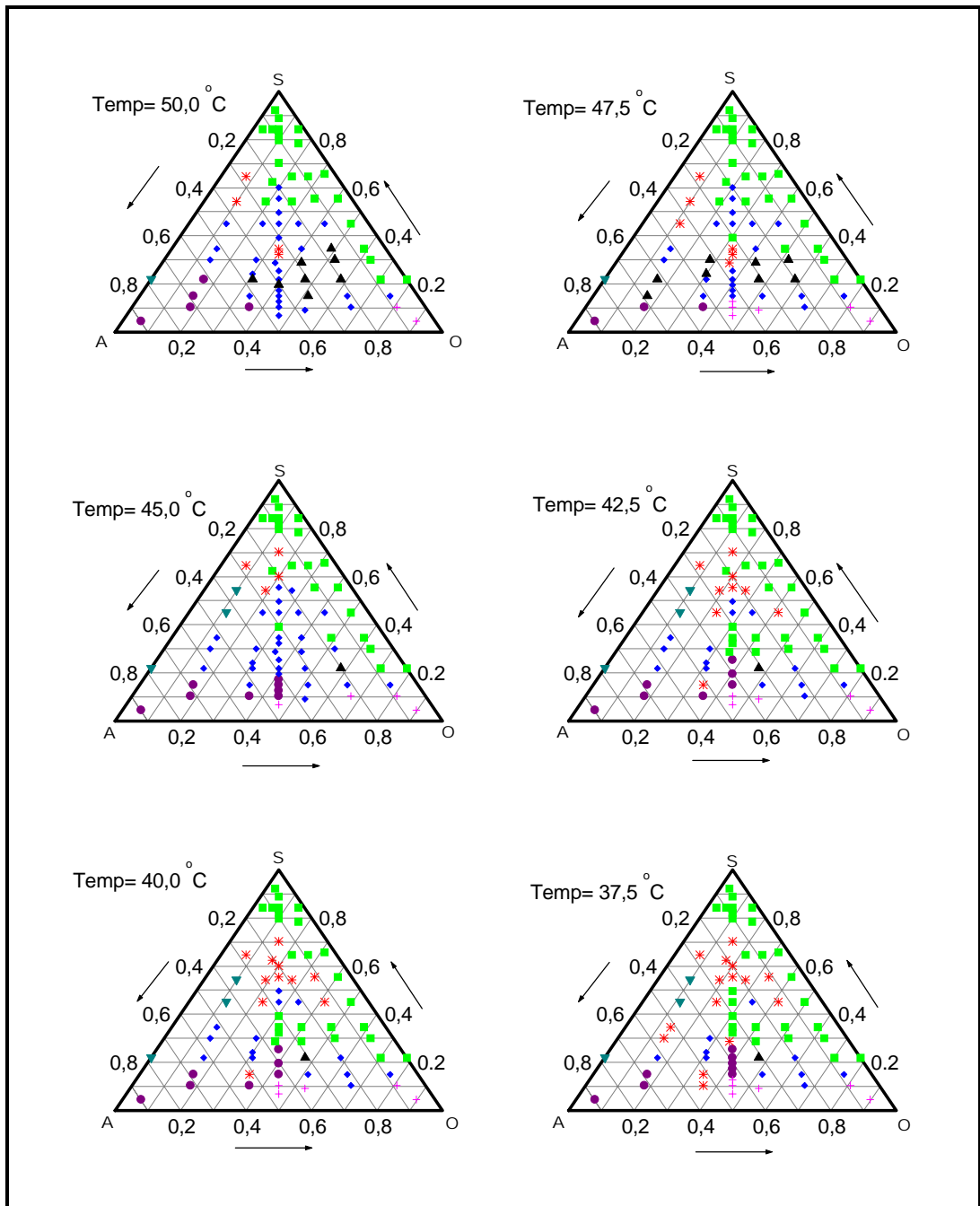


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3 ϕ , três fases
- 2 ϕ , duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2 ϕ : duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1 ϕ , monofase (μ E)
- * LC + μ E, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema LME/ C_{9/11}EO₄/ água

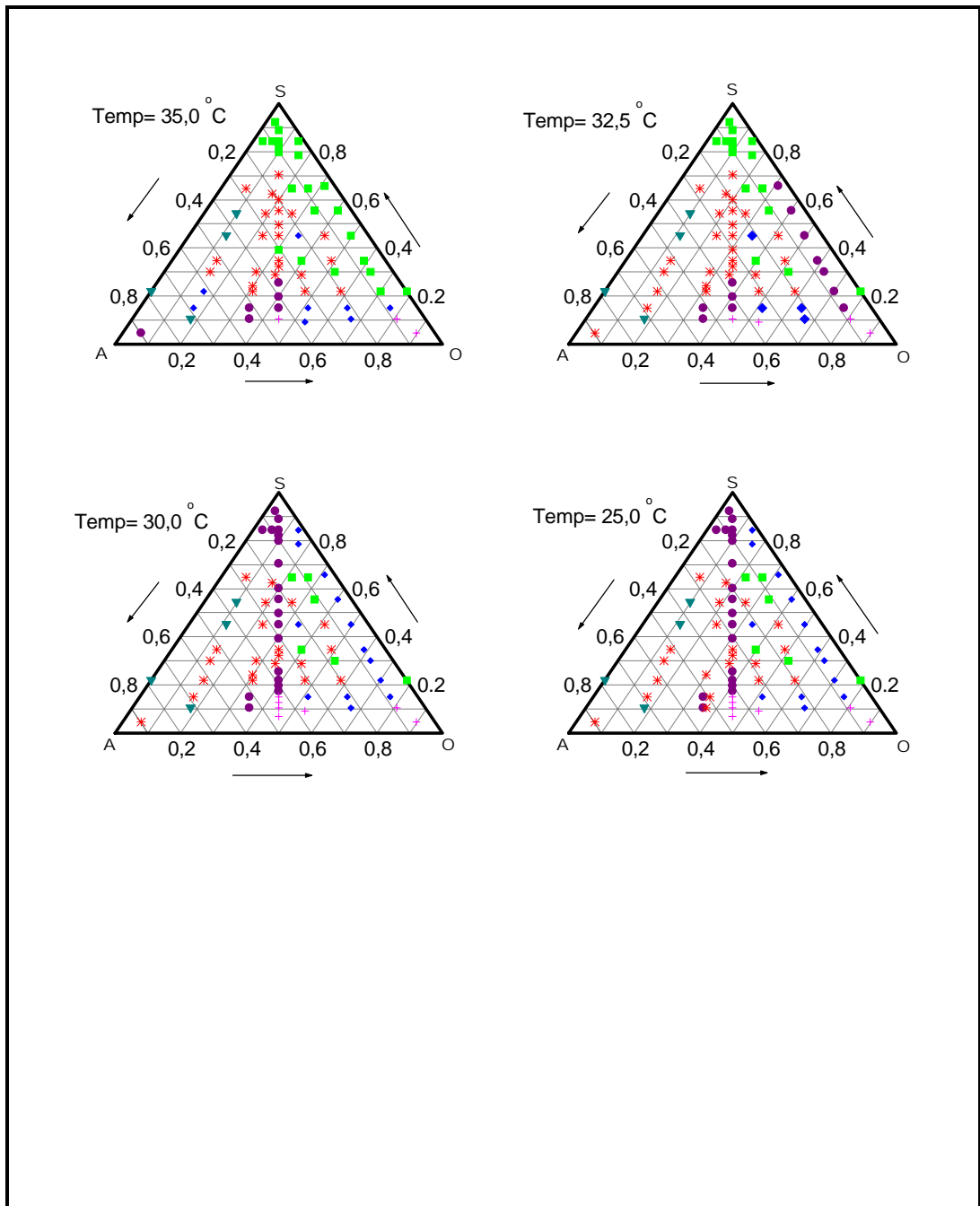


Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

Diagrama de Fases- Sistema LME/ C_{9/11}EO₄/ água



Cortes isotérmicos dos pontos experimentais.

Legenda: S = tensoativo; A = água; O = óleo

- ▲ 3φ, três fases
- 2φ, duas fases com o tensoativo predominantemente na fase aquosa
- ◆ 2φ: duas fases com o tensoativo predominantemente na fase óleo
- 1φ, monofase (μE)
- * LC + μE, duas fases, uma com cristais líquidos e outra isotrópica
- + E, emulsão estável por períodos longos
- ▼ monofase de cristais líquidos

B INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS EMPREGADAS

B.1 Coeficiente de Difusão Translacional, D:

O coeficiente de difusão translacional, D , é determinado por espalhamento quasi-elástico de luz. O experimento de espalhamento quasi-elástico de luz é uma medida dos ligeiros deslocamentos Doppler na frequência de luz espalhada, causados pelo movimento browniano das partículas espalhadoras (McConnell, 1981). O valor de D pode ser determinado utilizando-se a transformada de Fourier do espectro de potência da luz espalhada, a função de autocorrelação, $G(\tau)$, que é expressa como:

$$G(\tau) = \langle i(t) \times i(t + \tau) \rangle \quad \text{Equação B 1.}$$

onde: $i(t)$ = intensidade de luz espalhada no tempo t ; τ = tempo de correlação da amostra.

D se relaciona com $G(\tau)$ a partir da equação:

$$G(\tau) = A \left(1 + B e^{-2q^2 D \tau} \right) \quad \text{Equação B 2.}$$

onde: $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\Theta/2)$ = vetor de onda; A = quadrado da média da intensidade de luz espalhada; B = termo empírico do aparelho; n = índice de refração da amostra; λ_0 = comprimento de onda do laser, Θ = ângulo de espalhamento.

Como a grande maioria das amostras são polidispersas, $G(\tau)$ acaba sendo uma soma de exponenciais. O método mais simples de analisar a função de autocorrelação de amostras polidispersas é o método dos cumulantes (Koppel, 1972), onde $\ln G(\tau)$ é ajustado em uma equação polinomial de segunda ordem e, excepcionalmente, de terceira ordem, que fornece uma medida dos momentos da distribuição de tamanhos ponderada pela intensidade de espalhamento (média- z). O método dos cumulantes é

inadequado para análise de distribuições polimodais, onde devem ser utilizados outros métodos (Stock *et al.*, 1985).

O coeficiente de difusão, D , relaciona-se com a fração de volume, ϕ , da fase dispersa (tensoativo mais água, no caso de microemulsões A/O), quando $\phi \rightarrow 0$, pela seguinte equação:

$$D = D_0(1 + B_{\text{din}}\phi) \quad \text{Equação B 3.}$$

onde: D_0 é o coeficiente de difusão intrínseco à diluição infinita e B_{din} é o coeficiente virial dinâmico (Hou *et al.*, 1988).

Finalmente, o raio hidrodinâmico, R_H , das partículas em solução pode ser calculado através da equação de Stokes-Einstein (Jada *et al.*, 1990a, b):

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad \text{Equação B 4.}$$

onde: k_B = constante de Boltzmann; T = temperatura (K) e η_0 = viscosidade do solvente (mPa.s).

A literatura indica que fatores como: composição do sistema, viscosidade da solução, η , incremento do índice de refração em função da concentração da fase dispersa, dn/dc , e temperatura influem sobre o valor de D (Hiemenz, 1986).

B.2 Difração de Raios-X

Para que uma matéria seja considerada cristalina, deve ser sólida e sua estrutura deve possuir um arranjo periódico, com organização tridimensional. As *mesofases*, ou *cristais líquidos* (LC) são líquidos que apresentam organização bidimensional. Com exceção da estrutura cúbica, os LC são opticamente anisotrópicos e apresentam birrefringência quando observados entre polarizadores cruzados (Brown, 1967; Tabony, 1986 a, b; Atkins, 1994).

A estrutura cristalina é comumente identificada por difração de raios-X. Quando um feixe de raios-x incide sobre uma amostra, os átomos desta, tanto superficiais como internos difratam o raio X em todas as direções (Cullity, 1967; Santos, 1975).

Sendo ondas eletromagnéticas, os raios X difratados interferem entre si de forma: a) construtiva, quando difratados em fase, ou b) destrutiva quando defasados. Na interferência construtiva, os raios têm suas intensidades somadas e na destrutiva subtraídas. O resultado observável é a somatória das difrações produzidas por cada átomo. Para um cristal, com estrutura interna periódica, com planos atômicos bem definidos, os raios que compõem o feixe incidente serão difratados segundo um padrão qualquer, obedecendo a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação B 5.}$$

Onde: n = um número inteiro qualquer; d = distância interplanar basal; λ = comprimento de onda do raio X; θ = ângulo de difração.

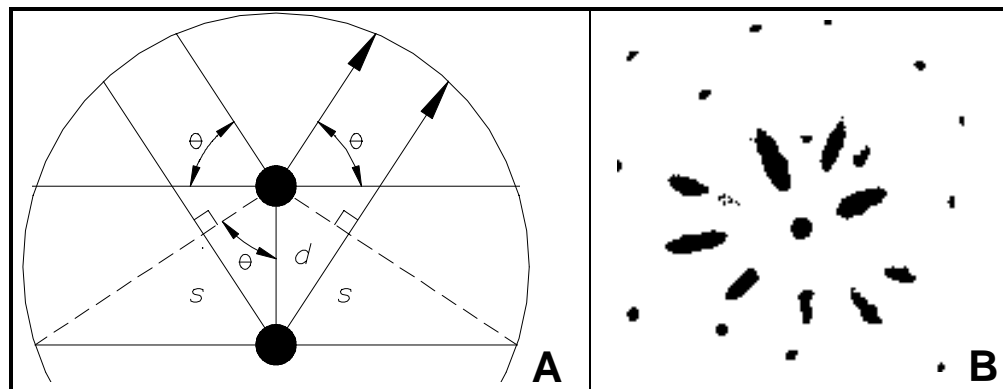


Fig. B.1 A) Esquema da equação de Bragg: Dois planos atômicos paralelos, com distância interplanar basal d , e ângulos de incidência e difração θ . Para os raios paralelos sofrerem interação construtiva, devem sair em fase; logo $2s = n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$. B) Difratograma de Raio-X de uma amostra cristalina de alumínio, mostrando as áreas de interferência construtiva como manchas escuras (obtido em Geometria de Laue, de transmissão com 5 min de exposição). Para maiores detalhes ver texto.

Quando a amostra não tem estrutura cristalina, as difrações não apresentam nenhum padrão preferencial, sofrendo principalmente interações destrutivas.

Experimentalmente existem vários arranjos de equipamento possíveis, entre eles Geometria de Laue e difratógrafo de Raios-X.

Na Geometria de Laue de transmissão, o ângulo de incidência do feixe de raios-X é fixo e normal à amostra, o detetor é um filme fotográfico plano e o porta-amostra fica entre o feixe e o filme fotográfico. O ângulo de difração dos feixes é determinado por:

$$2\theta = \arctg\left(\frac{r}{G}\right)$$

Equação B 6.

sendo G a distância amostra/filme e r a distância entre o feixe direto e o difratado registrados no filme (Cullity, 1967).

No difratógrafo de raios-X, o feixe incidente e o detetor (contador Geiger) estão a um ângulo fixo entre si e se movem em um arco de círculo cujo centro é a superfície da amostra. O detetor registra a intensidade de saída por ângulo, obtendo-se um gráfico de intensidade em função de θ .

B.3 Comportamento reológico

Por comportamento reológico de um fluido entende-se a forma como este se desloca e como este deslocamento é alterado em função de forças internas, externas e do tempo. De maneira geral depende dos seguintes fatores: viscosidade do meio, concentração, dimensões, formato e interações das partículas dispersas, sejam elas moléculas grandes ou material particulado (Shaw, 1975).

A viscosidade, η , de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes deste líquido, isto é, ao cisalhamento.

A η é chamada *newtoniana* quando, para pressão e temperatura constantes, a força de cisalhamento por unidade de área, τ , entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo, for proporcional ao gradiente de velocidade ou razão de cisalhamento, dv/dx , isto é:

$$\tau = \eta \, dv/dx$$

Equação B 7.

Já num fluido não-newtoniano, η depende de τ . Assim para a devida precisão, além do valor de η , deve-se indicar as condições experimentais.

Entre os fluxos não-newtonianos, os materiais com estrutura reticulada ou com agregados normalmente são plásticos, isto é, para que ocorra movimento, a força de cisalhamento inicialmente deve romper as estruturas formadas. Já partículas assimétricas tendem se orientar devido ao gradiente de

velocidade entre as camadas de fluido, perturbando as linhas de fluxo de maneira não uniforme e com isto η decresce com τ .

Alguns sistemas podem também alterar η em função do tempo, quer pela formação de reticulado, agregação preferencial das partículas ou ocorrência de reações químicas durante o tempo de “envelhecimento”. Destacam-se os sistemas tixotrópicos, onde η diminui com o tempo. Estes sistemas tipicamente apresentam histerese, isto é, as curvas de “subida” e “descida” não coincidem ao serem submetidos a um aumento, seguido de uma diminuição da razão de cisalhamento.

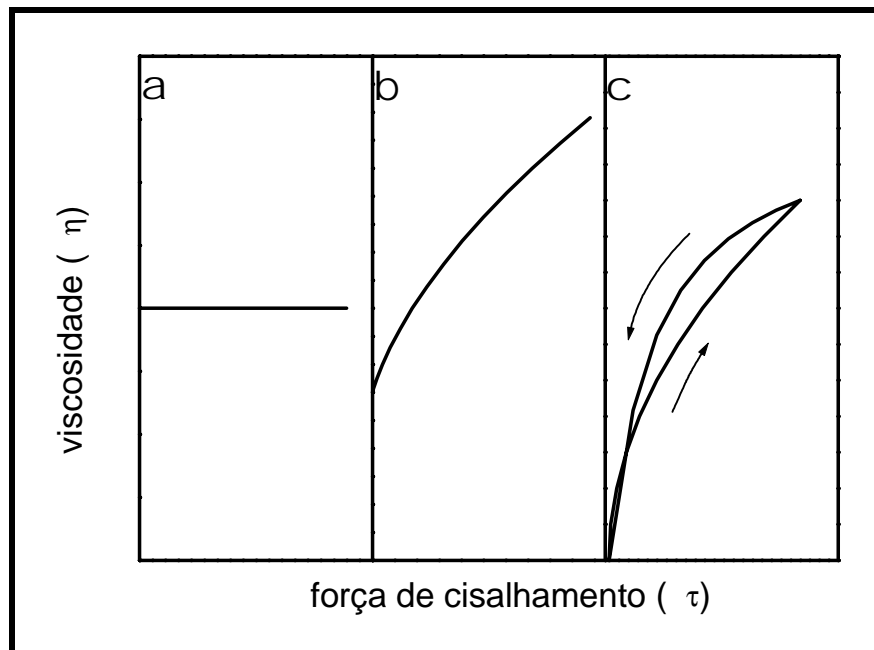


Fig. B.2 Esquemas representativos de comportamentos reológicos; onde $\tau = \eta \, dv/dx$: para a) fluido newtoniano; b) fluido não-newtoniano, plástico; c) fluido não-newtoniano tixotrópico, mostrando a curva de histerese.

O efeito da concentração da fase dispersa foi estudado por Einstein para partículas esféricas, rígidas, idênticas e sem interação mútua e pode ser resumido na expressão:

$$\eta = \eta_0(1+k\phi) \qquad \text{Equação B 8.}$$

onde: η = viscosidade da solução; η_0 = viscosidade do solvente puro; k = constante de valor 2,5; ϕ = fração de volume das partículas dispersas.

Além das informações sobre a sua estrutura, o conhecimento da reologia tem um aspecto prático importante: dimensionar corretamente os sistemas de bombeamento e estocagem deste fluido.

B.4 Capacidade de Troca de Cátions, CTC:

A capacidade de troca iônica refere-se a troca entre contra-íons que equilibram a carga superficial das partículas de solo e os íons em solução nas vizinhanças. Os principais íons trocáveis são cátions, sejam inorgânicos ou orgânicos (Santos, 1975).

A capacidade de troca catiônica, CTC, exerce papel fundamental no ciclo do crescimento das plantas, disponibilizando os nutrientes, ao mesmo tempo que impede sua remoção por águas pluviais, influenciando construtivamente na fertilidade do solo (Raiswell *et al.*, 1980). Tem origem em cátions que adsorvidos para balancear:

a) argilominerais com cargas negativas permanentes, devido a substituição isomórfica no retículo cristalino, ou cargas residuais, devido a quebra de ligações;

b) grupos COOH ou Ph-OH da matéria orgânica do solo dissociados (pH do meio >5).

A CTC varia de 0,03meq/g para a caulinita até 1,5meq/g para as montmorilonitas, como a bentonita. A matéria orgânica contida nos solos pode ter CTC da ordem de 3meq/g. (Alloway e Ayres, 1997).

A CTC pode ser determinada por:

a) saturação do meio com um cátion que não se encontra na argila e que possua uma capacidade de adsorção maior do que os cátions existentes no sistema; com várias incubações e descarte da solução sobrenadante, podendo resultar em perda de material (Moro e Santini, 1966; Thomas, 1982).

b) titulação da suspensão de solo com uma solução de um cátion, que permita determinar seu ponto de saturação, sem descarte do sobrenadante, como os corantes orgânicos azul de metileno (MB) e violeta cristal. Devido a seu alto coeficiente de adsorção em argilas (ao redor de $10^8 M^{-1}$ para o MB), estes corantes deslocam todos os cátions trocáveis, mantendo-os em solução (Ritwo *et al.*; 1991).

B.5 Área superficial:

A determinação da área superficial total de um sólido é baseada na adsorção física de um gás inerte. A força das ligações adsorbato- adsorvente distingue dois tipos de adsorção: a química, com ligações químicas entre as moléculas de gás e áreas específicas do sólido (sítios ativos); e a física, com fenômenos de condensação, ou atração por forças de van der Waals entre o adsorvente e o adsorbato (Ciola, 1981).

A adsorção de um gás em um sólido se caracteriza por um isoterma, que representa a quantidade de gás adsorvido em função da pressão. Os vários isotermas se agrupam em cinco tipos principais se a pressão, p , do gás for referida à pressão de saturação, p_0 , ou seja, a pressão relativa, p/p_0 (Fig. B.3, Brunauer, *et al.*, 1940):

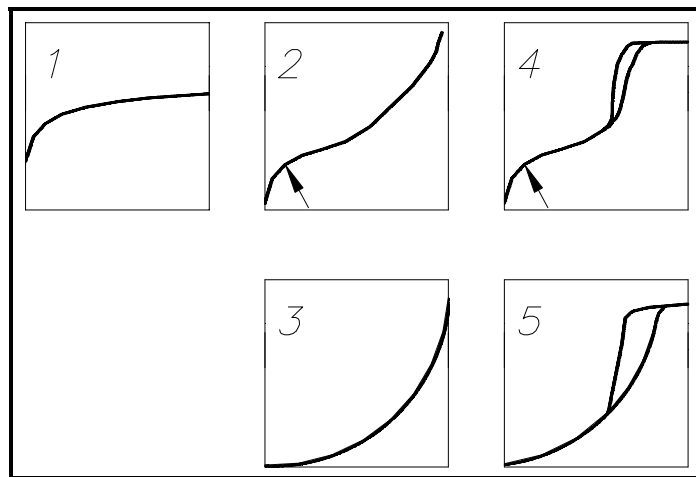


Fig. B.3 Tipos de Isotermas de adsorção, segundo BRUNAUER, *et al.*, 1940: Quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa, p/p_0 . As setas indicam o ponto onde a primeira camada de cobertura fica completa.

O isoterma do Tipo 1 é chamado de Isoterma de Langmuir. A quantidade adsorvida tende a um limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$ e corresponde ao esperado de uma adsorção química reversível, com o limite equivalente à formação de uma camada monomolecular. Este isoterma é também observado na adsorção física de um sólido microporoso com superfície externa relativamente pequena (como o carvão ativo), onde a tendência ao limite corresponde ao enchimento dos microporos.

Nos isotermas do Tipo 2 e 3, a quantidade adsorvida tende ao infinito quando $p/p_0 \rightarrow 1$, equivalendo à adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos.

Os isothermas do Tipo 4 e 5, correspondem respectivamente ao tipo 2 e 3 para sólidos mesoporosos (2-50nm), nos quais o aumento agudo da quantidade de gás adsorvido quando $p/p_0 \rightarrow 1$ é atribuído a condensação de gás nos poros (condensação capilar). Normalmente observa-se histerese na adsorção e a dessorção, pois conforme o formato dos poros, as pressões relativas de adsorção e dessorção diferem entre si (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989).

Várias descrições analíticas foram propostas para os isothermas, sendo a mais importante para a medida de área superficial a de Brunauer, Emmett e Teller (Equação de BET; Brunauer *et al.*, 1938). Sua dedução considera as seguintes hipóteses:

- a) ocorre um equilíbrio dinâmico adsorção- dessorção, com formação de múltiplas camadas adsorvidas;
- b) a entalpia de adsorção tem um valor ΔH_1 para a primeira camada molecular e decresce para o calor normal de condensação, ΔH_c , para as demais camadas.
- c) as condições de evaporação e condensação para todas as camadas, exceto a primeira, são iguais as de um líquido e o número de camadas adsorvidas é infinito.

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{(V_m - C)} + \frac{(C - 1)p}{V_m C p_0} \quad \text{Equação B 9. Equação de BET.}$$

onde: V_a é o volume total de gás adsorvido, V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada, C é a constante que em grande parte determina o formato do isoterma a baixas p/p_0 , pois está ligada às entalpias de adsorção, ΔH_1 e condensação, ΔH_c , do gás de acordo com:

$$C = \psi \exp[(\Delta H_c - \Delta H_1) / RT] \quad \text{Equação B 10.}$$

nesta equação, ψ é uma constante determinada pelo coeficiente de partição entre a molécula na monocamada e na fase condensada. Quanto

maior o valor de **C**, mais o isoterma corresponde ao Tipo 2, caso freqüentemente observado na adsorção de nitrogênio e gases raros.

Se um isoterma pode ser descrito pela equação de BET, um gráfico de $p/V_a(p_0-p)$ em função de p/p_0 dará uma reta, com o intercepto e o coeficiente sendo usados para determinar V_m e **C**.

Originalmente proposta para descrever os isotermas de Tipo 2, a equação de BET representa bem o isoterma do Tipo 4 para $0,05 < p/p_0 < 0,30$. Os desvios acima deste intervalo são devido à condensação capilar e abaixo à imprecisão na medida da quantidade de gás. Para materiais que apresentam outros isotermas a correlação é ruim, ainda que freqüentemente sejam analisados por este método (Baiker, 1985).

Para o cálculo da área superficial total de um sólido, determina-se o número de moléculas de gás necessárias para cobrir a superfície do sólido com uma camada monomolecular de adsorbato, calculada por:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{V_{mol}}$$

Equação B 11.

onde, N_A = número de Avogadro, V_{mol} = volume molar e A_m = área média ocupada por uma molécula de adsorbato, estimada a partir da densidade da fase condensada do gás, considerando-se o arranjo geométrico na camada adsorvida.

Experimentalmente, a determinação da área superficial inicia-se com a desgasificação do sólido, à pressão reduzida (cerca de 10^{-6} bar). A seguir a amostra é submetida à temperatura do nitrogênio líquido e admitem-se quantidades sucessivas do adsorbato, determinando-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada pressão.

Marcia Bragato

Brasileira, nascida em Tupã, SP, aos 08/01/1965.

FORMAÇÃO

Mestre em Química Orgânica,

(em 2000, Instituto de Química, Universidade de São Paulo)

Bacharel em Química, com atribuições tecnológicas e,

Licenciada em Ciências, Habilitação em Química

(ambos em 1987, pela F. F. C. L. de S. Bernardo do Campo)

Técnica em Cerâmica

(em 1983, SENAI “Armando de Arruda Pereira”)