

SÍNTESE DE MICROEMULSÃO DL-LIMONENO PARA APLICAÇÃO EM SOLO CONTAMINADO POR TRICLOROETENO

Diego Nascimento dos Anjos¹

¹Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – ICTS.
Avenida Três de Março 511, Alto da Boa Vista, 18087-180 Sorocaba, SP, Brasil.

Diego Nascimento dos Anjos: diego.anjos@unesp.br

Palavras-chave: Microemulsão, Remediação de Tricloroeteno, DL-limoneno, Remediação de solo contaminado, *Soil flushing*.

Resumo:

Ao longo das décadas de 1990 e 2000, o crescente número de locais com solos contaminados em todo o mundo foi atribuído principalmente a práticas inadequadas de descarte de resíduos ou derramamentos acidentais. O tricloroeteno (TCE) é um dos poluentes orgânicos mais comuns em solos contaminados porque é amplamente empregado em atividades industriais como limpeza a seco, inseticidas, fábricas ou como agente desengordurante, entre outros usos menores (Doherty, 2000). A tendência de partição do tricloroeteno no ambiente foi calculada da seguinte forma: 97,7% de ar, 0,3% de água, 0,004% de solo e 0,004% de sedimento (Boutonnet et al. 1998). Uma vez que o TCE atinge a zona insaturada, pode se alojar nos poros em sua fase gasosa, ou ainda permanecer na fase aquosa imiscível (Russell 1992). A microemulsão (ME) pode ser definida como um sistema termodinamicamente estável, opticamente transparente, isotrópico e de baixa viscosidade, formado pela solubilização aparentemente espontânea de dois líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo, estabilizados por um filme tensoativo localizado na interface óleo-água (Danielsson e Lindman 1981; Fanun 2012; Li et al. 2012). Uma microemulsão é uma substância líquida projetada especificamente para projetos de remediação *ex situ* e direcionada a compostos extremamente persistentes em subsuperfície, como organoclorados (OC), bifenilo policlorado, óleos brutos pesados e asfalto. Microemulsões têm sido propostas para o tratamento de DNAPL, pois podem atuar diretamente a partir do foco de contaminação. Estudos recentes sugerem que submeter os tensoativos à microemulsão antes da injeção pode melhorar seu desempenho. A maioria desses estudos demonstrou que a eficácia da microemulsão depende das condições de teste e da seleção adequada de suas formulações químicas e química da salmoura (Qin et al. 2017).

A amostra de solo, que foi coletada na cidade de Jundiaí, estado de São Paulo, Brasil foi classificada como Latossolo Vermelho Distrófico (DRL), de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa 2018).

O sistema de microemulsão foi preparado utilizando água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹ a 25°C) obtida de um sistema de purificação de água (Gehaka Master System MS2000). Os reagentes utilizados na formulação da microemulsão foram os tensoativos dodecil sulfato de sódio e n-butanol como co-surfactante, enquanto o óleo essencial de DL-limoneno foi utilizado como fase oleosa. Todos os reagentes e solventes foram de grau PA adquiridos da Merck.

A microemulsão contendo limoneno foi analisada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) e um composto volátil foi identificado. A presença de grupos funcionais limoneno foi investigada por meio de espectroscopia no infravermelho. Os espectros de infravermelho dos compostos incorporados em brometo de potássio para espectroscopia de IR foram obtidos na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, usando um espectrofotômetro Perkin Elmer 16 PC FTIR.

O composto orgânico volátil foi analisado usando a metodologia especificada pelos métodos 8260 e 5021A da EPA dos EUA. O teste analítico de rotina foi realizado em um sistema Perkin Elmer Clarus 600 GC/MAS equipado com uma coluna DB-VRX (60 mx 0,25 mm x 1,40 μm), usando hélio como gás de arraste a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura foi fixada em 5°C por 1,0 min, seguida de um aumento de 4°C min⁻¹ até 200°C, onde foi mantida por 1 min, e outro aumento de 10°C min⁻¹ até 230°C, onde foi mantida por 2 min. Desenvolvimentos foram feitos usando amostras preparadas a partir de padrões primários. O tamanho médio das gotículas das microemulsões foi determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, usando um analisador de tamanho de partículas ZetaPLUS.

A formulação ideal de um sistema de microemulsão é aquela que apresenta as propriedades físico-químicas desejadas, como viscosidade, estabilidade, pH e área específica da fase dispersa. A mistura de quatro componentes foi otimizada usando o software Minitab, que gerou possíveis opções de tensoativo, fornecendo um total de 12 formulações utilizando dodecil sulfato de sódio. Para a criação das formulações iniciais, foi definido um intervalo de concentração mínimo e máximo para cada reagente da formulação, e um desenho de experimento (DOE) foi estabelecido para obter as melhores opções de mistura, favorecendo a economia de reagentes e minimizando o desperdício. Este desenho estatístico foi desenvolvido no software Minitab®

versão 18, que gerou 12 formulações possíveis. Em seguida, preparou-se 50 mL da formulação selecionada, pesando os componentes de acordo com as porcentagens determinadas pelo Minitab e, em seguida, submetendo cada formulação a três ciclos de homogeneização de três minutos cada a 200 W em um disruptor de células ultrassônico. Após homogeneização, as formulações foram armazenadas em frascos de cintilação e deixadas em repouso por 60 horas em temperatura ambiente.

Testes preliminares indicaram que apenas três formulações de microemulsão mostraram estabilidade (ME6, ME8 e ME10), que foram submetidos a estudos de caracterização de sistemas microemulsionados. A formulação ME6 com dodecil sulfato de sódio aniônico (30% em peso) foi a melhor, o tamanho de gota da fase dispersa em uma microemulsão variou de 1,8 a 5,3 nm. Este sistema apresenta a formação de agregados micelares mais organizados.

Experimentos em colunas de leito fixo foram realizados para avaliar a degradação do tricloroeteno. Cada coluna foi preenchida com 150 g de latossolo vermelho distrófico, homogeneizado com tricloroeteno (20 mg L⁻¹), e agitado com bastão de vidro até atingir a densidade determinada para DRL (1,56 kg dm⁻³). Após a determinação do volume de poros, foi realizado um teste preliminar com vazão de 2,8 mL min⁻¹. Em seguida, foram injetados volumes fixos (400 mL) de solução aquosa contendo microemulsão de DL-limoneno, totalizando quatro repetições. Após a lavagem do solo, as colunas foram desmontadas e o solo contido em cada segmento foi removido. O tricloroeteno contido no solo foi extraído por centrifugação e filtrado através de uma membrana de acetato de celulose (0,45 µm).

Como pode ser visto na Tabela 1, a microemulsão de DL-limoneno aparece como uma forma promissora de remoção de tricloroeteno do solo. O tamanho de gotícula da fase dispersa em uma microemulsão foi inferior a 100 nm. As microemulsões de óleo vegetal são comumente preparadas com álcoois e um surfactante. Neste trabalho, a microemulsão foi preparada com limoneno. As principais características deste surfactante são a formação de estruturas organizadas, dentre as quais as menores são as micelas. Uma vez injetado no solo, o material emulsionado entra nos poros, viajando por meio de transporte micelar e aumentando sua distribuição para áreas de menor concentração. Os tamanhos das gotas de óleo em microemulsões podem variar de 0,01 a 0,1 µm, o que é compatível com o tamanho dos poros do solo. O experimento em coluna de leito fixo removeu 98,85% do tricloroeteno do solo em um tempo de residência da solução percolante de 30 minutos. Este estudo demonstrou o potencial de uma solução aquosa contendo uma formulação de microemulsão de DL-limoneno para a remediação de solos contaminados com TCE na zona insaturada, minimizando o entupimento dos poros e acelerando o transporte do contaminante.

Solo	Amostra	TCE (mg L ⁻¹)	TCE médio (mg L ⁻¹)	Desvio padrão
	Solo-01.1	18,91	18,37	0,76
Solo-01.2	17,83			
Solo-02.1	0,19	0,21	0,18	
Solo-02.2	0,23			

Tabela 1 – Concentração e desvio padrão de TCE em amostras de solo antes e após um teste de coluna de leito fixo

Referências:

Doherty RE (2000b). *A história da produção e uso de tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, tricloroetileno e 1,1,1-tricloroetano nos Estados Unidos, Parte 2 Tricloroetileno e 1,1,1-tricloroetano*. J Environmental Forensics, 1: 82-93.

Boutonnet, JC, C. De Rooij e V. Garny. 1998. *Avaliação de risco Euro Chlor para o ambiente marinho Região OSPARCOM: Mar do Norte-tricloroetileno*. Environ Monit Assessment, 53: 467–487. doi:10.1023/A:1006066600350.

Danielsson, I., e B. Lindman. 1981. A definição de microemulsão. Colóide Surf, 3: 391-392.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). 2018. Santos, HG, PKT Jacomine, LHC Dos Anjos, VA DeOliveira, JFLumbreras, SENHOR Coelho, JA De Almeida, JC De Araújo Filho, JB De Oliveira e TJF Cunha. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5. ed. rev. e ampl. Brasília, DF.

Qin, T., Javanbakht, G., Goual, L., Piri, M., Towler, B. (2017). *Deslocamento de óleo aprimorado por microemulsão em meios porosos contendo cimentos de carbonato*. Colóides e Superfícies A: Aspectos Físico-químicos e de Engenharia, 530, 60-71.

Russell, H., J. Cherry e G. Sewell. 1992. *Remoção de TCE de solos e águas subterrâneas contaminados*. Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.