

DIEGO NASCIMENTO DOS ANJOS

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

Sorocaba
2020

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

DIEGO NASCIMENTO DOS ANJOS

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

Dissertação mestrado apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Valquíria de Campos

Sorocaba
2020

A599s	Anjos, Diego Nascimento dos Síntese de microemulsão DL-limoneno para aplicação em solo contaminado por tricloroeteno. / Diego Nascimento dos Anjos. -- Sorocaba, 2020 72 f. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba Orientadora: Valquíria de Campos 1. Microemulsão. 2. Remediação de tricloroeteno. 3. DL-limoneno. 4. Remediação de solo contaminado. 5. Soil flushing. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

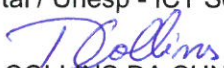
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese de microemulsão DL-limoneno para aplicação em solo contaminado por tricloroeteno

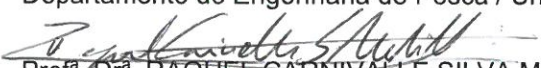
AUTOR: DIEGO NASCIMENTO DOS ANJOS

ORIENTADORA: VALQUIRIA DE CAMPOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:


Prof^a. Dr^a VALQUIRIA DE CAMPOS
Engenharia Ambiental / Unesp - ICT Sorocaba


Prof. Dr. DARLLAN COLLINS DA CUNHA E SILVA
Departamento de Engenharia de Pesca / Unesp - Câmpus de Registro


Prof^a. Dr^a. RAQUEL CARNIVALLE SILVA MELILLO
Faculdade de Engenharia / Centro Universitário Padre Anchieta

Sorocaba, 14 de fevereiro de 2020

DEDICATÓRIA

A minha esposa amada Paula, exemplo de vida, dedicação e maturidade e ao meu filho Leonardo, vocês são a razão do meu viver, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus em primeiro lugar, por ter me dado saúde e conhecimento para concluir minha especialização.

À minha amada esposa Paula, que sempre esteve ao meu lado, dando exemplo de vida, de perseverança e força pelo incentivo, paciência, apoio e carinho ao longo de toda esta jornada e ao meu filho Leonardo. Muito obrigado por toda dedicação nesta etapa final.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, *campus* de Sorocaba, através do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais.

À Prof.^a Dr.^a Valquíria de Campos, pela orientação e dedicação para realização deste trabalho.

Aos docentes do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais.

Aos meus colegas do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, pela convivência e cooperação.

Aos meus pais, Isaias e Jacira, que me instruíram e se dedicaram a minha criação, depositando confiança em mim ao longo de minha formação pessoal e profissional.

Aos meus irmãos Victor e Sabrina pelo companheirismo, alegria e amor ao longo desta caminhada.

À toda minha família, pois esta é minha base.

Aos meus amigos e colegas, e todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho e da minha formação acadêmica.

À empresa AR Projeto Ambiental e ao Labcris pela parceria ao longo deste trabalho, destaco a colaboração ao meu amigo Ricardo Romero, da Projeto Ambiental, e Ricardo Donaire, da Labcris, por acreditar no potencial deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da Projeto Ambiental pelo apoio e parceria ao longo desta jornada, em especial a Camila, Isabela, Rafael e Nicolas.

EPÍGRAFE

“Nossa tarefa deveria ser nos libertarmos... aumentando o nosso círculo de compaixão para envolver todas as criaturas viventes, toda a natureza e sua beleza.”

Albert Einstein

RESUMO

Devido a práticas industriais inadequadas verifica-se um número alto de áreas contaminadas por compostos organoclorados voláteis. O tricloroeteno é um dos contaminantes orgânicos mais frequentes em solos contaminados, devido ao seu uso intensivo em atividades industriais, como limpeza a seco, indústrias de manufatura ou como agente desengordurante. A contaminação de solos e aquíferos com tricloroeteno ocorre, essencialmente, nas zonas não saturada e saturada, resultante de derramamentos e vazamento de linhas de transferência e tanques de armazenamento. Enquanto encontram-se técnicas de remediação existentes para a remoção de tricloroeteno, a fase residual na zona não saturada necessita de maior eficiência com menores custos. Este trabalho mostra resultados da confecção e caracterização de um sistema microemulsionado, contendo óleo essencial de limoneno (DL-limoneno), para aplicação em solos contaminados (zona não saturada) e o teste da microemulsão pela metodologia de *soil flushing* em experimento de bancada. Os resultados mostram que a técnica empregada para o design experimental se mostrou simples, reprodutível e de grande utilidade. Dentre as formulações feitas inicialmente, três formulações (F₆, F₈ e F₁₀) mostraram-se no aspecto visual, a formação de um sistema microemulsionado. As três formulações passaram por testes de estabilidade, caracterização de aspecto macroscópico, pH, condutividade elétrica, índice de refração, estabilidade preliminar e análise de tamanho de partícula. A formulação F₆ foi escolhida para o simples ensaio de percolação pelo solo, devido a uma menor utilização de reagentes, por apresentar uma ótima estabilidade físico-química e tamanho de partícula correspondentes aos de uma microemulsão. Este estudo revelou o potencial da utilização de solução aquosa contendo formulação de microemulsão de DL-limoneno para a remediação de solos contaminados (zona não saturada) com TCE e apresentou resultados satisfatórios para o ensaio de recuperação do TCE em fase residual em coluna de leito fixo de solo.

PALAVRAS-CHAVE: Microemulsão. Remediação de tricloroeteno. DL-limoneno. Remediação de solo contaminado. *Soil flushing*.

ABSTRACT

Due to improper industrial practices there is a high number of industrial areas contaminated by volatile organochlorine compounds. The trichloroethene is one of the most common organic contaminants in contaminated soils, due to their intensive use in industrial activities, such as dry cleaning, manufacturing industries or as degreasing agent. Soil and aquifer contamination with TCE occur mainly in unsaturated and saturated areas, resulting from spills and leaks from transfer lines and storage tanks. While there are remediation techniques for TCE removal, the residual phase in the unsaturated zone needs higher efficiency with lower costs. This study shows results of preparing and characterizing a microemulsion system, containing Limonene essential oil (DL-limonene), for application in contaminated soils (unsaturated zone) and the microemulsion test by the soil flushing methodology in a bench experiment. The results show that the technique used for design of experiment was simple, reproducible and useful. Among the formulations made Initially, three formulations (F₆, F₈ and F₁₀) showed, in the aspect visual, the formation of a micro emulsified system. The three formulations have passed at stability test, characterization of macroscopic appearance, pH, conductivity, refractive index, preliminary stability and particle size analysis tests. The formulation F₆ was chosen for simple percolation test through the soil, lower reagent usage, because it has excellent physicochemical stability and particle size corresponding to a microemulsion. This study revealed the potential of using an aqueous solution containing D-limonene microemulsion formulation for the remediation of soils contaminated (unsaturated zone) with TCE and presented satisfactory results for the TCE recovery test in residual phase in fixed bed soil column.

KEYWORDS: Microemulsion. Trichloroethene remediation. DL-limonene. Remediation of contaminated soil. Soil flushing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do composto tricloroeteno.....	18
Figura 2 - Impactos causados por derramamentos de DNAPL em subsuperfície	21
Figura 3 - Impactos causados por derramamentos de LNAPL em subsuperfície.....	22
Figura 4 – Sistema simplificado da técnica de <i>soil flushing in situ</i>	26
Figura 5 - Estrutura química do limoneno.....	27
Figura 6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar.	29
Figura 7 – Representação esquemática das estruturas de ME.	32
Figura 8 - Fluxograma esquemático do processo de formulação da ME	33
Figura 8 - Preenchimento da coluna de leito fixo experimental.....	39
Figura 9 - Representação esquemática do aparato de coluna de solo, utilizado para experimentos de lavagem com surfactante.	40
Figura 10 - Formulações de microemulsão apresentando solidificação, microemulsão e separação de fases em <i>vial</i> de 10 mL.	47
Figura 11 - Aspecto visual dos sistemas microemulsionados após 96 horas em <i>vial</i> de 10 mL.....	48
Figura 12 – Gráfico contendo os resultados de pH e condutividade elétrica nas formulações de ME.	49
Figura 13 - Visão pictórica do fenômeno da antipercolação.	51
Figura 14 - Cromatogramas padrão da concentração de TCE nas amostras de branco do TCE em solo.	53
Figura 15 - Cromatogramas padrão da amostra de branco de controle para o TCE....	54
Figura 17 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras SOLO-01.	57
Figura 18 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras SOLO-02.	58
Figura 19 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-01.....	59
Figura 20 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-02.....	60
Figura 21 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-03.....	61
Figura 22 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-04.....	62
Figura 23 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-05.....	63
Figura 24 - Representação esquemática da interação de micela com o TCE.....	64

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas ambientalmente relevantes do TCE.....	18
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados para preparo de microemulsão.....	36
Tabela 3 – Formulações originadas pelo Minitab®.....	37
Tabela 4 - Caracterização pedológica do perfil de solo analisado, Latossolo vermelho distrófico	42
Tabela 5 - Caracterização química do perfil de solo da área amostrada, Jundiaí, São Paulo.....	42
Tabela 6 - Análise textural, densidade e porosidade total da amostra de solo de Jundiaí, São Paulo	43
Tabela 7 - Legenda e descrição das unidades de mapeamento (área em hectares e porcentagem relativa à área total do Estado de São Paulo) para Latossolos Vermelhos	44
Tabela 8 - Formulações originadas pelo Minitab® e resultados obtidos.....	46
Tabela 9 - Caracterização físico-química nos parâmetros pH, condutividade elétrica, temperatura e índice de refração, para caracterização das formulações selecionadas.	49
Tabela 10 - Resultados de concentração do TCE nas amostras de solo antes e após a execução de ensaio	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	=	água em óleo
CE	=	condutividade elétrica
COCV	=	compostos orgânicos clorados voláteis
EPA	=	Environmental Protection Agency
DNAPL	=	dense non-aqueous phase liquid
DPE	=	dual phase extraction
ERD	=	decloração redutiva aprimorada
F ₆	=	formulação 6
F ₈	=	formulação 8
F ₁₀	=	formulação 10
GC/MS	=	cromatografia a gás / espectrometria massa
HVDPE	=	high vacuum dual phase extraction
IR	=	índice de refração
K _{oc}	=	coeficiente de partição de carbono orgânico
LABS	=	alquilbenzeno sulfonatos lineares
LNAPL	=	light non-aqueous phase liquid
LVd	=	latossolo vermelho distrófico
LVDPE	=	low vacuum dual phase extraction
ME	=	Microemulsões
NAPL	=	non-aqueous phase liquid
O/A	=	óleo em água
pH	=	potencial Hidrogeniônico
PVC	=	policloreto de vinila
SDS	=	dodecil sulfato de sódio
TCE	=	tricloroeteno
TP-benzeno	=	tetrâmero de propileno com benzeno

SUMÁRIO

1	introdução.....	14
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1	Tricloroeteno	18
3.2	Processo de sorção do TCE no solo.....	19
3.3	Comportamento do composto tricloroeteno em subsuperfície	20
3.4	Remediação de área contaminada	23
3.5	Método de lavagem de solo (<i>soil flushing</i>)	25
3.6	Limoneno.....	26
3.7	Tensoativo.....	28
3.7.1	Tensoativo catiônico	30
3.7.2	Tensoativo aniônico	30
3.8	Microemulsão	30
3.9	MiniTab®.....	32
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	Solo	33
4.2	Cromatografia.....	34
5	fORMULAÇÃO DA MICROEMULSÃO	35
5.1	Minitab.....	35
5.2	Formulação do sistema microemulsionado.....	35
5.3	Caracterização dos sistemas selecionados	38
6	ENSAIO DE ADSORÇÃO DO TCE EM COLUNA DE SOLO.....	39
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
7.1	Caracterização do solo	42
7.2	Seleção de formulação de microemulsão	45
7.3	Caracterização das formulações de microemulsão selecionadas	47
7.4	Cromatografia.....	52
7.5	Resultados do ensaio de adsorção do TCE em coluna de solo	55
7.6	Análise de tamanho e distribuição de partícula.....	64
8	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 1990, tem-se verificado um aumento do número de locais com solos contaminados em todo o mundo devido, principalmente, às práticas inadequadas de deposição de resíduos ou derrames acidentais. Este torna-se um problema de extrema importância, uma vez que não afeta apenas o ambiente e a saúde humana, mas também as atividades econômicas associadas ao uso do solo (CAMESELLE; REDDY, 2009).

Os compostos orgânicos clorados voláteis (COCV) são procedentes da substituição de um ou mais íons de hidrogénio, em hidrocarbonetos alifáticos aromáticos. Diversos organoclorados são disruptores endócrinos, com efeitos cancerígenos, sendo estes considerados como um dos poluentes prioritários, pois estes compostos quando libertados para o ambiente, tornam-se estáveis e difíceis de destruir, podendo ser transportados pelo ar ou água (GOMES et al., 2012).

O tricloroeteno (TCE) é um dos contaminantes orgânicos mais frequentes em solos contaminados, devido ao seu uso intensivo em atividades industriais, como limpeza a seco, indústrias de manufatura ou como agente desengordurante, entre outros (JO et al., 2010). O tricloroeteno é amplamente distribuído no ambiente, devido às emissões industriais. A tendência de particionamento do tricloroeteno no ambiente tem sido calculado: ar 97,7%; água 0,3%; solo 0,004%; sedimento 0,004% (BOUTONNET et al., 1998). Devido à sua ampla utilização, concentrações de tricloroeteno ocorrem com frequência, em águas de abastecimento público e, em água subterrânea. Seu limite de tolerância em solo volta-se para 0,94 mg kg⁻¹ (USEPA, 2019). O TCE foi relatado, naturalmente, em algas tropicais, subtropicais e temperadas, e em uma microalga vermelha (ABRAHAMSSON et al., 1995).

A contaminação de solos e aquíferos com TCE ocorre, essencialmente, nas zonas não saturada e saturada, resultante de derramamentos, vazamento de linhas de transferência e tanques de armazenamento. Uma vez na zona não saturada, o TCE pode alojar-se nos poros preenchidos por água e entrar na fase gasosa devido à constante de Henry associada a este, ou permanecer na fase aquosa imiscível (RUSSELL, H., 1992).

Na terminologia ambiental, a fase líquida imiscível em água subterrânea é conhecida como NAPL (*non-aqueous phase liquid*). A tradução literal do termo NAPL para o português é fase líquida não aquosa. Os produtos derivados de petróleo, como

por exemplo a gasolina, apresentam densidade inferior à da água, cuja massa específica é $1,0 \text{ kg L}^{-1}$. Deste modo, em função a baixa massa específica, quando uma fase líquida imiscível de compostos de petróleo entra em contato com o aquífero, a mesma tende a flutuar sobre a superfície freática formando uma fase líquida não aquosa menos densa que a água conhecida como LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*). Diferentemente dos compostos derivados de petróleo, ao invés de flutuar por sobre a superfície freática, quando uma fase líquida imiscível para o composto TCE entra em contato com o aquífero, o produto forma uma fase líquida não aquosa mais densa que a água conhecida como DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*), devido ao fato de que a sua massa específica ($1,46 \text{ kg L}^{-1}$) é superior à da água (PANKOW; CHERRY, 1996).

Microemulsões (ME) podem ser definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, transparentes, que se formam a partir de aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis, usualmente, água e óleo, estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo-água (Guimarães, 2013; FANUN, 2012; LI ET AL., 2012; DAMASCENO ET AL., 2011; ROSSI ET AL., 2007; FORMARIZ ET AL., 2005). Sistemas microemulsionados foram descritos, pioneiramente, por Hoar e Schulman (1943), que produziram uma dispersão transparente, titulando uma emulsão leitosa com hexanol. No entanto, o termo “microemulsão” só foi utilizado na década de 1950, por Schulman et al. (1959).

O Limoneno é um monoterpeno, por se tratar de uma substância produzida naturalmente a partir de um vegetal, com fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ monocíclico que faz parte da estrutura de mais de 300 espécies vegetais comumente encontrado na natureza e desempenha um papel importante na fabricação de alimentos, medicamentos e perfumes (ARRUDA et al., 2006).

Os dois enantiômeros, ou seja, moléculas isômeras assimétricas, do limoneno são os monoterpenos mais abundantes na natureza. O S-(-)-limoneno é obtido em uma variedade de plantas, como por exemplo a *Mentha* spp, já o R-(+)-limoneno é comumente extraído a partir dos óleos das cascas de frutas cítricas, tais como o limão e laranja, e do óleo essencial de alcarávia, sendo o elemento de prevenção da desidratação e inibidor de crescimento microbiano naturalmente nos vegetais (DEMYTTENAERE et al., 2001).

Conforme mencionado, a contaminação pelo composto TCE é muito

significativa para a gestão de áreas contaminadas, e dependem de técnicas de remediação específica, visando a reabilitação daquela área, atualmente estão sendo aplicadas técnicas avançadas para a remediação do solo contaminado. Esse trabalho visa a execução de um sistema microemulsionado utilizando, como base, o limoneno, surfactante aniônico e água, para aplicação em remediação de solos contaminados por TCE, com ensaio de bancada, utilizando a metodologia de *soil flushing*, para teste da Microemulsão.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral da pesquisa é desenvolver e caracterizar sistemas microemulsionados, contendo o óleo essencial de limoneno (DL-limoneno), como fase oleosa e princípio ativo, para ser aplicado em processo de remediação de composto organoclorado (TCE), em solos contaminados (zona não saturada).

Como objetivos específicos do estudo tem-se:

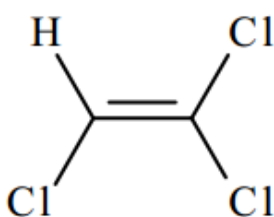
1. Testar software de estatístico Minitab® para confecção de formulações de ME.
2. Testar dois tensoativo (Polioxietileno (23) Lauril Éter e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)), para compor a formulação de microemulsão;
3. Monitorar os sistemas microemulsionados, através de medições de pH, condutividade elétrica e índice de refração;
4. Avaliar a estabilidade preliminar da ME, através de ensaios de estresse térmico, centrifugação e ciclo gelo-degelo;
5. Testar a eficiência da microemulsão na remediação de solo contaminado por TCE, pela metodologia de *soil flushing* em experimento de bancada.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Tricloroeteno

O TCE é uma substância não inflamável que evapora facilmente em temperatura ambiente e possui odor levemente adocicado (PANKOW; CHERRY, 1996). A fórmula estrutural do TCE encontra-se apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural do composto tricloroeteno.



Fonte: Adaptado de Otten et al., 1997.

Uma boa definição para compostos orgânicos refere-se a sua formação estrutural por meio de átomos de carbono, hidrogênio e possivelmente, outros elementos (RUSSEL, 1981). A análise da fórmula molecular do TCE permite observar que ele é constituído de átomos de carbono, cloro e hidrogênio. As propriedades físicas e químicas ambientalmente relevantes para TCE estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas ambientalmente relevantes do TCE

Propriedade	Valor	Referência
CAS	79-01-6	Chemfinder
Massa Molar ¹	131,39	Lide, 1998
Ponto De Fusão (°C)	-84,7	Lide, 1998
Ponto De Ebulição (°C)	87,2	Lide, 1998
Solubilidade Aquosa (g L ⁻¹)	1,28	Horvath et al.1999
Meia Vida Atmosférica	7 Dias	EPA, 2014
Pressão De Vapor (mmhg At 25 °C)	69	Gosset, 1987
Constante Da Lei De Henry (Atm-M ³ /Mole)	9,85E-03	Leighton e Calo, 1981
Log K _{ow}	2,61	Hansch, et al 1995
Log K _{oc}	2,02	Lyman, 1982
Viscosidade Absoluta (cP)	0,9	Pankow e Cherry, 1996

Fonte: Autoria Própria

3.2 Processo de sorção do TCE no solo

Existe um antigo conceito generalizado que diz que “semelhante dissolve semelhante” (RUSSEL, 1981). Significando que um solvente pode dissolver um soluto desde que ambos possuam estruturas semelhantes. Em específico, solventes polares tendem a dissolver solutos polares e solventes apolares tendem a dissolver solutos apolares. Essa é uma regra útil, porém não é real, como visto no composto octanol ($C_8H_{18}O$), por exemplo, que é uma molécula polar que, apesar de estabelecer pontes de hidrogênio e possuir ligação polar C – OH, é um composto pouco miscível em água, que também é um composto polar que estabelece ligações por pontes de hidrogênio. Entretanto, o composto octanol, por possuir uma longa cadeia de carbono contendo 8 átomos, deve conferir à molécula um baixo momento dipolar, fazendo assim que o componente octanol apresente características físico-químicas semelhantes à de moléculas apolares.

A afinidade do composto TCE apresentar uma maior tendência a se dissolver em substâncias pouco miscíveis em água, como o octanol, pode ser definida através do conceito de coeficiente de partição água-octanol (K_{ow}), que pode ser obtido a partir de uma mistura contendo água, octanol e o TCE, por exemplo.

O K_{ow} é a medida do caráter hidrofóbico de compostos orgânicos comumente utilizados na literatura química e, conseqüentemente, na literatura ambiental. Quanto mais elevado o valor do K_{ow} , maior é a concentração do TCE analisado em octanol, quando comparados com sua concentração em água. O coeficiente de K_{ow} de um dado composto químico orgânico, pode ser obtido pela equação a seguir (OTTEN et al., 1997).

$$K_{ow} = C_o/C_w$$

Equação 1

Sendo:

K_{ow} = Coeficiente de partição água-octanol (adimensional);

C_o = Concentração de octanol ($mg\ L^{-1}$); e

C_w = Concentração de água ($mg\ L^{-1}$)

Conforme observado na Tabela 1, o valor de Log de K_{ow} para o composto TCE é de $\cong 2,6$. Sendo assim, pode-se obter o valor do K_{ow} para o TCE de 398. Com esses dados podemos afirmar que, a concentração obtida do TCE no octanol é de

aproximadamente 400 vezes superior à concentração de TCE em água, o que nos permite afirmar que o TCE, por ser uma molécula apolar, pouco solúvel em água e tende a se solubilizar em moléculas apolares ou fracamente polares como o octanol (PANKOW; CHERRY, 1996).

O deslocamento de poluentes orgânicos em subsuperfície é retardado pelas interações de sorção no solo. A sorção aumenta em função do aumento fator K_{ow} , ou seja, quanto maior o número do K_{ow} de um composto maior a tendência deste composto ser adsorvido pelo solo (PANKOW; CHERRY, 1996). Deste modo, podemos afirmar que o elevado valor de K_{ow} do TCE (398) expõe a tendência deste composto ser adsorvido pelo solo.

O fenômeno de sorção tem como vantagem prover o retardo da taxa de migração dos contaminantes para dissolução em água subterrânea, em função das interações de adsorção entre a pluma de contaminação, de determinado composto químico e o solo (PANKOW; CHERRY, 1996).

Entretanto, o fenômeno de adsorção possui como uma desvantagem, o processo inverso que também pode ocorrer, ou seja, parte da massa de TCE adsorvida pelo solo poderá voltar gradualmente a se dissolver na água subterrânea pelo processo de difusão molecular. A água subterrânea propriamente descontaminada, proveniente de regiões a montante do solo contaminado, poderá ter sua qualidade comprometida ao percolar por regiões contendo o TCE adsorvido em solo (PANKOW; CHERRY, 1996).

3.3 Comportamento do composto tricloroeteno em subsuperfície

Em função da baixa solubilidade do composto tricloroeteno, fica evidente que este composto tem tendência a formar fase líquida imiscível ao atingir a água subterrânea.

Conforme descrito por Pankow e Cherry (1996) a terminologia ambiental, a fase líquida imiscível em água subterrânea é denominada NAPL (*non-aqueous phase liquid*), a tradução literal do termo NAPL para o Português é fase líquida não aquosa. Quanto à densidade dos compostos de NAPL podem ser divididos em duas classes, sendo os compostos que apresentar densidade inferior a da água (massa específica da água: $1,0 \text{ kg L}^{-1}$), tendo como exemplo os produtos derivados de petróleo, que possuem baixa massa específica, ocasionando que quando uma NAPL de produto

derivado de petróleo entre em contato com a água subterrânea, o composto tende a flutuar por sobre a superfície freática, formando uma fase líquida não aquosa menos densa que a água, denominada como LNAPL (light non-aqueous phase liquid)

O composto TCE, por ser mais denso que a água (massa específica do TCE aproximadamente $1,5 \text{ kg L}^{-1}$), o composto forma uma fase líquida imiscível mais densa que a água conhecida como DNAPL (dense non-aqueous phase liquid), diferente dos compostos derivados de petróleo.

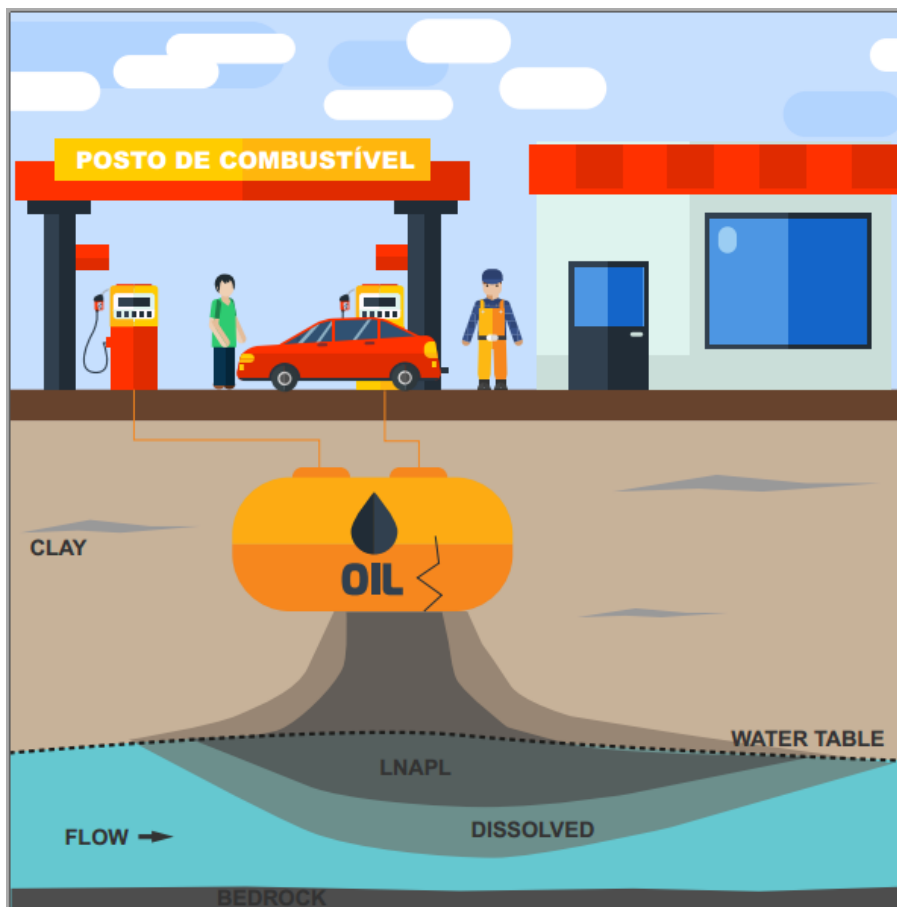
Conforme apresentado por Pankow e Cherry (1996), o comportamento em subsuperfície causado pelo derreamento de um DNAPL (TCE) e um LNAPL (hidrocarbonetos derivados do petróleo) é exemplificado nas Figura 2 e Figura 3.

Figura 2 - Impactos causados por derramamentos de DNAPL em subsuperfície



Fonte: Autoria Própria.

Figura 3 - Impactos causados por derramamentos de LNAPL em subsuperfície



Fonte: Autoria Própria.

Conforme observado nas Figura 2 e Figura 3, uma camada de argila com baixa permeabilidade, causa um desvio na trajetória da pluma de DNAPL e a dissolução do DNAPL na água subterrânea faz com que surja uma pluma de contaminação em água subterrânea.

Conforme observado na Figura 2 e conforme descrito por Pankow e Cherry (1996), a maioria de movimentos de DNAPL em subsuperfície ocorre em zonas de continuidade do DNAPL ao longo do meio poroso, em função da pressão hidrostática existente na coluna contínua de DNAPL, o TCE em fase líquida imiscível percola pelos poros do solo promovendo a migração do produto em subsuperfície.

Entretanto, com base no conceito de capilaridade, propriedades físicas e geológicas no meio poroso, a migração vertical de um DNAPL pode ser questionada. Conforme Fetter (1994). Há existência de um fenômeno de dispersão lateral quando um fluido percola pelo meio poroso.

Os primeiros solventes clorados foram descobertos na Alemanha no Século

XIX, porém sua produção a nível industrial nos Estados Unidos se deu por volta do 1906. O uso dos solventes clorados nas indústrias de manufatura começou durante a segunda guerra mundial, tendo crescido exponencialmente durante as décadas de 20, 30 e 40.

O solvente clorado TCE é um composto químico manufaturado amplamente empregado em processo na indústria têxtil e metalúrgica e limpeza a seco. No passado foi utilizado também como anestésico, desinfetante cirúrgico e até na indústria como anestésico inalatório no parto (EPA, 2014). A toxicidade fetal e as preocupações com o potencial carcinogênico do TCE levaram ao desuso deste composto pela indústria farmacêutica na década de 1980. Devido à preocupação com sua toxicidade, o uso de tricloroeteno na indústria alimentícia e farmacêutica tem sido proibido em grande parte do mundo desde a década de 1970. A legislação forçou a substituição do tricloroeteno em muitos processos na Europa. Em 2001 o TCE foi caracterizado como altamente provável para provocar cancro em seres humanos, sendo classificado como produto carcinogênico do Grupo 2A pela Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) (ATSDR, 2015).

A exposição ao TCE pode ocorrer a partir de inalação do ar, próximo de locais onde o produto é fabricado e pelo contato com águas superficiais e águas subterrâneas contaminadas. Os trabalhadores de indústrias que fabricam o mesmo são mais suscetíveis ao risco de exposição do que as pessoas que vivem no entorno (ATSDR, 2015). A exposição de seres humanos ao composto ocorre através de água contaminada, ar exterior e/ou interior, ou menos comum, alimentos contaminados (CHIU et al., 2013). Em contato com a pele, uma pequena quantidade do composto também pode ser absorvida pela epiderme e atingir a corrente sanguínea. Uma vez na corrente sanguínea o composto atinge facilmente outros órgãos (ATSDR, 1991). A exposição ao TCE pode ser medida por meio da respiração exalada, em amostras de urina e de sangue (EPA, 2014).

3.4 Remediação de área contaminada

A remediação consiste em remoção de fonte de contaminação, redução de contaminação retida no solo, nos vapores provenientes do solo e na água subterrânea até níveis aceitáveis pela legislação ambiental, visa também a redução de riscos ambientais ou de exposição humana (SÃO PAULO, 2017).

No Brasil, o processo de reconhecimento de área contaminada envolve a avaliação preliminar, investigação confirmatória, investigação detalhada, avaliação de risco e ações para reabilitação da área, até as concentrações das substâncias detectadas atingirem níveis aceitáveis, determinados pela CETESB, para uso pretendido da área no futuro (SÃO PAULO, 2017).

Os processos de remediação de áreas contaminadas podem ser efetuados, com metodologias e técnicas diferenciadas, sendo constituídas por duas metodologias principais. A metodologia que efetua o tratamento fora da área contaminada (*ex situ*), promovendo a remoção do meio impactado, como exemplo a escavação, e o envio do solo contaminado para tratamento e destinação adequada, podendo ser para aterro sanitários (decomposição final de resíduos sólidos gerados pelas atividades humanas), coprocessamento (utilização em fornos de cimento com o aproveitamento da energia contida nos resíduos), unidade de dessorção térmica (trata os solos contaminados usando energia térmica para separar fisicamente compostos voláteis do solo) e biopilhas (utilizadas para reduzir concentrações de determinados contaminantes, como por exemplo hidrocarbonetos de petróleo, presentes no solo através da biodegradação). Essa metodologia, devido a necessidade de remoção e transporte do material contaminado até o local de tratamento, tem o custo elevado e possui os riscos de acidentes de trajetos (USEPA, 2008).

As metodologias aplicadas diretamente na área contaminada (*in situ*), diminuem assim custo com transporte e tratamento do meio impactado e também eliminam a probabilidade de contaminações secundárias. De maneira geral, nessas técnicas são utilizadas as tecnologias de sistemas de bombeamento (*pump and treat*), sistemas de extração de vapores (*soil vapor extraction*), sistemas de extração multifásica, processos oxidativos avançados, processos redutores, barreiras reativas, barreiras hidráulicas, sistemas térmicos e biorremediação (USEPA, 2008).

Desde a década de 1990, as empresas americanas que prestam serviços de remediação, tendem a adotar tecnologias do tipo *in situ* mais adequadas, para a remediação de áreas contaminadas, sendo uma delas o sistema de remediação DPE (*dual phase extraction*). Essa técnica consiste no fato de que vapores provenientes do solo e os líquidos são extraídos do poço de extração em tubulações distintas e por bombas ou compressores radiais distintos. Nesta técnica, uma bomba submersível é introduzida na tubulação do poço para a extração de água subterrânea e fase livre, enquanto outra tubulação é interligada ao cabeçote do poço para a extração de

vapores, utilizando um compressor radial ou uma bomba de vácuo para gerar pressão negativa no interior do poço (U.S. ARMY, 1999).

O sistema DPE pode ainda ser subdividido em HVDPE (*high vacuum dual phase extraction*) e LVDPE (*low vacuum dual phase extraction*). A diferença entre as duas modalidades é o intervalo de vácuo em que operam: o HVDPE opera em um intervalo de vácuo variando de 460 a 660 mmHg e o LVDPE opera em um intervalo de vácuo de 76 a 305 mmHg (USEPA, 1997).

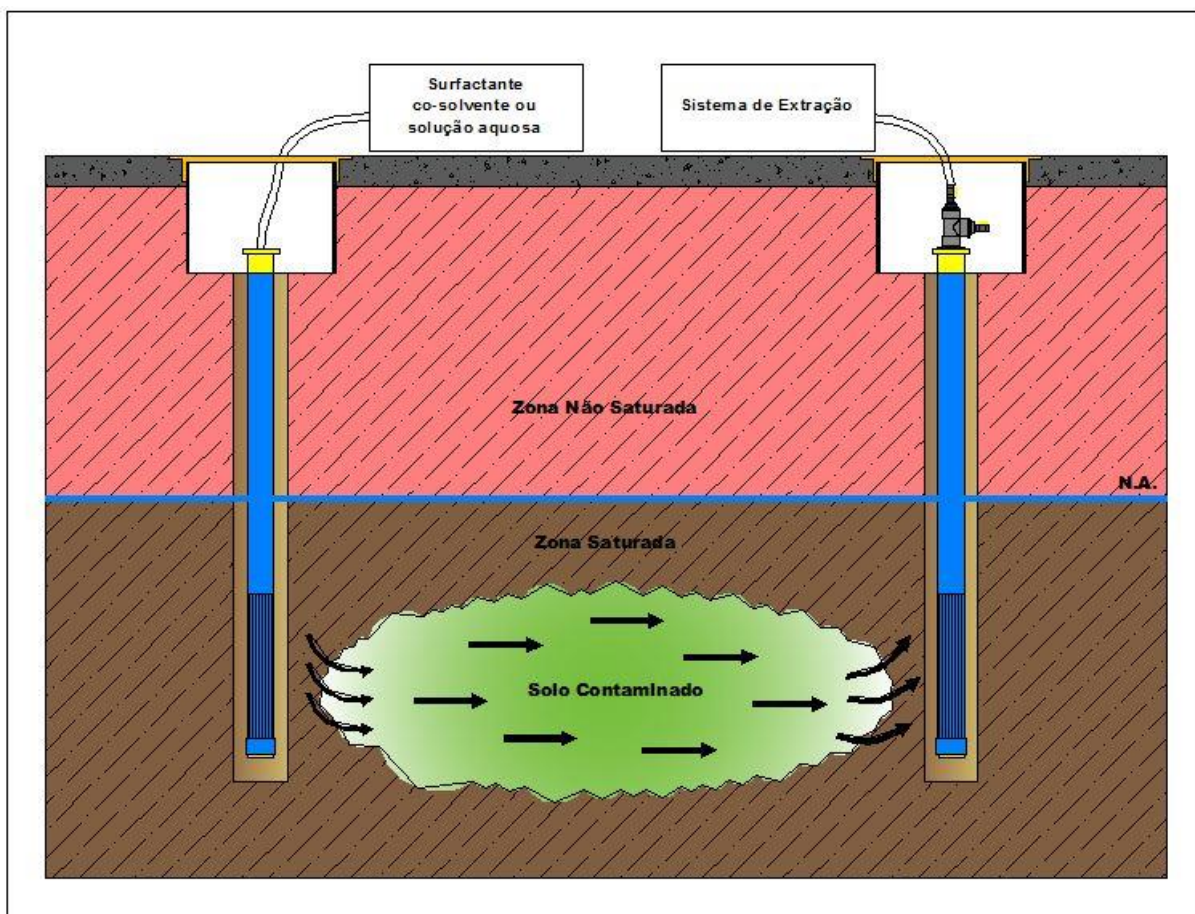
A metodologia de remediação de bombeamento para DPE devido as observações empíricas em sistemas de remediação em diversas áreas impactadas nos EUA e América Latina, que utilizaram a técnica DPE, apontam um aumento significativo (superior a 30%) na remoção da massa total de contaminantes com a utilização de DPE em relação ao bombeamento, considerando as taxas de recuperação de massa de fases livre e dissolvida (USEPA, 2005; RUSZIN, 2012).

O Tricloeteno é amplamente distribuído no ambiente, devido às emissões industriais, seu limite de tolerância em solo volta-se para 0,94 mg kg⁻¹ (EPA, 2019).

3.5 Método de lavagem de solo (*soil flushing*)

A lavagem é um processo físico dinâmico usado para tratar solo que envolve a transferência do composto alvo, contaminante, para um fluxo líquido (FENG et al., 2001). Processos envolvendo a lavagem foram continuamente aprimorados e aplicados com sucesso para remediação do solo mundialmente (KUHLMAN et al., 1999; FABBRI et al., 2008). Avanços tecnológicos nos equipamentos de remediação in situ e desenvolvimento de produtos surfactantes objetivam extrair uma maior gama de contaminantes orgânicos, tornando-se uma alternativa viável para remediação de solos contaminados com combustíveis e várias classes de pesticidas (FENG et al., 2001; MULLIGAN et al., 1999; GRIFFITHS, 1995; LEE et al., 2005). O processo de *soil flushing* caracteriza-se, também, por consumir menos tempo que as técnicas de biorremediação e fitorremediação (Urum et al., 2004). Na Figura 4 é possível observar o esquema de lavagem de solos simplificado (USEPA, 2002).

Figura 4 – Sistema simplificado da técnica de *soil flushing in situ*



Fonte: Adaptado USEPA, 2002.

Apesar da metodologia de *soil flushing*, exemplificada na Figura 4, demonstrar um sistema de remediação em zona saturada, essa mesma metodologia pode ser aplicada em zona não saturada, que é demonstrado por este trabalho.

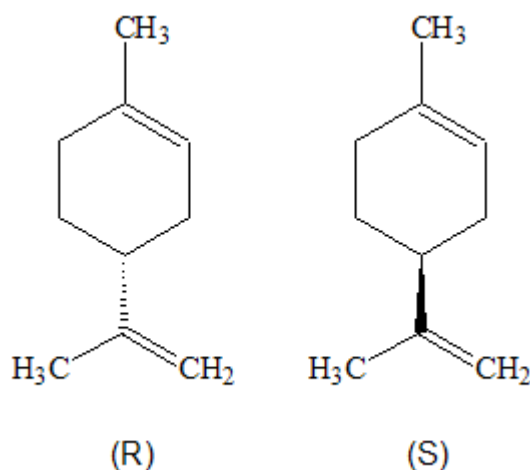
3.6 Limoneno

O Limoneno é um monoterpreno, por se tratar de uma substancia produzida naturalmente a partir de um vegetal, com fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ monocíclico que faz parte da estrutura de mais de 300 espécies vegetais comumente encontrado na natureza e desempenha um papel importante na fabricação de alimentos, medicamentos e perfumes (ARRUDA et al., 2006). Os dois enantiômeros, ou seja, moléculas isômeras assimétricas, do limoneno são os monoterprenos mais abundantes na natureza. O S-(-)-limoneno é obtido em uma variedade de plantas, como por exemplo a *Mentha* spp, já o R-(+)-limoneno é comumente extraído a partir

dos óleos das cascas de frutas cítricas, tais como o limão e laranja, e do óleo essencial de alcarávia, sendo o elemento de prevenção da desidratação e inibidor de crescimento microbiano naturalmente nos vegetais (DEMYTTENAERE et al., 2001).

O limoneno possui baixa solubilidade com a água e é extraído do óleo essencial obtido no suco de laranja (ou da casca da fruta) e tem tendência à autoxidação e polimerização, tornando-se um subproduto industrial adequado de alto valor comercial (BERGER et al, 2002). Em relação aos óleos essenciais dos cítricos, em geral, o R-(+)-limoneno é o componente mais expressivo, chegando a concentrações de 96% (BAI et al., 2007). Aproximadamente 50 mil toneladas de R-(+)-limoneno são geradas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial (BERGER et al., 2002). O limoneno é, comumente, utilizado pela indústria alimentícia como flavorizante, devido ao seu baixo índice de toxicidade, nos Estados Unidos, uma pessoa de 60 kg, ingere cerca de 16,2 mg de DL-limoneno ao dia na alimentação (MANUFACTURERS' ASSOCIATION, 1991). Na Figura 5 tem-se a representação da estrutura química da molécula de limoneno.

Figura 5 - Estrutura química do limoneno.



Fonte: BASTOS, 2014.

Estudos sobre o efeito inibidor do limoneno em diversos microrganismos revelam que essa substância diminui a velocidade do processo de fosforilação oxidativa nas células e correlacionam este efeito com a toxicidade de microrganismos a solventes orgânicos não solúveis em água (CHATTERJEE; BHATTACHARYYA, 2001). No caso do limoneno, a aplicação deste solvente aumenta a fluidez das membranas dos fungos filamentosos, ocasionando uma permeabilidade não

específica, perda de integridade celular, decréscimo de matéria seca e inativação da energia metabólica (MARÓSTICA; PASTORE, 2007). A alta fluidez da membrana pode prevenir a manutenção dos complexos entre enzima e membrana como, por exemplo os complexos dependentes de NADPH, que envolve as transformações oxidativas de terpenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e outros compostos lipofílicos, promovidas por fungos presentes no solo (MARÓSTICA; PASTORE, 2007).

Como solvente de baixa toxicidade, o limoneno pode ser utilizado em substituição a substâncias nocivas e com alto teor de toxicidade, como aguarrás mineral, butanona, tolueno, xileno, éteres de glicol e solventes orgânicos clorados e fluorados - por exemplo o CFC, que teve sua aplicação proibida mundialmente. O Limoneno pode ser encontrado em forma de óleo essencial ou como componente de produtos à base de terpenos, podendo ser utilizados na conservação de alimentos, nos cuidados à saúde, à beleza, na agricultura orgânica, como inseticida, como produtos de aromatização de ambiente e em produtos de limpeza doméstica, devido a suas propriedades inseticida, bactericida, fungicida, fitoterápica, solvente de gordura, entre outras, (PIRES et al., 2018).

Com escassez de recursos naturais e o aumento de problemas ambientais, tais como o aumento de resíduos nocivos à saúde que são gerados pela atividade humana, que poluem o solo, ar e os corpos d'água, novos estudos são requeridos para implementar a recuperação e despoluição das áreas contaminadas (PIRES et al., 2018). Faz-se necessário estudar e desenvolver novos produtos, que sejam biodegradáveis, com baixa toxicidade e que sejam capazes de tratar a e descontaminar o solo e os recursos hídricos, de forma a impactar positivamente a biodiversidade da fauna e da flora local.

Neste trabalho o D-Limoneno foi utilizado como fase oleosa que compõe a formulação juntamente com tensoativo biodegradáveis (Polioxietileno (23) Lauril Éter e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)), para auxiliar na remediação de solo contaminados com TCE.

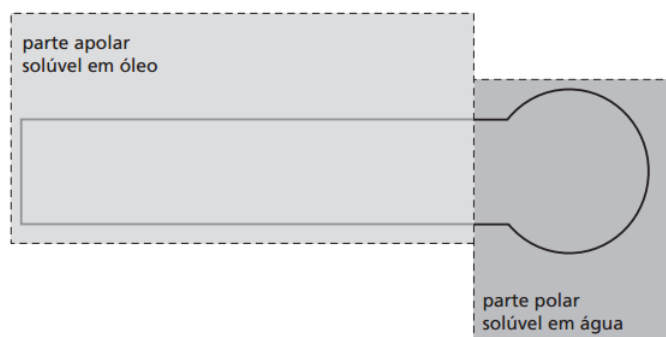
3.7 Tensoativo

Os tensoativos, ou surfactantes, representam uma classe de moléculas anfífilas especiais denominadas como agentes de superfícies ativa, com características ambivalentes, devido a uma parte da molécula ter maior afinidade com

a fase aquosa (parte polar ou hidrofílica, ou seja, solúveis em água) e a outra parte ter pouca afinidade com a fase aquosa (parte apolar ou hidrofóbica, ou seja, solúvel em lipídios) (PACHECO; PALLADINO 2013).

A parte hidrofílica tem em sua composição um grupamento polar, tais como grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, quaternário de amônio, anfóteros betaínicos ou cadeias polioxietilênicas. Já o grupo hidrofóbico é o grupamento apolar do composto, constituído de cadeias de hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, que possuem afinidade de se solubilizar em substâncias apolares. A partir dos grupamentos polares e apolares, podendo se obter tipos diversificados de tensoativos, com proporções diferenciadas de partes hidrofóbicas e hidrofílicas, conforme demonstrado na Figura 6 (PACHECO; PALLADINO 2013).

Figura 6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar.



Fonte: Daltin, 2012.

A principal função dos tensoativos é modificar as tensões de superfície e interfacial do fluido e a partir da finalidade de uso, utilização, estrutura química e propriedades físicas, essas substâncias são classificadas (PACHECO; PALLADINO 2013).

A classificação quanto aplicação ou função divide os tensoativos nos seguintes grupos: emulsionantes, detergentes, agentes espumantes ou antiespumantes, agentes condicionadores, antiestáticos, bactericidas, umectantes, emolientes, dispersantes e solubilizantes (PEDRO, 2012; PACHECO; PALLADINO 2013).

A classificação é feita a partir da propriedade de maior destaque que um produto possui, por exemplo, se a principal função de um produto é evitar a formação de espuma, este tensoativo é classificado como antiespumante. Uma segunda classificação dos agentes tensoativos é feita com base no caráter iônico de sua porção

polar, sendo assim, os tensoativos podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não-iônicos (PACHECO; PALLADINO 2013).

3.7.1 Tensoativo catiônico

Um tensoativo é classificado como catiônico quando um determinado produto possuiu um grupo hidrofílico com deficiência de elétrons, ou seja, possui facilidade em receber elétrons sendo a parte ligada à cadeia graxa hidrofóbica, carregada positivamente (PACHECO; PALLADINO 2013).

As principais aplicações dos tensoativos aniônicos são como agentes antiestáticos em condicionadores para cabelos. Como a função dos condicionadores é proporcionar a maciez aos fios de cabelo, não necessitam conter tensoativos aniônicos altamente detergentes, responsáveis pela limpeza dos fios de cabelo. Isso torna possível, utilizar formulações baseadas em tensoativos catiônicos (PACHECO; PALLADINO 2013).

3.7.2 Tensoativo aniônico

Um tensoativo é classificado como aniônico quando, em solução aquosa, o produto tem uma parte da molécula com excesso de elétrons (parte negativa) em sua porção hidrofílica (PACHECO; PALLADINO 2013).

Os principais produtos desta classificação são: sabões de ácidos graxos, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos e os alquil sulfossuccinatos. Todos esses produtos têm alto poder espumante, de detergência e de umectância (capacidade de manter o produto úmido), se comparados às demais classes de tensoativos (PACHECO; PALLADINO 2013).

Para esse estudo foram testados dois tensoativo aniônicos Polioxietileno (23) Lauril Éter e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

3.8 Microemulsão

No ano de 1943, os pesquisadores Hoar e Schulman relataram a formação espontânea de uma solução estável e transparente após a homogeneização de óleo, água e tensoativo iônicos combinado com Co tensoativo (álcool graxo), resultando na

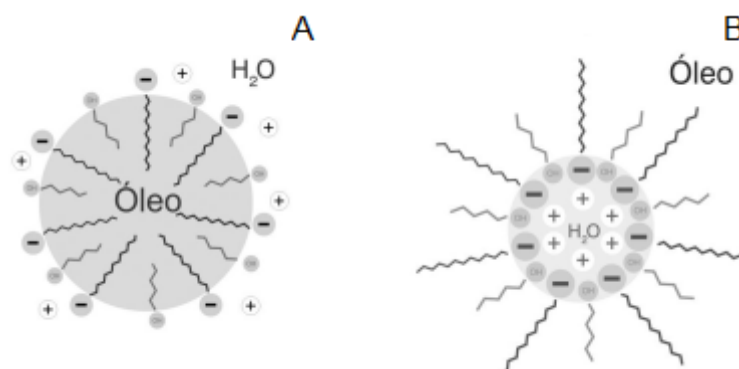
primeira descritiva científica de microemulsão. Schulman et al. (1959), definiram microemulsão, as “microdispersões em solução aquosa contendo água, óleo e substâncias anfifílicas (tensoativos) e que fossem, opticamente, isotrópicas e termodinamicamente estáveis. Contudo, essa definição é limitada, visto que a mistura de compostos óleo, água e tensoativo gera uma grande variedade de estruturas e fases (NAOUI et al., 2011).

Devido ao aperfeiçoamento dos estudos em sistemas microemulsionados, houveram modificações nos conceitos sobre ME, dentre eles encontra-se as ME se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo; sendo caracteristicamente sistemas dispersos (micro gotículas dispersas), termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial. Mais recente, o termo microemulsão denomina sistemas de fases micro heterogêneas que podem apresentar de três a cinco componentes: óleo, água, tensoativo, cotensoativo e eletrólito (DAMASCENO et al., 2011).

Ao prover a mistura de dois componentes líquidos imiscíveis, sob agitação constante, os dois compostos tendem a formar gotículas dispersas do primeiro composto no interior do segundo composto. Quando a mistura permanece em repouso, as gotículas tendem a coalescer e os compostos separam-se novamente. Quando se insere um tensoativo aos dois componentes (aquoso e oleoso), diminui-se a tensão interfacial dos componentes, com o intuito de estabilizar a estrutura, formando emulsões e/ou microemulsões. As ME diferem-se das emulsões pela estabilidade termodinâmica, com aspecto transparente ou translucido e opticamente isotrópico (OLIVEIRA et al., 2004).

As ME são classificadas em ME óleo-em-água (O/A), estruturalmente semelhantes às micelas diretas, tendo a água como meio contínuo e as gotículas possuindo um núcleo orgânico, e em ME água-em-óleo (A/O), que são semelhantes às micelas inversas e possuem gotículas com núcleo aquoso, disperso em meio orgânico, conforme demonstrado na Figura 7 (SILVA et al., 2015).

Figura 7 – Representação esquemática das estruturas de ME.



Fonte: Adaptado SILVA et al., 2015.

Legenda: A) representação esquemática das estruturas de ME A/O; B) representação esquemática das estruturas de ME O/A.

3.9 MiniTab®

É um software que foi desenvolvido por uma equipe de professores da Universidade da Pensilvânia em 1972, possui um grande número de ferramentas estatísticas de design intuitivo com uma linguagem simples em estatística. É utilizado para gerar relatórios de simples interface e criações de gráficos. Atualmente é um software muito utilizado na área acadêmica, sendo utilizado para ensino dos alunos, e diversas empresas, em diferentes áreas, o utilizam para otimização de seus processos internos (LABASTIE, 2012).

Desing de Experimento (DOE) é uma ferramenta disponível no MiniTab que possibilita obter dados estatísticos para melhoria em processos, resultando em um produto de maior qualidade (LABASTIE, 2012).

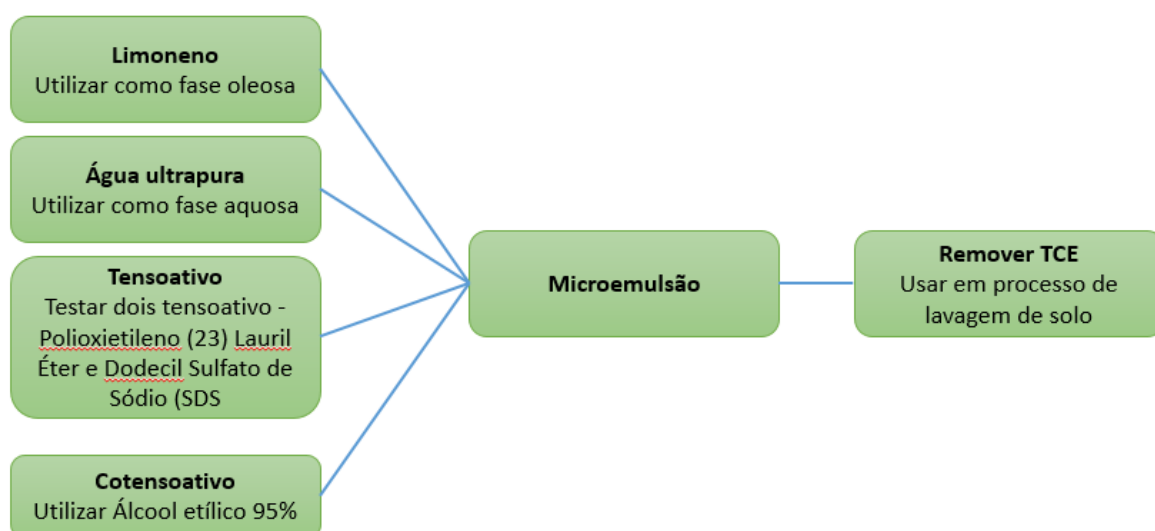
Para este estudo o MiniTab foi utilizado para gerar formulações bases para a microemulsão de Limoneno, com o objetivo de diminuir custos com reagentes e tempo em bancada e o que foi sugerido no software foi replicado experimentalmente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados para confecções das formulações da microemulsão os equipamentos: agitador magnético termostatizado (Nova Ética, modelo 114); agitador mecânico (IKA, modelo RW 20 digital); agitador tipo Vortex (LGI Scientific, LGI-200-I); balança analítica com quatro casas decimais (SHIMADZU, modelo AX 200); centrífuga (HETTICH, modelo Rotofix 32^a); cromatografia à gás (Shimadzu, GC-MS QP2020); condutivímetro; difratometria de raios X; potenciômetro; refratômetro ABBE (Megabrix, AR1000C); purificador de água (Gehaka, modelo Master System MS2000).

O fluxograma apresentado na Figura 8 demonstra a estrutura adotada neste trabalho para a confecção e teste do sistema microemulsionado.

Figura 8- Fluxograma esquemático do processo de formulação da ME



Fonte: Autoria própria

4.1 Solo

A caracterização física do solo da cidade de Jundiaí foi realizada em trincheira, com a divisão dos horizontes pedológicos e a descrição morfológica de cada um. Para determinação da densidade do solo foi retirada uma amostra indeformada, com auxílio de anéis volumétricos de extrator do tipo Uhland.

Para o transporte, as amostras de solo foram acondicionadas em filme de PVC.

Em laboratório, as amostras foram levadas à estufa para secagem em 105 °C, por 24 horas, e pesadas para determinação da densidade.

A densidade de partícula do solo foi determinada na camada 0 - 34 e 34 - 53 cm. A densidade de partícula foi efetuada através de picnômetro a gás hélio, Accupyc 1330 da Micromeritics. Com a densidade do solo e das partículas determinadas foi possível calcular a porosidade total do solo para cada horizonte amostrado

4.2 Cromatografia

A análise de microemulsão contendo limoneno foi realizada em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), como também, para identificação do composto volátil. A análise do composto orgânico volátil seguiu a metodologia USEPA-8260 e USEPA-5021A, a rotina de análise foi conduzida em equipamento PerkinElmer, modelo Clarus 600, utilizando-se de coluna DB-VRX (60 m x 0.25 mm x 1.40 µm) e He como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL min⁻¹, a temperatura foi programada mantendo 50 °C por 1,0 min, seguido de um aumento de 4 °C min⁻¹ até atingir 200 °C, mantendo a temperatura por 1 min, e depois a 10 °C min⁻¹ até atingir 230 °C mantendo esta temperatura por 2 min. Os desenvolvimentos foram efetuados através de amostras preparadas a partir de padrões primários.

5 FORMULAÇÃO DA MICROEMULSÃO

5.1 Minitab

No software, para otimização de mistura para 04 componentes, foi realizado o seguinte passo a passo:

Acessou-se a aba “Stat”, opção “DOE”, opção “Misture”, opção “Create Mixture Design”.

O minitab gerou todas as opções possíveis para cada tensoativo (um total de 12 formulações utilizando o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e 12 opções utilizando o Polioxietileno (23) lauril éter.

Os testes foram reproduzidos em laboratório e com os resultados da estabilidade em mãos, foi incluída uma nova coluna no mesmo arquivo que Minitab gerou estatisticamente. Após digitado o resultado, foi feita a análise da mistura no software do minitab, realizando o seguinte passo a passo:

Acessou-se a aba “Stat”, opção “DOE”, opção “Misture”, opção “Analyze Mixture”.

5.2 Formulação do sistema microemulsionado

A água ultrapura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C) foi obtida a partir do sistema de purificação de água Gehaka, modelo Master System MS2000.

Os reagentes utilizados para formulação de microemulsão são os tensoativos Polioxietileno (23) Lauril Éter e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), como cotensoativo foi utilizado o álcool etílico 95%, como fase oleosa foi utilizado o óleo essencial DL-limoneno.

Os reagentes utilizados durante a fase experimental foram de grau analítico e água ultrapura. As propriedades físico-químicas dos reagentes estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados para preparo de microemulsão

Descrição	n° CAS	Fórmula estrutural	Densidade g mL ⁻¹	Massa Molar g mol ⁻¹
Polioxietileno (23) lauril éter	9002-92-0	$(C_2H_4O)_n C_{12}H_{26}O$	0,95	1198
Dodecil sulfato de sódio	151-21-3	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	1,1	288,38
Álcool etílico 95%	64-17-5	CH_3CH_2OH	0,789	46,07
Tricloroeteno	79-01-6	$ClCH=CCl_2$	1,463	131,39
DL-limoneno	138-86-3	$C_{10}H_{16}$	0,84	136,24

Fonte: Autoria própria

O sistema microemulsionado caracteriza-se, em sua forma homogênea, opticamente transparente, com baixa viscosidade, baixa tensão interfacial e alta capacidade de solubilização de compostos contaminantes (CLAUSE et al., 1985, PRINCE, 1997; SCRIVEN, 1982).

Para obtenção das formulações iniciais, foram estipulados um range de concentração mínima e máxima para cada reagente na formulação, e foi desenvolvido um DOE (desing of experiment) para obtenção estatística das melhores opções de misturas, promovendo assim a economia de reagentes e visando a minimização de geração de resíduos. Este projeto estatístico foi desenvolvido no software Minitab® versão 18, que gerou 24 formulações possíveis, que estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações originadas pelo Minitab®

Fórmula	Tensoativo		Co-tensoativo	Fase oleosa	Fase aquosa
	Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Polioxietileno (23) lauril éter	Álcool Etilico	D-Limoneno	Água
	% de reagente				
F ₁	30	-	15	5	50
F ₂	50	-	8	5	37
F ₃	50	-	15	5	30
F ₄	30	-	8	35	27
F ₅	30	-	15	35	20
F ₆	37	-	8	5	50
F ₇	30	-	8	12	50
F ₈	47	-	8	35	10
F ₉	50	-	8	32	10
F ₁₀	40	-	15	35	10
F ₁₁	50	-	15	25	10
F ₁₂	40,4	-	11,2	20,8	27,6
F ₁₃	-	30	15	5	50
F ₁₄	-	50	8	5	37
F ₁₅	-	50	15	5	30
F ₁₆	-	30	8	35	27
F ₁₇	-	30	15	35	20
F ₁₈	-	37	8	5	50
F ₁₉	-	30	8	12	50
F ₂₀	-	47	8	35	10
F ₂₁	-	50	8	32	10
F ₂₂	-	40	15	35	10
F ₂₃	-	50	15	25	10
F ₂₄	-	40,4	11,2	20,8	27,6

Fonte: Autoria própria

As formulações geradas no Minitab foram então preparadas no laboratório a fim de observar quais seriam as melhores opções para o estudo.

Em um frasco tubular com tampa rosca, foram preparadas 10 mg de cada formulação. Para cada uma das 24 formulações descritas na Tabela 3, foram pesados, em uma balança analítica, primeiramente o tensoativo. Tarou-se a balança após a primeira pesagem e, em seguida, foi pesado o cotensoativo (álcool etílico), tarou-se novamente a balança e, em sequência foi pesado o DL-Limoneno (fase oleosa). Por último, tarou-se mais uma vez a balança analítica e pesou-se a água.

Cada frasco foi submetido a homogeneização no agitador vórtex (modelo LGI-200 I) por 5 minutos a uma velocidade de 1500 rpm.

Após a homogeneização as formulações foram deixadas em repouso por 96 horas para realização do teste de caracterização.

5.3 Caracterização dos sistemas selecionados

Aspectos como coloração, homogeneidade das ME, separação de fases ou presença de precipitados foram avaliados decorridas 96 horas após a obtenção de cada formulação. As amostras foram armazenadas em frascos de cintilação à temperatura ambiente (ASSIS, 2014).

Cada formulação foi avaliada individualmente em potenciômetro digital com eletrodo de vidro e sensor de temperatura, calibrado previamente com soluções tampão de pH = 4,0 e pH = 7,0 a uma temperatura de $25 \pm 0,5$ °C. As medições dos valores de pH foram obtidas em triplicata (ASSIS, 2014).

A condutividade elétrica das formulações obtidas foi determinada em condutivímetro digital, o equipamento foi calibrado com solução de calibração apresentando condutância de 1408 ± 7 $\mu\text{S cm}^{-1}$, à uma temperatura de $25 \pm 0,2$ °C. As análises para obtenção dos valores de condutividade foram realizadas em triplicata, introduzindo o eletrodo diretamente no interior das formulações armazenadas em frasco de cintilação (ASSIS, 2014).

Para a obtenção do índice de refração foi utilizado um refratômetro de bancada tipo ABBE, o equipamento foi aferido com água deionizada ($n_D = 1,338$), à temperatura de $25 \pm 0,5$ °C. A análise foi feita em triplicata (ASSIS, 2014).

O ciclo gelo-degelo foi realizado submetendo-se as amostras a um total de 3 ciclos de resfriamento e degelo em temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C) como forma de avaliar se os limites extremos de frio e retorno a temperatura ambiente seriam capazes de desestabilizar estes sistemas. Cada ciclo consistiu-se de 24 horas a 0°C em freezer seguido por 24 horas a temperatura ambiente de $25 \pm 0,5$ °C na bancada durante quatro dias (ASSIS, 2014).

Para o ensaio de estresse térmico, as amostras foram submetidas ao aquecimento de 25°C a 80°C, com aumento gradual de temperatura de 5°C a cada 30 minutos (ASSIS, 2014).

6 ENSAIO DE ADSORÇÃO DO TCE EM COLUNA DE SOLO

O procedimento experimental para recuperação de TCE residual do solo foi desenvolvido em coluna de leito fixo, seguindo protocolos experimentais baseados em procedimentos descritos por Pennell et al. (1993). O experimento foi conduzido em escala laboratorial, com colunas de policloreto de vinila (PVC) rígido translúcido, com altura de 20 cm e diâmetro de 4,0 cm, foi utilizado como camada suporte perolas de vidro, em consonância com a técnica de remediação *soil flushing* conforme descrito por Pennell et al. (1994). O preenchimento da coluna é demonstrado na Figura 8.

Figura 9- Preenchimento da coluna de leito fixo experimental.



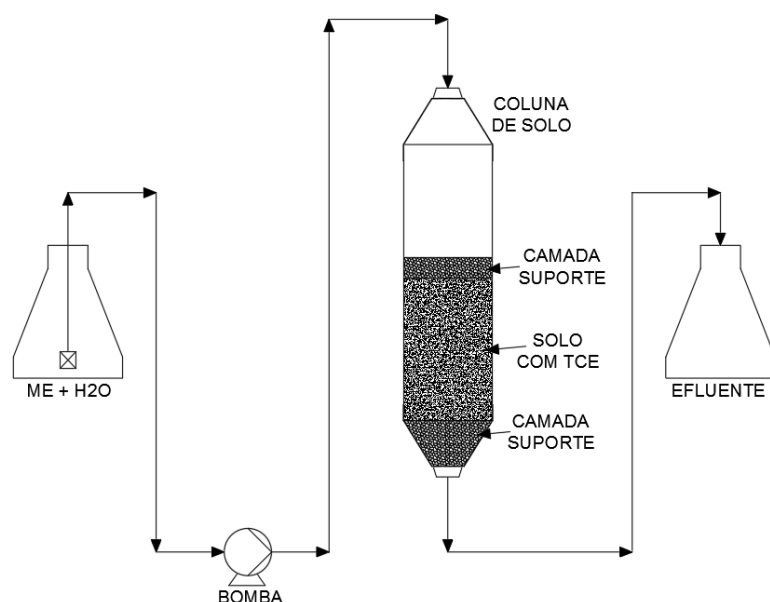
Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Coluna de leito fixo construída em PVC translúcido de 4 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, o interior foi constituído de 150g de solo com TCE e como meio suporte, acima e abaixo do solo, foi utilizado perolas de vidro.

A saturação residual de TCE foi estabelecida pela homogeneização do solo com o reagente TCE, para essa análise foi efetuado a homogeneização de 50 g de

TCE em 150 g de solo (LIMA, 2017). Para o ensaio de adsorção do solvente orgânico no solo da coluna, foi utilizando Latossolo vermelho distrófico (LVd). Foi utilizada a coluna de solo em posição vertical e, em seguida, foi bombeada uma solução aquosa contendo 20% v/v da formulação de microemulsão através dos poros do solo, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 10 - Representação esquemática do aparato de coluna de solo, utilizado para experimentos de lavagem com surfactante.



Fonte: Autoria própria

O efluente que percorreu a coluna foi coletado em frascos de vidro, que foram selados imediatamente após a amostragem. Foram amostrados 10 mL, em duplicata, da fase aquosa a cada 400 mL de solução aquosa bombeadas pela coluna.

As amostras foram enviadas para quantificação de TCE no efluente via cromatografia gasosa, seguindo a metodologia internacional EPA 8260B para compostos orgânicos voláteis por cromatografia acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) (USEPA, 1996). Os ensaios foram realizados em headspace e GC-MS com coluna B-VRX 60 m 0.250 mm 1.40 µm de filme, pelo laboratório Labcris.

Para quantificação do TCE em solo, foram separadas duas amostras de solo, sendo a primeira com o solo de preenchimento da coluna, contendo apenas TCE, essa amostra foi denominada SOLO-01, e a segunda amostra ao final do experimento, após o carreamento dos 2000 mL de solução aquosa pela coluna de solo, essa amostra foi

denominada SOLO-02. As amostras foram separadas, armazenadas em frascos de vidro lacrados e congeladas em refrigerador, logo após as amostras foram enviadas ao laboratório Labcris para quantificação do TCE nas mesmas, via cromatografia gasosa, esses ensaios foram realizados em duplicata.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização do solo

O solo amostrado em Jundiaí foi classificado como Latossolo vermelho distrófico (LVd) de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018). As características do horizonte A proeminente voltam-se, essencialmente, por apresentar saturação por bases (V%) inferior a 65% (Tabela 4). A difratometria de raios X revelou mineralogia composta por caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, hematita (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2), essencialmente (Tabela 5) e a granulometria da amostra mostrou que o solo possui características de argila arenosa (Tabela 6).

Tabela 4 - Caracterização pedológica do perfil de solo analisado, Latossolo vermelho distrófico

Horizonte	Profundidade (cm)	Análise (úmido)	Textura
Ap	0 – 34	Bruno avermelhado escuro (2,5YR 3/4).	Textura média a argilosa, friável, ligeiramente dura. Raízes muitas, finas em Ap. Transição clara e plana
BA	34 – 53	Vermelho escuro (2,5YR 3/6)	Argilosa, friável, ligeiramente dura, transição gradual e plana. Raízes comuns e médias no BA

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Caracterização química do perfil de solo da área amostrada, Jundiaí, São Paulo

Amostra	pH	MO g kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	T	V	M
													%
Ap	6,1	27	14	0,06	3,2	17,0	12,0	4,0	16,0	31,6	52,11	61,0	3,0
BA	5,4	16	9	0,05	2,8	3,0	2,0	7,0	11,0	6,47	24,45	9,0	62,0

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Análise textural, densidade e porosidade total da amostra de solo de Jundiaí, São Paulo

Camada (cm)	Frações granulométricas (g kg ⁻¹)			Classe textural	Densidade (kg m ⁻³)	Porosidade total (%)
	Areia	Silte	Argila		do solo	
0 – 34	643,02	51,43	304,1	franco argilo arenoso	1452,97	45,12
34-53	572,44	48,21	354,01	argilo arenoso	1391,9	48,27

Fonte: Autoria própria.

O Latossolo vermelho distrófico (LVd) é um solo representativo para o Estado de São Paulo, conforme descrito na Tabela 7, o LVD somam mais de 15% do tipo de solo encontrados no Estado (ROSSI, 2017). Em função desta representatividade foi utilizado LVd proveniente da Cidade de Jundiaí para a condução do ensaio de bancada neste estudo.

Tabela 7 - Legenda e descrição das unidades de mapeamento (área em hectares e porcentagem relativa à área total do Estado de São Paulo) para Latossolos Vermelhos

Unidade de mapeamento	Descrição	Área (ha) do Estado	% do total do Estado
LV 19	Associação de LATOSSOLO VERMELHO ou VERMELHO-AMARELO típico + LATOSSOLO VERMELHO argissólico ambos Eutróficos A moderado textura média ou argilosa, fase relevo suave ondulado	5.608,32	0,023
LV 20	LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico, A moderado, textura argilosa ou muito argilosa, álico, relevo suave ondulado	358.427,26	1,444
LV 21	Latossolo vermelho ou vermelho-amarelo distrófico típico a moderado ou fraco textura média álico ou não álico, fase relevo suave ondulado	3.125.899,48	12,593
LV 22	Associação de latossolo vermelho ou vermelho-amarelo típico + latossolo vermelho/vermelho-amarelo argissólico ambos distróficos a moderado textura média ou argilosa, álico ou não álico, ambos fase relevo suave ondulado	206.548,38	0,832
LV 23	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado, textura média, álico + latossolo vermelho distrófico típico, a moderado, textura argilosa, álico, ambos fase relevo ondulado e suave ondulado	775.689,54	3,125
LV 24	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado, textura média, álico + latossolo vermelho-amarelo distrófico húmico textura média ou argilosa, ambos fase relevo suave ondulado	560,85	0,002
LV 25	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado textura argilosa, álico + latossolo vermelho distro/eutroférico típico, a moderado ou chernozêmico, textura argilosa ou muito argilosa, ambos fase relevo suave ondulado	95.610,94	0,385
LV 26	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado textura média, álico + latossolo vermelho distroférico a moderado, textura argilosa, ambos fase relevo suave ondulado e ondulado	35.473,08	0,143
LV 27	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado textura argilosa, álico + nitossolo vermelho eutroférico ou distroférico latossólico, a moderado textura argilosa a muito argilosa, ambos fase relevo suave ondulado	16.615,33	0,067
LV 28	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado textura argilosa a muito argilosa, álico + argissolo vermelho indiscriminado, textura argilosa ou argilosa/muito argilosa, com ou sem cascalho, ambos fase relevo forte ondulado	129,33	0,001
LV 29	Associação de latossolo vermelho distrófico típico, a moderado textura argilosa, álico + latossolo vermelho distroférico típico, a moderado ou proeminente, textura argilosa ou muito argilosa + nitossolo vermelho eutroférico ou distroférico latossólico, a moderado textura argilosa a muito argilosa, todos fase relevo suave ondulado e ondulado	2.755,08	0,011
LV 30	Associação de latossolo vermelho eutrófico ou distrófico típico, a moderado textura argilosa ou muito argilosa + latossolo vermelho eutrófico típico, a moderado textura argilosa ou média, ambos fase relevo suave ondulado	452,87	0,002
LV 31	Latossolo vermelho distrófico típico ou cambissólico textura argilosa, fase relevo ondulado	354,24	0,001

Fonte: ROSSI, 2017.

7.2 Seleção de formulação de microemulsão

O teste para caracterização das formulações foi feito a fim de se observar aspectos visuais da estabilidade das formulações após 96 horas em repouso. Para passarem no teste de estabilidade, as formulações não poderiam apresentar separação de fases, ou formação de cristais/precipitado.

Os resultados obtidos referentes a compatibilidade das formulações estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Formulações originadas pelo Minitab® e resultados obtidos

Fórmula	Tensoativo		Co-tensoativo	Fase oleosa	Fase aquosa	Resultados
	Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Polioxietileno (23) lauril éter	Álcool Etílico	D-Limoneno	Água	
	% de reagente					
F ₁	30	-	15	5	50	SF
F ₂	50	-	8	5	37	CR
F ₃	50	-	15	5	30	CR
F ₄	30	-	8	35	27	SF
F ₅	30	-	15	35	20	SF
F ₆	37	-	8	5	50	ME
F ₇	30	-	8	12	50	SF
F ₈	47	-	8	35	10	ME
F ₉	50	-	8	32	10	SF
F ₁₀	40	-	15	35	10	ME
F ₁₁	50	-	15	25	10	CR
F ₁₂	40,4	-	11,2	20,8	27,6	SF
F ₁₃	-	30	15	5	50	SF
F ₁₄	-	50	8	5	37	CR
F ₁₅	-	50	15	5	30	CR
F ₁₆	-	30	8	35	27	SF
F ₁₇	-	30	15	35	20	SF
F ₁₈	-	37	8	5	50	CR
F ₁₉	-	30	8	12	50	SF
F ₂₀	-	47	8	35	10	CR
F ₂₁	-	50	8	32	10	CR
F ₂₂	-	40	15	35	10	CR
F ₂₃	-	50	15	25	10	CR
F ₂₄	-	40,4	11,2	20,8	27,6	SF

Fonte: Autoria própria.

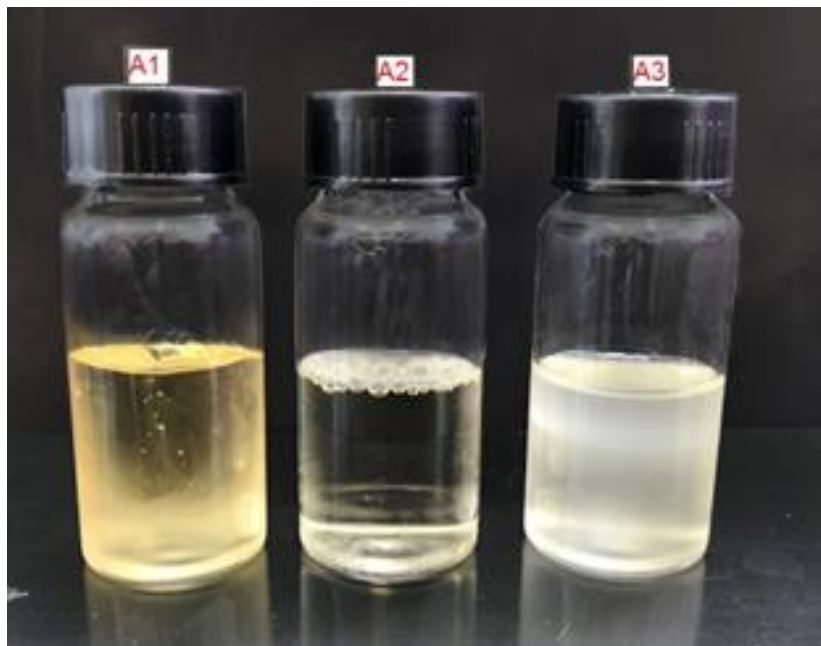
(SF): Separação de fases na formulação

(CR): Formação de cristais na formulação

(ME): Formação de microemulsão na formulação

Conforme descrito na planilha acima, dentre as 24 formulações geradas pelo Minitab® e desenvolvidas no laboratório, 11 formulações não apresentaram boa estabilidade química, pois ocorreu a separação de fases dos reagentes logo após a homogeneização e 10 formulações apresentaram formação de cristais. Apenas três formulações passaram no teste de estabilidade, pois visualmente estavam homogêneas e não apresentavam formação de cristais/ precipitados, conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 11 - Formulações de microemulsão apresentando solidificação, microemulsão e separação de fases em vial de 10 mL.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: A1) formulação apresentando formação de cristais solidificados após a homogeneização dos reagentes; A2) formulação apresentando característica translúcida visual, formação de ME; A3) formulação apresentando separação de fase após a homogeneização dos reagentes.

As três formulações que apresentaram estabilização visualmente (F₆, F₈ e F₁₀) foram encaminhadas para a realização dos estudos de caracterização dos sistemas microemulsionado.

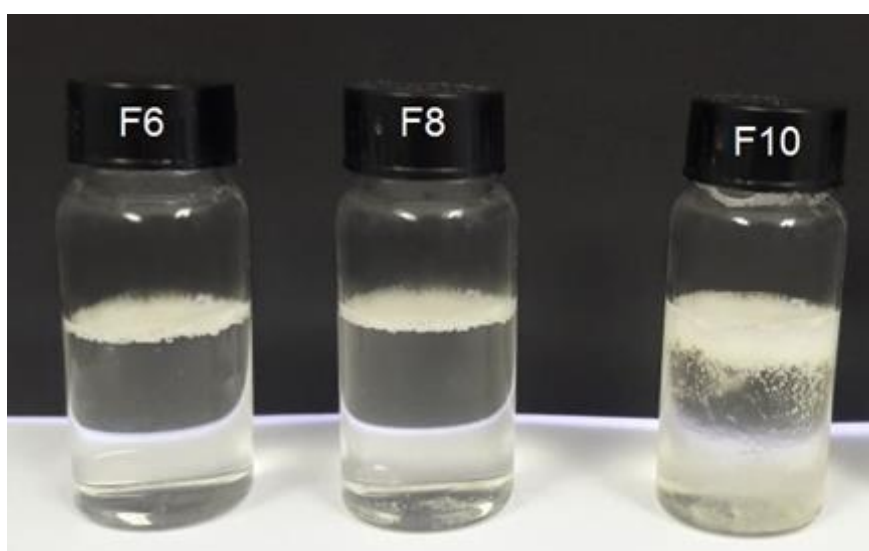
7.3 Caracterização das formulações de microemulsão selecionadas

De acordo com os dados físico-químicos obtidos, é possível confirmar a formação de um sistema microemulsionado, bem como efetuar modificações no seu comportamento para fins específicos (ROSSI et al., 2007). Contudo, a caracterização de estruturas de ME possui limitações, tais como a necessidade de diluição prévia da amostra, podendo ocasionar reorganizações ou transições de fase, ocasionando uma limitação para a caracterização do sistema (LAWRENCE; REES, 2000).

Visto isso, os parâmetros avaliados, tais como análise macroscópica, pH, condutividade, índice de refração e estabilidade, foram realizados na fórmula base sem diluição, diminuindo a probabilidade de interferência nos resultados.

Na análise macroscópica, as três formulações selecionadas apresentaram aspecto límpido e translúcido, apenas a amostra referente a formulação F₁₀ apresentou coloração amarela clara, conforme demonstrado na Figura 14. Após transcorrido 96 horas de homogeneização das formulações, a amostra F₁₀, inicialmente líquida e translúcida, apresentou aspecto consistente, formando um gel consistente e ligeiramente opaco, as formulações F₆ e F₈ mantiveram-se as mesmas características, como líquidos translúcidos.

Figura 12 - Aspecto visual dos sistemas microemulsionados após 96 horas em *vial* de 10 mL.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: F₆) formulação F₆ após 96 horas de estabilização; F₈) formulação F₈ após 96 horas de estabilização; F₁₀) formulação F₁₀ após 96 horas de estabilização.

Após efetuada a análise macroscópica, as amostras foram encaminhadas para a caracterização físico-química nos parâmetros pH, condutividade elétrica, temperatura e índice de refração, para caracterização das formulações selecionadas. Os resultados estão representados na Tabela 9 e Figura 12.

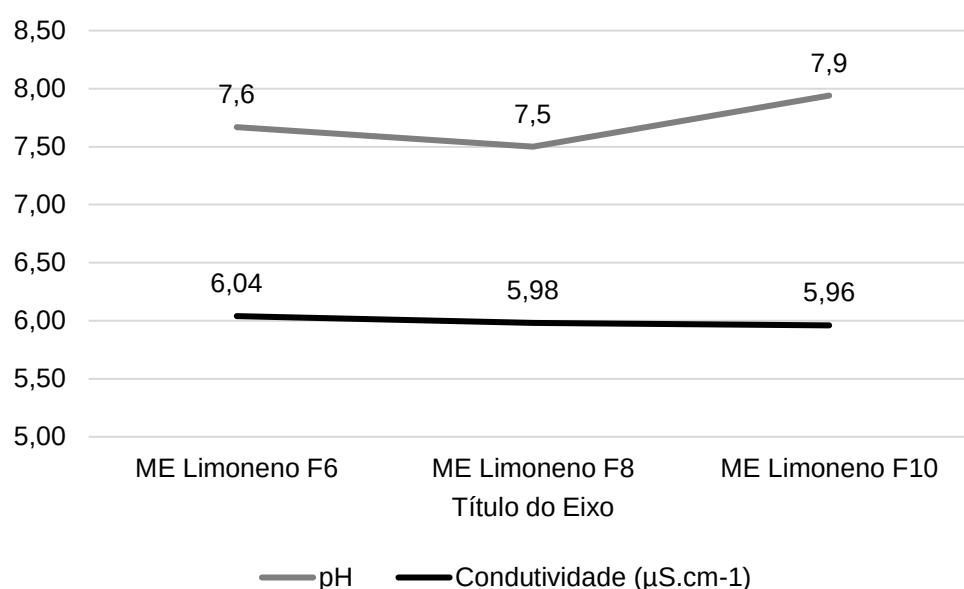
Tabela 9 - Caracterização físico-química nos parâmetros pH, condutividade elétrica, temperatura e índice de refração, para caracterização das formulações selecionadas.

Amostras	Parâmetros			Referência
	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) $\pm$ DP	Índice de refração (IR à 25°C) $\pm$ DP	
ME Limoneno F ₆	7,6	6,04 $\pm$ 0,02	1,387 $\pm$ 0,001	-
ME Limoneno F ₈	7,5	5,98 $\pm$ 0,04	1,391 $\pm$ 0,001	-
ME Limoneno F ₁₀	7,9	5,96 $\pm$ 0,02	1,429 $\pm$ 0,001	-
ME Alecrim F ₁	5,3	6,05 $\pm$ 0,07	1,461	ASSIS, 2014
ME Alecrim F ₂	6,2	2,18 $\pm$ 0,001	1,465	ASSIS, 2014
ME Alecrim F ₃	6,6	6,18 $\pm$ 0,03	1,459	ASSIS, 2014

Fonte: Autoria própria.

Legenda: DP: Desvio Padrão.

Figura 13 – Gráfico contendo os resultados de pH e condutividade elétrica nas formulações de ME.



Fonte: Autoria própria.

O parâmetro pH tem tendência a influir sobre o grau de ionização do meio e a solubilidade da microemulsão. De forma geral, o pH ideal de uma formulação é correlacionado com o pH dos componentes ativos utilizados e dentro da faixa de maior estabilidade físico-química para formulações de microemulsões, entre pH 5,5 e 8,0 (FRONZA et al., 2004).

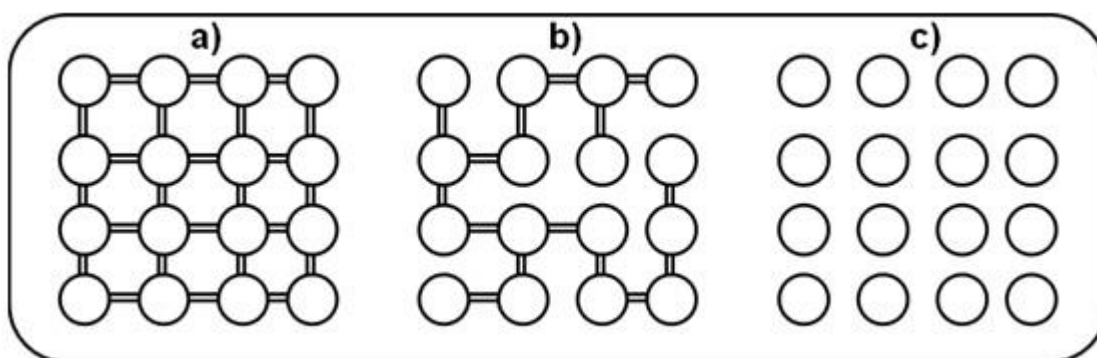
A condutividade elétrica (CE) nas propriedades macroscópicas das microemulsões, são correlacionadas com as microestruturas formadas nas formulações, a CE é um parâmetro sensível e comumente utilizado no processo de

mudanças de nas estruturas de formação em emulsões e microemulsões (ROSSI et al., 2007). As medições no parâmetro CE apresentam-se como um importante meio na determinação de domínios contínuos aquosos ou oleosos em uma microemulsão (LAWRENCE; REES, 2000).

Quando a formulação de microemulsões apresentam microestruturas do tipo água em óleo (A/O), a condutividade é baixa, devido as gotículas de água estarem isoladas pelo filme de surfactante, à medida que se eleva a concentração de água na formulação do sistema microemulsionado, as gotículas de água isoladas pelo filme de surfactante começam a se agregar e aumentando assim as gotículas de água, formando canais interconectados e, conseqüentemente, elevando o valor da condutividade elétrica, originando-se as estruturas de microemulsões bicontínuas. Com isso, espera-se um valor elevado desses sistemas, principalmente naqueles que cuja formulação possui maior quantidade de água, como demonstrado na formulação F6 que possui 50% de água em sua formulação (ZHANG; MICHNIAK-KOHN, 2011).

Entretanto, o parâmetro CE mostra-se um parâmetro muito sensível quanto à determinação das transições de fase em microemulsões. Essas mudanças no comportamento estrutural estão intimamente relacionadas com drásticas mudanças nos mecanismos de transporte elétrico no material. Quando se tem um meio contínuo óleo (A/O), podem ser formados canais de água interligando as gotículas, fazendo com que o transporte de íons ou de espécies moleculares possa existir e a condutividade do sistema seja elevada. Na direção à transição de fase A/O em O/A (que pode ser promovida por uma variação na temperatura ou fração dos reagentes), obtém-se a progressiva eliminação desses caminhos condutores até que todos os canais sejam desfeitos e a condutividade passe a ser diminuída por ordens de grandeza. Esse mecanismo é conhecido na literatura como o fenômeno da antipercolação, conforme demonstrado na Figura 13 (ARAÚJO, 2009).

Figura 14 - Visão pictórica do fenômeno da antipercolação.



Fonte: ARAÚJO, 2009.

Legenda: a) gotículas de água interconectadas por canais na fase contínua de óleo; b) canais de água rompidos entre gotículas adjacentes; c) gotículas de água desconectadas.

É possível que a medição de condutividade tenha acontecido durante um processo de antipercolação, ou seja, de transição de fase contínua. O aumento na quantidade de fase aquosa nas formulações influencia o índice de refração (IR), que tende a aproximar-se de valores próximos ao IR da água ($IR_{H_2O} = 1,333$), embora a diferença entre as formulações seja pequena. Após a caracterização físico-química das três formulações selecionadas foram conduzidas a avaliação de estabilidade, compreendendo teste de centrifugação, estresse térmico e ciclo gelo-degelo (ASSIS, 2014).

A avaliação de estabilidade é uma técnica muito utilizada para se avaliar a formação de sistemas de emulsões e microemulsões, visto que uma das principais diferenças entre um sistema emulsionado e um sistema microemulsoando é a elevada estabilidade e resistência a sedimentação da ME, geralmente uma emulsão se quebra sob ações de forças físicas, tais como gravidade ou força centrífuga, o que não ocorre em uma microemulsão (ROSSI et al., 2007).

O teste de centrifugação tem a função de simular o aumento na força gravitacional, promovendo assim o aumento de estresse na formulação, aumentando a mobilidade das gotículas nas suas microestruturas deixando evidentes possíveis instabilidades nas estruturas (ASSIS, 2014).

Após a realização dos testes de centrifugação, as formulações foram conduzidas para os testes de estresse térmico e ciclo gelo-degelo, as formulações selecionadas apresentaram resultado estáveis.

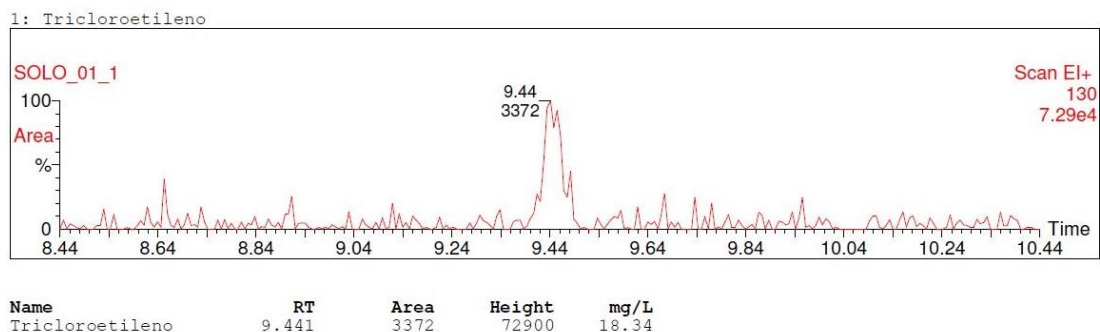
A avaliação das formulações selecionadas, após o ensaio de estabilidade, não foram observadas alterações na formulação original, tais como alterações na cor, turbidez, precipitação ou separação de fases, indicando alta estabilidade preliminar das ME frente a alterações extremas de temperatura e aumento de força centrípeta, comprovando a teoria de que a hipótese de estabilidade termodinâmica caracteriza as formulações F₆, F₈ e F₁₀ como ME. Dentre as três formulações selecionadas as formulações F₆ e F₈ apresentaram resultados semelhantes para o índice de refração, a formulação F₁₀ apresentou resultado mais elevado para o IR, porém, em vista da menor quantidade de reagentes utilizados, a formulação F₆ foi adotada para o ensaio de percolação em coluna de solo com TCE, para simples teste de potencial de adsorção do TCE, promovendo o carreamento a fase adsorvida do solo para a fase aquosa.

7.4 Cromatografia

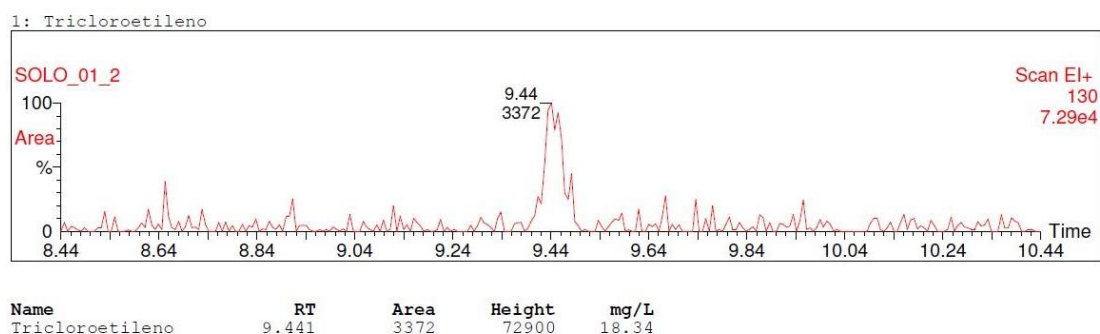
Com o objetivo de obter espectros de massa e o tempo de retenção para a definição dos íons de identificação e quantificação do TCE, foi analisada uma mistura de TCE em solo (amostra padrão), para essa análise foi efetuado a homogeneização de 50 g de TCE em 150 g de solo (LIMA, 2017), foi analisado no modo *Full Scan* de detecção (CAMARGO, 2008), seguindo a metodologia internacional EPA 8260B para compostos orgânicos voláteis por cromatografia a gás / espectrometria massa (GC/MS) (USEPA, 1996). Os ensaios foram realizados em Headspace e GC-MS com coluna B-VRX 60 m 0.250 mm 1.40 µm de filme, pelo laboratório Labcris. A Figura 14 apresenta o cromatograma da análise do TCE em solo.

Figura 15 - Cromatogramas padrão da concentração de TCE nas amostras de branco do TCE em solo.

A



B



Fonte: Laboratório Labcris.

Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-01.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-01.2.

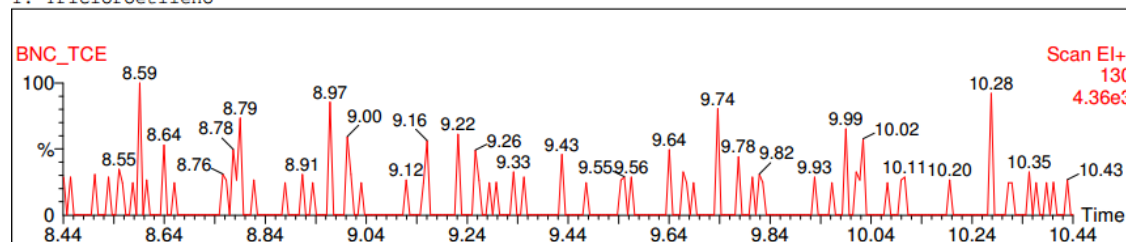
Observa-se que em um curto intervalo de tempo de análise foi obtido uma ótima separação do TCE, apresentando um pico bem resolvido, simétrico e afilado de separação. Sendo que o tempo de retenção obtido foi de 9,44 minutos. Nota-se também, nos cromatogramas, picos menores e menos resolvidos, essas curvas são denominadas ruídos, podendo ser outros tipos de compostos, presentes no solo por exemplo, como também imperfeições da própria coluna. Devido a isso, antes de iniciar a extração da amostra padrão de solo com TCE, foi efetuada uma calibração do equipamento com uma amostra de branco de controle. Na Figura 15 apresenta o cromatograma da amostra de branco de controle efetuada pelo laboratório.

Figura 16 - Cromatogramas padrão da amostra de branco de controle para o TCE.

Name: BNC_TCE

Text:

1: Tricloroetileno



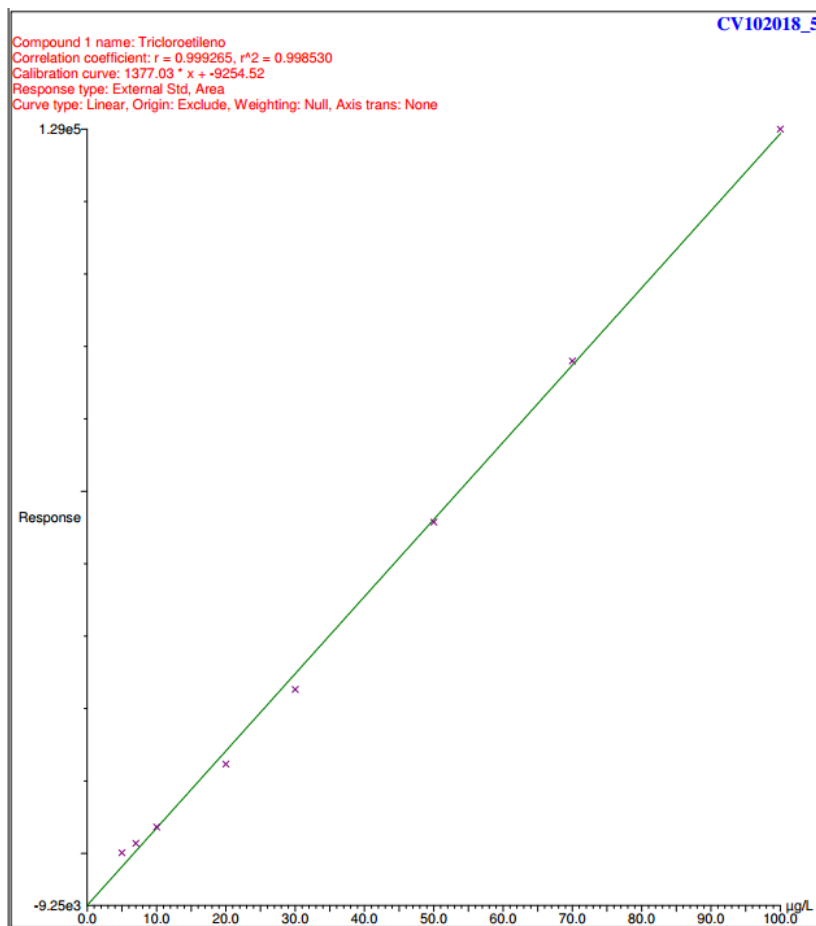
Name	RT	Area	Height	mg/L
Tricloroetileno				

Fonte: Laboratorio Labcris.

Durante o intervalo de tempo observa-se alguns picos não tão bem resolvidos, assimétricos e aglomerados, o que evidencia que os picos menores são provenientes da rugosidade da coluna do equipamento.

De acordo com o preconizado na metodologia EPA 8260B, a curva de calibração deve conter no mínimo 6 pontos de concentração, devendo apresentar um coeficiente de linearidade igual ou superior a 0,98. A Figura 16 representa a curva de calibração obtida para o TCE.

Figura 17 – Curva de calibração do equipamento para o TCE.



Fonte: Laboratório Labcris

Legenda: Equação de reta: $y = 1377,03 * x + -9254,52$.

Coefficiente de determinação (r^2): 0,998.

7.5 Resultados do ensaio de adsorção do TCE em coluna de solo

Para realização do teste de recuperação de TCE em fase residual em coluna de solo de leito fixo, foi utilizada a formulação F6, em vista dos resultados apresentados e menor quantidade de reagentes. Após foi confeccionada uma solução aquosa contendo 20% v/v da microemulsão F6 e 80% v/v de água ultrapura.

Para o preenchimento da coluna foram homogeneizados 50g do composto contaminante (TCE) em 150g de Latossolo vermelho distrófico (LVd) (LIMA, 2017). Para a confecção da solução aquosa foram utilizados 400g da microemulsão F6 e 1600g de água ultrapura, submetidas a homogeneização no agitador mecânico por 10 minutos.

Para quantificação do TCE em solo, foram separadas duas amostras de solo, sendo a primeira com o solo de preenchimento da coluna, contendo apenas TCE, essa amostra foi denominada SOLO-01, e a segunda amostra ao final do experimento, após o carreamento dos 2000g de solução aquosa pela coluna de solo, essa amostra foi denominado SOLO-02. As amostras foram separadas, armazenadas em frascos de vidro lacrados e congeladas em refrigerador, logo após as amostras foram enviadas ao laboratório parceiro Labcris para quantificação do TCE nas mesmas, via cromatografia gasosa, esses ensaios foram realizados em duplicata e os resultados se encontram na Tabela 10. Os cromatogramas obtidos pelo laboratório Labcris são demonstrados nas Figuras 17 e 18.

Tabela 10 - Resultados de concentração do TCE nas amostras de solo antes e após a execução de ensaio

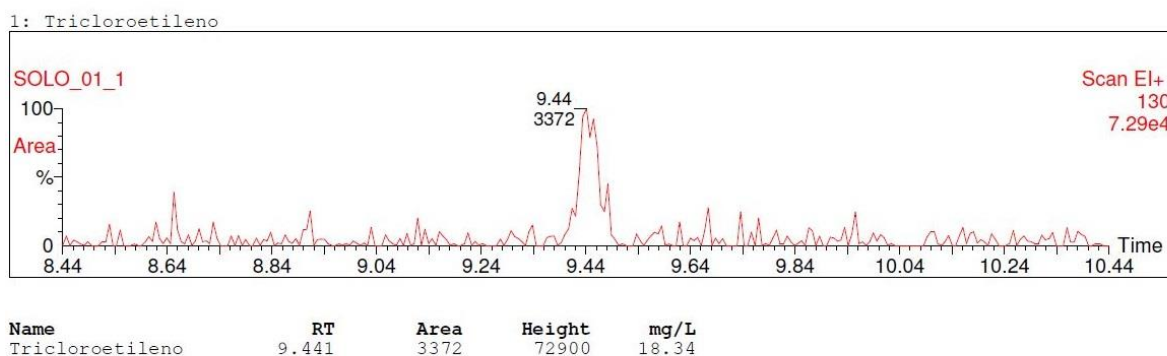
Matriz	Amostra	TCE (mg L ⁻¹)	Média TCE (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão
Solo	SOLO-01.1	18,91	18,37	0,76
	SOLO-01.2	17,83		
	SOLO-02.1	<0,001	-	-
	SOLO-02.2	<0,001		

Fonte: Autoria própria.

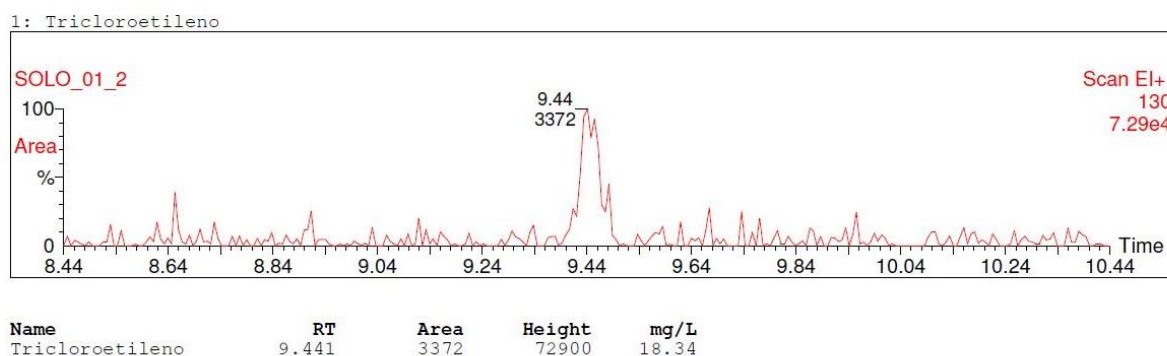
Legenda: Limite de Detecção (LD): 0,001 mg L⁻¹ - Limite de Quantificação (LQ): 0,0005 mg L⁻¹

Figura 18 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras SOLO-01.

A



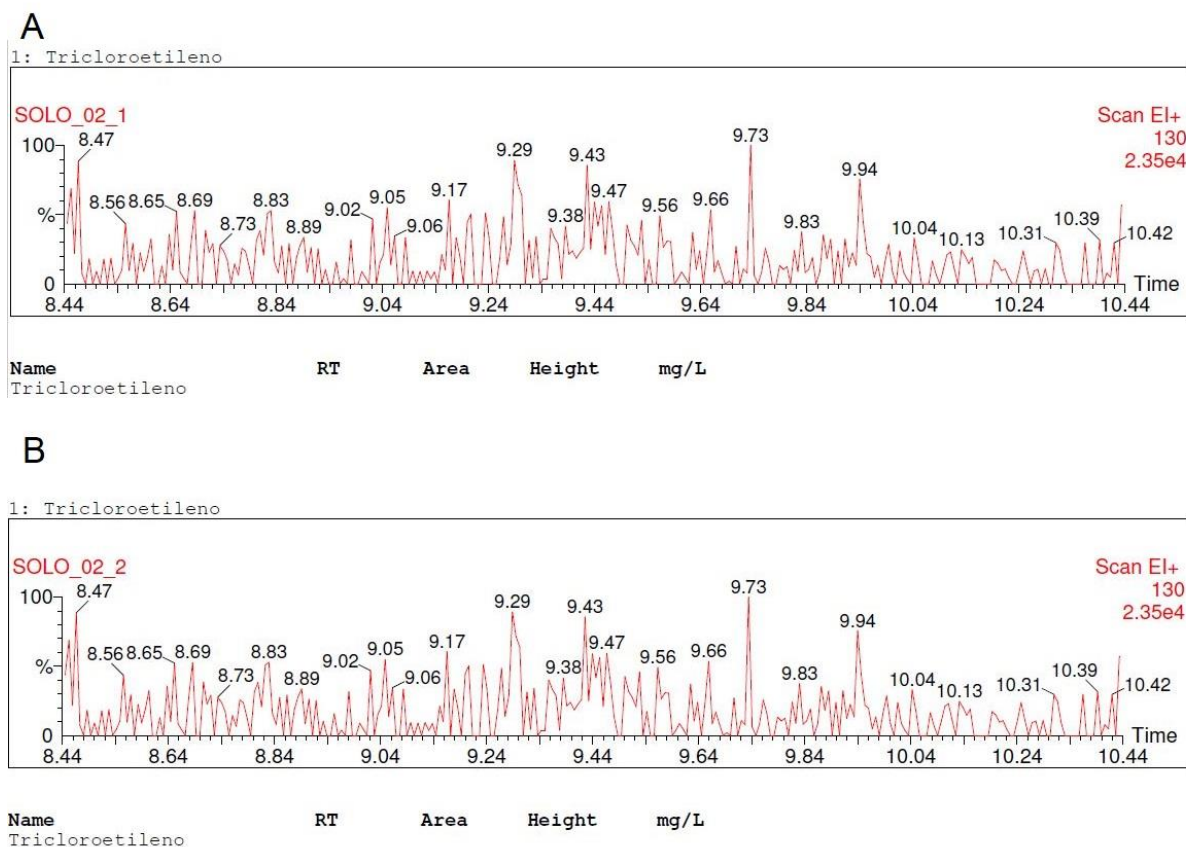
B



Fonte: Laboratório Labcris.

Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-01.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-01.2.

Figura 19 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras SOLO-02.



Fonte: Laboratório Labcris.

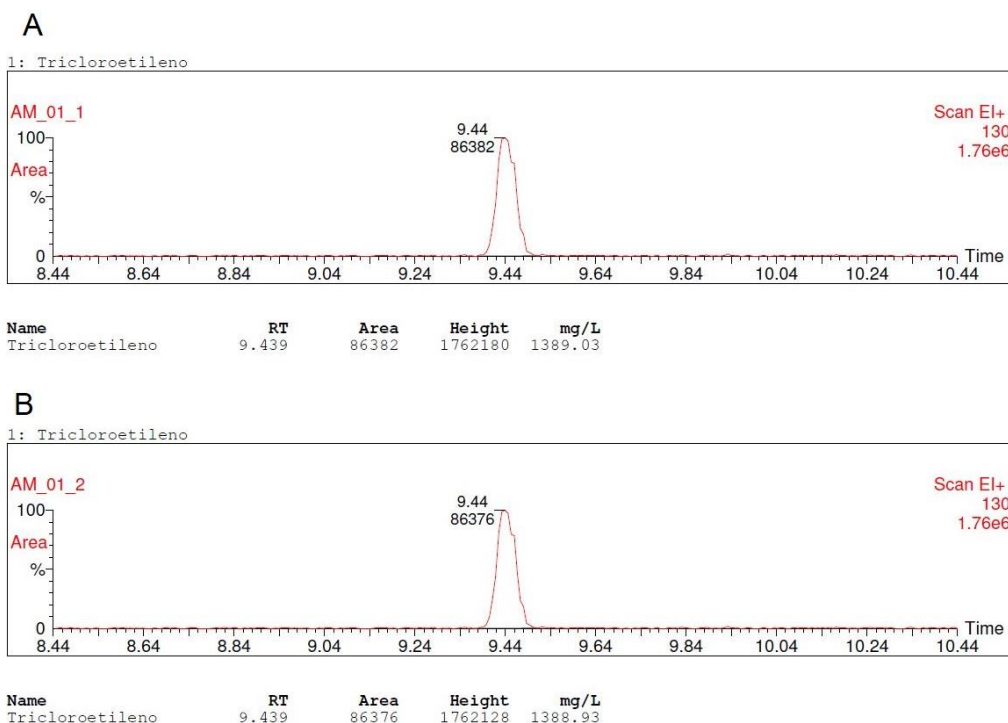
Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-02.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de solo denominada SOLO-02.2.

Conforme demonstrado acima, os resultados das amostras de solo antes e após o experimento de coluna de solo, indicam resultados positivos para a descontaminação de solo contaminado por TCE, indicando uma redução de 100% da concentração do TCE, sendo que na amostra de solo após a execução do experimento não apresentaram concentrações acima do limite de detecção do equipamento ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$), tendenciando a ausência de TCE na amostra. Nota-se que nos cromatogramas da amostra SOLO-01 para ambas as curvas foram detectados apenas ruídos, não sendo detectados o composto alvo (TCE).

Para a quantificação de TCE na fase aquosa, após o bombeamento da solução aquosa, contendo a formulação F₆, pela coluna de solo, foram selecionadas amostras de 10 mL cada, em duplicata, diretamente na linha de saída da coluna, minimizando o risco de se obter uma contaminação cruzada no efluente, até o fim do experimento,

para constatação de TCE na solução. Após a passagem da solução aquosa pela coluna a mesma foi denominada como efluente, visto que poderiam conter concentrações do contaminante TCE. Os cromatogramas obtidos pelo laboratório Labcris são demonstrados nas Figuras 19 a 23.

Figura 20 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-01.

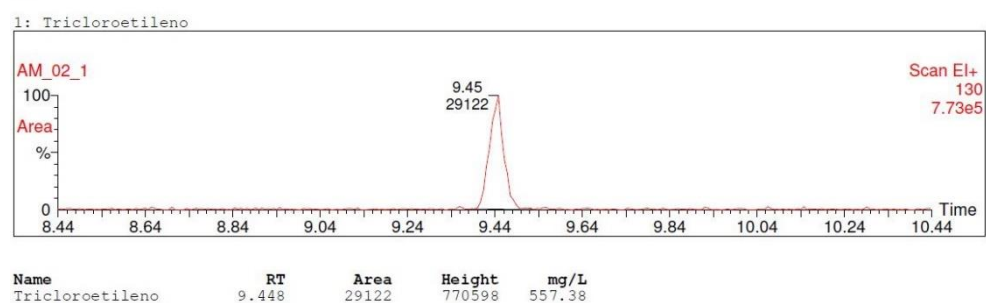


Fonte: Laboratorio Labcris.

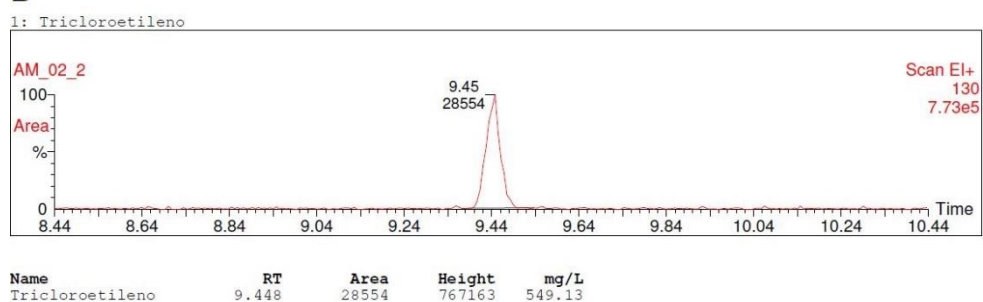
Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-01.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-01.2.

Figura 21 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-02.

A



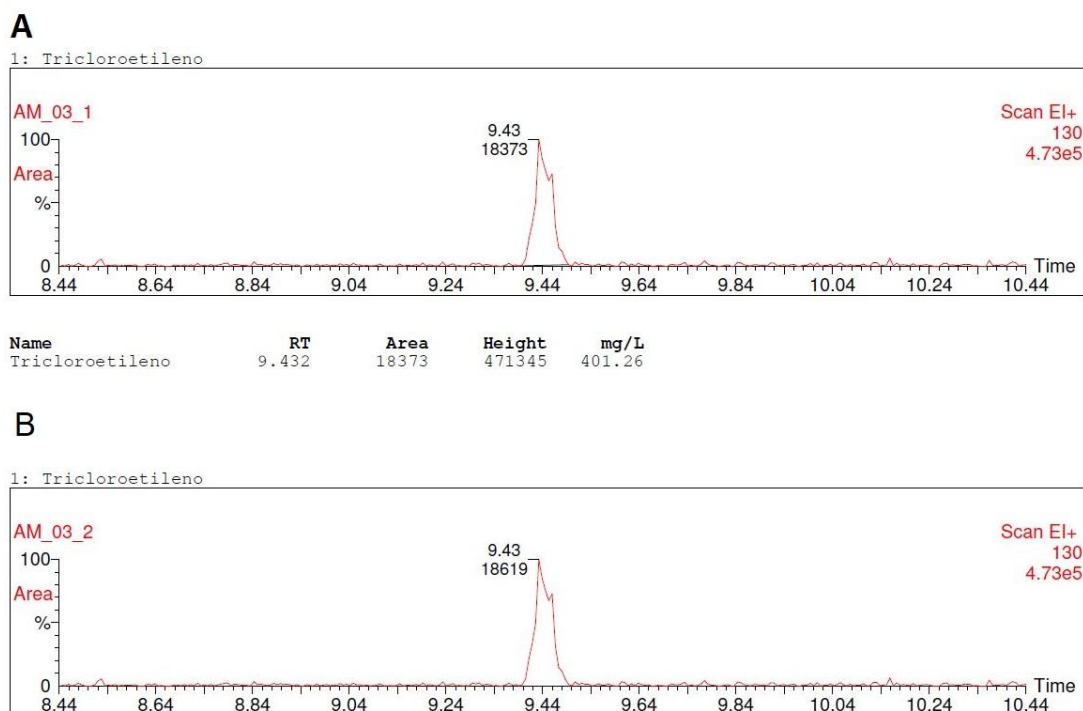
B



Fonte: Laboratorio Labcris.

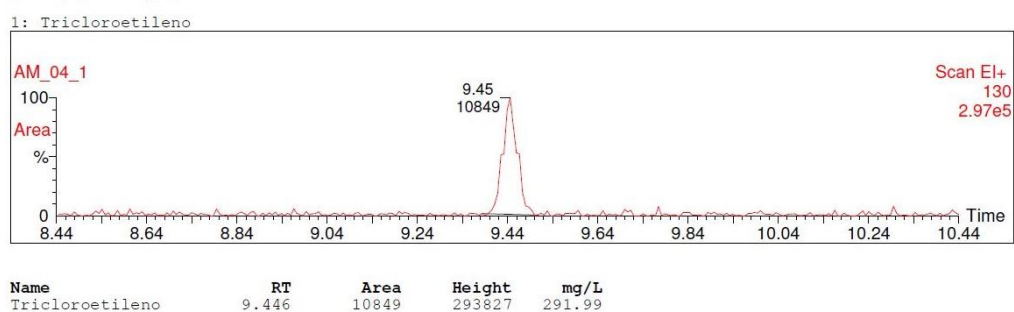
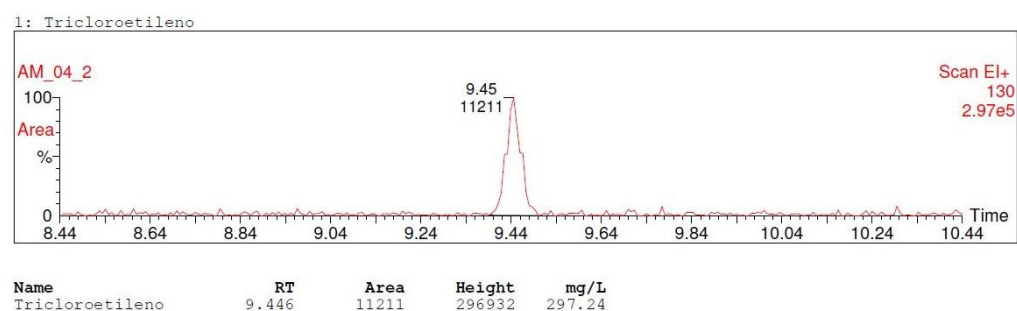
Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-02.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-02.2.

Figura 22 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-03.



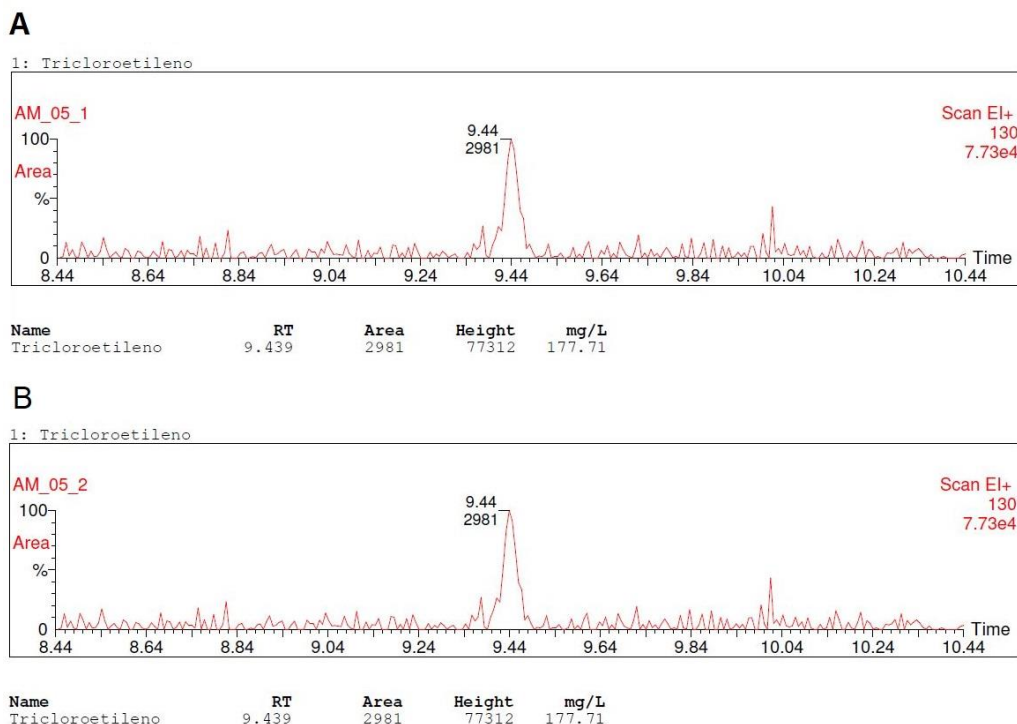
Fonte: Laboratorio Labcris.

Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-03.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-03.2.

Figura 23 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-04.**A****B**

Fonte: Laboratorio Labcris.

Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-04.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-04.2.

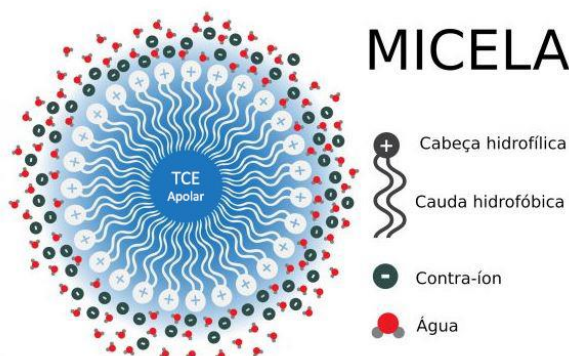
Figura 24 - Cromatograma da concentração de TCE nas amostras AM-05.

Fonte: Laboratório Labcris.

Legenda: A) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-05.1; B) cromatograma contendo a curva de quantificação do TCE na amostra de efluente denominada AM-05.2.

Conforme demonstrado, nas amostras de efluente analisadas, houve uma redução de 60% na concentração de TCE, entre a primeira amostra (AM-01) e a segunda amostra (AM-02), nas demais amostras as concentrações de TCE continuou em declínio, porém, com menor expressividade, o que indica que a maior concentração de TCE recuperado do solo foi entre os primeiros 800 mL de solução aquosa percolada pela coluna. Em vista dos resultados apresentados a teoria em questão é que o TCE se ligou na cauda apolar das micelas de tensoativo, por isso o mesmo não foi identificado nas análises de cromatografia após o tratamento do solo com a ME, o que indica que a ME foi eficaz no tratamento do solo contaminado, a Figura 24 apresenta a representação esquemática da interação da micela com o TCE.

Figura 25 - Representação esquemática da interação de micela com o TCE.



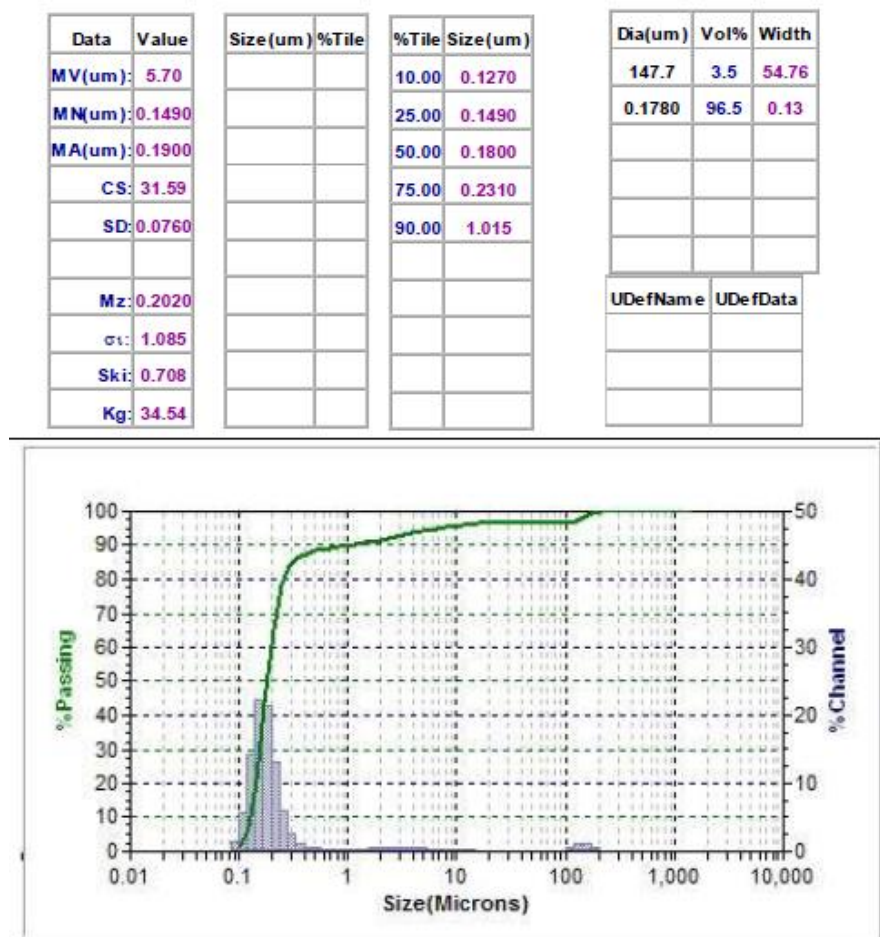
Fonte: Autoria própria.

7.6 Análise de tamanho e distribuição de partícula

O analisador de partículas Microtrac S3500 foi utilizado para a determinação do tamanho de partícula da formulação de ME (F₆) através de processo de difração a laser. Essa técnica consiste em um método em que as partículas são dispersas em um fluido aniônico, padrão do equipamento, em movimento causando descontinuidades no fluxo, posteriormente detectadas por feixes de luz incidentes e correlacionados com o tamanho de partículas (TEIXEIRA, 2018).

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos para análise do tamanho de partícula referentes a formulação F₆ de ME.

Figura 26 - Resultados da análise de tamanho de partículas da amostra diluída (fluido aniônico).



Fonte: Autoria própria

Os resultados apresentados indicam que a distribuição do tamanho da partícula se mostra uniforme, demonstrando que na amostra analisada 90% da mesma encontra-se na faixa de 100,0 – 1000,0 nanômetro (nm), sendo que 75% das partículas estão no tamanho 230,0 nm.

A caracterização ME é devido ao seu tamanho da gotícula reduzido, geralmente entre 10 – 300 nm, visto que 75% das partículas da microemulsão atingiram o tamanho máximo de 230,0 nm, pode-se afirmar que a formulação F6 trata-se de uma microemulsão (DAMASCENO et al., 2011).

8 CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados pode-se concluir que a técnica empregada para design de experimentos utilizando o software Minitab, mostrou-se simples, reprodutível e de grande utilidade, facilitando a escolha das proporções dos componentes da microemulsão, promovendo a economia de reagentes o que, consequentemente, diminui a geração de resíduos.

A formulação F₆ foi escolhida para o simples ensaio de percolação pelo solo devido a utilização de menor quantidade de reagentes utilizados, apresentar uma ótima estabilidade físico-química e tamanho de partícula correspondentes aos de uma ME.

Este estudo revelou o potencial da utilização de solução aquosa contendo formulação de microemulsão de DL-limoneno para a remediação de solos contaminados (zona não saturada) por TCE e apresenta resultados satisfatórios para o ensaio de recuperação deste composto em fase residual em coluna de leito fixo de solo.

A partir dos resultados apresentados, acredita-se que o TCE, por afinidade química, se ligou na cauda apolar das micelas de tensoativo e, após análise de cromatografia, não foi mais identificada a presença de TCE no solo tratado com a microemulsão, o que indica que a ME foi eficaz no tratamento do solo contaminado.

REFERÊNCIAS

ABRAHAMSSON, K.; EKDAHL, A.; COLLÉN, J.; PEDERSÉN, M.; **Marine algae-a source of trichloroethylene and perchloroethylene.** *Limnol Oceanography*, 40:1321–1326. doi:10.4319/lo.1995.40.7.1321.

ARAÚJO, E.S. **Caracterização elétrica e óptica de transições de fase em colóides e microemulsões.** 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), Juazeiro, Bahia, 2009.

ARRUDA, T.A.; ANTUNES, R.M.P.; CATÃO, R.M.R. LIMA, E.O. SOUSA, D.P.; NUNES, X.P.; PEREIRA, M.S.V.; BARBOSA-FILHO, J.M.; CUNHA, E.V.L. **Preliminary study of the antimicrobial activity of *Mentha x villosa* Hudson essential oil, rotundifolone and its analogues.** *Rev. Bras. Farmacogn* 16: 307-311, 2006.

ASSIS, G. B. **Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo óleo essencial de alecrim – *Rosmarinus officinalis* Linn. (LAMIACEAE).** 2014. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/6803/1/PDF%20-%20Gabriela%20Baptista%20de%20Assis.pdf>. Acesso em: 15 de novembro de 2017.

BAI, N.; HE, K.; ROLLER, M.; LAI, C.; SHAO, X.; PAN, M.; HO, C.; *J. Agric. Food Chem.* 58, 5363, 2010; BOZIN, B.; MIMICA-DUKIC, N.; SAMOJLIK I.; JOVIN, E.; *J. Agric. Food Chem.* 55, 7879, 2007.

BASTOS, K. X. **Avaliação da estabilidade física de emulsões contendo limoneno.** 2014. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/938>. Acesso em: 08 de janeiro de 2019.

BERGER, R. G.; KRINGS, U.; ZORN, H. **Em Food Flavour Technology.** Taylor A. J., ed.; 2002, cap. 3, 2002.

BOUTONNET, JC.; DE ROOIJ C.; GARNY V.; **Euro Chlor risk assessment for the marine environment OSPARCOM region: North sea-trichloroethylene.** *Environ Monit Assess*, 53: 467–487. doi:10.1023/A:1006066600350.

CAMESELLE, C.; REDDY, K. R. **Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater,** John Wiley & Sons 2009.

CHATTERJEE, T.; BHATTACHARYYA, D. K.; **Appl. Microbiol.** *Biotechnol.* v 55, p 541, 2001.

CHEMFINDER. **Tetrachloroethene**. Disponível em: <<http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>>. Acesso em 24 de novembro de 2018.

CHU, W.; CHAN, K.H. **The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics**. Sci. Total Environ, v 307, p 83–92, 2003.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2012.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. **Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DEMYTTENAERE, J.; KIMPE, N. **J. Mol. Catal. B: Enzym.** v 11, p 265, 2001.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables**. United States Environmental Protection Agency, 2014. Disponível em: < <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>>. Acesso em 26 de novembro de 2019.

ESTADOS UNIDOS. EPA, Environmental Protection Agency. **Federal Remediation Technologies Roundtable. Remediation Case Studies and Technology Assessment Reports Fact Sheet**. [S.I.]: EPA, 2006. 44p. (EPA-542-F-06-004). Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/frtr/2006frtrfactsheet.pdf>>. Acesso em 08 de julho de 2018.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Method8260B: volatile organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS)**, Environmental Protection Agency, 1996. Disponível em: <<https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8260b.pdf>> Acesso em: 14 de junho de 2018.

ESTADOS UNIDOS. EPA, Environmental Protection Agency. **Presumptive Remedy: Supplemental Bulletin Multi-Phase Extraction (MPE) Technology for VOCs in Soil and Groundwater**. [S.I.]: EPA, 1997. 11p. (EPA 540-F-97-004). Disponível em: Acesso em: 14 de junho 2018.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Arsenic treatment Technologies for soil, water, and water**. Environmental Protection Agency, 2002. 132p. (EPA 542-R-02-004). Disponível em: < https://clu-in.org/download/remed/542r02004/arsenic_report.pdf> Acesso em: 11 de maio 2019.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Coast and Performance Report for LNAPL Recovery - Multi-Phase Extraction and Dual-Pump Recovery of LNAPL at the BP Former Amoco Refinery, Sugar Creek, MO**. [S.I.] Environmental Protection Agency, 2005. 47p. (EPA 542-R-05-016). Disponível

em: < <http://www.epa.gov/superfund/remedytech/pubitech.htm>> Acesso em: 14 jun. 2015.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Trichloroethylene**. United States Environmental Protection Agency , 2014. Disponível em < <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/tri-ethy.html>>. Acesso em 12 de maio de 2018.

ESTADOS UNIDOS.EPA, Environmental Protection Agency. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables**. United States Environmental Protection Agency , 2014. Disponível em: < <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>>. Acesso em 26 de novembro de 2019

ESTADOS UNIDOS. U.S. Army Corps of Engineers. **Engineering and Design Multi-Phase Extraction**. 1th ed. Washington, D.C.: Environmental Protection Agency, 1999. 286p. (EM-1110-1-4010). Disponível em: <http://www.publications.usace.army.mil/Portals/76/Publications/EngineerManuals/EM_1110-1-4010.pdf>. Acesso em 14 junho.2019.

FABBRI, D.; BIANCO, P.A.; ZELANO, V.; GINEPRO, M.; PRAMAURO, E. **Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis**. Chemosphere, v 71, p 59–65, 2008.

FENG, D.; LORENZEN, L.; ALDRICH, C.; MARÉ, P.W. **Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods**. Miner. Eng., v 14, p 1093–1100, 2001.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**, 3rd ed. New York: Macmillan College Publishing, 1994. 616 p.

FRONZA, T.; CAMPOS, A.; TEIXEIRA, H. **Nanoemulsões como sistemas de liberação para fármacos oftálmicos**. Acta Farmacêutica Bonaerense, vol. 23, n. 4, p. 558-566, 2004.

GOMES, H.; DIAS-FERREIRA, C.; & Ribeiro, A. **Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques**. Chemosphere, p. 87, 2012.

GRIFFITHS, R.A. **Soil-washing technology and practice**. J. Hazard. Mater, v 40, p 175–189, 1995.

GOSSET, J. M. **Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons**. Environmental Science and Technology 21 (2): p 202-208, 1987.

HANSCH, C.; LEO, A. **Exploring QSAR, p. In Fundamentals and applications in chemistry and biology**. American Chemical Society, Washington, D.C., 1995.

HORVATH, A. L.; GETZEN, F. MACZYNSKA, W.;Z. **IUPAC-NIST solubility data series 67. Halogenated ethanes with water**. Journal of Physical and Chemical Reference Data 28 (2): p 449, 1999.

JO, Y. J.; LEE, J.Y.; YI, M.J., KIM, H.S.; LEE, K.K. **Soil contamination with TCE in an industrial complex: contamination levels and implication for groundwater contamination.** Geosciences Journal, v. 14, n. 3, 2010.

KUHLMAN, M.I.; GREENFIELD, T.M. **Simplified soil washing processes for a variety of soils.** J. Hazard. Mater, v 66, p 31–45, 1999.

LABASTIE, T. C. L. **Utilização da catapulta como instrumento de aprendizagem da técnica de desenho de experimentos (doe) com uso do software.** XVII Encontro de Iniciação Científica. Universidade de Taubaté, 2012.

LAWRENCE, M.J.; REES, G.D. **Microemulsion-based media as novel drug delivery systems.** Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 45, p. 89-121, 2000.

LEE, M.; KANG, H.; DO, W. **Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site.** Water Res., v 39, p 139–146, 2005.

LEIGHTON, D.T.; CALO, J. M. **Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications.** Journal of Chemical Engineering and Data 26 (4): p 382-385, 1981.

LIDE, D.R., (Ed). **CRC Handbook of chemistry and physics.** CRC Press Boca Raton, Florida.1998, 584 p.

LYMAN, W.J. **Handbook of chemical property estimations methods.** McGraw-Hill. New York. 1982, 481 p.

MANUFACTURERS' ASSOCIATION. **D-Limonene Monograph.** Flavor and Extract Manufacturers' Association, Washington, 1991.

MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M.; **Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas.** Química Nova, v 30 no.2, São Paulo Mar./Apr. 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200027>; Acesso em: 12 de maio de 2019.

McDOWELL, A. S.; BARBEE, G. V. **Removal of Petroleum Using Dual Phase Extraction.** AREMA Conference, 2001. 22p. Disponível em: https://www.arema.org/files/library/2001_Conference_Proceedings/00047.pdf acesso em: 20 junho 2018.

MEYERS, D., **Surfactant Science and Technology.** VCH Publishers, New York, 20th ed., 1988.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. **Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review.** Eng. Geol., v 60, p 371–380, 2001.

NO AUTHORS LISTED. **Limonene monograph.** Cri Rev Food Sci Nutr., v 39, p:260-265, 1999.

OTTEN, A.M., ALPHENAAR, A., PIJLS, C., SPUIJ, F., DE WIT, H. **In Situ Soil Remediation**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 116 p. 1997.

PACHECO, P.; PALLADINO, F. **Estudo de um projeto para produção de amaciante de roupas a base de Cloreto de Di (Cetil – estearil) Dimetil Amônio com Arnica**. Revista Engenharia, São Paulo, v.7, abr. 2013, p. 86-109.

PANKOW, J. F. e CHERRY, J. A. **Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater**. Waterloo Press, Portland, 1996.

PEDRO, R. **Tensoativos – Considerações gerais e breve histórico**. Revista H&C. São Paulo, v 11, n.73, mai/jun. 2012. Disponível em < www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos >. Acesso em 08 de julho de 2018.

PEDRO, R. **Tensoativos – Classificação dos tensoativos**. Revista H&C. São Paulo, v 11, n.72, mar/abr. 2012. Disponível em < www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos >. Acesso em 08 de julho de 2018.

PENNELL, J. K. D.; ABRIOLA, L. M.; POPE, G. A. **Surfactants enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene**. J. Contam. Hydrol. v 16, p 35-53, 1994.

PIRES, T. C. M.; RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C.; **Extração do R-(+)-Limoneno a partir das cascas de laranja: Avaliação e otimização da verdura dos processos de extração tradicionais**. Química Nova, v 41 no.3 São Paulo Mar. 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422018000300355>; Acesso em 12 de maio de 2019.

REDDY, K. R.; MATURI, K.; CAMESELLE, C. **Sequential electrokinetic remediation of mixed contaminants in low permeability soils**. *Journal of Environmental Engineering*, 135(10), 989-998. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000077, 2009.

ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS, T.N.C.; NETO, A.A.D.; MACIEL, M.A.M. **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, vol. 26, n. 1-2, p. 45-66, 2007.

RUSSELL, H. ; MATTHEWS, J.; SEWELL, G. **TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water**. United States Environmental Protection Agency, 1992.

RUZSIN, T. E. **Dual Phase System Design Pilot Study Report - Gasoline Fueling Station – Royal Farms #96 - AEC Project Number: 05-056 RF096**. Advantage Environmental Consultants, LLC (AEC), 2012.124p.

SÃO PAULO (Estado). DECISÃO DE DIRETORIA Nº 38/2017/C, de 7 de fevereiro de 2017. **Dispõe sobre Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas, Anexo 1**. Diário Oficial Poder Executivo, São Paulo, 10 de fevereiro de 2017. Seção I, 127 (28) – 47.

SOLC, J. **JV Task 59 – Demonstration of Accelerated In Situ Contaminant Degradation by Vacuum-Enhanced Nutrient Distribution**. US Department of Energy, Report 2007-EERC-04-08. 2007. 74p.

TEIXEIRA, C. F. L. **Estudo De Transporte De Sedimentos No Rio Paraguai Comparação Entre O Uso De ADCP E Métodos Convencionais**. 129f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58819>. Acesso em: 10 de setembro de 2019.

WEI, Z. ; SEO, Y. **Trichloroethylene (TCE) adsorption using sustainable organic mulch**. Journal of Hazardous Materials, v. 181(1-3), p. 147-153, 2010.

ZHANG, J.; MICHNIAK-KOHN, B. **Investigation of microemulsion microstructures and their relationship to transdermal permeation of model drugs: Ketoprofen, lidocaine, and caffeine**. International Journal of Pharmaceutics, vol. 421, p. 34- 44, 2011.