

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IGC**

**ENSAIO DE BANCADA PARA AVALIAÇÃO DE  
TRATABILIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA IMPACTADA POR  
SOLVENTES CLORADOS COM SUSPENSÃO DE NANO FERRO  
ZERO VALENTE (nZVI)**

**VINÍCIUS FALCHI BERNARDO**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Geociências da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Ciências

Área de concentração: Recursos  
Minerais e Hidrogeologia

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo  
Antônio Bertolo

**São Paulo**  
**2024**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IGc

**Ensaio de bancada para avaliação de tratabilidade de  
água subterrânea impactada por solventes clorados  
com suspensão de nano ferro zero valente (nZVI)**

**VINICIUS FALCHI BERNARDO**

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo

Dissertação de mestrado

**N° 930**

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Prof. Reginaldo Antônio Bertolo

Dra. Lélia Cristina da Rocha Soares

Dra. Daphne Silva Pino

SÃO PAULO

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)  
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:  
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Falchi Bernardo, Vinícius

Ensaio de bancada para avaliação de tratabilidade  
de água subterrânea impactada por solventes clorados  
com suspensão de nano ferro zero valente (nZVI) /  
Vinícius Falchi Bernardo; orientador Reginaldo  
Antonio Bertolo. -- São Paulo, 2024.

145 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
em Recursos Minerais e Hidrogeologia) -- Instituto  
de Geociências, Universidade de São Paulo, 2024.

1. áreas contaminadas. 2. remediação. 3. bancada.  
4. tratabilidade. 5. nZVI. I. Antonio Bertolo,  
Reginaldo, orient. II. Título.

Às estrelas que em seu sacrifício  
permitem ciclos de nascimento e  
evolução perpétua.



## AGRADECIMENTOS

Uma longa lista de pessoas incríveis permitiram o fruto desse trabalho. Foram colegas, amigos, irmãos que a vida dá e pessoas comuns que construíram tudo o que se sabe hoje e viabilizaram a materialização dessa pequena contribuição que visa um legado melhor para os próximos filhos da poeira estelar.

Destaco meu agradecimento ao orientador Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo, pelos ensinamentos em hidroquímica, os almoços recheados de conversas que vão longe e abrem a mente e a oportunidade de fazer esse trabalho que, acredito, adicionará um tijolo interessante na parede da ciência ambiental. Agradeço à Prof<sup>a</sup> Dra. Alexandra Suhogusoff, por emprestar suas colunas e pelas contribuições no texto. Agradeço à Prof<sup>a</sup> Dra. Juliana Freitas, uma pessoa brilhante e humilde, que quase foi minha orientadora em outra ocasião, e pôde, por fim, fazer parte desse processo! Agradeço ainda à Prof<sup>a</sup> Dra Veridiana Teixeira de Souza Martins por ceder o espaço no laboratório (com a vista mais bacana do IGc) e dar dicas valiosas. Agradeço também à Dra Adriana Correia de Velosa e Dra. Daphne Silva Pino, que me mostraram o caminho das pedras inicial no tema nZVI, e ainda o Wilson Gomes, que é um químico e geólogo de primeira!

Agradeço a todos os envolvidos, direta e indiretamente, pela viabilidade desse projeto, como o Luiz Guilherme, que me acompanhou na amostragem fazendo daquela uma tarde agradável, o Paulinho, por ser companheiro e super solícito, o Vasco, por ser um grande camarada, emprestar suas ferramentas e instalações e ainda fornecer café! Agradeço ainda o time da portaria e da limpeza do IGc, que me liberavam as chaves e mantinham o laboratório sempre em ordem. Muito obrigado ao Rafael Sato, que patrocinou as análises químicas, se utilizando do seu laboratório Vapor Solutions.

Por fim, agradeço aos meus amigos e familiares que acompanharam tudo de perto, de dia ou de noite. O valor de vocês é inestimável.

“In all chaos there is a  
cosmos, in all disorder a  
secret order.”

(Carl G. Jung)

## RESUMO

BERNARDO, V. F. Ensaio de bancada para avaliação de tratabilidade de água subterrânea impactada por solventes clorados com suspensão de nano ferro zero valente (nZVI) [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 124p.

Este estudo constituiu uma pesquisa de tratabilidade de impactos por solventes clorados, mapeados em detalhe no horizonte granular/saprolítico em uma área do bairro de Jurubatuba (São Paulo, Brasil). Foi utilizada abordagem de ensaios de coluna, para comprovar a eficácia da tecnologia de redução química *in situ* por injeção de suspensão de ferro zero valente nanométrico (nZVI). A tecnologia vem sendo desenvolvida e aplicada em outros países com sucesso relevante do ponto de vista de eficácia e efeitos colaterais reduzidos para o meio subterrâneo aplicado. A área de estudo considerada conta com extenso arcabouço de dados e caracterização conceitual do ponto de vista do entendimento da distribuição vertical das concentrações de contaminantes clorados, ao longo dos horizontes granulares e transição para aquífero fraturado, de forma que a distribuição de massa, através dos compartimentos e fases *in situ*, é conhecida. Para atingir tal objetivo, foi considerado um ensaio de bancada com colunas de Plexiglass®, preenchidas por material poroso, com circulação de solução a concentrações conhecidas, sob vazões controladas e com portas de amostragem em distintos pontos da coluna, visando avaliar o estabelecimento de uma zona reativa. Foram utilizados dois materiais litológicos, sendo um litotipo saprolítico da área de interesse e uma areia fina quartzosa (controle), utilizando ainda água subterrânea coletada do horizonte alvo ( $10^4$  ppb em campo), mais propício para o objetivo do teste, refletindo a massa em fase dissolvida. O teste se propôs ainda a observar o controle mineralógico/estrutural dos diferentes horizontes utilizados para avaliar o tipo de resposta e desafios operacionais que pudessem ser esperados em escala de teste piloto/*full scale*. O estudo permitiu verificar a eficácia do reagente na tratabilidade de concentrações de etenos clorados em concentrações de entrada da ordem de  $10^3$  ppb em ensaio de bancada, com clara alteração de parâmetros físico-químicos (alcalinização e redução do potencial redox). O abatimento de concentrações na saída das colunas atingiu eficácia da ordem de 85 a 90% em relação às concentrações de entrada. A cinética química se mostrou interessante uma vez que não foi observada a geração de cloreto de vinila e, em paralelo, um expressivo aumento na concentração de cloreto (de 20 a 35-40 mg/L), indicando um perfil de reatividade química agressivo à destruição da ligação C-Cl em favor da geração da ligação C-H. Efeitos hidráulicos foram observados, como redução de porosidade e criação de caminhos preferenciais por fraturamento hidráulico, o que impactou na dinâmica de transporte, representando desafios técnicos comuns à escala de campo. O estudo permitiu concluir que, dentro das condições experimentais utilizadas, é possível argumentar em favor da aplicação do insumo em campo, uma vez observadas as variáveis relevantes a uma entrega e tempo de reação compatíveis com a mudança de escala.

**Palavras-chave:** Etenoclorados, bancada, nZVI, remediação, áreas contaminadas.

## ABSTRACT

BERNARDO, V. F. Bench test for treatability assessment of chlorinated solvent-impacted groundwater using nanometric zero valent iron (nZVI) [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 124p.

This research involves a treatability study of impacts caused by chlorinated solvents mapped in detail in an area in the Jurubatuba district (São Paulo – Brazil). An approach using soil columns to test the efficacy of a chemical reduction technology based on nanometric zero valent iron (nZVI) was employed, which has been developed and applied abroad with relevant success when effectiveness and reduced collateral in the subsurface environment effects are concerned. The area in which materials were sampled for the experiment relies on an extensive database and conceptual model characterization, where the vertical distribution of the concentrations is well understood throughout the granular aquifer and the transition zone into the fractured aquifer. To meet such objective, bench test protocols were followed. Plexiglass® columns were packed with porous materials, through which contaminated groundwater was percolated at known concentrations and flow rates. Discrete sampling was carried out along the experimental apparatus. The columns were packed with two distinct geological materials, one being a saprolitic gneiss from the contaminated site, in the most impacted horizon from which the groundwater sample used in this test was collected, reflecting the magnitude of dissolved phase concentrations found in the field ( $10^4$  ppb). The study allowed to verify the effectiveness of nZVI in treating chlorinated ethenes at entry concentrations of  $10^3$  ppb throughout the bench test with evident alteration of physical-chemical parameters (alkalinization and ORP reduction). cVOC concentration destruction reached levels of 10-15 % in relation to entry concentrations at every timestep. The chemical kinetics proved nZVI to be a viable reagent once vinyl chloride was not generated, which was corroborated by a substantial increase in Cl<sup>-</sup> (20 at baseline to 35-40 mg/L), pointing at an aggressive reaction towards de C-Cl covalent bonds in favor of the generation of C-H bonds (ethene). Hydraulic effects were observed such as porosity reduction and preferential pathways creation through hydraulic fracturing, which was observed to have impacted on the expected transport and reactivity dynamics. This was interpreted as representative of typical challenges found in the field. The test looked at the mineralogical/structural control of the different materials used to assess what kind of response and operational challenges would be expected in a pilot or full-scale version of the employment of the nZVI-induced dichlorination. It was possible to conclude that within the experimental conditions used herein, it is possible to argue in favor of a field application, once observed the relevant variables towards an adequate reagent delivery and reaction time compatible with the upscaling and inherent complexities.

**Keywords:** Chlorinated ethenes, bench test, nZVI, remediation, site restoration.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
SUMÁRIO .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	9
2. OBJETIVOS .....	14
3. JUSTIFICATIVA .....	15
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
4.1 Contexto da área de estudo.....	17
4.2 Aspectos de remediação <i>in situ</i> .....	22
4.3 Ensaaios de colunas.....	27
4.4 Características físico-químicas dos compostos organoclorados da série do PCE .....	30
4.5 Ferro zero valente nanométrico (nZVI).....	31
4.5.1 Breve histórico de aplicações .....	31
4.5.2 Aspectos físico-químicos em aplicações de remediação – solventes clorados.....	35
4.5.3 Reações químicas e caminhos de degradação .....	35
4.5.4. Efeitos de partículas sobre a reatividade redutora de nZVI.....	39
4.5.4.1 Cristalinidade .....	39
4.5.4.2 Efeito de modificação por superfície de polímeros .....	40
4.5.4.3 Suporte de sorção.....	41
4.5.4.5 Efeito do pH .....	44
4.5.4.6 Efeito de espécies iônicas.....	44
4.5.4.7 Efeito da matéria orgânica natural em solo e água subterrânea	46
4.5.4.8 Efeito de concentração e presença de DNAPL .....	48
4.5.5 Transformação oxidativa de contaminantes orgânicos utilizando a reação de Fenton, induzida por nZVI.....	49
4.5.6. Riscos de aplicação das nanopartículas de ferro zero valente.....	50

5. METODOLOGIA.....	52
5.1 Montagem das colunas .....	58
5.1.1 Preparo dos sedimentos para as colunas SAR e CON .....	61
5.1.2 Saturação e testes hidráulicos.....	64
5.1.3 Avaliação de perdas em coluna triplicata (modelo analítico).....	67
5.2 Ensaio-teste das colunas .....	68
5.3 Coleta da amostra de água subterrânea em campo.....	71
5.4 Operação laboratorial.....	73
5.4.1 Transporte de amostras de água (PM-11A e laboratório-análises) ..	73
5.4.2 Aparato experimental e preparo da suspensão de nZVI .....	74
5.4.3 Injeções de nZVI.....	77
5.5 Análises químicas de amostras das colunas SAR e CON .....	79
6. ARTIGO CIENTÍFICO.....	81
6.1 Título.....	81
6.2 Destaques.....	81
6.3 Resumo .....	81
6.4 Introdução.....	82
6.5 Metodologia .....	84
6.5.1. Coleta de amostra em campo.....	89
6.5.2. Montagem e preparo das colunas.....	90
6.5.3. Preparo de suspensão de nZVI – NANOFER STAR ® .....	94
6.5.4. Injeção da suspensão ( <i>slurry</i> ) e amostragem nas colunas .....	97
6.5.5. Medição de parâmetros físico-químicos e análises químicas.....	99
6.6 Resultados.....	100
6.6.1. Aspectos hidráulicos simulados .....	101
6.6.1.1. Tempo de residência .....	106
6.6.2. Variabilidade de entrada do sistema de bancada .....	107
6.6.3. Estimativa de perdas em coluna triplicata virtual – modelo analítico sem injeção de nZVI .....	109

6.6.4. <i>Performance</i> do nZVI em decoloração reductiva - ensaio de colunas..	111
6.6.4.1 Parâmetros físico-químicos .....	116
6.6.4.2 Parâmetros analíticos complementares (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	119
6.6.5. Estabilidade do ferro – Diagrama de Pourbaix .....	120
6.6.6. Limitações da técnica.....	121
6.6.7. Conclusões .....	124
7. CONCLUSÕES .....	126
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil estratigráfico e estrutural da área de interesse (MP-01A). Extraído de Lojkasek-Lima (2018) .....	20
Figura 2 – Perfil vertical da variação da condutividade hidráulica horizontal relativa através de ensaio DPIL ( <i>direct push injection logging</i> ). Extraído de Lojkasek-Lima (2018) .....	20
Figura 3 – Perfil vertical da concentração de PCE (ug VOC/g de rocha) em função da porosidade da matriz e horizontes de intemperismo. Extraído de Lojkasek-Lima (2018) .....	21
Figura 4 – Diagrama conceitual mostrando forças atuando na injeção de fluidos incompressíveis em uma matriz aquífera. Adaptado de Payne et al. (2008) .....	23
Figura 5 – Modelo conceitual esquemático de remediação <i>in situ</i> - caso análogo ao do Jurubatuba. Modificado de ITRC (2016) .....	26
Figura 6 – Total de publicações e citações de pesquisa associadas a nZVI por ano (2001 - 2018) .....	34
Figura 7 – Linha do tempo de publicações relevantes associadas à pesquisa com Nzvi. Extraído de Phenrat et al. (2019) .....	34
Figura 8 – Caminho de degradação de etenos clorados via nZVI (Eliminação $\beta$ ). Extraído de Tobiszewski & Namiesnik (2012) .....	37
Figura 9 – Passos de reação limitantes para redução de PCE. Extraído de Arnold & Roberts (2000).....	38
Figura 10 – Dinâmica de reações químicas de decloração redutiva na superfície de partículas de nZVI. Figura esquemática extraída de Phenrat et al. (2019) .....	40
Figura 11 – Descrição esquemática do processo de envelhecimento de nZVI (Phenrat et al. 2019). a) Formação de fases minerais distintas por processos oxidativos; b) processo reativo de espécies de nZVI ilustrando o consumo do núcleo por sítios de passivados e a formação de fases minerais oxidadas constituindo cascas em fragmentos individuais .....	43
Figura 12 – Diagrama esquemático da metodologia empregada .....	57
Figura 13 – Colunas de plexiglass – a) pesagem com a coluna vazia; b) pesagem com sedimento de controle seco .....	59
Figura 14 – Preparo das colunas com preenchimento por material granular de controle (CON) e saprolítico (SAR) desagregado. a) processo de empacotamento por incrementos finos; b) coluna SAR, com material geológico montada com camada tampão.....	63



Figura 15 – Procedimento de saturação das colunas e ensaio hidráulico com solução traçadora e aparato experimental montado. a) processo de saturação das colunas”; b) aparato experimental montado para ensaios hidráulicos com solução traçadora e medição de volumes e vazões.....	66
Figura 16 – Procedimento de coleta em campo .....	71
Figura 17 – Procedimento de preparo da suspensão de nZVI. a) pesagem do reagente seco passivado em balança analítica; b) preparo da solução por cisalhamento intenso por 10 min para abrasão da camada de óxido de ferro e subsequente ativação por 48h; c) coleta de volumes fixos para injeção nas colunas com seringas e agulhas descartáveis. ....	76
Figura 18 – Reatividade do NANOFER STAR após ativação sob temperatura ambiente e refrigerada .....	77
Figura 19 – Fotografia microscópica de partículas de nZVI pré e pós-ativação. Fonte: Manual de preparo do fornecedor NANOFER.....	77
Figura 20 – Esquema representando eventos de injeção da suspensão de nZVI. ....	78
Figura 21 – a) aparato experimental montado e em fase de testes hidráulicos com água deionizada e solução traçadora para estudo de características hidráulicas (porosidade, vazões operacionais, condutividade hidráulica estimada, tempo de ensaio disponível, com relação ao volume coletado em campo); b) diagrama esquemático da metodologia a ser empregada.....	88
Figura 22 – Procedimento de coleta em campo .....	89
Figura 23 – Preparo das colunas com preenchimento por material granular de controle (CON) e saprolítico (SAR) desagregado. a) processo de empacotamento por incrementos finos; b) coluna SAR, com material geológico montada com camada tampão. Procedimento de saturação das colunas e ensaio hidráulico com solução traçadora e aparato experimental montado; c) processo de saturação das colunas; d) aparato experimental montado para ensaios hidráulicos com solução traçadora e medição de volumes e vazões.....	94
Figura 24 – Procedimento de preparo da suspensão de nZVI. a) pesagem do reagente seco passivado em balança analítica; b) preparo da solução por cisalhamento intenso por 10 min para abrasão da camada de óxido de ferro e subsequente ativação por 48h; c) coleta de volumes fixos para injeção nas colunas com seringas e agulhas descartáveis; d) reatividade do NANOFER STAR após ativação sob temperatura ambiente e refrigerada; e) fotografia microscópica de partículas de nZVI pré e pós-ativação. Fonte: Manual de preparo do fornecedor NANOFER.....	96
Figura 25 – a) esquema representando eventos de injeção da suspensão de nZVI; b) suspensão preparada, ativada ao longo de 48h em garrafa PET e coletada em seringa	

para injeção nas portas intermediárias no corpo das colunas SAR e COM; c) início da injeção de nZVI na coluna CON (esquerda); estágios intermediários da injeção na coluna de controle (direita).....	98
Figura 26 – Vazão nas colunas SAR e CON ao longo do ensaio (ajuste polinomial de 2ª ordem e linear).....	101
Figura 27 – Condutividade hidráulica nas colunas SAR e CON ao longo do ensaio .	103
Figura 28 – Condutividade hidráulica na coluna SAR ao longo do ensaio.....	104
Figura 29 – Condutividade hidráulica nas colunas CON ao longo do ensaio .....	105
Figura 30 – Variação do tempo de residência (h) ao longo do ensaio.....	107
Figura 31 – Análise de perdas dentro do recipiente maior - amostras de entrada IN-00 .....	108
Figura 32 – Análise de perdas dentro do recipiente maior – ajuste de curvas (melhor ajuste).....	108
Figura 33 – Análise de perdas por atenuação natural em coluna triplicata virtual (Ct) em relação às concentrações de saída observadas (SAR-OUT e CON-OUT); a) PCE; b) TCE; c) 1,2-DCE; d) CV.....	110
Figura 34 – Evolução das concentrações de organoclorados nas colunas SAR (esquerda) e CON (direita) .....	115
Figura 35 – Evolução dos parâmetros físico-químicos mais relevantes (pH, Eh, e C.E.) .....	118
Figura 36 – Evolução dos ânions (cloreto, nitrato e sulfato).....	119
Figura 37 – Evolução dos metais totais e dissolvidos detectados (As, Ba, Fe, Mn, Ni e Zn) .....	120
Figura 38 – Evolução dos parâmetros pH e Eh para as colunas SAR e CON no diagrama de Pourbaix do ferro (adaptado de Takeno, 2005).....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas dos etenos clorados alvo.....	31
Tabela 2 - Medidas das colunas (dimensões, peso, densidade e porosidade total) ....	60
Tabela 3 – Taxas meia-vida para etenos clorados, de interesse em microcosmo (dias) .....	68
Tabela 4 – Vazões operacionais, com a bomba Watson Marlow no aparato experimental utilizado .....	70
Tabela 5 - Métodos analíticos .....	80
Tabela 6 - Medidas das colunas (dimensões, peso, densidade e porosidade total) ....	92
Tabela 7 – Relação entre concentração de atenuação hipotética e entrada ao longo do ensaio .....	111
Tabela 8 – Evolução dos organoclorados nas colunas SAR e CON .....	113
Tabela 9 – Evolução das concentrações por razões nas colunas SAR e CON (INT-00, MID-00 e OUT-00) com as concentrações de entrada (IN-00) .....	114
Tabela 10 – Evolução dos parâmetros físico-químicos nas colunas SAR e CONTROLE, em relação ao poço PM-11A.....	118

## **LISTA DE ANEXOS**

Anexo I – Relatório fotográfico

Anexo II – Laudos analíticos Ne tabelas completas de resultados

## 1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento de áreas contaminadas depende de um sólido modelo conceitual, o qual consiste em um compilado de informações escritas e gráficas dos processos associados ao transporte de substâncias químicas de interesse em uma área investigada, compreendendo desde uma avaliação de fontes de contaminação potenciais, primárias e secundárias, até os potenciais e efetivos receptores (CETESB, 2017).

Antigos polos industriais, como a região do Jurubatuba na região metropolitana da cidade de São Paulo – Brasil (BERTOLO, 2018), consistem em desafios do ponto de vista do gerenciamento ambiental, de forma que áreas estudadas, como no caso de Lojkasek-Lima (2018), configuram áreas contaminadas complexas por uma gama de fatores, como a heterogeneidade do meio subterrâneo impactado, elevadas concentrações de contaminantes dispersos de forma multifásica e a profundidades de até dezenas de metros, trazendo grandes desafios do ponto de vista da gestão de tais passivos ambientais que podem ser caracterizados como de alta complexidade.

De acordo com o *Interstate Technology Regulatory Coordination - ITRC* (2017), o conceito de áreas contaminadas complexas está associado aos desafios impostos para a remediação, demandando tempo e recursos expressivos. O Conselho ainda lista desafios técnicos e não técnicos que contribuem para elevar o patamar de complexidade de uma área contaminada. Aspectos não técnicos envolvem questões sociais, econômicas, de saúde pública, seguridade hídrica, entre outros que podem advir de um passivo ambiental que, frequentemente transcende gerações entre sua criação no passado, problemas que transcorrem no presente, e sua resolução futura.

Como exemplos de aspectos técnicos, listam-se a geologia, hidrogeologia, geoquímica, tipos de condições associadas aos contaminantes envolvidos e/ou simplesmente grandes escalas do site contaminado. Expandindo-se os aspectos de complexidade destacados na referência, observam-se os seguintes:

**Geologia:** Heterogeneidade geológica e caminhos preferenciais de fluxo, falhas, embasamento rochoso fraturado, geologia cárstica ou meios de baixa permeabilidade;

**Hidrogeologia:** Velocidades de fluxo extremas ou variáveis, níveis d'água flutuantes, contaminação profunda da água subterrânea ou interações entre água superficial e sedimentos contaminados;

**Condições geoquímicas:** Geoquímica extrema, como pH ou alcalinidade incomumente baixos ou elevados, elevado nível de aceptores de elétrons, condições redox ou temperaturas extremas;

**Condições associadas aos contaminantes:** Presença de fase separada menos ou mais densa que a água (LNAPL ou DNAPL – *light or dense non aqueous phase liquid*), contaminantes recalcitrantes, altas concentrações de contaminantes ou múltiplos contaminantes em mistura, e ainda contaminantes emergentes;

**Sites de grande escala:** Localização e extensão da contaminação, número, tipos e proximidade de receptores, profundidade da contaminação, plumas extensas (grandes plumas) ou plumas sobrepostas de diferentes fontes.

De acordo com a CETESB (2013), a área do bairro Jurubatuba vem sendo investigada desde o início da década de 2000, em decorrência de uma crescente mudança de uso e ocupação do solo. Na época, foram detectadas concentrações de solventes orgânicos halogenados acima dos padrões de potabilidade. A área foi alvo de uma portaria emitida pelo DAEE (Departamento de Águas e Energia), o que resultou na criação de uma “Área de Restrição e Controle Temporário”. Desde então, esforços de investigação e remediação ambiental têm sido conduzidos, o que constata o caráter regional dos impactos por solventes clorados no Jurubatuba, onde se insere a área de estudo deste trabalho.

De acordo com Pino (2019), os estudos de caracterização da região do Jurubatuba estão focados principalmente no aquífero granular, associados predominantemente a relatórios técnicos realizados por empresas de consultoria ambiental, não publicados e revisados por pares e carentes de informações sobre o caráter dos impactos em horizontes mais profundos, entre o manto de intemperismo inconsolidado e rocha sã.

Considerando ainda limitações no tipo de metodologias de investigação mais amplamente empregadas, verifica-se uma lacuna no entendimento da distribuição da contaminação, especialmente em horizontes mais profundos, o

que impõe dificuldades para a remediação da massa de solventes clorados em cotas mais correlatas às porções basais do aquífero granular.

Lojkasek-Lima (2018) estudou em detalhe a distribuição do perfil vertical da contaminação dos níveis aquíferos freático e fraturado, revelando uma complexa variação gradual entre horizontes aquíferos. O estudo de caso se refere ao nível saprolítico/fraturado de porosidade dupla, para o qual existe uma discretização do particionamento dos contaminantes organoclorados ao longo do manto de intemperismo, considerando em detalhe as feições litológicas relevantes e a distribuição de massa.

No estudo de Lojkasek-Lima (2018) verifica-se um dos litotipos (biotita gnaisse), que ocorre em um dos poços com maiores concentrações de fase dissolvida de PCE (ordem de  $10^4$  ppb) e subprodutos associados. Tal horizonte foi utilizado como matriz para o ensaio de bancada.

Em consulta ao cadastro de áreas contaminadas críticas da CETESB (<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/areas-contaminadas-criticas/>, acesso em jun/2023), a área do Jurubatuba consta como destaque. É possível verificar em processos específicos da área citada que diversas tecnologias para degradação de solventes clorados existem e que são aplicadas em escala de campo e testadas em ensaios laboratoriais de bancada para avaliação de eficiência.

No mercado brasileiro aplicam-se, por exemplo, a injeção de reagentes oxidantes ou redutores (melaço, cachaça, óleos vegetais emulsificados). Todavia, é notório que em grande parte dessas áreas cadastradas observa-se a geração e acúmulo de subprodutos da série de degradação do tetracloroetano (PCE), como o cloreto de vinila (CV), o qual oferece um grande desafio na gestão de tais áreas.

Manfron et al. (2020) afirmam que as tecnologias de remediação que se valem da aplicação de nanopartículas podem ser divididas em dois grupos com base no tipo de reação química envolvida. O primeiro grupo, associado a tecnologias redutivas, que usam as nanopartículas como doadoras de elétrons para transformar ou converter contaminantes em espécies menos tóxicas e menos móveis. A segunda tecnologia é associada à estabilização e sorção, usando nanopartículas como agente sorvente, coprecipitante ou imobilizante do contaminante.

Araújo et al. (2015), Checkli et al. (2016) e Manfron et al. (2020) apontam para a efetividade e eficácia comprovadas da aplicação de nanotecnologias em processos de remediação de solos e águas subterrâneas contaminados por metais pesados, contaminantes inorgânicos e orgânicos e emergentes. É interessante constatar que a maioria dos casos de sucesso verificados são aqueles com uso predominante de nanopartículas à base de ferro.

Araújo et al. (2015) informam ainda, com base em sua revisão, que as partículas de ferro zero valente variam entre 10 e 100 nm de diâmetro, permitindo maior acesso e reatividade com os contaminantes. Um alto potencial biocida é reconhecido pela forte ação redutora inicial, associada à uma subsequente influência positiva com a microbiota local adjacente à zona de influência imediata, uma vez que o ferro oxidado se torna biodisponível para uma gama de agentes microbiológicos capazes de atenuação natural, implicando na possibilidade de efeito secundário favorável à atenuação biológica subsequente a um estresse ambiental inicial.

Phenrat et al. (2019), em inglês *nanometric zero valente iron* (nZVI) e suas aplicações em campo, afirmam que progresso significativo tem sido obtido no âmbito do entendimento de como condições ambientais (hidroquímicas e físico-químicas) afetam a reatividade deste insumo (nZVI). Os autores comentam ainda sobre a inserção de partículas de nZVI no meio aquífero *in situ*, e como alavancar positivamente as complexas interações entre nZVI e biorremediação, como por exemplo otimização de condições biogeoquímicas favoráveis ao desenvolvimento de microbiota capaz de atenuação (*e.g.* aceptores de elétrons).

Diante do cenário exposto, o presente trabalho foi projetado visando avaliar, via ensaio de colunas, a tratabilidade de etenos clorados (PCE e subprodutos) em fase dissolvida atravessando uma matriz porosa impactada por água subterrânea de uma área contaminada crítica do bairro Jurubatuba. Para tanto, foram utilizados materiais geológicos representativos da mineralogia local.

Com base na literatura e êxito observado com a técnica de redução química por nanopartículas tanto em aplicações de bancada quanto de campo, o experimento foi montado de forma a comparar os efeitos do insumo remediador em relação à redução química de etenos clorados, atravessando duas colunas: a primeira sendo preenchida com material de uma área com distribuição vertical de eteno clorados (conhecida em um horizonte granular/saprolítico), e a segunda



com areia quartzosa lavada, fina e bem selecionada, visando verificar os processos de transporte e reações químicas provocadas pela injeção do ferro zero valente investigando uma hipótese inicial de se verificar a potencial influência de mineralogias distintas.

O experimento previu a utilização de materiais obtidos a partir da investigação detalhada de uma área extensivamente caracterizada no bairro do Jurubatuba. Foi considerada também a circulação de água subterrânea do mesmo local, de um horizonte alvo específico (saprolítico), o qual *in situ* apresenta condições com os maiores impactos por solventes halogenados em fase dissolvida, conforme caracterizado por Pino (2019) e Lojkasek-Lima (2018).

Dessa forma, o presente estudo se propôs a mostrar os efeitos de nanopartículas secas (NANOFER STAR®), preparadas como emulsão por método de alto cisalhamento, no ataque de fase dissolvida de concentrações elevadas de compostos organoclorados ( $10^3$  a  $10^4$  ppb) utilizando uma mineralogia da área de enfoque alvo do estudo e um material de controle (areia quartzosa lavada).

A escolha dos substratos partiu da premissa de que uma mineralogia mais diversa, com micas, argilominerais e óxidos/hidróxidos, poderia interferir no processo de transporte e eficácia geral do reagente. Dessa forma, a fim de comparar os efeitos de uma mineralogia saprolítica intemperizada (horizonte alvo em campo) uma segunda coluna foi preenchida com areia quartzosa bem selecionada de uso ornamental, visando avaliar a hipótese do controle da mineralogia na eficácia das partículas de ferro zero valente na degradação dos eteno clorados dissolvidos.

## 2. OBJETIVOS

Visando expandir o entendimento da técnica de remediação de solventes clorados via redução química com partículas de ferro zero valente em escala nanométrica (nZVI – *nanometric zero valent iron*), o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficácia da redução química de substâncias organocloradas presentes em fase dissolvida a concentrações conhecidas em campo ( $10^3$  a  $10^4$  ppb):

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Estabelecimento de uma zona reativa eficaz na decloração reductiva da amostra coletada em campo com o aparato experimental disponível (bancada). Para tanto, foram considerados protocolos de ensaios de bancada com colunas, visando avaliar o fluxo e transporte em meio poroso, bem como o perfil de concentrações de compostos alvo ao longo do tempo e comprimento das colunas, utilizando material da área de interesse e de controle.
- 2) Buscar o entendimento das alterações hidroquímicas provocadas pelo reagente, através da avaliação dos parâmetros de entrada e saída do experimento com colunas, com enfoque para verificação da redução das concentrações dos compostos etenoclorados.
- 3) Avaliar as limitações dos experimentos e a performance do nZVI para a remoção dos compostos organoclorados, considerando para tal avaliação a eficácia do insumo, utilizado dentro das condições experimentais adotadas e potenciais indicativos de impactos colaterais do ponto de vista físico e químico, nas colunas com material granular obtido da área de estudo.

### 3. JUSTIFICATIVA

De acordo com a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2013), há uma contaminação generalizada das águas subterrâneas por solventes clorados, no bairro do Jurubatuba, onde contaminantes como tetracloroetano (PCE) tricloroetano (TCE), cis-1,2-dicloroetano (cis-1,2-DCE) e cloreto de vinila (CV) foram detectados sistematicamente em poços tubulares. Verificou-se a ocorrência desses solventes, inclusive, em porções mais profundas no aquífero fraturado, com aspecto regional. Tais constatações refletem fontes difusas remanescentes de operações industriais associadas à região.

O trabalho se faz relevante, pois que parte da premissa que a remediação de etenos clorados por ferro zero valente nanométrico tem alto potencial de eficácia, uma vez que seria esperada uma maior probabilidade de reatividade entre reagente e contaminante na escala de poros, via intensa disponibilização de elétrons.

De acordo com Manfron (2020), a técnica foi pouco utilizada para contextos de solos desenvolvidos sob climas tropicais como no Brasil, os quais apresentam um contexto de solos com maior heterogeneidade física e química dado o perfil de alteração intempérica mais desenvolvido, sendo incentivada sua aplicação.

A atuação, nas últimas décadas, por parte de empresas de consultoria ambiental, indica um uso de reagentes para produção de redução *in situ*, como melaço, óleos vegetais emulsificados e outros, seja pela incapacidade da degradação completa, ou por problemas de dimensionamento, lacunas no entendimento da eficácia de bancada e o desafio inerente da mudança de escala. Todavia, é notório o incremento e acúmulo de substâncias como os subprodutos do tetracloroetileno (PCE), como o cis-1,2-DCE (1,2-DCE) e cloreto de vinila.

Assim, empregar uma tecnologia como o nZVI torna-se inovadora no contexto brasileiro, que apresenta dificuldades nos processos de remediação inerentes à natureza das matrizes aquíferas existentes no país.

O presente trabalho visa ainda avaliar a eficácia e alterações hidroquímica colaterais ocasionadas pelo emprego do insumo remediador nZVI em matrizes

aquíferas reais, associadas a uma área do contexto do Jurubatuba, de modo a fornecer indícios de que esse pode ser um reagente viável para a tratabilidade de águas subterrâneas impactadas por etenos clorados.

A técnica possui décadas de desenvolvimento e pesquisa (Phenrat et al., 2019), com publicações ainda sendo produzidas, tornando-se uma possibilidade promissora para o mercado nacional. A literatura compilada por Phenrat et al., 2019 abrange o período entre 1997 e 2017, e aborda os aspectos de síntese, reatividade, efeitos na matriz porosa, toxicidade, limitações e técnicas de melhoria do insumo em sua entrega no meio aquífero.

Manfron et al. (2020) revisaram a literatura acerca do uso do nZVI, no qual concluem que se trata de uma tecnologia de remediação consolidada e sustentável, com resultados globalmente promissores. Os autores atribuem à técnica eficiência e relativo baixo custo. Embora tenham notado, em um momento inicial, alguma toxicidade para a vida microbológica, observou-se um efeito de inversão, uma vez que as partículas oxidam os contaminantes orgânicos mais tóxicos e são convertidos em íons bioestimuladores, prolongando o efeito da descontaminação.

Os autores ainda recomendam o avanço dos estudos sobre nZVI, uma vez que é possível trazer o conhecimento da pesquisa desenvolvida em países de clima temperado para as matrizes de solos desenvolvidos sob climas tropicais, reforçando ainda a necessidade da ampliação de estudos toxicológicos em escala de campo.

Dessa forma, visando avançar a aplicação de uma técnica remediadora, em estágio maduro e com resultados promissores, é possível argumentar que a aplicação de ferro zero valente em uma matriz aquífera como aquela estudada por Lojkasek-Lima (2018) seria de relevância.

A injeção de solução/suspensão de nZVI tem o potencial de atenuar concentrações de compostos com maior toxicidade, como percloroetileno (PCE) e seus subprodutos de degradação, com um ganho superior a eventuais efeitos colaterais causados pela injeção de outros insumos remediadores atualmente utilizados, como por exemplo óleos vegetais emulsificados e melação para redução química, ou oxidantes como permanganato de potássio, os quais podem trazer riscos e efeitos colaterais próprios.

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para esse estudo, foram previstas etapas de revisão bibliográfica, acerca da tecnologia de remediação proposta, o contexto hidrogeológico da área de estudo (replicado de forma adaptada em laboratório por ensaios de coluna) e o modelo conceitual ambiental da área, para balizar interpretações dos resultados esperados.

Considerada a extensão e nível de detalhe da caracterização dos impactos disponíveis para a área de enfoque, bem como a possibilidade de testar uma tecnologia consolidada internacionalmente no contexto da área de estudo, o presente estudo traz o arcabouço teórico da redução de compostos orgânicos clorados através do uso das nanopartículas de ferro zero valente como insumo remediador.

Nas seções seguintes são detalhados tópicos relevantes à aplicação da técnica focada no tipo de partícula utilizada (pó seco, estável em ar) e o elenco de substâncias de interesse ambiental (PCE e subprodutos). Os pontos discutidos envolvem:

- Contexto da área de estudo.
- A redução química *in situ* de solventes clorados.
- Ensaios de colunas.
- Aspectos da tecnologia de nZVI.
- Aspectos físico-químicos e caminhos de degradação possíveis.
- Particularidades, que controlam sua eficiência em degradar massa de espécies cloradas em produtos mais inócuos.

### 4.1 Contexto da área de estudo

A área de estudo é a mesma estudada por Lojkasek-Lima (2018) e Pino et al. (2021, 2022) no bairro do Jurubatuba, na região metropolitana de São Paulo. O ambiente em subsuperfície conta com extensa caracterização e monitoramento ambiental, indicando concentrações da ordem de mg/L de etenos clorados (com enfoque para PCE, e seus subprodutos de degradação TCE, 1,2-DCE e cloreto de vinila).

Os impactos associados à área foram encontrados na transição entre os limites de rocha alterada mole e dura, a cerca de 15,0 m de profundidade, onde testemunhos de sondagem e amostragem para análises químicas foram coletados em alta resolução (Lojkasek-Lima, 2018), considerando a complexidade associada ao meio de porosidade dupla, granular e fraturada.

Este capítulo compila informações relevantes para a contextualização dos tipos de dados e técnicas utilizados para o presente estudo de performance de redução química de compostos clorados em horizontes profundos, por meio do ensaio de bancada aqui proposto.

A área de enfoque apresenta um perfil litológico heterogêneo, de arranjo hidrogeológico e distribuição de massa de contaminantes complexos, que foi caracterizado geológica e hidráulicamente por Lojkasek-Lima (2018) e Pino et al. (2021, 2022). Este estudo utilizou uma simulação em bancada, do fluxo de água contaminada através de um horizonte geotecnicamente classificado como saprólito + rocha alterada mole. Desse horizonte, foram obtidos testemunhos de sondagem rotativa de quatro litotipos:

- Gnaisse fino, alterado / areia fina a média com matriz argilosa;
- Biotita quartzo gnaisse bandado alterado / areia siltosa com estrutura reliquiar preservada;
- Pegmatito alterado / areia média a grossa com matriz areno-argilosa;
- Veio de quartzo.

Nesse trabalho, foram consideradas as matrizes granulares de biotita quartzo gnaisse e pegmatito alterado, representativas do intervalo de um poço com detecções de etenos clorados em fase dissolvida historicamente elevadas (PM-11A). Testemunhos armazenados no Instituto de Geociências representativos desse horizonte aquífero associado ao poço PM-11A foram utilizados para construção de uma das colunas do ensaio de bancada.

A Figura 1, a seguir, ilustra o perfil estratigráfico da área de enfoque, conforme consolidado por Lojkasek-Lima (2018). O autor destaca ainda a presença de fraturas de baixo ângulo ao longo do perfil estratigráfico.

Em seu estudo, Lojkasek-Lima (2018) mapeou as porosidades das matrizes dos litotipos de todo o perfil. Para o horizonte de rocha alterada mole (RAM) foram observadas porosidades variando entre 4 e 16%. Valores de fração

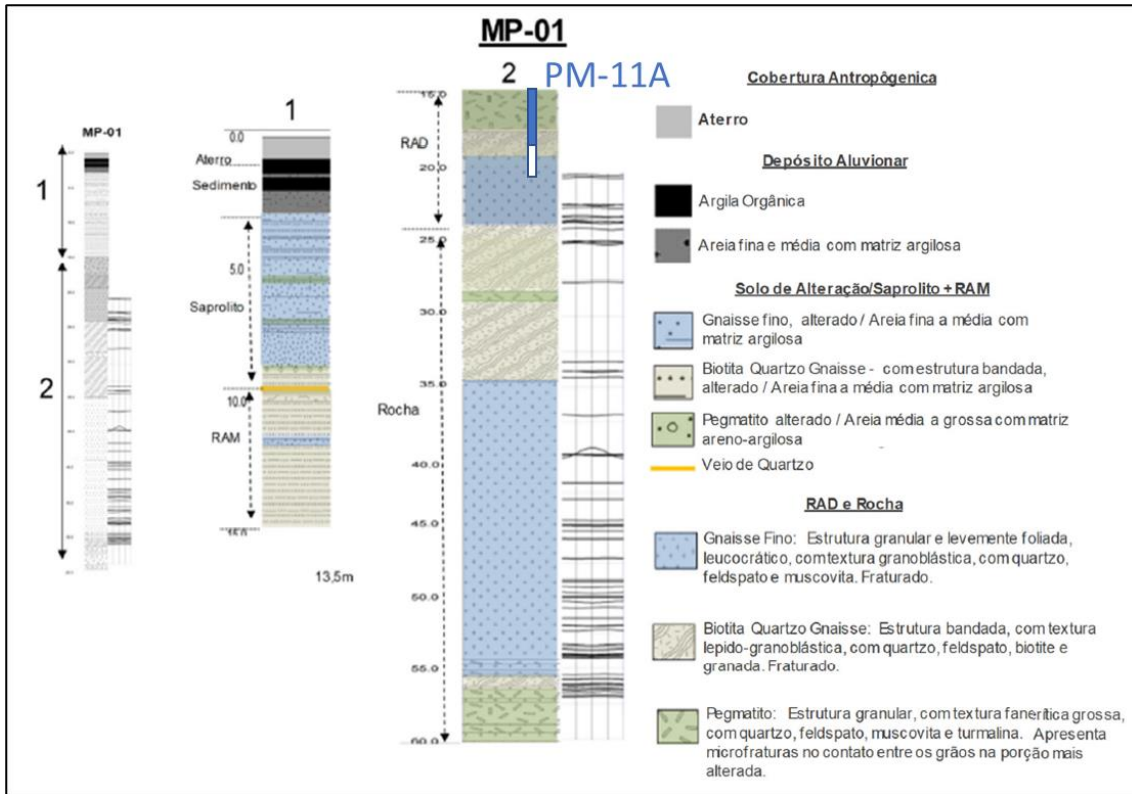
de carbono orgânico foram também obtidos, variando entre 0,012 e 0,4% ao longo do perfil.

Foram obtidos valores de condutividade hidráulica horizontal relativa para os primeiros 9,0 m do aquífero, não representativos do horizonte alvo. Entretanto, foi reportado um valor de  $1,1 \times 10^{-4}$  cm/s para um poço com seção filtrante entre 8,4 e 9,4 m, obtida em um ensaio de permeabilidade do tipo Slug Test, por uma consultoria (SERVMAR, 2013), sendo esse o horizonte selecionado para preparo da amostra de coluna com material da área de enfoque.

Lojkasek-Lima 2018, Pino 2019, Pino et al. 2021, 2022 mapearam a condutividade hidráulica variação da condutividade hidráulica horizontal na área de estudo. Um exemplo consta na Figura 2, onde um horizonte impenetrável (veio de quartzo) foi atingido.

Uma perfilagem química foi também realizada na área de estudo por Lojkasek-Lima (2018), na qual verificou-se a presença de tetracloroetano (PCE) e tricloroetano (TCE) ao longo de todo o horizonte granular e de rocha (RAM – rocha alterada mole; rocha alterada dura – RAD).

Os picos de concentração mais profundos são associados ao horizonte alvo deste estudo, entre 8 e 15 m. Esse mesmo horizonte foi considerado para a coleta de água subterrânea. A Figura 3, também extraída de Lojkasek-Lima (2018), ilustra a variação vertical das concentrações correlacionadas à porosidade da matriz.





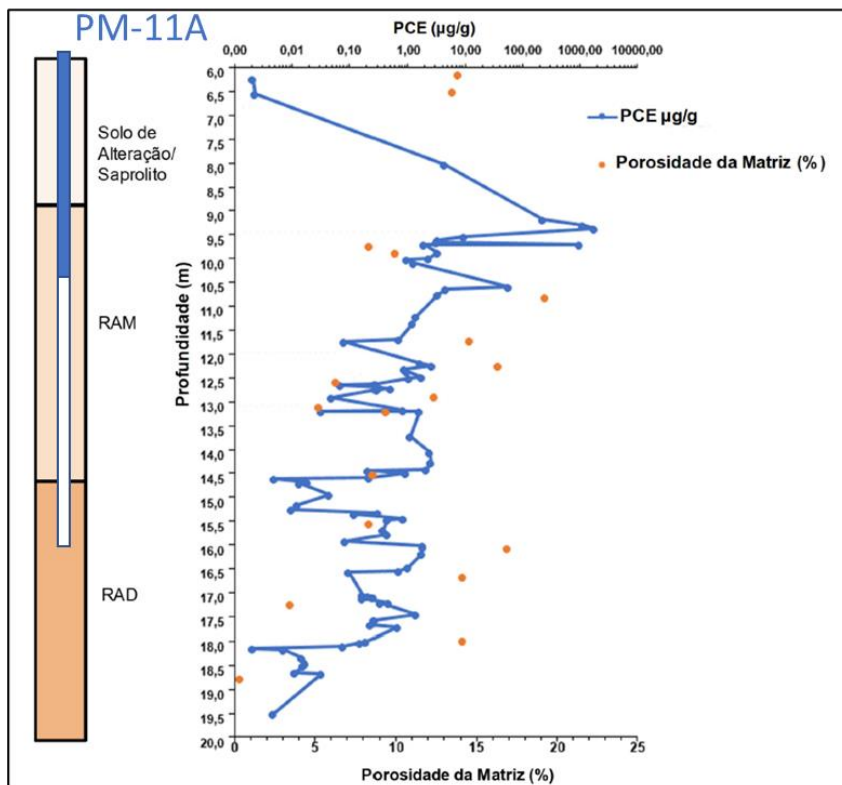


Figura 3 – Perfil vertical da concentração de PCE ( $\mu\text{g VOC/g}$  de rocha) em função da porosidade da matriz e horizontes de intemperismo. Extraído de Lojkasek-Lima (2018). RAM = Rocha alterada mole; RAD = Rocha alterada dura

Lojkasek-Lima (2018), em seu estudo, identificou picos de concentração entre as profundidades de 8,0 e 9,27 m (próximo ao contato entre gnaiss fino/pegmatito alterado e gnaiss bandado alterado), e na profundidade 13,83-14,04 m, próximo à zona de alteração de rocha alterada mole (RAM) e rocha alterada dura (RAD).

Entre os horizontes citados, observam-se picos de concentração da ordem de  $10^2$  a  $10^3$   $\mu\text{g/g}$  de rocha (Figura 3), o que se correlaciona a concentrações entre  $10^2$  e  $10^3$   $\text{mg/L}$  de PCE, com saturação de NAPL de PCE de até 0,35 a 2,80 %.

Tal intervalo foi considerado para amostragem de água subterrânea que permeia os testemunhos armazenados e utilizados na montagem de uma das colunas, dada a maior massa verificada no estudo de referência.

## 4.2 Aspectos de remediação *in situ*

De acordo com o *Interstate Technology Regulatory Coordination* (ITRC, 2016), o tratamento *in situ* (remediação) consiste na dosagem e entrega de insumos para aumentar ou melhorar os processos bióticos e abióticos em subsuperfície, para tratamento de contaminantes em matrizes aquíferas e de água subterrânea.

O Conselho defende ainda que estratégias de tratamento *in situ* podem se mostrar adequadas como soluções de tratamento ambiental, economicamente viáveis para lidar com uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos. Mais de trinta anos de experiência da indústria melhoraram o entendimento científico e de engenharia envolvida, o que tem trazido a mitigação bem-sucedida e custo-efetiva em diversas áreas (*sites*) ao redor do mundo, como por exemplo em *Brownfields* nos EUA.

Ainda de acordo com ITRC (2016), categorias de tratamento elencadas pelo Conselho incluem tratamentos físicos e/ou químicos, como *soil flushing* com surfactantes, oxidação e redução e ainda com tratamentos biológicos, como biorremediação aumentada, decloração anaeróbica ou *bioventing*.

Tratamentos químicos e biológicos são efetivos quando o insumo remediador injetado no aquífero entra em contato com a massa de contaminante. A falha na adequada caracterização de uma área de estudo, ou deficiências na quantificação/localização da massa e mecanismos de armazenamento em zonas de baixa permeabilidade são as principais causas dos insucessos da técnica (ITRC 2015, 2018).

Payne et al. (2008) demonstram os desafios sob o aspecto hidráulico tipicamente encontrados na propagação de volumes injetados nas matrizes porosas de aquíferos. Tais dificuldades se dão por conta das forças sobre fluidos incompressíveis dentro de um aquífero ou meio poroso. Entre os desafios comumente encontrados na prática de injeção *in situ*, estão as inércias vertical e lateral da massa de água/solução remediadora, a existência de zonas de maior ou menor permeabilidade, e ainda porções impermeáveis, dada sua incompressibilidade de fundo ou lateral. A Figura 4, na sequência ilustra de forma conceitual os mecanismos apresentados pelos autores.

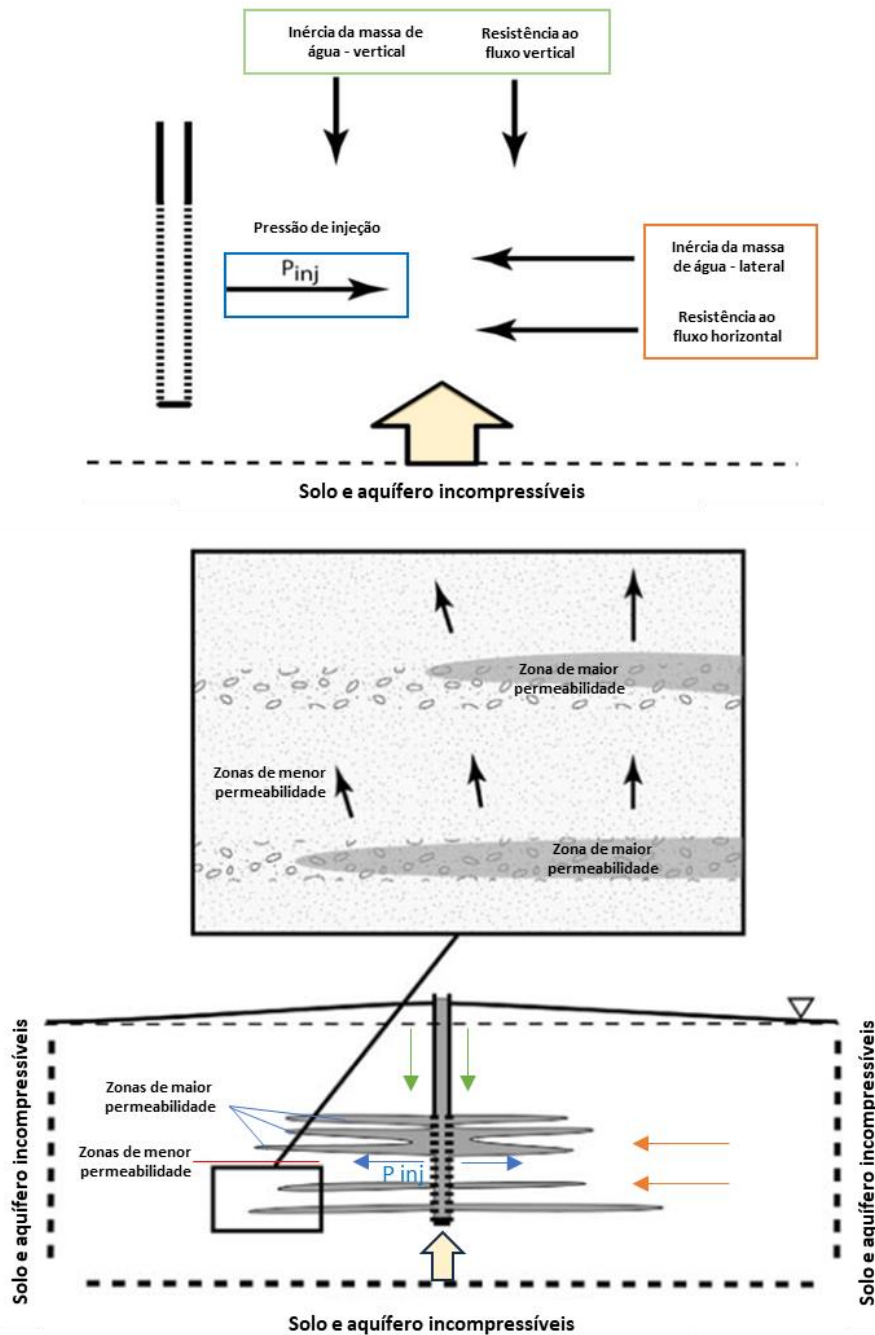


Figura 4 – Diagrama conceitual que mostra as forças que atuam na injeção de fluidos incompressíveis, em uma matriz aquífera. Adaptado de Payne et al. (2008)

Apesar de dificuldades inerentes ao processo de injeção, Tosco & Hosseini (2014) testaram estratégias de injeção de nano partículas de Fe/Cu em colunas de areia grossa, onde notaram que, de forma geral, que para injeções *full-scale* em campo seriam otimizadas através da utilização de vazões mais altas a concentrações mais baixas (2-12 g/L de nanopartículas; e vazões da

ordem de 43,2-172,8 m/dia). Nesses cenários de injeção otimizada foram considerados eventos de injeção frequente e sem etapas de limpeza (*flushing*).

ITRC (2020) provê um guia de boas práticas que reflete a evolução do conhecimento no tema de remediação *in situ*, considerando meios de otimização de estratégias de injeção e incremento da *performance*. Aspectos, como o refino e a avaliação do design de remediação, insumo mais apropriado, métodos de entrega de reagentes, sob condições específicas, e acompanhamento da performance com otimização em setores de menor eficácia são pontos-chave para o sucesso de uma remediação *in situ*.

O conceito de *Remedial Design Characterization* (RDC), apresentado em ITRC (2020), denota que, com uma boa caracterização do meio físico e potencialidades e limitações inerentes a tal ambiente, é possível otimizar tempos de projeto, minimizar retrabalhos/recorrências em esforços de remediação e, conseqüentemente, de custos associados.

Levando em conta o entendimento do conselho técnico e o atual status das áreas contaminadas por eteno clorados no Brasil, considera-se a existência de espaço para aplicação da redução química através de nano partículas de ferro zero valente.

Jun-Young et al. (2021) investigaram parâmetros sensíveis para uma entrega bem-sucedida de nZVI em campo, na qual verificaram que era necessário considerar heterogeneidades e caminhos preferenciais de fluxo. Os autores verificaram efeitos de dispersão e entrega do reagente, em cenários com percolação por gravidade e pressurizados, considerando ainda modelagem das características coloidais e eletrostáticas. Verificaram, inclusive, que a diminuição da atração magnética das nanopartículas, devido à corrosão do ferro, afetou positivamente na entrega do reagente à área fonte de contaminação.

Zafar et al. (2021) estudaram a eficiência das nanopartículas de ferro zero valente na remoção de contaminantes em água subterrânea usando partículas simples e modificadas (revestimento com carboximetil celulose - CMC) *carbo-iron colloids* (CIC), com as quais obtiveram resultados mais expressivos em dosagens baixas, demonstrando a eficácia de nanopartículas de ferro quando consideradas as modificações de superfície de grãos.

Marcon et al. (2021) fizeram uma robusta revisão bibliográfica abordando os aspectos de remediação de solos e águas subterrâneas por nanopartículas

de ferro, na qual são apontadas as limitações técnicas, econômicas e de impactos secundários e precauções a serem levadas em conta para avançar no uso futuro em escalas de campo (*full scale*). Assim, considera-se que como uma tecnologia emergente no Brasil, as nanopartículas necessitem de estudos de bancada para aumentar chances de sucesso em escalas de campo.

A Figura 5, a seguir, ilustra de forma esquemática um contexto análogo ao caso estudado por Lojkasek-Lima (2018), no qual solventes clorados percolaram até níveis fraturados, o que reflete a complexidade intrínseca na caracterização da distribuição da massa em diferentes compartimentos (fases físicas).

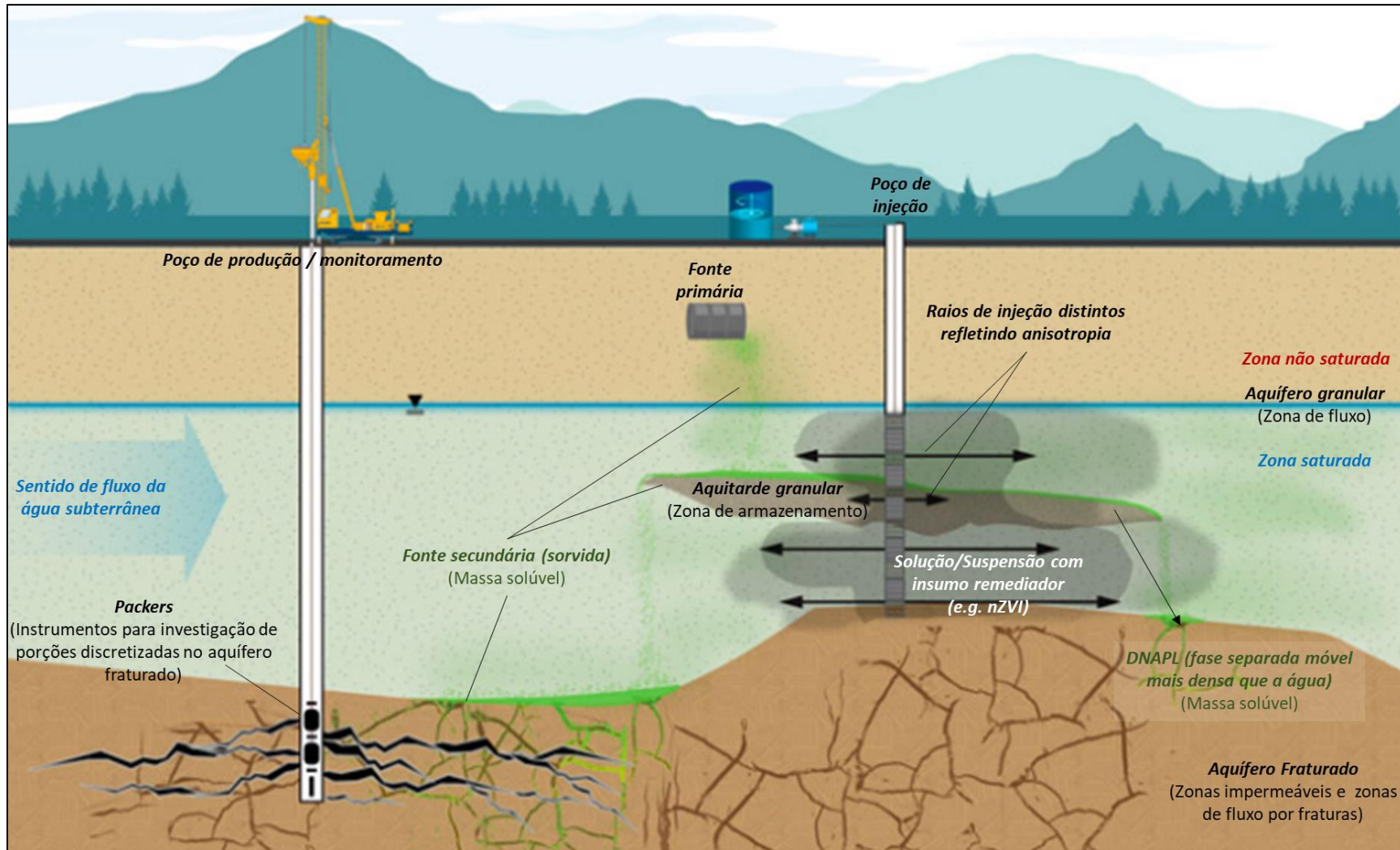


Figura 5 – Modelo conceitual esquemático de remediação *in situ* - caso análogo ao do Jurubatuba. Modificado de ITRC (2016)

### 4.3 Ensaios de colunas

Lewis & Sjöstrom (2010) afirmaram que colunas de solo, enquanto instrumento científico para estudos hidrogeológicos, vêm sendo utilizadas por séculos, e mais recentemente para avaliar modelos de transporte, ou ainda monitorar efeitos de destino e mobilidade de contaminantes.

De acordo com Gillis et al. (2012), a complexidade de sistemas naturais e a ampla gama de fatores que influenciam processos de remoção de massa em campo podem apresentar desafios na correlação de efeitos observados em um dado parâmetro de escolha, ainda que bem fundamentados (e.g. parâmetros hidráulicos, hidrogeoquímicos, eficácia de um dado reagente, ou ainda efeitos colaterais no meio).

Gillis et al. (2012) alertaram para o fato de estudos de laboratório resultarem potencialmente em produtos errôneos ou irrelevantes por uma gama de problemas que podem incorrer com falhas de design ou operação de experimentos com colunas, quando ocorre um distanciamento das melhores práticas.

Aspectos, como a presença de macroporos, caminhos de fluxo preferenciais artificiais, infiltração de injetados não ideais e regimes de umidade não realistas podem constituir desafios na operação de colunas preenchidas por sedimentos. Gillis et al. (2012) citam questões comuns na concepção do design de um estudo por colunas, e estabelecem um guia de boas práticas.

Ainda segundo Gillis et al. (2012), alguns pontos podem ser analisados previamente ao projeto baseado em ensaios de colunas, que podem dar direcionamento e antecipar a capacidade de prever resultados satisfatórios e replicáveis. Tais pontos relevantes são elencados na sequência:

- **Avaliação das dimensões mais apropriadas**
  - Ex.: razão entre comprimento (L) da coluna e diâmetro (D) ao menos igual a 4,0.
- **Estudo de materiais para o corpo das colunas, que podem ser utilizados para minimizar viés nos resultados**
  - Ex.: rígidos, inertes, impermeáveis, compatíveis com a instrumentação, transparentes etc.
- **Preenchimento das colunas**

- Ex.: colunas empacotadas (perturbadas) a seco ou via úmida, ou monolíticas (indeformadas).
- **Minimização de efeitos de fluxo preferencial**
  - Ex.: utilização de material inerte, de porosidade elevada, para homogeneizar a frente de propagação de fluido.
  - Fluxo pela parede lateral, macroporos ou frente de molhabilidade instável/heterogênea (*fingering*): Ex.: garantir uma razão de diâmetro da coluna (D) e grão de solo (Dg) superior a 40,0 (Gilbert et al. (2012); aumento da rugosidade da parede lateral interna da coluna, instalando anéis internos ou colando areia inerte nas paredes da coluna.
- **Reprodução de condições anaeróbicas ou aeróbicas**
  - Utilização de estruturas e equipamentos acessórios no laboratório, como bombas de vácuo, injeção de gás oxigênio.
  - Utilização de materiais de campo que reflitam as condições *in situ*.
- **Tempo de preservação das amostras coletadas**
  - A depender do elenco analítico considerado.
- **Levantamento dos parâmetros que podem ser monitorados para avaliar os efeitos do ensaio ao longo do aparato experimental**
  - Ex.: vazões, velocidades de fluxo, parâmetros físico-químicos, propriedades táctil-visuais.

Lewis & Sjöstrom (2010) apontam que o processo de empacotamento de sedimentos exerce influência significativa no comportamento de transporte de solutos nas colunas. Existem formas de empacotamento mais comuns, como a seco ou via úmida. O objetivo do empacotamento é produzir uma coluna de solo homogênea com densidade aproximada àquela observada naturalmente.

De acordo com Oliveira et al. (1986), o processo de empacotamento pode ser feito com a carga de camadas finas (0,2 cm) em pequenos incrementos, com uma compactação mecânica manual ou com algum tipo de êmbolo. Dessa forma, é possível atingir empacotamento de materiais arenosos de forma mais homogênea.



Alguns estudos, como de Plummer *et al.* (2004), Seol & Lee (2001) e Lewis & Sjöstrom (2010), em experimentos com empacotamento seco ou úmido, denotam a importância de leve escarificação (criação de sulcos) entre a compactação e adição de nova camada incremental, de forma a garantir a condutividade hidráulica entre as camadas.

Oliveira *et al.* (1986) afirmam que alcançar colunas de solo empacotado (deformado) é um processo desafiador e que consome tempo. Todavia, a vantagem desse tipo de experimento é sua reprodutibilidade, garantido que a ausência de macroporos e heterogeneidades deve levar a densidades totais e dispersividades replicáveis.

A importância do processo de empacotamento dos materiais granulares nas colunas interfere em um parâmetro comumente adotado que é a densidade total das colunas, dada pela massa total da coluna pelo volume de sólidos no interior. Considera-se a densidade de sólidos secos em forno.

Outro parâmetro relevante é a geometria das colunas, de forma que as dimensões também são fatores relevantes, como apontam Bromly *et al.* (2007), que estudaram o efeito da geometria das colunas de solo empacotado nas características de fluxo. Os autores descobriram que diâmetros mais largos (> 7,59 cm) tendem a produzir dispersividades experimentais maiores. Uma relação análoga na dimensão comprimento foi verificada em menor grau (> 10,7 cm), com comprimentos superiores ao limiar de 10,7 cm, produzindo dispersividades maiores. Efeitos de distância de fluxo mais longos atenuam efeitos de heterogeneidades, que em colunas mais curtas impactam em maior grau no regime de fluxo.

Considerando que as dimensões das colunas também interferem no gradiente hidráulico entre pontos de entrada e saída, alguns autores, como Bunsri *et al.* (2008), Hutchison *et al.* (2003), Toride *et al.* (2003) e Lewis & Sjöstrom (2010), estudaram os efeitos comparando colunas não saturadas e saturadas. Os autores revelam ainda que os gradientes de pressões entre entrada e saída do fluxo em colunas saturadas são maiores que aquelas encontradas em colunas não saturadas, o que potencialmente induz velocidades de fluxo mais altas e conseqüentemente maiores dispersões hidrodinâmicas.

Sentenac *et al.* (2001) observaram que efeitos de macroporosidade podem produzir velocidades de fluxo entre 11 e 45% superiores àquelas

relacionadas à linha de centro, e que o efeito aumenta com granulometrias mais grossas, que permitem um espaço poroso com a parede lateral maior. O efeito é maior sob gradientes hidráulicos reduzidos, e conseqüentemente também atrelado às dimensões do aparato experimental.

Lewis & Sjöstrom (2010) apontam ainda a importância da adoção de cuidados durante a saturação das colunas, visando eliminar a presença de bolhas de ar, ou ainda gargantas de poros desconectadas. Técnicas como embebição à pressão zero, apenas por capilaridade, e baixas vazões da base para o topo, ou ainda a pré-injeção de gás inerte são apontados como recursos para garantir o adequado preenchimento do espaço poroso por água.

Sob o aspecto de amostragem, Weihermuller et al. (2007) concluem em seu estudo que tal processo é inerentemente capaz de gerar amostras alteradas ou enviesadas de alguma forma, e que o projeto deve antecipar metas experimentais e estruturas que minimizem e controlem incertezas associadas.

Por fim, os autores refletem que o projeto de colunas de solo deve ser concebido sob medida com as hipóteses e objetivos do experimento, sendo que não há uma configuração adequada para todas as aplicações. Considerando as variáveis na concepção do projeto de colunas, é possível argumentar que a configuração do experimento influencia diretamente nos resultados obtidos, ficando a cargo do cientista reconhecer potencialidades e limitações de seu método específico, frente aos objetivos considerados no estudo.

#### **4.4 Características físico-químicas dos compostos organoclorados da série do PCE**

Os etenos clorados são compostos químicos versáteis e reativos, amplamente utilizados na indústria química (Wiedemeier et al., 1999). Suas características únicas permitem uma ampla gama de aplicações, desde a produção de plásticos e produtos farmacêuticos até o uso como refrigerantes e solventes.

No entanto, devido à sua toxicidade e impacto ambiental, é essencial adotar medidas de segurança e seguir as regulamentações adequadas ao lidar com esses compostos. Entre os principais compostos são listados o PCE, TCE,

1,2-DCE e CV, para os quais propriedades físico-químicas são registradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos etenos clorados alvo

Substância	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidade (mg/L)	Pressão Vapor (mmHg)
PCE	1,625	150	14
TCE	1,462	1000	58,7
cis 1,2-DCE	1,248	3500	200
trans 1,2-DCE	1,257	6300	265
CV	0,908	8800	2530

Fonte: Huling et al (1991).

#### 4.5 Ferro zero valente nanométrico (nZVI)

De acordo com Neto *et al.* (2022) apontam para a existência de diversos tipos de tecnologias baseadas em remediação por nanomateriais, como ferro zero valente, nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO além de estruturas de óxidos metálicos. De acordo com artigos síntese da literatura da Agência de Proteção Americana (*Environmental protection agency* – EPA, 2024), é possível verificar uma larga aplicação das nanopartículas de ferro zero valente para remediação de etenos clorados. Tal fato se relaciona a uma maior disponibilidade e menor custo associado em relação a outros materiais mais sofisticados baseados em carbono ou metais nobres.

O nZVI vem sendo aplicado há décadas (Phenrat et al., 2019; Manfron et al., 2020) e resultados promissores foram observados na degradação de uma gama de contaminantes. Para o caso de solventes clorados, a forte capacidade de troca de elétrons com o meio aquoso torna essa tecnologia interessante para o processo de decloração redutiva. Nos itens subsequentes, são apresentados aspectos específicos verificados em literatura sobre o reagente.

##### 4.5.1 Breve histórico de aplicações

Velosa (2012) testou a aplicação de distintas nanopartículas de ferro zero valente para remediação ambiental de substâncias organocloradas, incluindo pesticidas e tricloroetileno (TCE). Em seu estudo, a autora identifica que, para

distintos tipos de partícula, diferentes aplicações e cenários de remediação devem ser considerados.

Phenrat et al. (2019), em sua revisão bibliográfica, identificaram uma progressão de publicações revisadas por pares entre os anos de 2001 e 2017, no período em que o pico de publicações foi atingido, com cerca de 250 artigos, com uma abrupta queda no ano de 2018, com cerca de 25 artigos publicados (Figura 6 a). O trabalho em questão consolida o estado da arte e evidencia o amadurecimento das técnicas associadas ao nZVI, no ano de 2019. A Figura 7 ilustra a linha do tempo elaborada por Phenrat et al. (2019).

Os autores compilaram de forma ilustrativa a linha do tempo das aplicações de nZVI em remediação ambiental, identificando um primeiro estudo datado de 1997. Marcos relevantes identificados e apontados foram associados a:

- testes de campo pioneiros (2001);
- modificação com capeamento de polímeros (2005);
- primeira correlação entre decloração reductiva com nZVI (2005);
- primeiro teste de campo com ZVI emulsificado (2005);
- primeiro estudo de efeitos magnéticos, para promover agregamento de partículas (2007);
- primeira determinação de coeficiente de retenção de nZVI (2008);
- primeiro teste de tratamento de área fonte com DNAPL utilizando nZVI (2010);
- primeiro estudo de biodegradação de cVOC (2010);
- primeiro teste de ecotoxicidade de nZVI modificado com polímeros para estabilização (2010);
- primeira análise de benefícios/riscos para remediação *in situ* (2010);
- primeira injeção de nZVI sistematicamente documentada em escala de campo (2010);
- primeiro modelo empírico para previsão de transporte de nZVI em meio poroso (2010);

- primeira modelagem de injeção e transporte de nZVI em escala de campo (2013);
- primeira pré-magnetização de nZVI para aumentar a reatividade (2014);
- primeira injeção em campo de nZVI carbono-suportada (2015);
- primeira avaliação de nZVI acoplado à biorremediação (2015);
- primeira aplicação de nZVI acompanhado do uso de campos eletromagnéticos para aumento de performance (2016).

A pesquisa com nanopartículas de ferro zero valente foi prolongada e continua em uma ascendente, conforme reportam Li et al. (2023) em sua revisão (Figura 6 b). Os autores argumentam que o tema nZVI vem recebendo atenção de forma que se trata de uma tecnologia capaz de prover soluções a uma boa relação custo-benefício. Ao todo os autores revisaram 1255 publicações geradas entre 1997 e 2022 buscando correlacionar os domínios de conhecimento associados à pesquisa de nZVI.

Li et al. (2023) identificam estágios de desenvolvimento, separando em seu artigo de forma cronológica as publicações reportando síntese/modificação das nanopartículas, caracterização por técnicas analíticas diversas, aplicações em laboratório e campo, e por fim estudos de mobilidade e transporte.

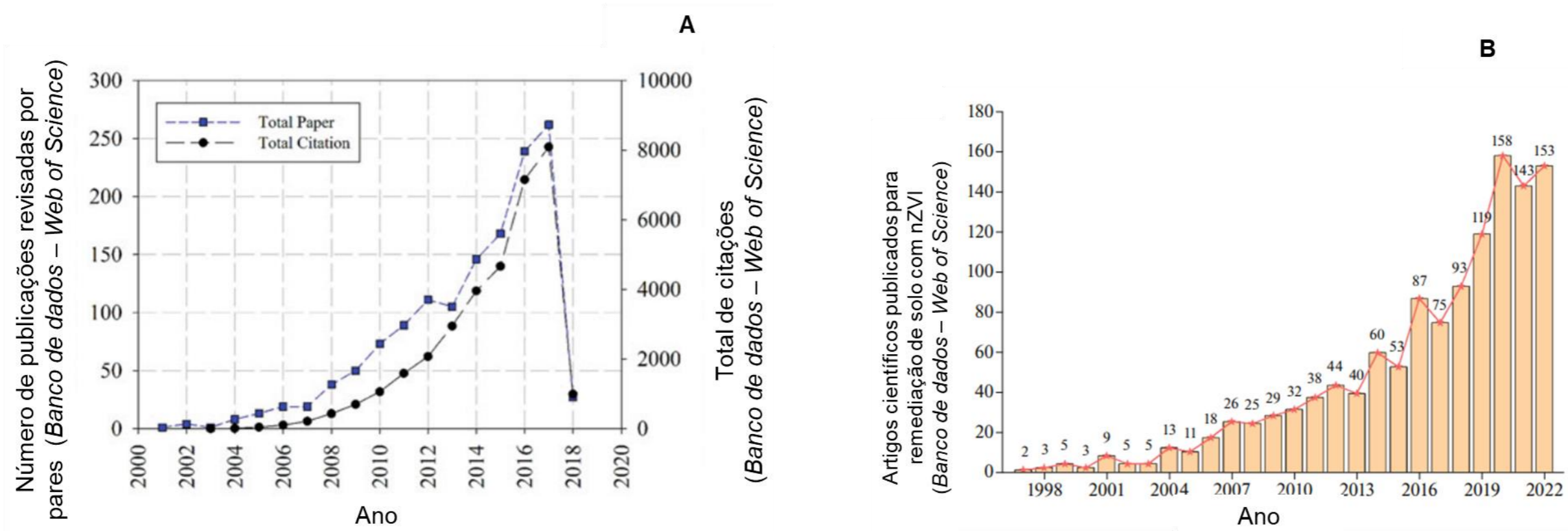


Figura 6 – A: Phenrat et al. (2019) Total de publicações e citações de pesquisa associadas a nZVI por ano (2001 - 2018); B: Artigos científicos associados à remediação de solo com nZVI. Adaptado de Li et al. (2023)

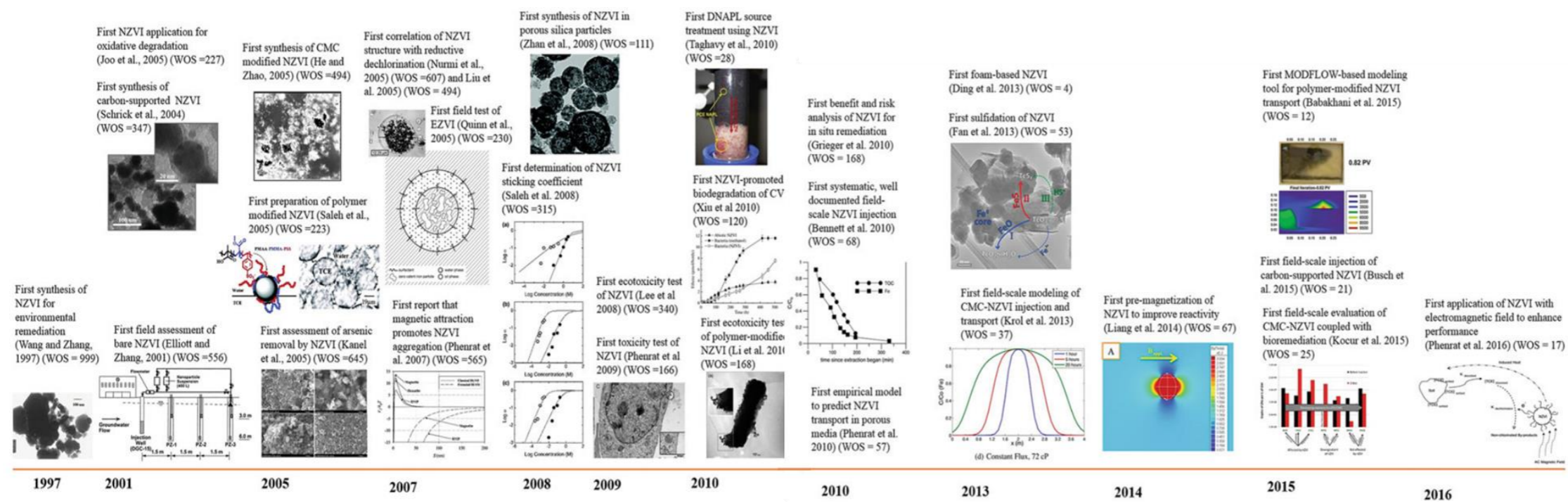


Figura 7 – Linha do tempo de publicações relevantes associadas à pesquisa com nZVI pela plataforma web of science. Extraído de Phenrat et al. (2019)

#### **4.5.2 Aspectos físico-químicos em aplicações de remediação – solventes clorados**

Phenrat et al. (2019) avaliaram um arcabouço de cerca de 102 conjuntos de dados obtidos em escala de laboratório ao longo de vinte anos (1997 – 2017) para revisar criticamente a cinética do nZVI, na redução de diversos contaminantes. Na sequência, são discutidos os aspectos relevantes, observados para etenos e etanos clorados.

Os autores elaboram sobre diversos tópicos, como os caminhos das reações químicas da decloração redutiva destes orgânicos prioritários (PCE e subprodutos) e dois fatores centrais que governam a reatividade do nZVI: propriedades intrínsecas dos materiais geológicos e condições ambientais, sob as quais as partículas de nZVI são aplicadas. Alguns dos itens relevantes abordados pelos autores são:

- efeitos da cristalinidade e capeamento da partícula de nZVI;
- suporte de sorção;
- efeitos de envelhecimento da suspensão após injeção;
- pH;
- solutos catiônicos e aniônicos;
- matéria orgânica natural;
- material do aquífero;
- concentração de contaminante em fase dissolvida/retida;
- a presença de líquido não aquoso denso (DNAPL).

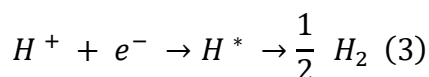
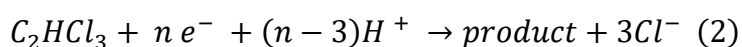
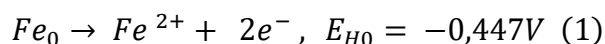
A complexa interrelação entre os parâmetros supracitados deve ser avaliada caso a caso, uma vez que diferentes combinações de condições específicas exercerão influências distintas sobre as nanopartículas e os resultados obtidos.

#### **4.5.3 Reações químicas e caminhos de degradação**

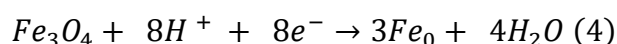
De acordo com Liu et al. (2005), a química fundamental do nZVI em ambiente aquoso, de um ponto de vista de reação química, é o mesmo do ferro zero valente em maiores granulometrias.  $Fe^0$  pode ser oxidado por orgânicos

halogenados (enquanto receptores de elétrons) desde que a energia de entalpia  $E_h^0$  da meia reação seja superior a  $-0,447$  V. A transferência de elétrons resulta, na maioria dos casos, em subprodutos inócuos ambientalmente.

$Fe^0$  pode reagir com água (ou  $H^+$ ) também, produzindo gás hidrogênio  $H_2$ , o que consiste em uma reação que compete com a reação de decloração e que é fortemente controlada pela disponibilidade de prótons ( $H^+$ ) no meio aquoso, ou seja, de uma maior acidez, com valores de  $pH < 7,0$ ., conforme as equações 1, 2 e 3, conforme apresentam Liu et al. (2005).



A oxidação do  $Fe^0$  para  $Fe^{2+}$  (4) é usualmente assumida, mas em condições naturais de  $pH$  (ambientalmente relevantes). É esperada a formação de um filme de óxido de ferro como magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ou maghemita ( $Fe_2O_3$ ), com estado de oxidação  $Fe$  II e  $Fe$  III, conforme estabelecem Liu et al. (2005a) e Reinsch et al. (2010), sendo que termodinamicamente o par  $Fe_0/Fe_3O_4$  é mais favorável que o par  $Fe^0/Fe^{2+}$  em  $pH$  acima de 6,1. Os autores ainda apontam que a oxidação do ferro zero valente para magnetita fornece ainda 2/3 mols de elétrons a mais do que a oxidação para a forma  $Fe^{2+}$ . Liu et al. (2005b) indicam ainda que a formação do filme de óxido de ferro pode passivar o nZVI e adversamente afetar sua reatividade e tempo de vida útil para reação (Equação 4).

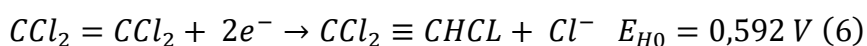
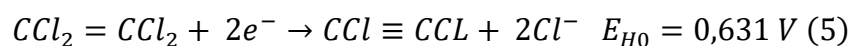


As equações 1, 2, 3 e 4 mostram que os elétrons da oxidação do nZVI podem ser utilizados para reduzir contaminantes ou produzir gás hidrogênio.

O nZVI pode completamente dechlorinar os etenos e etanos clorados em produtos intermediários como acetileno e outros subprodutos, como eteno e etano. O caminho de degradação de etenos clorados via nZVI é por dicloro-eliminação (eliminação beta –  $\beta$ ) seguida por hidrogenólise. Em casos em que o  $pH$  é elevado a hidrogenólise é tão importante ou mais do que a própria eliminação  $\beta$ , conforme Song and Carraway (2005).



Todavia, fundamentalmente, para etenos clorados, a eliminação  $\beta$  é preferencial sobre a hidrogenólise por conta dos potenciais termodinâmicos de redução para redução de pares de elétrons. As equações 5 e 6 mostram o processo de eliminação  $\beta$  e hidrogenólise, respectivamente. A cinética da eliminação  $\beta$  se dá pela rapidez do arranjo intermolecular quando comparada às colisões biomoleculares associadas ao  $H^+$ , e que levam à hidrogenólise em pH moderadamente básico (Arnold & Roberts, 2000).



A Figura 08, a seguir, ilustra os caminhos de degradação dos etenos clorados através da reação com nZVI.

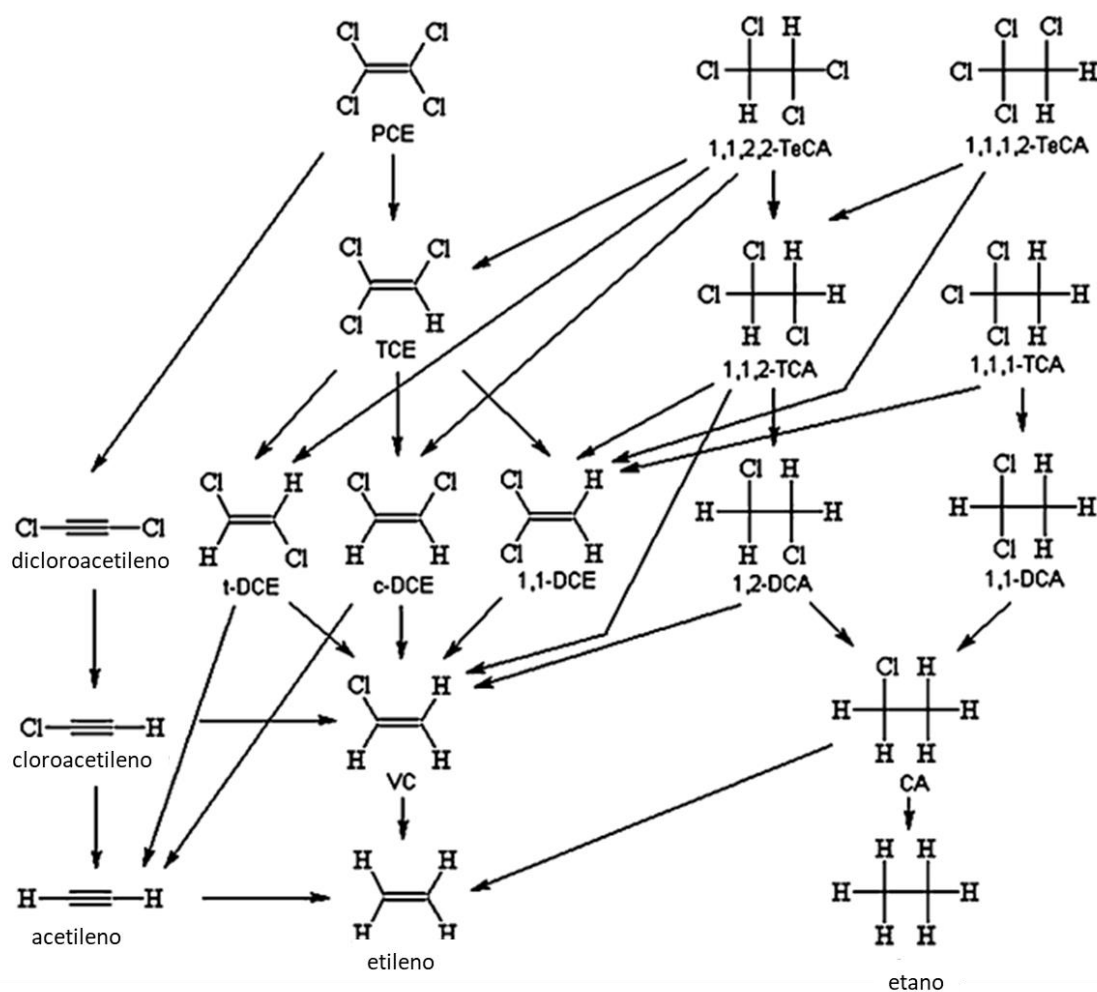


Figura 08 – Caminho de degradação de etenos clorados via nZVI (Eliminação  $\beta$ ). Extraído de Tobiszewski & Namiesnik (2012)

A Figura 9 ilustra um passo (2) que limita a taxa de degradação de PCE, conforme hipótese proposta por Arnold & Roberts (2000). Os autores observaram que a formação de produtos intermediários, com ligações sigma duplas (di- $\sigma$ ), pode interferir na conversão de PCE para TCE, com a possibilidade de formação de dicloroacetileno (passos 3a e 4a) via eliminação  $\beta$ , ou TCE via hidrogenólise (passos 3b e 4b) para formar TCE.

Tais situações se dão de fora dinâmica e complexa e são principalmente função das condições de pH e Eh na solução e o fluxo de elétrons e íons  $H^+$  em sobre as moléculas de etenos clorados.

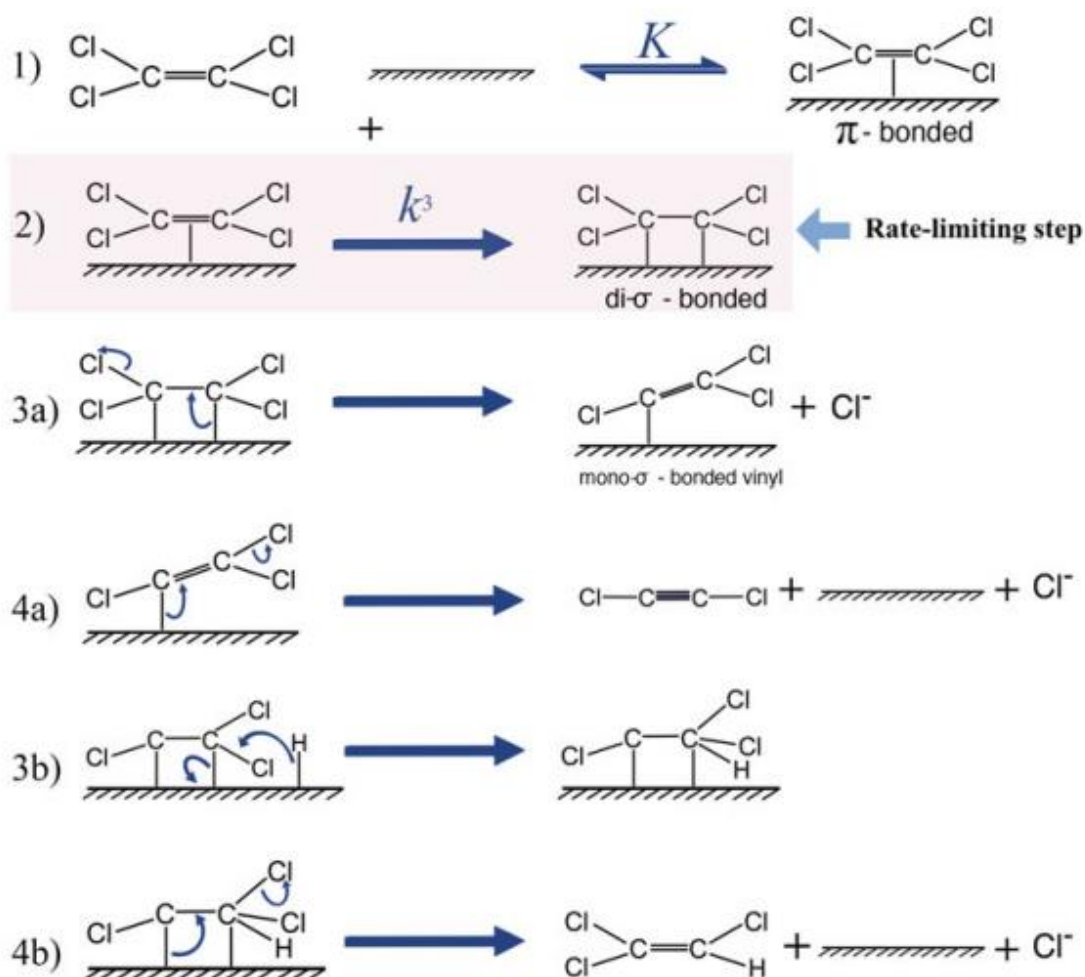


Figura 9 – Passos de reação limitantes para redução de PCE. Extraído de Arnold & Roberts (2000)

#### 4.5.4. Efeitos de partículas sobre a reatividade redutora de nZVI

Uma vasta gama de propriedades físico-químicas, associadas ao nZVI, pode influenciar os caminhos reativos e cinética de decloração. A massa de nZVI, necessária para a remediação, e custos associados ao tratamento dependem da reatividade das partículas, vida e eficiência reativa, todas controladas pelas propriedades físico-químicas.

##### 4.5.4.1 Cristalinidade

Partículas de ferro zero valente podem se apresentar de forma amorfa ou cristalina (Liu et al., 2005a). A cristalinidade das partículas de nZVI e casca externa de óxido de ferro governam, de forma crítica, tempo de vida das partículas e sua eficiência. Os autores detalham que estruturas amorfas podem utilizar gás hidrogênio da redução por  $H^+$  no processo de hidrogenólise de TCE por um caminho de hidrodecloração catalítica. Esse processo aumenta a eficiência da utilização das partículas de ferro com estrutura mais amorfa, uma vez que os elétrons utilizados podem produzir gás  $H_2$ , que pode posteriormente ser utilizado para degradar TCE (Eq 2 e 3).

A feição reativa por hidrodecloração catalítica não se faz disponível para variações cristalinas de nZVI, de forma que o processo de decloração fica a cargo da eliminação  $\beta$  e da hidrogenólise apenas. Dessa avaliação, os autores Liu et al. (2005b) concluem que a variedade mais cristalina possui melhor seletividade na utilização de elétrons, no processo de decloração. A Figura 10 apresenta os processos associados às meias-reações supracitadas.

Os autores indicam ainda que é preferível a utilização de partículas com maior tempo de reação e vida útil, em termos de reatividade dentro do ambiente aquífero, para que a influência intrínseca da química ambiental não consuma o reagente antes que as reações de decloração redutiva possam se completar.

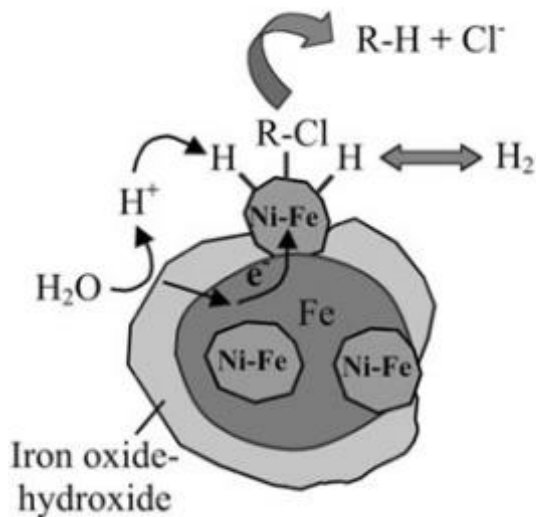


Figura 10 – Dinâmica de reações químicas de decloração redutiva na superfície de partículas de nZVI. Figura esquemática extraída de Phenrat et al. (2019)

Alguns autores, como Zhang et al. (1998), Schrick et al. (2002) e Zhang (2003) mostram que além da possibilidade de acrescentar Boro para aumentar a dissolução das partículas de nZVI, é possível acrescentar metais catalisadores do grupo dos platinoides (Pt, Pd) e ainda Cu e Ni, formando ligas (nZVI bimetalico) capazes de aumentar a reatividade por caminhos catalíticos. A estrutura básica consiste em núcleo de  $Fe^0$  e casca de metais nobres inertes. Dada a presença dos metais nobres, o gás hidrogênio pode ser utilizado para hidrodecloração como sinaliza Zhang (2003), produzindo reatividades de 10 a 50 vezes melhores do que nos casos em que houve o uso de partículas de nZVI puro.

Todavia, Zhu et al. (2006) apontam que a formação de uma casca espessa de óxido de ferro pode diminuir a reatividade do ferro zero valente, se o núcleo da partícula bimetalica for isolado da solução, o que consiste em um obstáculo relevante para o aspecto de remediação a longo prazo, com nZVI bimetalico, tal como ocorre com as partículas monometálicas de ferro.

#### 4.5.4.2 Efeito de modificação por superfície de polímeros

Consiste em um meio de aumentar a mobilidade de partículas de nZVI em subsuperfície e afinidade por contaminantes específicos, sendo essencial para

remediação *in situ*. Contudo, o capeamento polimérico pode tanto aumentar quanto inibir a reatividade do nZVI com relação a contaminantes orgânicos (Phenrat et al., 2019).

Uma variedade de compostos pode ser empregada no capeamento das partículas de nZVI, como no caso das partículas sintetizadas concomitantemente do ferro zero valente na presença de polímeros, polieletrólitos, como celulose carboximetila (CMC), *guar gum* (goma de guar) e polivinilopirrolidona (PVP), que parecem aumentar a reatividade do nZVI.

Contudo, a modificação da superfície em partículas de nZVI, previamente sintetizadas, pode reduzir a reatividade pelo bloqueio de superfície de contato causando resistência no processo de transferência de massa, conforme Scheutjens and Fleer (1979; 1980) *apud* Phenrat et al. (2019).

#### 4.5.4.3 Suporte de sorção

De acordo com Zheng et al. (2008), a eficácia de nanopartículas de ferro zero valente é função da longevidade e reatividade no meio, as quais podem ser melhoradas através do uso de substâncias, como coberturas das nanopartículas, impedindo a aglutinação das nanopartículas, que é causada pela própria atração magnética. Os autores ainda apontam para a utilização de capeamento para estabilização de nanopartículas com carbono hidrofílico, emulsões, polímeros, ligas bimetálicas ou ainda sílica.

Além de evitar a perda de eficácia das nanopartículas, com interações intrínsecas por aglutinação dessas partículas, os diferentes tipos de suportes de sorção melhoram a afinidade das nanopartículas capeadas com diversos tipos de materiais, no sentido de facilitar o contato do reagente com os contaminantes orgânicos.

O uso de suportes/carreadores submicrométricos a micrométricos de sílica porosa é indicado pelos autores como meio de aumentar a mobilidade do nZVI no meio aquífero e a afinidade por contaminantes em subsuperfície. Carbono ativado também é um elemento utilizado para esse fim, de acordo com Mackenzie et al. (2012).

Os autores esclarecem que o fato de essas substâncias agirem como carregadores reside na diminuição da atração magnética entre partículas de

nZVI, resultando em menor grau de aglomeração e aumentando a sua mobilidade em subsuperfície. Esses suportes possuem afinidade com os contaminantes orgânicos.

#### 4.5.4.4 Efeito de idade reativa (envelhecimento)

O envelhecimento ou longevidade é a mudança das partículas de nZVI durante imersão em água, principalmente pela reação com oxigênio, água, contaminantes alvo ou constituintes de ocorrência natural em subsuperfície.

Tais variáveis afetam diretamente tanto a morfologia quanto a reatividade das partículas de nZVI. Em escala de campo e para fins de remediação, a longevidade é um aspecto que deve ser levado em conta para operações de médio a longo prazo, de forma a determinar os quantitativos apropriados para objetivos de *performance* preestabelecidos (potabilidade, concentrações calculadas por risco etc.).

Tipicamente, o nZVI possui um núcleo ( $\text{Fe}^0$ ) e uma casca (óxido de ferro com estrutura cristalina –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). De acordo com Sarathy et al. (2008), o processo de envelhecimento das partículas de ferro, conceitualmente, consiste em quatro processos:

- Quebra da casca de óxido existente por hidratação e autorredução;
- Oxidação da camada fresca recém-exposta de  $\text{Fe}^0$  acoplada com a redução de solutos reativos, como oxigênio ou contaminantes alvo;
- Subsequente cimentação pela formação de ferro de valências mistas, autigênico, em fases minerais distintas, com hábitos aciculares ou lamelares, incluindo espécies como magnetita, maghmita e lepidocrocita (hidróxido), como pode ser observado na Figura 11.
- O processo de depassivação envolve a quebra da casca de óxido de ferro, expondo o ferro zero subjacente do núcleo ao contaminante (acceptor de elétrons – e.g. cloro). O processo é dinâmico e suscita em um pico de taxas de decloração após um a dois dias de envelhecimento das partículas de nZVI, as quais são repassivadas pelo novo crescimento de fases minerais oxidadas ou

hidróxidos de Fe, com uma gradual estabilização do processo de transferência de elétrons a partir do núcleo de  $\text{Fe}^0$ .

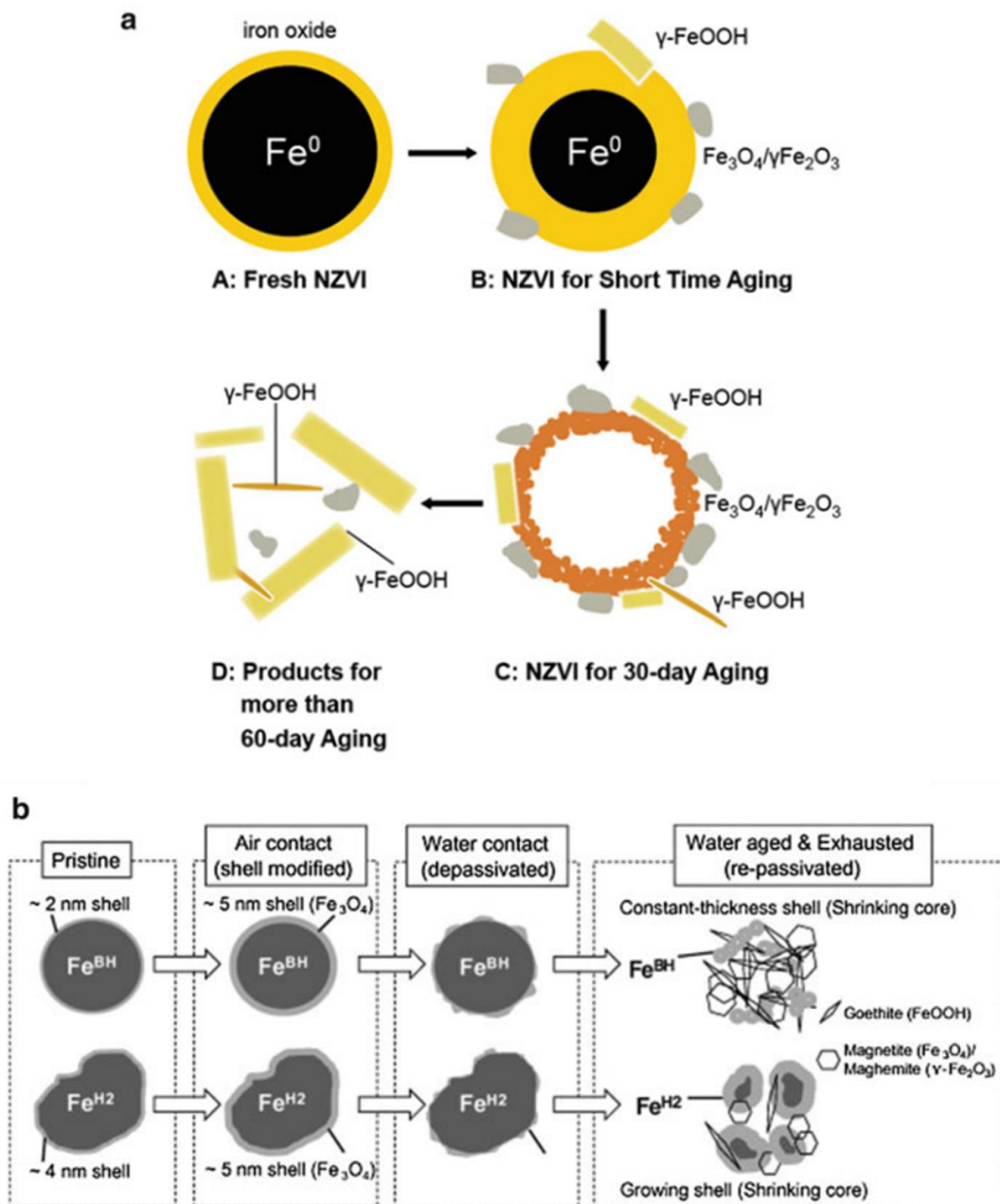


Figura 11 – Descrição esquemática do processo de envelhecimento de nZVI (Phenrat et al. 2019), sendo a) formação de fases minerais distintas por processos oxidativos; b) processo reativo de espécies de nZVI ilustrando o consumo do núcleo por sítios depassivados e a formação de fases minerais oxidadas constituindo cascas em fragmentos individuais

#### 4.5.4.5 Efeito do pH

Phenrat et al. (2019) comentam que a faixa de variação usual de pH para águas subterrâneas é de 6,0 a 8,0, e que a maioria dos solos possui uma capacidade de efeito tampão elevada, o que suscita em baixas alterações do pH quando nZVI é injetado.

Liu & Lowry (2006) apontam que o pH da água subterrânea pode substancialmente influenciar no processo de utilização de elétrons e tempo de vida útil do nZVI no aquífero, uma vez que íons  $H^+$  podem consumir  $Fe^0$  para produzir  $H_2$ . Em pH ácido, a cinética química e maior concentração de  $H^+$  favorece o consumo de nZVI pela própria solução, retirando elétrons disponíveis do meio aquoso e competindo com o processo de decloração.

Os autores apontam que o pH ácido controla tanto a vida útil das partículas quanto eficiência. O efeito em plumas de fase dissolvida é mais severo do que em relação ao tratamento da zona fonte, dado que a menor concentração de contaminantes em plumas dissolvidas torna o contato com as partículas de nZVI secundário com relação aos íons  $H^+$ . Em tais cenários, uma maior recorrência de eventos de injeção (semanal ou quinzenalmente) seria necessária, tornando o insumo mais economicamente inviável. Um valor reportado pelos autores, para tratamento não favorável, seria de pH inferiores a 6,5, pela competitividade por elétrons pelo íon  $H^+$ .

#### 4.5.4.6 Efeito de espécies iônicas

Ciclos geoquímicos de dissolução e precipitação de minerais em subsuperfície formam várias espécies aniônicas como  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , e  $HPO_4^{2-}$ , conforme Phenrat et al. (2019). Os autores afirmam que a química da água subterrânea pode afetar a taxa de corrosão de nZVI, taxa de decloração, produção de  $H_2$ , dissolução e formação de cascas de óxido de ferro.

Em seu estudo, Liu et al. (2007) verificaram que a concentrações inferiores a 1 mM de nitrato, esse soluto redutível não impacta significativamente na taxa de decloração do TCE, utilizado no estudo em questão. Contudo, em concentrações mais altas, na ordem de 5 mM de  $NO_3^-$ , o nitrato desativou a reatividade de nZVI, produzido via redução de hidrogênio em relação ao TCE após 3 dias, embora o  $Fe^0$  permanecesse encapsulado no núcleo da partícula.



Na faixa intermediária entre 1 a 5 mM de  $\text{NO}_3^-$  foi verificada a ação das nanopartículas na degradação do TCE.

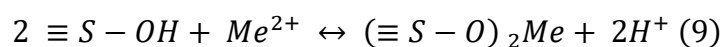
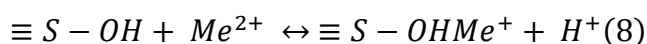
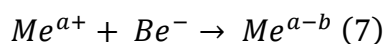
Os autores Schlicker et al. (2000) sugerem duas hipóteses: a) para concentrações altas de nitrato/nitrito é possível observar o acúmulo e bloqueio da reatividade; ou b) o nitrato pode promover a formação de óxido de ferro férrico (Fe III), como uma camada passivadora de maghemita ou magnetita, interferindo com a reatividade do núcleo na nanopartícula de ferro zero valente.

Liu et al. (2007) notam que ânions não redutíveis, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , diminuem a taxa de decloração por um fator de até 7,0 em comparação com água deionizada, sendo a ordem de afinidade por complexação de Fe (III) com ânions, em pH alcalino (8,9),  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$ . Tal observação implica que o efeito inibidor desses solutos, no processo de decloração, se dá pela formação de complexos aniônicos de ferro na superfície das partículas de nZVI.

Su et al. (2012b), utilizaram, em seu estudo, nZVI para degradar hexaclorobenzeno (HCB), notando que o  $\text{HCO}_3^-$  não afetou as taxas de constantes de decloração, ao passo que  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentaram sutilmente as taxas de degradação, devido a efeitos de corrosão.

Espécies catiônicas, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , podem também ser liberadas para a água subterrânea via ciclos geoquímicos e são comumente poluentes associados a ocorrências antrópicas em áreas impactadas por DNAPL (Phenrat et al., 2019).

Diversos autores, como Ponder et al. (2000), Zhang (2003), Dries et al. (2005), Kanel et al. (2005) e Phenrat et al. (2019) demonstraram que o nZVI foi eficaz na imobilização de várias espécies de metais através de processos de redução (Equação 7), coprecipitação e complexação de superfície (Equações 8 e 9).



Li & Zhang (2007) afirmam que íons metálicos bivalentes, como zinco e cádmio, com potencial padrão de redução  $E^0$ , próximo ou mais negativo que o

do ferro zero valente, têm como principal mecanismo de remoção da fase dissolvida a sorção e complexação. Com níquel e chumbo, que têm potencial de redução positivo em relação ao ferro zero valente, predomina uma combinação de sorção e redução. Para metais como cobre, prata e mercúrio, que possuem potencial mais fortemente positivo, o principal mecanismo de remoção é a redução.

Estes autores destacam que essa reação de redução de cátions metálicos retira elétrons da solução, o que compete com a reação de decloração de orgânicos. A redução desses cátions geralmente forma espécies precipitadas (sólidas) na superfície do nZVI, bloqueando sítios reativos ou promovendo a formação de casca de óxido de ferro, formando camada passivadora em sítios anódicos. Isso, por sua vez, reduz a reatividade do nZVI para degradar os orgânicos clorados. Dessa forma, a presença de cocontaminantes metálicos tende a afetar de forma adversa a reatividade do nZVI, no processo de decloração redutiva.

#### 4.5.4.7 Efeito da matéria orgânica natural em solo e água subterrânea

Schwarzenbach et al. (2003) atestam a ocorrência natural de quantidades significativas de matéria orgânica natural (MON) em água subterrânea e solos originada da decomposição de biota. Trata-se de uma macromolécula com carga e balanço de carga negativa – a uma faixa de pH natural através da dissociação de grupos carboxílicos –, formada por ácidos húmicos e fúlvicos. Ácidos fúlvicos são aqueles estáveis em todas as condições de pH.

A MON é capaz de absorver todo tipo de coloides e nanopartículas, conforme Ramos-Tejada et al. (2003) e Hyung et al. (2007). De forma análoga, grupos carboxílicos de MON podem especificamente adsorver, na superfície de óxidos de ferro, em partículas de nZVI. A MON é um polieletrólito aniônico que tende a adsorver no substrato, conforme Fleer et al. (1997) e Phenrat et al. (2019).

Tratnyek et al. (2001) identificaram efeitos mistos e opostos com relação à MON, sobre a reatividade do nZVI, formando duas hipóteses: a) a matéria orgânica pode aumentar a transferência de elétrons e; b) a reatividade do nZVI

para degradação de poluentes por meio de processo facilitador de troca de elétrons em solução.

Contudo, MON adsorvida na superfície de partículas de nZVI pode efetivamente bloquear sítios reativos. Os autores comentam ainda quanto ao potencial padrão de redução da MON, sendo do grupo das quinonas, ser de  $E^0 = 0,23 \text{ V}$ , o que hipoteticamente transferiria do nZVI para a decloração de etenos clorados.

Contudo, Cho & Park (2006) observaram esse efeito positivo na transferência de elétrons para PCE, mas não TCE, com reduções na cinética de decloração dos etenos clorados da ordem de 21 e 39%, com 20 e 40 mg/L de MON dissolvida, respectivamente, onde presumidamente ocorreu bloqueio de sítios reativos nas partículas de nZVI.

Phenrat et al. (2019) alertam para o fato de que a MON adsorvida em solo ou material aquífero pode substancialmente diminuir a eficiência do nZVI em reduzir compostos orgânicos clorados. Comentam ainda que esses contaminantes orgânicos adsorvidos na matriz aquífera consistem em fontes de longo prazo, vagorosamente lixiviando/dissolvendo contaminantes para a fase dissolvida.

Utilizando o TCE como referência e as equações 10 e 11, os autores demonstram que o fator de retardamento imposto pelos efeitos de sorção à matriz aquífera, via coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), pode causar uma queda na taxa de decloração no sistema água-solo de até 7,28 vezes em comparação com o sistema, considerando apenas a água subterrânea (apenas fase dissolvida). A matéria orgânica é considerada na equação 10, no termo  $K_d$ , que é o produto do coeficiente de particionamento do contaminante orgânico para o octanol-água e a fração de carbono orgânico na matriz.

$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{n} \quad (10)$$

$$k_{TCE-aq-solo} = 1 + \frac{k_{TCE-aq}}{R} \quad (11)$$

Onde:

$R$  = coeficiente de retardação

$K_d$  = coeficiente de distribuição entre água e solo

$\rho_b$  = densidade aparente do solo

$n$  = porosidade total

$k_{(TCE-aq)}$  = taxa de degradação de TCE sem sorção no solo

$k_{(TCE-aq-solo)}$  = taxa de degradação de TCE com sorção

Assim, Liu et al. (2007) comentam que, na prática, quando contabilizado o efeito de sorção na fase sólida da MON e contaminantes orgânicos, o poder redutivo do nZVI não é utilizado na decloração, mas sim na produção de gás hidrogênio ( $H_2$ ) advindo da reação com a própria água subterrânea.

Essa limitação na transferência de massa não pode ser contornada por mecanismos de ativação da superfície das nanopartículas de ferro zero valente, no sentido de aumentar a reatividade. Uma solução possível, apontada por Phenrat et al. (2019), é a conjugação com a dissolução ou dessorção termal dos voláteis clorados (cVOC), o que aumentaria a taxa de reação e melhoraria a eficiência da utilização de elétrons na remediação.

#### 4.5.4.8 Efeito de concentração e presença de DNAPL

As partículas de nZVI têm como propósito atuar em remediação tanto de áreas fonte com fase separada (DNAPL) quanto em plumas (fase dissolvida). Dessa forma, é esperada uma ampla faixa de concentrações de cVOC, desde concentrações baixas da ordem de ppb até saturação e contato com gotículas de produto.

As diferentes faixas de concentração exercem um papel na utilização de elétrons, na eficiência das partículas e na vida reativa do nZVI. Liu et al. (2007) mostraram que concentrações de TCE, da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  mM, pouco influenciam nas taxas de decloração, a um pH 7,0. Contudo, a concentrações mais elevadas (1,3 mM) até saturação em água (8,4 mM), a taxa de degradação verificada diminuiu por um fator de 2,0, presumidamente pela ação de bloqueio de sítios reativos pelo acetileno, um produto intermediário, acumulado em grande proporção (86%), provavelmente devido à uma menor necessidade de mols de elétrons do que a completa decloração dos orgânicos clorados.

Na interface com DNAPL, os autores notaram uma eficiência de nanopartículas de apenas 15%, por conta de um incremento localizado na

acidez, que acelerou a produção de H<sub>2</sub> em detrimento da decloração do TCE. Tal fato sugeriria tempos de reação mais curtos e a necessidade de reposição de nZVI mais frequente em áreas fonte em relação às plumas de fase dissolvida.

#### **4.5.5 Transformação oxidativa de contaminantes orgânicos utilizando a reação de Fenton, induzida por nZVI**

O nZVI pode ser utilizado como reagente no processo de produção de radicais oxidativos para degradação de contaminantes (Phenrat et al., 2019). Para tal, faz-se o uso do nZVI como indutor da reação de Fenton, conforme elucidam Xu & Wang (2011), Choi & Lee (2012), Li & Zhu (2014) e Phenrat et al. (2019).

A reação de Fenton, descoberta por Henry J. H. Fenton, em 1894, é um dos processos mais comuns de oxidação química, em tratamento de água de efluentes e em remediação de áreas contaminadas, como indicado por Ay & Kargi (2010), Petri et al. (2011), Babuponnusami & Muthukumar (2014), Papoutsakis et al. (2016) e Phenrat et al. (2019).

Tipicamente, uma reação de Fenton homogênea utiliza sulfato ferroso como uma fonte catalítica de Fe<sup>2+</sup>. Uma condição ácida se faz necessária para manutenção da dissolução de Fe<sup>2+</sup>.

Em aplicações *in situ*, a acidificação do meio subterrâneo consiste em um problema desafiador devido à ampla capacidade de tamponamento em uma faixa de pH neutra (Petri et al., 2011). Além desse fator, os autores alertam para o fato de que a acidificação pode resultar na dissolução de outros metais, formando uma fonte colateral de poluentes previamente imóveis. Assim, o nZVI surge como uma alternativa para evitar tais problemas, sendo um autocatalisador da reação de Fenton.

Como sumarizado por Phenrat et al. (2019), o mecanismo para degradação de contaminantes orgânicos, por trás da reação de Fenton induzida por nZVI, é baseado em radicais altamente reativos, gerados entre a reação de Fe<sup>0</sup> e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os radicais que desempenham um papel importante são a hidroxila (•OH) e hidroperoxila (OOH•).

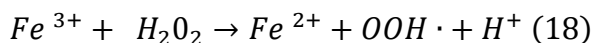
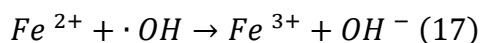
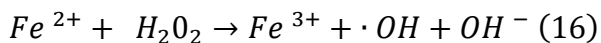
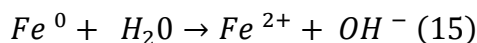
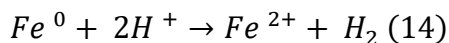
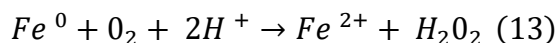
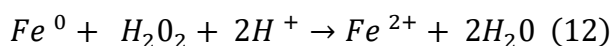
Ao invés de utilizar acidificação para manutenção do ferro ferroso dissolvido (Fe<sup>2+</sup>), o processo de Fenton, baseado em nZVI, é autocatalítico na

presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na reação, H<sup>+</sup> interfacial é produzido na superfície dos grãos de nZVI, formando condições de pH apropriado localmente, o que continuamente gera o íon Fe<sup>2+</sup> para a reação de Fenton ocorrer, gerando os radicais hidroxila e hidroperoxila.

Os autores Babuponnusami & Muthukumar (2012), Chu et al. (2012) e Xu & Wang (2011) indicaram o êxito da reação de Fenton, induzida por nZVI em pH 6,0, o que pode ser considerado como uma faixa típica para sistemas aquíferos, leve a moderadamente ácidos.

Um aspecto interessante é que o nZVI, utilizado no processo de Fenton, pode ser recuperado e reutilizado, diferentemente da reação clássica utilizando a abordagem com sal ferroso de enxofre para produção do íon Fe<sup>2+</sup>, conforme apontam Diya'uddeen et al. (2015).

As reações críticas em um sistema heterogêneo, que utiliza a reação de Fenton induzida por nZVI, são representadas nas equações 12 a 18.



Com base nas reações apresentadas, é possível verificar como o ferro zero valente, na presença de água oxigenada, é capaz de produzir o elemento catalisador Fe<sup>2+</sup>, radicais altamente reativos, e a presença de acidez de forma localizada (nas superfícies de grãos de nanopartículas), o que torna o nZVI um insumo versátil para aplicações de remediação ambiental.

#### **4.5.6. Riscos de aplicação das nanopartículas de ferro zero valente**

Jang et al. (2014) e Grieguer et al. (2010) verificam a necessidade de identificar as implicações ambientais do uso de nanopartículas de nZVI, sob a

óptica da ecotoxicidade, e destino ambiental das nanopartículas que, em escala de campo, são largamente desconhecidas.

Jang et al. (2014), em seu estudo de revisão, apontam que a ecotoxicidade das nanopartículas depende de uma gama de variáveis como composição do insumo, concentrações, tamanho das partículas e modificadores de sorção e carreamento para aplicações de remediação. Tais variáveis são complexas e impactam nos tempos de exposição da biota. Em seu estudo, constatam que a quantidade de dados em escala de campo é limitada e apenas estudos de exposição de curto prazo encontravam-se disponíveis à época.

Nogueira et al. (2015) apontam em seu estudo de ecotoxicidade que as nanopartículas de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam menor toxicidade em relação a partículas de NiO (10-20 e 100 nm) e Ti (< 25 nm). Os autores concluem ainda que a utilização de nanopartículas de ferro apresentam menores riscos à biota aquática.

Manfron et al. (2020) destacam também a necessidade de expandir estudos de impactos ambientais associados ao emprego de nanopartículas para remediação de solos e águas subterrâneas. Os autores identificam o potencial biocida do reagente quando não combinado a modificadores ou estabilizadores.

Contudo, foi verificado também que após a oxidação do nZVI no meio aquífero, seu estado catiônico passa a ser benéfico, pois atua como bioestimulador geoquímico, tornando-se favorável em aplicações de remediação *in situ*, conforme apontam Tosco et al. (2014).

## 5. METODOLOGIA

De forma a verificar tais processos e a eficácia da técnica de redução química por nZVI, o experimento almejou avaliar a performance do insumo NANOFER STAR ®, que consiste em partículas nanométricas de ferro zero valente secas, estáveis sob atmosfera (pressão e composição padrões), adquiridas do fornecedor NANO IRON na República Tcheca. Para tal, foi considerado um ensaio de coluna representando uma configuração análoga à de campo (uso de água subterrânea e mineralogia local), a fim de estudar a potencialidade de aplicação da técnica *in situ*.

Nesta seção, são descritas, de forma geral, as etapas metodológicas consideradas para a coleta de amostras em campo (PM-11A) e laboratório (nas colunas, nas porções de entrada, intermediárias e de saída), montagem do aparato experimental, testes hidráulicos realizados, preparo e acondicionamento de suspensão (*slurry*) de nZVI e das amostras das colunas em bancada, bem como transporte até o laboratório analítico comercial.

O Anexo I traz o registro fotográfico do processo metodológico, com legendas e detalhamentos de cada etapa e aspectos relevantes no processo experimental, incluindo a montagem das colunas, testes de vazão, preparo da suspensão de nZVI e coleta de amostras.

O presente trabalho não utilizou espécies com modificações de superfície (e.g. polímeros), mas sim uma variedade de partículas estáveis, sob atmosfera, com camada protetora feita de óxido de ferro (NANOSTAR *powder* ®), que é ativada previamente, antes da aplicação no meio poroso por meio da abrasão da camada protetora (estabilizadora), via alto cisalhamento em meio aquoso.

A Figura 13, a seguir, ilustra o diagrama esquemático da metodologia empregada, considerando a coleta de amostras do poço PM-11A, na área de enfoque, e o aparato experimental.

Foram adaptadas em colunas (moagem, peneiramento e compactação) amostras de saprólitos de gnaiss semi-indeformadas, obtidas da área considerada para o estudo de caso (testemunhos de sondagem rotativa).

O sistema montado foi amostrado periodicamente e em distintos pontos visando avaliar os efeitos do insumo remediador e sua eficácia, bem como



avaliar potenciais desafios técnicos e operacionais para uma possível etapa de ensaio piloto ou *full scale* em campo.

A amostra de um volume de 50 L foi obtida em campo através de um sistema de bomba peristáltica, após a estabilização de parâmetros físico-químicos em campo (ABNT NBR 15847, 2010; ANA, 2012) para garantir um volume de água subterrânea representativa da formação aquífera impactada. O volume coletado foi acondicionado em recipiente hermético, em volume suficiente para a duração do ensaio – cerca de 30 dias, e mantido sob temperatura controlada via ar condicionado (20 a 23 °C). Durante o experimento foi monitorada a evolução das condições físico-químicas e consideradas as perdas associadas à liberação de espaço interno no reservatório pela criação de um *head space*.

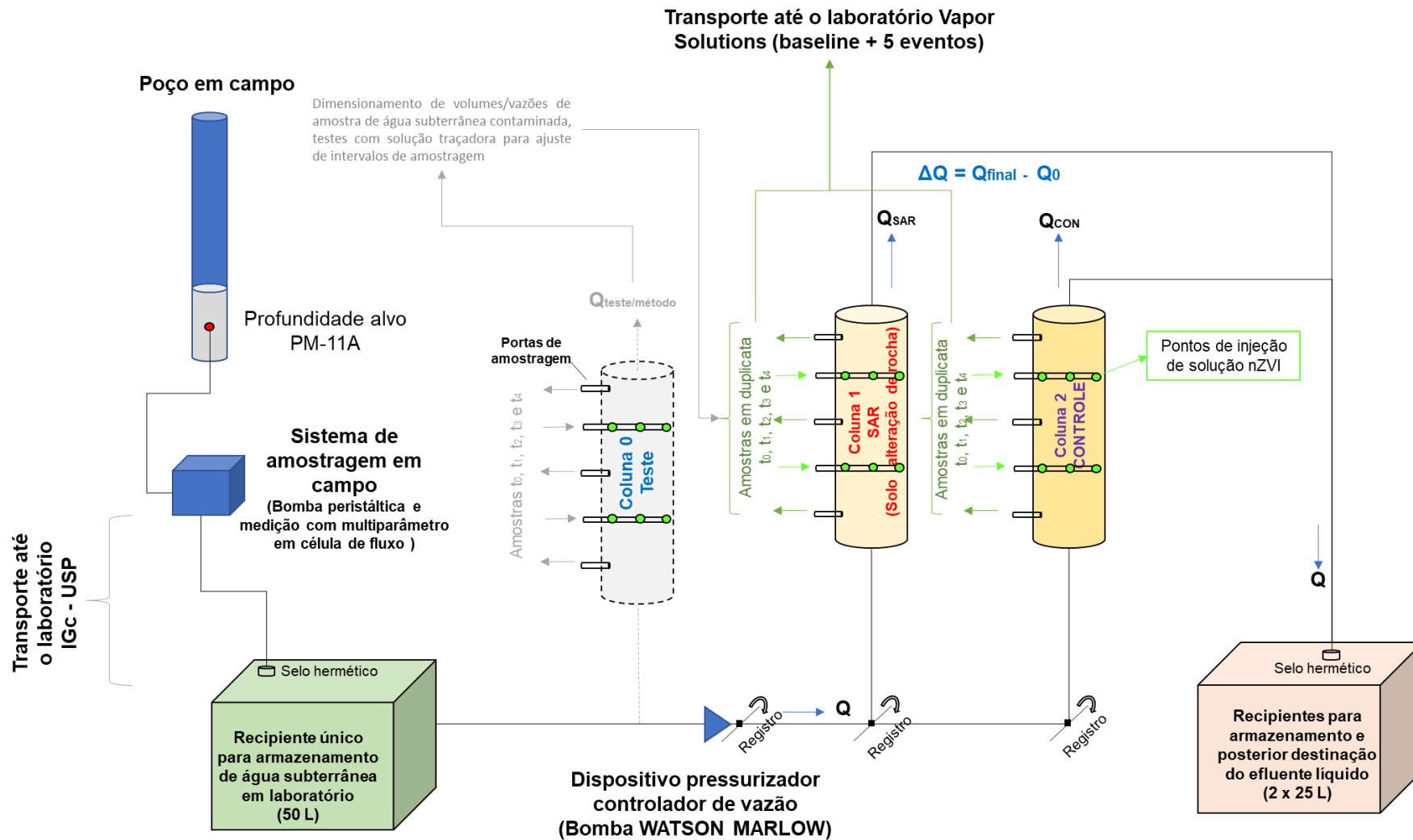


Figura 12 – Diagrama esquemático da metodologia empregada

Ainda com base no diagrama esquemático da Figura 13, são representadas as linhas e componentes para indução de fluxo da amostra de campo, ao longo das colunas preenchidas com material da área, e de controle (mineralogia quartzosa inerte), simulando o fluxo natural do aquífero nas litologias consideradas dentro das colunas 1 e 2.

As colunas são representadas com diversas portas nas quais foram definidas três (03) portas de amostragem (entrada – base; intermediária; e saída – topo), com coletas semanais, ao longo de 33 dias.

Outras portas intermediárias foram utilizadas para injeção da solução do produto remediador, ao longo do comprimento das colunas, representando poços de injeção e visando uma maior dispersão da solução na coluna através de seu diâmetro, além de contornar dificuldades técnicas com entupimento de portas de injeção por aglutinação de partículas.

Por fim, a água que atravessou a coluna foi acondicionada em um segundo reservatório hermeticamente selado, dentro do laboratório, para posterior destinação no Instituto de Geociências, conectado à estação de tratamento. O processo de preparo da suspensão de nZVI seguiu recomendações técnicas do próprio fornecedor, que constam no manual (Anexo II).

O processo de coleta e preservação de amostras seguiu protocolos da norma ABNT NBR 15847/2010, ajustadas para o ensaio de laboratório. Os seguintes aspectos foram considerados para o procedimento de coleta:

- Coleta através da porta de entrada a uma vazão ajustada com a bomba Watson Marlow (11 a 39 mL/h), no experimento com seringas nas portas intermediárias e de saída.
- Medição dos parâmetros físico-químicos associados à saída das colunas.
- Filtragem das amostras para metais dissolvidos através de filtros com diâmetro de 25 mm e malha 0,45 micras.
- Acondicionamento em frascaria, preparada com preservantes específicos para os parâmetros considerados (VOC, metais totais e dissolvidos), ânions (cloreto, nitrato, sulfato) e alcalinidade total, fornecidos pelo laboratório comercial *Vapor Solutions*®.

- Preservação, sob condições de refrigeração entre  $2\pm 4^{\circ}\text{C}$ , de forma a minimizar perdas na etapa de transporte e reduzir a cinética química dentro dos frascos, com entrega ao laboratório dentro dos respectivos *holding times* de cada amostra.

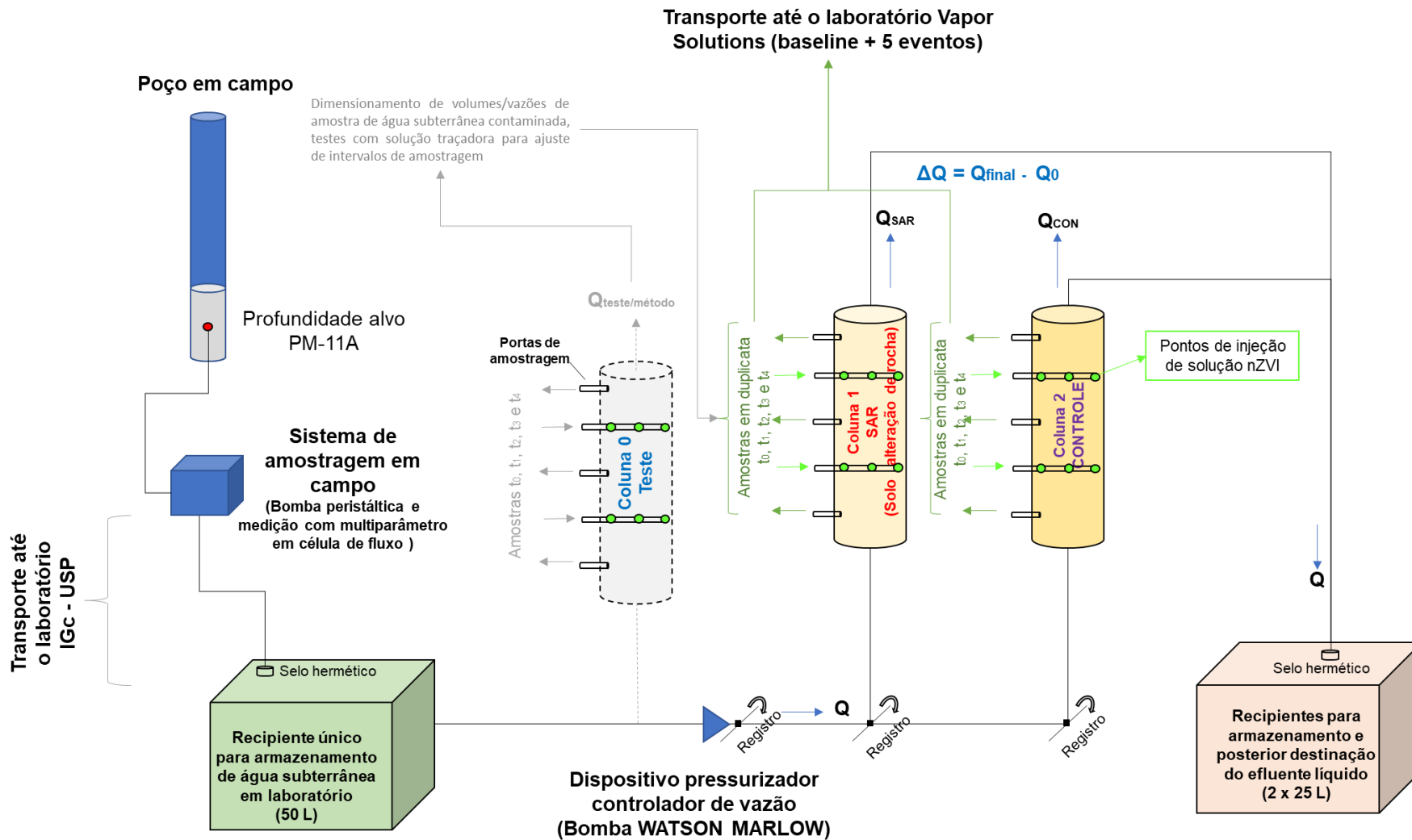


Figura 13 – Diagrama esquemático da metodologia empregada

## 5.1 Montagem das colunas

Para o ensaio de bancada foram utilizadas duas colunas, usando o aparato experimental construído por Suhogusoff (2010). Para o preenchimento de uma das colunas considerou-se um dos materiais porosos obtidos da área de estudo (solo de alteração e rocha alterada mole de biotita gnaisse bandado) de um horizonte específico (saprolítico), com elevadas concentrações em fase dissolvida (Lojkasek-Lima, 2018). Uma coluna de controle, com areia quartzosa fina lavada de aplicação ornamental, foi utilizada para avaliação de efeitos mineralógicos e hidráulicos na eficácia da zona reativa, provocada pelas mineralogias contrastantes, ao longo do experimento.

As colunas foram construídas por Suhogusoff (2010), com elevado padrão de design, sendo constituídas por cilindros acrílicos (Plexiglass®) de 5 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. As extremidades são compostas por discos (*endplates*), confeccionados no mesmo material e presos por parafusos nas colunas.

As colunas contam com 15 aberturas (portas) nas quais foram fixadas 15 conexões macho em rosca (*nylon*) de 1/16" (Fabricante *Swagelock*) para efeito de amostragem/injeção via seringas, ao longo do comprimento da coluna. Nas extremidades, encontram-se duas conexões macho em rosca (*nylon*) de 1/8", com selo do tipo O-ring, para inserção de mangueiras, para viabilizar a circulação dos fluidos, mimetizando as taxas de fluxo observadas no aquífero, para cada uma das litologias representadas. A Figura 14 apresenta uma fotografia das colunas montadas com as respectivas conexões, flanges, suporte e parafusos.

As colunas foram pesadas, com todos os acessórios periféricos (mangueiras de teflon, torneiras, dispositivos para interrupção de fluxo, filtros etc.) em quatro distintos cenários: a) seca; b) preenchida com água; c) preenchida com sedimentos: material de controle – areia quartzosa de pré-filtro de aplicação nobre; e sedimentos/saprólito secos desagregados, peneirados e homogeneizados; e d) preenchida com material granular e saturado com água deionizada.

Tabela 2 apresenta as medições realizadas nas colunas para identificação de parâmetros, como peso, densidade do espaço interno e porosidade. Tais parâmetros foram utilizados para balizar aspectos operacionais do ensaio,

sobretudo com relação às vazões possíveis dentro do volume de água bruta disponível.

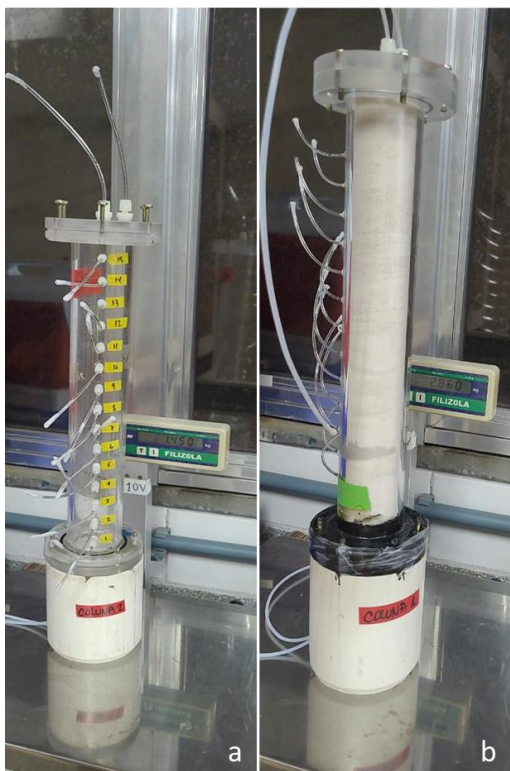


Figura 14 – Colunas de Plexiglass®, sendo a) pesagem com a coluna vazia; b) pesagem com sedimento de controle seco

A montagem das colunas e a circulação de água contaminada foi baseada em protocolos e nas melhores práticas de ensaio de bancada de colunas preenchidas por empacotamento seco, conforme revisão de Lewis & Sjöstrom (2010).

O presente projeto de pesquisa deu enfoque à simulação de condições de campo, com materiais deformados (saprólitos/rocha alterada mole), desagregados, e compactados a seco em uma das colunas (SAR). Paralelamente, considerou-se ainda uma coluna controle (CON) preenchida com areia quartzosa fina, de granulometria homogênea.

Testes para calibração de vazões operacionais da bomba de baixa vazão, utilizando água deionizada (MiliQ), foram realizados, objetivando a lavagem dos sedimentos da área de enfoque e de controle. Associado a esta etapa, procedeu-se a coleta de amostras de água (efluente) nas saídas das colunas, a fim de verificar a ausência de potenciais substâncias solúveis associadas às mineralogias em questão.

Executou-se a circulação de solução traçadora (bicarbonato de cálcio) para investigação de propriedades hidráulicas e acerto de vazões da bomba peristáltica utilizada (*Watson Marlow* modelo 401UDM3), capaz de produzir microvazões, na ordem de mL/dia, coerentes com velocidades de fluxo no meio aquífero poroso. Os testes com solução traçadora foram precedidos e sucedidos por trocas do volume total das colunas, com água deionizada, com medição de parâmetros físico-químicos, para garantir a completa lavagem e eliminação de íons de cálcio ou bicarbonato nas colunas, na etapa pré-ensaio, com água subterrânea do poço PM-11A, observando a regularização das leituras de pH, na saída das colunas, após circulação de cerca de 10 volumes totais da coluna.

Tabela 2 - Medidas das colunas (dimensões, peso, densidade e porosidade total)

Medição	SAR	CON
	Dimensão	
<b>Dimensões da coluna</b>	<b>L (cm)</b>	
L (cm)	40,0	
diâmetro interno (cm)	5,0	
raio interno (cm)	2,5	
Volume vazio (cm <sup>3</sup> )	772,5	
Area (cm <sup>2</sup> )	19,3	
<b>Pesagem</b>	<b>M (g)</b>	
Massa coluna vazia com ar	1450	1450
Massa coluna preenchida com material seco	2740	2860
Massa SAPRÓLITO + AREIA ( <i>buffer</i> )	1290	-
Massa areia pré-filtro CON	-	1410
Massa saturada coluna (água deionizada)	1620	1607
Massa saturada coluna (solução traçadora)	1622	1607
Massa Final coluna (água bruta e precipitados)	1670	1650
<b>Densidade volume interno</b>	<b>M/L<sup>3</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	
Densidade (seca)	1,670	1,825
Densidade (saturada água DI)	2,097	1,994
Densidade (saturada solução Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	2,100	1,995
Densidade (final)	2,162	2,136
<b>Porosidade</b>	<b>%</b>	
Porosidade (saturada água DI)	22,01	20,32
Porosidade (final do ensaio)*	28,48	25,89
<b>Volume poros em relação à coluna interna (772.5 cm<sup>3</sup>)</b>	<b>M/L<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>)</b>	
Volume poros (saturada água DI)	170,03	156,97
Volume poros (final do ensaio)	220,01	200,00

Obs.: M = massa; L = comprimento; “\*”: aumento de porosidade por fraturamento hidráulico no ensaio. SAR= Solo de alteração de rocha; COM = controle de área quartzosa



### 5.1.1 Preparo dos sedimentos para as colunas SAR e CON

Os sedimentos utilizados foram subdivididos em dois tipos: SAR (solo de alteração de rocha/saprolítico) e CON (controle).

O material denominado como SAR consiste em um agregado granular preparado com base em testemunhos obtidos por Lojkasek-Lima (2018), do horizonte de biotita gnaiss bandado, com trechos de melanossoma bem definidos e produzindo estruturas reliquiares de comportamento de fluxo complexo.

O material denominado como CON consiste em uma areia quartzosa fina e bem selecionada, de uso ornamental, para comparação de potenciais efeitos hidráulicos e geoquímicos induzidos pela mineralogia do material disponível na coluna preenchida com o material SAR.

O material SAR, *in natura*, na caixa de testemunho não poderia ser utilizado na coluna, tanto por sua resistência mecânica, quanto pelo seu caráter parcialmente deformado. Para compatibilizar a natureza granular de ambos os materiais, procedeu-se uma desagregação mecânica (com marreta) do material SAR, que foi segregado através de peneiramento, para uma segunda etapa de desagregação de partículas maiores.

Foram utilizadas as peneiras Bronzinox, de aço inoxidável e certificadas pela norma COM 3310/1, com malhas *mesh 25, 40 e 60* (710, 425 e 250  $\mu\text{m}$ , respectivamente). As alíquotas, geradas após sucessivas desagregações, foram reagrupadas em uma faixa mais restrita de granulometria, parcialmente homogeneizada, com a presença predominante de granulometrias 425 e 250  $\mu\text{m}$ , descartando-se o resíduo mais fino que 250  $\mu\text{m}$  (<3,5% em peso). Dessa forma, foi produzido um sedimento com granulometria de areia fina a muito fina (ABNT NBR 7181, 2018).

A exclusão dos sedimentos mais finos visou evitar um material muito mal selecionado e de condutividade hidráulica demasiadamente díspar em relação à coluna de controle.

Os dois materiais passaram por processo de secagem em estufa a 50 °C (Melo et al., 2004), por 48 horas, em assadeiras, com os sedimentos espalhados

na maior área possível (~30x30 cm), visando a não alteração de minerais argilosos expansivos, potencialmente presentes.

Os sedimentos SAR e CON foram empacotados a seco na parte interna da coluna, com o derramamento de grãos homogeneizados (SAR) em camadas incrementais de 0,2 cm de espessura, com suave compactação com pistão metálico de aço inox (inerte), conforme ilustrado na Figura 15.

No caso da coluna SAR, foi adicionada uma camada tampão da mesma areia utilizada na coluna CON. As injeções foram programadas para ocorrer apenas dentro da matriz saprolítica obtida em campo. Na coluna CON, as injeções foram projetadas para ocorrer de forma paralela e nas mesmas portas que a coluna SAR.

O registro fotográfico no Anexo I ilustra os materiais SAR e CON, como obtidos originalmente, e no processo de moagem, peneiramento, secagem e montagem das colunas a seco.

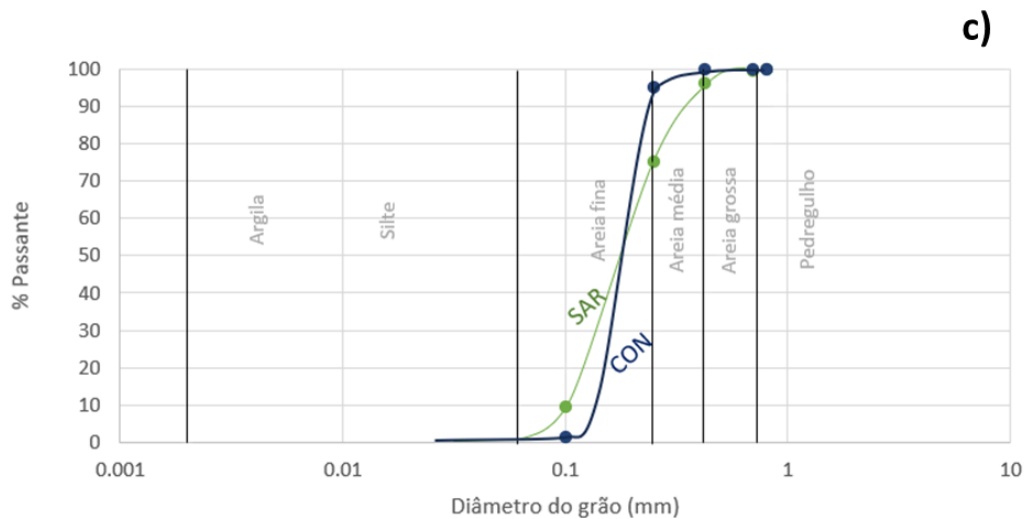
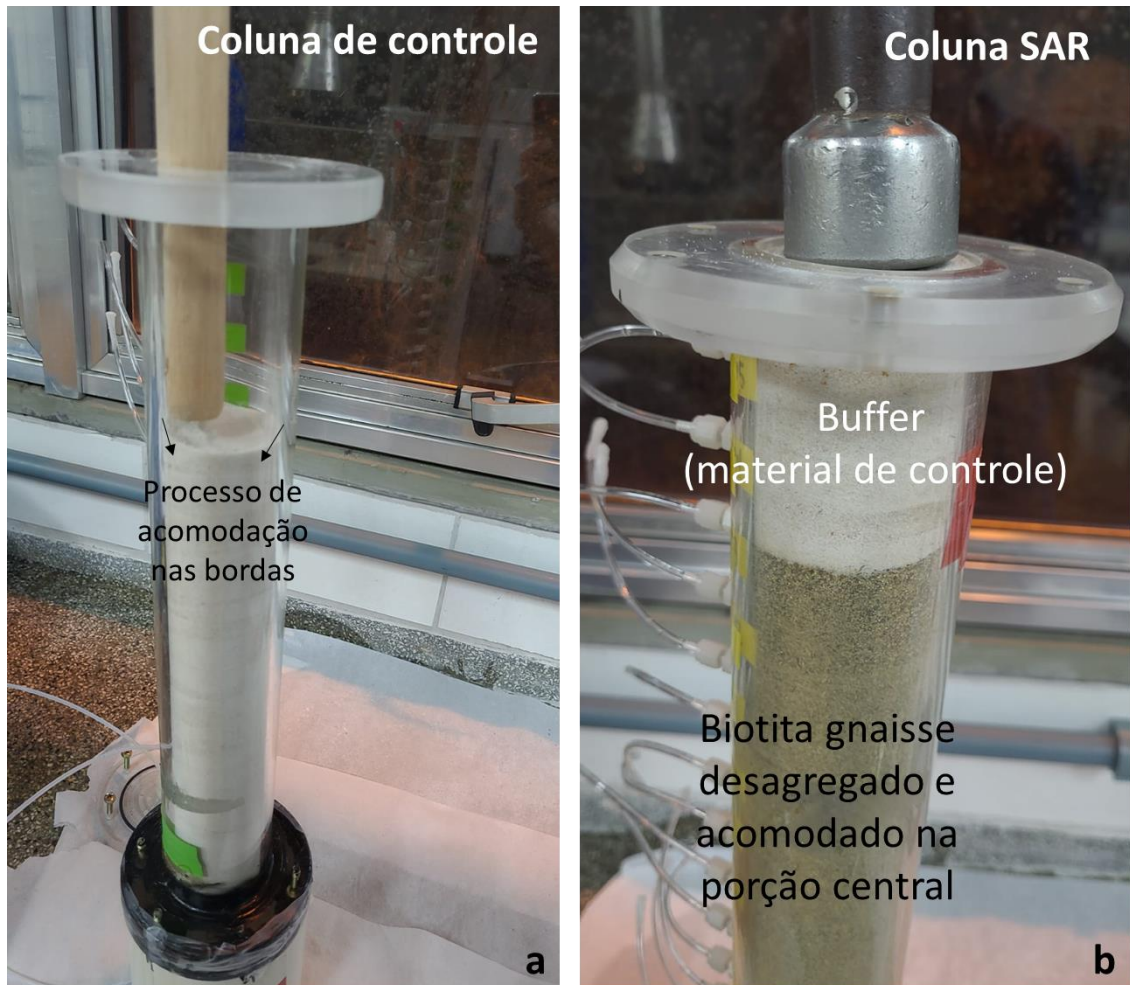


Figura 15 – Preparo das colunas, com o preenchimento com material granular de controle (COM) e saprolítico (SAR) desagregado, sendo a) processo de empacotamento por incrementos finos; b) coluna SAR, com material geológico montada com camada tampão; c) curva granulométrica

### 5.1.2 Saturação e testes hidráulicos

Foram realizados procedimentos de saturação, a fim de garantir a ausência de espaços porosos preenchidos por ar e assegurar a completa saturação das colunas. Executou-se a pesagem das colunas preenchidas e saturadas, seguida por testes hidráulicos, para estimativa de parâmetros de fluxo (condutividade hidráulica e porosidades totais e vazões operacionais da bomba *Watson Marlow* modelo *401UDM3* utilizada). O processo de saturação da coluna se deu na seguinte ordem:

- 1) Bombeamento, a baixas vazões, de água destilada, na porção inferior, com o sistema montado (Figura 16), com a vazão mínima da bomba (11 mL/h), permitindo uma propagação homogênea da frente de molhabilidade e o escape pela porção superior, via mangueiras de *nylon* montadas.
  - a. As colunas foram embebidas de baixo para cima, por um tempo aproximado de 36 minutos, e depois rotacionadas e mantidas sob vazão mínima para saturação por gravidade de poros internos, eventualmente preenchidos por ar por um tempo total de 72 horas.
  
- 2) Com fluxo em andamento, as mangueiras foram interrompidas com acessos farmacêuticos inertes.
  - a. Coleta da amostra de água destilada, que passou pelo sedimento/saprólito seco para análise química de VOC e metais e ânions, constituindo uma amostra de lixiviado *baseline*, a fim de garantir a ausência de contaminações residuais não inseridas no sistema via água subterrânea coletada para o projeto.
  
- 3) Preenchimento das colunas, com solução traçadora de bicarbonato de cálcio supersaturada, com a assinatura físico-química conhecida (condutividade elétrica) e alcalinidade. A solução foi adotada por ser facilmente lavada através da passagem de água deionizada (DI) até a estabilização dos parâmetros físico-químicos da água DI.

a. Etapa considerada para avaliação de tempo de residência e propagação da solução sob vazões operacionais dimensionadas em função do volume total de água bruta do poço PM-11<sup>a</sup>, disponível para a duração do ensaio (30 dias).

- 5) Lavagem das colunas atravessadas por solução traçadora (bicarbonato de sódio saturado – alcalina) com água deionizada, trocando 10 volumes totais [cilindro  $\pi r^2 h = \pi \times 3,14 \times (2,5)^2 \times 40 = 785 \text{ cm}^3$ ], ou aproximadamente 8 L em cada coluna, monitoradas pela medição dos parâmetros físico-químicos, típicos do recipiente de entrada preenchido com água deionizada.

5) Preenchimento das colunas com água contaminada do horizonte específico (poço PM-11<sup>a</sup>), com as mangueiras plugadas nas portas de injeção abertas, da base para o topo das colunas, visando eliminar eventuais bolhas de ar que pudessem se formar no manuseio dos registros inferiores.

a. Circulação de aproximadamente três volumes das colunas vazias, totalizando cerca de 2,4 L visando expulsar água deionizada que pudesse diluir as concentrações de entrada na coluna.

b. Ajuste da vazão da bomba peristáltica, via conexão da mangueira da bomba com a mangueira da base da coluna.

c. A vazão operacional utilizada visou replicar, em ordem de magnitude, as condições de velocidade de fluxo do aquífero representado (mL/h), ponderando ainda o volume disponível para a total duração do ensaio e a capacidade de vencer as forças de atrito, a capilaridade e a coluna hidrostática máxima (topo das colunas), utilizando a menor vazão possível, variando entre a posição 1,5 e 2,5 no *dial* (resistor variável).

d. vazões em torno de 1,5-2,0 no equipamento Watson Marlow, na configuração hidráulica do experimento, projetariam vazões e volumes superiores ao volume inicial fixo de 50 L.

6) Pesagem das colunas preenchidas com material poroso dos horizontes alvo e saturadas com água contaminada, livre de bolhas;

a. A pesagem das colunas permitiu a obtenção de parâmetros físicos, tais como densidade aparente dos materiais, volume de poros e condutividades hidráulicas nas colunas montadas. Para o cálculo de porosidade total foi considerada o valor da água do poço da área de estudo.

b. A vazão operacional utilizada visou replicar em ordem de magnitude as condições do aquífero representado (mL/h), ponderando ainda o volume disponível para a total duração do ensaio e a capacidade de vencer as forças de atrito, capilaridade e coluna hidrostática máxima (topo das colunas), utilizando a menor vazão possível, variando entre a posição 1,5 e 2,5 no dial (resistor variável, ajustando-se à evolução da perda de porosidade e redução de carga dentro do reservatório).

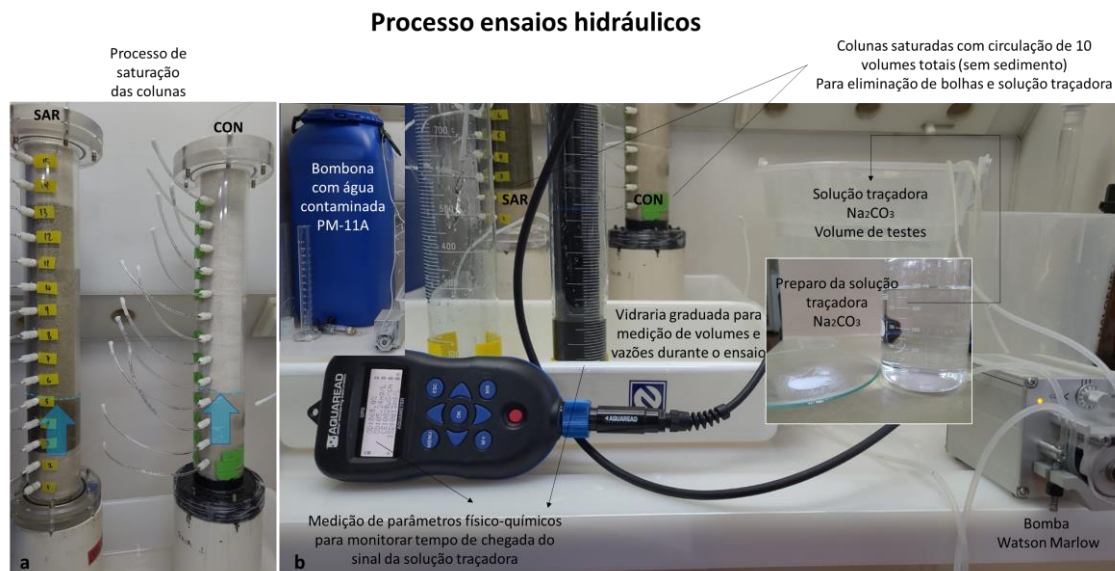


Figura 16 – Procedimento de saturação das colunas e ensaio hidráulico com solução traçadora e aparato experimental montado, sendo a: processo de saturação das colunas e b: aparato experimental montado para ensaios hidráulicos, com solução traçadora e medição de volumes e vazões.

### 5.1.3 Avaliação de perdas em coluna triplicata (modelo analítico)

De forma a considerar as perdas possivelmente existentes em uma coluna hipotética, sem a injeção de nZVI, foi utilizado um modelo analítico de decaimento em uma coluna triplicata virtual, considerando o preenchimento com o mesmo material da coluna de controle, e, portanto, com os mesmos parâmetros hidráulicos desta.

O objetivo dessa avaliação é demonstrar as perdas esperadas através da evolução das concentrações e processos dentro da bombona, as quais trazem consigo a complexidade biológica e hidroquímica da água subterrânea da área de estudo, ponderando o tempo de residência nas colunas.

Considerou-se que o tempo de ensaio – cerca de 60 vezes superior ao tempo de residência estimado pela configuração do experimento (30 dias *versus* 12 horas) –, destina-se à avaliação do estabelecimento de uma zona reativa e da eficácia global do reagente no microcosmo.

As equações 19 e 20 dão base ao modelo analítico de decaimento utilizado para avaliar as perdas por processos destrutivos e não destrutivos, ao longo de uma coluna controle hipotética, sem a injeção de nZVI.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (19)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \ln 2 / \lambda \quad (20)$$

Onde:

$C_t$  = Concentração no tempo  $t$  (tempo de residência entre cada porta de injeção/coleta)

$C_0$  = Concentração no tempo zero (porta de entrada)

$\lambda$  = taxa constante de degradação

$t$  = tempo

$t_{1/2}$  = meia-vida do composto

Os tempos de meia-vida utilizados para os etenos clorados alvo da pesquisa (PCE, TCE, cis-1,2-DCE e CV) foram obtidos através da compilação disponível em Wiedemeier et al. (1999) considerando os dados obtidos em revisão bibliográfica para microcosmo.

A Tabela 3 ilustra, a seguir, os valores compilados de literatura. Considera-se que o valor da mediana para a faixa de valores obtidos em

literatura seja mais representativa de uma maior gama de cenários em microcosmo atenuando condições muito ou pouco favoráveis à degradação biológica.

Tabela 3 – Taxas meia-vida para etenos clorados, de interesse em microcosmo (dias)

<b>Composto</b>	<b>Taxa de meia-vida por processos de biodegradação em microcosmo (dias)</b>	<b>Média</b>	<b>Mediana</b>	<b>Média geométrica</b>
<b>PCE</b>	35	-	-	-
<b>TCE</b>	2	793,60	115,50	793,60
	69			
	89			
	33			
	90			
	141			
	141			
	210			
	231			
	6930			
<b>cis-1,2-DCE</b>	27	54,50	54,50	54,50
	82			
<b>CV</b>	58	11579,00	11579,00	11579,00
	23100			

Fonte: Wiedemeier et al. (1999)

## 5.2 Ensaios-teste das colunas

De modo a consolidar os procedimentos operacionais e validar a metodologia a ser empregada com os materiais de interesse, todo o aparato experimental e metodologia proposta foram preliminarmente testados, com uma coluna de controle preenchida por areia quartzosa de uso ornamental (inerte), conforme ilustrado pela Figura 16, na seção anterior.

A atividade levou à obtenção de informações, como vazões operacionais da bomba peristáltica capaz de produzir microvazões, tempos de trânsito, frequências de amostragem, determinadas por tempo de trânsito/residência de solução traçadora conservativa (bicarbonato de sódio).

A vazão foi ajustada pela medição de volumes circulados pelas colunas, após sucessivos períodos de 12 horas, projetando os volumes totais a serem extraídos da bombona (recipiente hermético), contendo o volume limitado de água subterrânea da área de enfoque.



Foram consideradas vazões ajustando o seletor da bomba Watson Marlow entre a posição 0,5 e 4,0 (sem unidade) do equipamento. Nos ensaios com o aparato experimental considerado, foi possível constatar que apenas para vazões de 1,5 a 2,0 seriam circulados volumes compatíveis com a logística do projeto, onde vazões > 2,0 fariam com que as colunas fossem atravessadas por volumes superiores ao volume total inicial disponível de 50 L. Vazões produzidas pela bomba entre a posição 1,5 e 1,0 do regulador se mostraram insuficientes para vencer as forças de atrito e de pressão hidrostática/capilar das colunas, sob as condições do aparato experimental completamente montado e saturado..

Dessa forma, foi considerada a vazão compatível na bomba na posição 1,5, que se traduziu em uma vazão média de 11 e 15 mL/h para a coluna SAR (material geológico) e CON (controle, preenchida com área quartzosa), respectivamente, ao longo de todo o período do ensaio (aproximadamente 800 horas, ou 30 dias). A Tabela 4 representa os resultados dos testes de vazão, com água deionizada nas colunas, previamente ao ensaio propriamente dito.

Tabela 4 – Vazões operacionais, com a bomba Watson Marlow no aparato experimental utilizado

Ajuste de vazão na bomba Watson Marlow (Dial analógico)	Testes de 12 h consecutivas		Volume máximo disponível vs tempo projetado 800 h		Projeção de volume total com Operação 12h (L)	Projeção de volume total com Operação 24h (L)
	Q <sub>média</sub> SAR (mL/h)	Q <sub>média</sub> CON (mL/h)	V SAR (mL)	V CON (mL)		
4	32	38	25600	30400	56	112
3.5	29	32	23200	25600	48.8	97.6
3	24	29	19200	23200	42.4	84.8
2.5	18	23	14400	18400	32.8	65.6
2	16	20	12800	16000	28.8	57.6
<b>1.5</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	<b>8800</b>	<b>12000</b>	<b>20.8</b>	<b>41.6</b>
1	Não induz fluxo com as linhas em paralelo, no arranjo experimental		0		0	
0.5						

Obs.: Vazão operacional selecionada ao longo do ensaio = 1,5, traduzindo em vazões médias de 11 a 15 mL/h e volume global de 41,6 L, realçado em negrito. Valores em laranja indicam que, pelos testes iniciais, a vazão seria excessiva e o volume na bombona esgotado.

### 5.3 Coleta da amostra de água subterrânea em campo

A coleta foi realizada com base no histórico de contaminação por etenos clorados, no poço PM-11A (Lojkasek-Lima, 2018) o qual possui seção filtrante localizada no aquífero granular saprolítico, a uma profundidade de aproximadamente 9,0 m, onde ocorre uma biotita gnaisse bandado, com melanossoma e leucossoma bem-definidos.

Para a coleta das amostras de água subterrânea, foi considerada, de forma orientativa, a metodologia de amostragem por baixa vazão (*low flow*), conforme disposições da norma ABNT NBR 15847:2010.

A água subterrânea coletada, a partir do horizonte alvo, foi mantida sob condições de temperatura ambiente, com armazenamento em recipiente hermético e em laboratório, com temperatura controlada (faixa de temperatura ambiente 19 a 24 °C), similares às condições da água subterrânea *in situ*.

A Figura 17 ilustra, a seguir, o procedimento de coleta em campo. Medidas de controle para mitigação de efeitos de perdas e contaminação cruzada foram adotadas, além de coleta das amostras após a estabilização dos parâmetros físico-químicos.



Figura 17 – Procedimento de coleta em campo

O ensaio em campo se deu através de bomba peristáltica, com medição contínua de parâmetros físico-químicos até a estabilização da coluna d'água dentro do referido poço, indicando equilíbrio entre o volume no tubo e a formação geológica.

Uma vazão mínima foi utilizada para produção de rebaixamentos desprezíveis. O poço em questão demonstrou boa capacidade hidráulica, com nível d'água inicial de 2,67 m e variando até 2,71 m. Este procedimento visou garantir fluxo laminar entre a formação geológica, pré-filtro e sistema de amostragem, minimizando efeitos de turbulência e perdas de compostos voláteis no processo de amostragem.

Para garantir a representatividade das condições físico-químicas do aquífero na amostra, a norma ABNT NBR 15847:2010 indica a necessidade de medição de parâmetros indicativos da qualidade da água. Foram medidos os parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução. Tais parâmetros foram monitorados ao longo do processo de purga, e estabilizados dentro das seguintes faixas predeterminadas:

- Temperatura:  $\pm 0,5$  °C
- pH:  $\pm 0,2$  unidade\*
- 1 Condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ):  $\pm 5,0$  % das leituras
- 1 Oxigênio dissolvido:  $\pm 10$  % das leituras ou  $\pm 0,2$  mg/L\*, o que for maior
- Potencial de oxirredução:  $\pm 20$  mV\*

\*Valores relativos aos padrões de incerteza tipicamente disponíveis nos instrumentos de campo.

As alíquotas, separadas em campo, foram encaminhadas para o laboratório analítico mantendo-se a rastreabilidade dos frascos que continham alíquotas para cada parâmetro.

As amostras coletadas para análise química em campo (*baseline*) foram mantidas sob condições de preservação, com resfriamento entre temperaturas de  $4 \pm 2$  °C e acondicionadas em frascos específicos com soluções preservantes para os tipos de analitos de interesse.

Para o caso da amostra mais volumosa (~50 L) transportada para o laboratório, não foram adicionados preservantes, como HCl, para inibir a conversão da solução de HCl para inibir biotransformações dos analitos voláteis (Squillance et al. 1999). A adição do preservante comumente utilizado poderia interferir nas características físico-químicas da alíquota de água subterrânea e alterar o equilíbrio químico das reações de decloração redutiva, que também

produziriam o íon cloreto (Bard et al., 1985; O'Carroll et al., 2013; Phenrat et al., 2019). A amostra foi transportada sob temperatura ambiente e as perdas esperadas foram consideradas na interpretação dos resultados.

#### **5.4 Operação laboratorial**

Considerando o objetivo de realizar um teste de bancada que pudesse refletir as condições *in situ* (de uma área impactada por solventes clorados em horizontes profundos, com mineralogia específica da área), a logística planejada envolveu uma etapa de amostragem em campo de alíquota de água subterrânea suficiente para a duração de todo o teste – aproximadamente 30 dias – e para o armazenamento em recipiente único, com aproximadamente 50 L.

Amostras das colunas coletadas, com frequência semanal, foram acondicionadas em frascaria específica e preservadas sob refrigeração e com a aplicação de soluções estabilizadoras fornecidas pelo laboratório analítico responsável pelas análises.

##### **5.4.1 Transporte de amostras de água (PM-11A e laboratório-análises)**

###### **Transporte da amostra coletada em campo**

O recipiente com o volume total de água subterrânea bruta do poço PM-11A foi transportado até o laboratório no mesmo recipiente em que o ensaio foi conduzido, que foi mantido em laboratório climatizado, com temperatura ambiente controlada pelo período do ensaio de bancada.

Foram considerados cinco (05) eventos de coleta, por um período de 30 dias, para viabilizar a realização do ensaio de tratabilidade e a evolução temporal de concentrações de espécies químicas de interesse no ensaio de bancada.

As coletas foram realizadas em pontos predeterminados nas colunas montadas no laboratório, que foram submetidas a análises químicas, no laboratório comercial patrocinador (*Vapor Solutions*), ambos na capital de São Paulo.

Considerou-se, de forma geral, o ponto de amostragem IN-00, que é a saída do recipiente hermético que acomodou o volume de água subterrânea do

poço PM-11A, portas intermediárias em cada coluna INT-00 acima de pontos de injeção da suspensão de nZVI e a saída OUT-00 de cada coluna individualmente.

O efeito da perda de massa particionada para o *head space* do recipiente com a água subterrânea do poço PM-11A foi considerada de forma indireta na avaliação e interpretação dos resultados analíticos de água subterrânea, especialmente para as amostras de entrada de ambas as colunas (IN-01 a IN-05), onde seria esperado que parte da massa inicialmente detectada particionasse para a fase vapor e não entrar no sistema das colunas tratadas com o reagente nZVI. Para tanto, a avaliação de eficácia considerou as concentrações de entrada em cada evento de coleta.

### **Transporte de frascarias para laboratório analítico**

As amostras coletadas no laboratório onde o experimento ocorreu foram envasadas em frascos específicos para os parâmetros analíticos de interesse, os quais foram fornecidos com soluções preservantes para cada parâmetro. As amostras foram acondicionadas em refrigeradores no próprio laboratório, e transportadas em caixas térmicas preenchidas com gelo, observando-se os *holding times* de cada amostra e parâmetro.

#### **5.4.2 Aparato experimental e preparo da suspensão de nZVI**

O aparato experimental descrito no item 4 foi montado no laboratório LACQUA, do Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas (CEPAS), do Instituto de Geociências (IGc – USP).

O recipiente contendo o volume de água subterrânea, extraído em campo, foi armazenado no laboratório, dentro de uma capela com exaustor de ar, próximo das colunas 1 e 2. As colunas, por sua vez, foram manipuladas para eventos de injeção e coleta de amostras contendo compostos orgânicos voláteis (eventos de amostragem).

As colunas foram posicionadas em suportes, de forma a constituir um equilíbrio hidrostático entre topo da coluna e pressão no fundo do reservatório hermético, com aproximadamente 50 cm de altura. Dessa forma, foi possível

garantir que o fluxo induzido seria exclusivamente pela bomba peristáltica Watson Marlow. A medida visou evitar sobrepressão hidráulica e vazamentos verificados nas flanges (conexões da base e topo fixadas por parafusos), em testes preliminares com água deionizada.

Dessa forma, considerou-se que o gradiente hidráulico a ser vencido pela bomba utilizada seria equivalente à altura de 40,0 cm em cada coluna, ajustando uma vazão mínima da ordem de 10 a 15 mL/h em cada coluna, produzindo um gotejamento na saída superior do aparato.

Para a preparação da suspensão de nZVI NANOIRON STAR, foi utilizado pó seco estável em ar (partícula subesférica  $59,8 \pm 1,3$  nm), estabilizado com camada de óxido de ferro ( $\sim 4,3 \pm 0,53$  nm), uma bacia de aço inox para mistura com *mixer* de cozinha, com pás em aço inox, de modo a produzir os esforços cisalhantes intensos, para ativação da suspensão de partículas a 20% do pó seco e 80% de água em peso.

O tempo de agitação recomendado pelo fabricante, pelo método adotado, foi de 10 minutos. A proporção informada, no manual de preparo, é de 100 g de NANOFER STAR para 400 mL de água, resultando em uma concentração de 16 a 14% na janela ótima de reatividade.

A calda (*slurry*) foi ativada em temperatura ambiente em uma garrafa PET pré-lavada com água deionizada e detergente Extran®, com enxágues sucessivos com água deionizada, seguida por secagem. Após dois dias, a garrafa ligeiramente pressurizada com gás hidrogênio, foi utilizada em conjunto com vidraria auxiliar, para coleta de alíquotas da suspensão de nZVI, com seringas, considerando agitação para evitar coagulação e entupimento na seringa e agulha, até o momento da injeção nas portas intermediárias das colunas. A Figura 18 ilustra o procedimento de preparo da suspensão de nZVI para o ensaio.



Figura 18 – Procedimento de preparo da suspensão de nZVI, sendo a) pesagem do reagente seco passivado em balança analítica; b) preparo da solução por cisalhamento intenso, por 10 minutos, para abrasão da camada de óxido de ferro e subsequente ativação por 48 horas; c): coleta de volumes fixos, para injeção nas colunas, com seringas e agulhas descartáveis.

Rodadas de preparo da suspensão foram realizadas a cada sete dias após a primeira injeção, visando garantir uma faixa ótima da reatividade da suspensão, que tende a perder poder reativo em períodos entre 15 e 17 dias, conforme Figura 19, a seguir, provida pelo fornecedor (NANO IRON) do insumo NANOFER STAR. A suspensão foi armazenada em temperatura ambiente.

Os volumes injetados nas colunas, em portas intermediárias, foram de 5 mL, com concentração de Fe0 de aproximadamente 15%, considerando a queda na reatividade entre dias de injeção. A Figura 20 ilustra, a seguir, as nanopartículas pré e pós-ativação, com a erosão da camada de óxido de ferro, por alto cisalhamento.



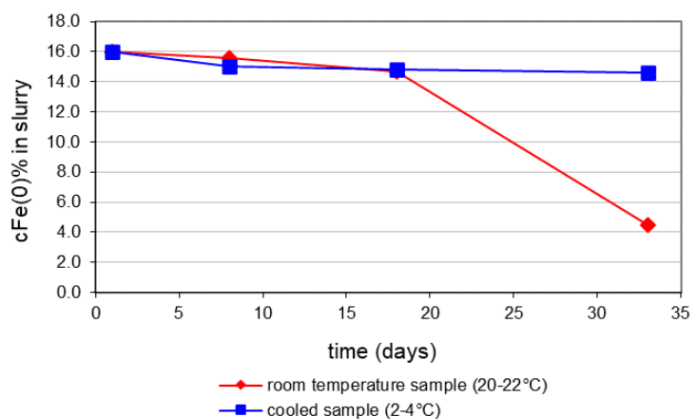


Figura 19 – Reatividade do NANO FER STAR, após ativação sob temperatura ambiente e refrigerada. Fonte: Manual de preparo do fornecedor NANO FER (NANOIRON, 2022)

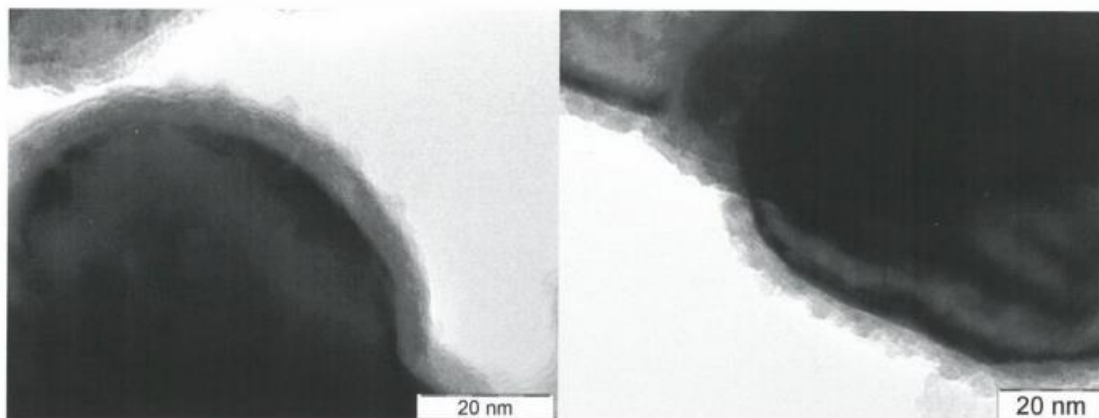


Figura 20 – Fotografia microscópica de partículas de nZVI pré e pós-ativação. Fonte: Manual de preparo do fornecedor NANO FER (NANOIRON, 2022)

O Anexo I (registro fotográfico) traz detalhes do arranjo experimental e do preparo da suspensão de nZVI. Os efluentes gerados foram armazenados em recipientes herméticos, para posterior destinação.

#### 5.4.3 Injeções de nZVI

As injeções foram realizadas por meio de seringas de 3 mL, através das portas de injeção nº 03, 04, 07, 08, 09, 12 e 13. As portas 01, 02, 14 e 15 da coluna SAR dão acesso ao material utilizado como tampão (areia controle – coluna CON).

As portas de injeção foram definidas dessa forma de modo a criar uma zona reativa ao longo do comprimento da coluna, para que permitisse a verificação da eficácia nas portas OUT (saída no topo) e MID (intermediária).

Foi estimado o volume a ser injetado, em cada seção anular correspondente a cada porta de injeção, com cerca de 14,48 mL. Contudo, não foi possível injetar mais do que 3 a 5 mL em cada porta, em cada evento de injeção devido à rápida aglutinação de partículas na seringa e no meio poroso. Para contornar tal aspecto, a suspensão preparada dentro da garrafa PET e posteriormente no Becker eram manualmente agitadas e o fluido coletado da parte superior do líquido, minimizando a extração de precipitados de fundo.

Os eventos de injeção ocorreram a cada três dias, alternando-se portas utilizadas em cada setor (base, meio e superior), de forma a evitar pressões de injeção que pudessem causar fraturamento hidráulico.

A Figura 21, a seguir, ilustra esquematicamente a metodologia aplicada para injeção da suspensão de ZVI preparada conforme o manual fornecido pelo fabricante e discutido no item anterior.

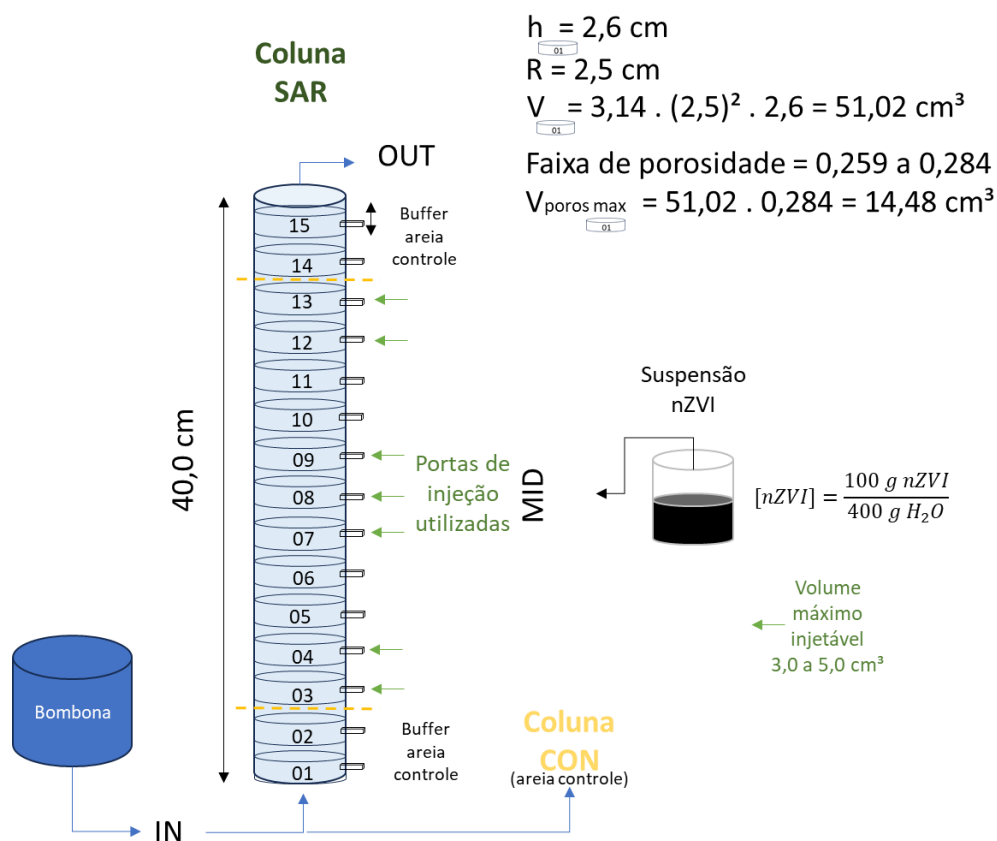


Figura 21 – Esquema representando eventos de injeção da suspensão de nZVI.

## 5.5 Análises químicas de amostras das colunas SAR e CON

As análises químicas foram conduzidas no laboratório ECONSULTING. As amostras do ensaio foram entregues sob condições de preservação com registro feito por cadeias de custódia fornecidas pelo próprio laboratório, e registro de entrada, com *checklist* de recebimento das amostras.

O laboratório é acreditado pela Cgcre – Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro, de acordo com a norma ABNT ISO/IEC 17025, sob o número de cadastro CRL 0940. Os métodos analíticos empregados pelo laboratório foram específicos para cada analito, conforme a relação a seguir:

- VOC: PO-102
- Cloreto, Nitrato e Sulfato: PO-089
- Alcalinidade em carbonatos e total: PO-001
- Metais totais e dissolvidos: EPA 3015 A/6010D
- Alumínio, Ferro e Manganês totais e dissolvidos: PO-091

A frascaria fornecida pelo laboratório, para acondicionamento das alíquotas obtidas em campo e a partir da amostragem das colunas, para cada analito específico, é listada a seguir:

- VOC: Vial 40 mL, com 4 gotas de HCl 1:1 (EPA 5021A - 2003/8260D-2018)
- Metais totais e dissolvidos: Âmbar 250 mL, tarja amarela com HNO<sub>3</sub> concentrado (EPA Método 3015 A/2017 e 6010 D 2018)
- Ânions maiores (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup>): âmbar 250 mL, tarja verde com 2 mL HNO<sub>3</sub> concentrado (SMWW, 23ª Edição/2017, Método 4110 B)
- Alcalinidade: âmbar 250 mL, sem preservante (SMWW 23ª Ed.2017. Method 2320 B.)

Os procedimentos analíticos considerados são apresentados na Tabela 5. O Anexo I, relatório fotográfico, ilustra as amostras coletadas e pontos de amostragem considerados.

Tabela 5 - Métodos analíticos

<b>Metódo de Análise</b>	<b>Metódo de Referência</b>	<b>Descrição</b>
Alcalinidade Carbonatos	PO-001	SMWW 23 <sup>a</sup> Ed.2017. Method 2320 B.
Alcalinidade Total Águas		SMWW 23 <sup>a</sup> Ed.2017. Method 2320 B.
Ânions - Cromatografia Iônica - Águas	PO-089	SMWW, 23 <sup>a</sup> Edição/2017, Método 4110 B
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	PO-091	EPA Método 3015 A/2017 e 6010 D 2018.
Metais ICP-OES Águas		EPA Método 3015 A/2017 e 6010 D 2018.
VOC GCMS Águas	PO-102	EPA 5021A - 2003/8260D-2018
VOC GCMS Águas		EPA 5021A - 2003/8260D-2018
VOC GCMS Águas		EPA 5021A - 2003/8260D-2018
Xilenos Total (o+m+p)		EPA 5021A - 2003/8260D-2018

## **6. ARTIGO CIENTÍFICO**

### **6.1 Título**

ENSAIO DE BANCADA PARA AVALIAÇÃO DE TRATABILIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA IMPACTADA POR SOLVENTES CLORADOS COM SUSPENSÃO DE NANO FERRO ZERO VALENTE (nZVI)

### **6.2 Destaques**

A eficácia observada foi de 85 a 90 % em redução de concentrações de entrada, ao longo do ensaio. O processo de decloração reductiva não resultou na geração ou acúmulo de cloreto de vinila, sendo observada destruição dos compostos com maior número de átomos de cloro, sem a formação deste composto. Efeitos hidroquímicos colaterais foram também avaliados.

### **6.3 Resumo**

Conduziu-se um estudo de tratabilidade de bancada, através de ensaios com coluna, para avaliar o comportamento e desempenho do nZVI, para a redução das concentrações dos principais compostos organoclorados, no contexto de rocha alterada mole de gnaisses bandados como meio intergranular, que se encontram mapeados em detalhe no horizonte granular/saprolítico, em uma área do bairro de Jurubatuba (São Paulo, Brasil). O trabalho visou estudar a eficácia da tecnologia de redução química *in situ* por injeção de suspensão de ferro zero valente nanométrico (nZVI). Para atingir tal objetivo, foi prevista a utilização de protocolos de ensaio de bancada, com colunas de Plexiglass® preenchidas por material poroso, com circulação de solução a concentrações conhecidas de um horizonte bem caracterizado, *in situ*, sob vazões controladas e com portas de amostragem em distintos pontos da coluna, visando avaliar o estabelecimento de uma zona reativa. Na presente abordagem, utilizou-se dois materiais litológicos, sendo um litotipo saprolítico do próprio site (horizonte mais impactado) e uma areia fina quartzosa (controle), utilizando ainda água subterrânea coletada do horizonte alvo – mais propício para o objetivo do teste –, refletindo a massa em fase dissolvida. O teste se propôs ainda a observar o controle mineralógico/estrutural dos diferentes horizontes utilizados para avaliar

o tipo de resposta e os desafios operacionais que pudessem ser esperados em escala de teste piloto/*full scale*. O estudo permitiu verificar a eficácia do reagente na tratabilidade de concentrações de etenos clorados em concentrações de entrada da ordem de  $10^3$  ppb em ensaio de bancada, com clara alteração de parâmetros físico-químicos (alcalinização e redução do potencial redox). O abatimento de concentrações atingiu patamares da ordem de 85 a 90% em relação às concentrações de entrada. A rápida cinética química provavelmente causou a não geração ou acúmulo de cloreto de vinila associado a um expressivo aumento na concentração de cloreto (de 20 a 35-40 mg/L), indicando um perfil de reatividade química, agressivo à destruição da ligação C-Cl, em favor da geração da ligação C-H. Efeitos hidráulicos foram observados, como redução de porosidade e criação de caminhos preferenciais por fraturamento hidráulico, o que impactou na dinâmica de transporte, representando desafios técnicos comuns à escala de campo. O estudo permitiu concluir que, dentro das condições experimentais utilizadas, é possível argumentar a favor da aplicação do insumo em campo, uma vez que observadas as variáveis relevantes a uma entrega e tempo de reação compatíveis com a mudança de escala.

#### **6.4 Introdução**

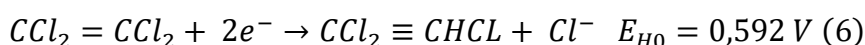
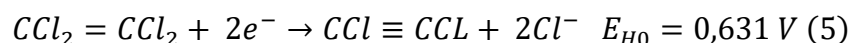
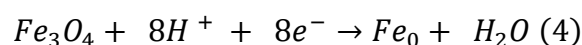
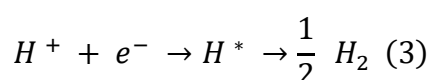
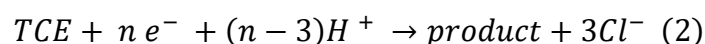
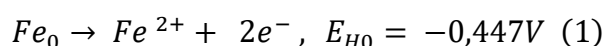
O gerenciamento de áreas contaminadas exige um modelo conceitual robusto, como preconiza a Decisão da Diretoria 038 (CETESB, 2017), que podem assumir proporções desafiadoras por sua complexidade (ITRC, 2017).

Locais de interesse ambiental, como a região de Jurubatuba (Lojkasek-Lima, 2018; Pino et al., 2021; Cetesb, 2023) apresentam desafios ambientais devido à complexa distribuição vertical de contaminantes industriais, como os solventes etenoclorados, ao longo do perfil de alteração de rocha, desenvolvido sob clima tropical.

A extensa revisão bibliográfica – conduzida em nível internacional e nacional, por Phenrat et al. (2019), Araújo et al. (2015), Checkli et al. (2016), Manfron et al. (2020) – indica uma extensa aplicação, com eficácia comprovada para degradação de poluentes em água subterrânea, incluindo os etenos clorados, como PCE, TCE, cis-1,2-DCE e CV. Em contrapartida, uma lacuna na aplicação da tecnologia em campo (escala piloto e/ou *full scale*) pode ser

observada, em especial no Brasil, onde a tecnologia não tem aplicação na forma de nanopartículas.

Todavia, ressalta-se que as nanopartículas deveriam, em princípio, se mostrar mais eficazes, dada a maior velocidade da cinética química na disponibilização de elétrons, para o processo de redução química, através da oxidação de átomos de ferro zero valente, conforme as equações químicas (Equações 1 a 6) apresentadas por Liu et al. (2005) e Phenrat (2019).



Jun-Young Ahn et al. (2021) investigaram parâmetros sensíveis para uma entrega bem-sucedida de nZVI em campo, na qual verificaram que era necessário considerar heterogeneidades e caminhos preferenciais de fluxo.

Marcon et al. (2021) sintetizam uma revisão bibliográfica robusta abordando os aspectos de remediação de solos e águas subterrâneas por nanopartícula, na qual são apontadas as limitações técnicas, econômicas e de impactos secundários e as precauções a serem levadas em conta para avançar no futuro uso em escalas de campo (*full scale*).

Payne et al. (2008) discorrem sobre os desafios em relação ao aspecto hidráulico, tipicamente encontrados na propagação de volumes injetados nas matrizes porosas de aquíferos. O fenômeno ocorre como a resposta das forças sobre fluidos incompressíveis dentro de um aquífero ou meio poroso, como as inércias vertical e lateral da massa de água/solução remediadora, a existência de zonas de maior ou menor permeabilidade e, ainda, porções impermeáveis, dada sua incompressibilidade de fundo ou lateral.

Considerando que a área de enfoque possui um entendimento conceitual do meio físico e da distribuição da massa de contaminantes avançados, argumenta-se que um estudo acerca da avaliação do potencial da eficácia

esperada para um insumo – tal como o nZVI, em ensaios de coluna –, possa contribuir, como parte da metodologia em escala de campo, para o avanço do gerenciamento ambiental da área de enfoque.

Os objetivos deste estudo visaram avaliar a eficácia da redução química de compostos organoclorados usando a variedade de nZVI NANOFERSTAR®, como um pó seco, estável em atmosfera. Para tanto, foi considerada a utilização de materiais de uma área de interesse extensivamente caracterizada quanto ao seu modelo conceitual ambiental (Lojkasek-Lima, 2018).

O estudo buscou replicar condições hidroquímicas de campo, incluindo a interação com a mineralogia de um solo saprolítico alvo e uma matriz de controle, composta de areia quartzosa bem selecionada. Para tal, baseou-se em um ensaio de coluna, o qual traz grandes vantagens como instrumento científico para estudos hidrogeológicos e de grande complexidade, como é o caso dos sistemas naturais (Lewis & Sjöström, 2010; Gilbert et al., 2012).

Em suma, o presente estudo buscou avançar o entendimento e a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente na remediação de áreas contaminadas por solventes clorados, com ênfase na região brasileira da Cidade de São Paulo no bairro do Jurubatuba. Contribui-se, assim, para o acervo de publicações de cunho prático, demonstrando a possibilidade de ampliar o repertório de técnicas de remediação, com a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente, no âmbito do gerenciamento ambiental de uma das importantes áreas de interesse ambiental do Brasil: o distrito do Jurubatuba (CETESB 2023).

## **6.5 Metodologia**

O trabalho baseou-se na montagem de um aparato experimental que pudesse ser correlacionado e extrapolado, em certa medida, para a realidade *in situ*, ao menos sob o aspecto hidroquímico e do conjunto mineralógico de um horizonte alvo.

São descritas, de forma geral, as etapas metodológicas consideradas para a coleta de amostras em campo e laboratório, montagem do aparato experimental, testes hidráulicos realizados, preparo e acondicionamento de



suspensão (*slurry*) de nZVI e amostras coletadas em laboratório, bem como o transporte até o laboratório analítico comercial – Vapor Solutions.

O principal parâmetro de enfoque do estudo foi a eficácia do reagente nZVI NANOFER STAR ® no abatimento de concentrações de compostos organoclorados dentro de um determinado arcabouço poroso saprolítico, como aquele encontrado no contexto da área de interesse e do próprio Jurubatuba, em maior escala.

A Figura 22 ilustra, a seguir, o diagrama esquemático da metodologia empregada, considerando a coleta de amostras do poço PM-11A, na área de enfoque, e o aparato experimental.

Foram adaptadas em colunas (moagem, peneiramento e compactação – gerando amostras deformadas) as amostras de saprolitos de gnaiss semi-indeformadas obtidas da área considerada para o estudo de caso (testemunhos de sondagem rotativa).

O sistema montado foi amostrado periodicamente com frequência semanal e em distintos pontos visando avaliar os efeitos do insumo remediador e sua eficácia, bem como avaliar potenciais desafios técnicos e operacionais para uma possível etapa de ensaio piloto ou *full scale* em campo.

A amostra de água contaminada foi coletada em campo no poço PM-11A através de um sistema de bomba peristáltica, após a estabilização de parâmetros físico-químicos (ABNT NBR 15847, 2010; ANA, 2012) para garantir um volume de água subterrânea representativa da formação aquífera impactada. A amostra, com cerca de 50 L, foi acondicionada em recipiente hermético, em volume suficiente para a duração do ensaio – cerca de 30 dias –, durante o qual foi monitorada a evolução das condições físico-químicas e considerada as perdas associadas à liberação de espaço interno no reservatório.

Ainda com base no diagrama esquemático da Figura 22, são representadas as linhas e componentes para indução de fluxo da amostra de campo, ao longo das colunas preenchidas com material da área e de controle (mineralogia quartzosa menos reativa), simulando o fluxo natural do aquífero nas litologias consideradas dentro das colunas 1 e 2.

- As colunas são representadas com diversas portas, nas quais foram definidas três (03) portas de amostragem (entrada – base;

intermediária; e saída – topo), em eventos semanais, ao longo de 31 dias.

- Outras portas intermediárias foram utilizadas para injeção da solução do produto remediador, ao longo do comprimento das colunas, representando poços de injeção e visando uma maior dispersão da solução na coluna, através de seu diâmetro e contornando dificuldades técnicas, com entupimento de portas de injeção por aglutinação de partículas.
- Por fim, a água que atravessou a coluna foi acondicionada em um segundo reservatório hermeticamente selado, dentro do laboratório, para posterior destinação. O processo de preparo da suspensão de nZVI seguiu recomendações técnicas do próprio fornecedor, que constam no manual (Anexo II)
- O processo de coleta e preservação de amostras seguiu as normativas de coleta e preservação de amostras da norma ABNT NBR 15847/2010, ajustadas para o ensaio de laboratório. Os seguintes aspectos foram considerados para o procedimento de coleta:
  - Coleta através da porta de entrada à vazão ajustada com a bomba Watson Marlow (11 a 39 mL/h), no experimento com seringas, nas portas intermediárias e de saída.
  - Medição dos parâmetros físico-químicos associados à saída das colunas, sendo a única alíquota suficiente para tal medição.
  - Filtragem das amostras para metais dissolvidos através de filtros com diâmetro de 25 mm e malha 0,45 micras.
  - Acondicionamento em frascaria, preparada com preservantes específicos para os parâmetros considerados – VOC, Metais totais e dissolvidos, ânions (cloreto, nitrato, sulfato), e alcalinidade total – , fornecidos pelo laboratório comercial Vapor Solutions ®.
  - Preservação, sob condições de refrigeração entre  $2\pm 4^{\circ}\text{C}$ , de forma a minimizar perdas na etapa de transporte e reduzir a cinética química dentro dos frascos, com entrega ao laboratório dentro dos respectivos holding times de cada amostra.

- O Anexo I traz o registro fotográfico do processo metodológico, com legendas e detalhamentos de cada etapa e aspectos relevantes no processo experimental, incluindo a montagem das colunas, testes de vazão, preparo da suspensão de nZVI e coleta de amostras.

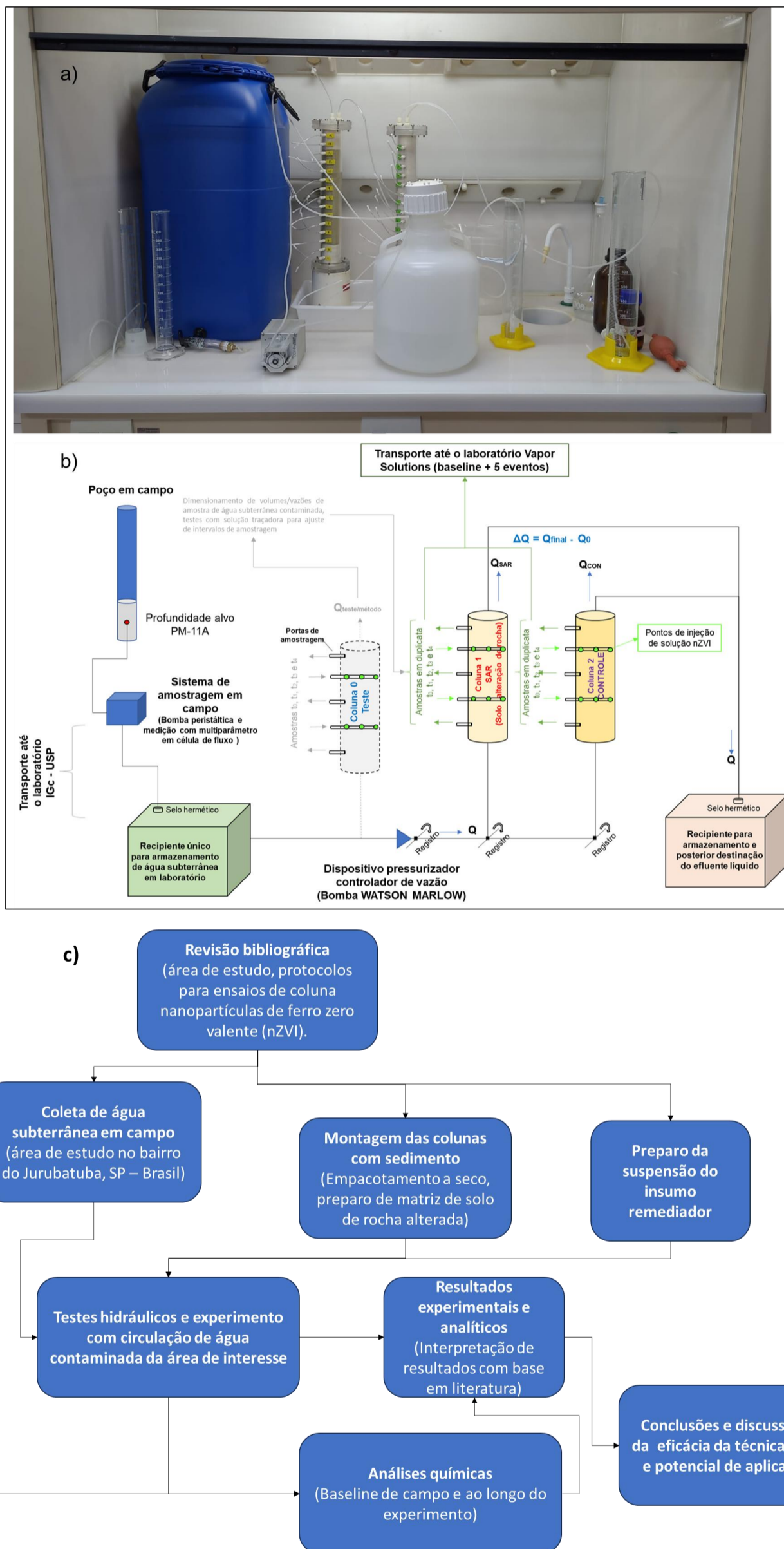


Figura 22 – a) aparato experimental montado e em fase de testes hidráulicos, com água deionizada e solução traçadora, para estudo de características hidráulicas (porosidade, vazões operacionais, condutividade hidráulica estimada, tempo de ensaio disponível com relação ao volume coletado em campo); b) diagrama esquemático da metodologia a ser empregada; c) fluxograma geral do método da pesquisa.

### 6.5.1. Coleta de amostra em campo

Foi utilizada água subterrânea contaminada da área de enfoque no horizonte alvo da litologia utilizada, coletada no poço PM-11A, com seção filtrante localizada no aquífero granular saprolítico, onde ocorre uma biotita gnaisse bandado, com melanossoma e leucossoma bem-definidos.

Água subterrânea coletada a partir do horizonte alvo foi mantida sob condições de temperatura ambiente, com armazenamento em recipiente hermético e em laboratório, com temperatura controlada (faixa de temperatura ambiente 19 a 24 °C), similares às condições da água subterrânea *in situ*.

A Figura 23 ilustra, a seguir, o procedimento de coleta em campo. Medidas de controle para mitigação de efeitos de perdas e contaminação cruzada foram adotadas, além de coleta das amostras após a estabilização dos parâmetros físico-químicos.



Figura 23 – Procedimento de coleta em campo

Não foram adicionados preservantes, como HCl para inibir biotransformações dos analitos voláteis (Squillance et al. 1999). A adição do preservante comumente utilizado poderia interferir nas características físico-químicas da alíquota de água subterrânea e alterar o equilíbrio químico das reações de decloração redutiva, que também produziriam o íon cloreto (Bard et al., 1985, O'Carroll et al., 2013 e Phenrat et al., 2019).

A coleta foi realizada com base no histórico de contaminação por etenos clorados, no poço PM-11A (Lojkasek-Lima, 2018). Para a coleta das amostras de água subterrânea foi considerada, de forma orientativa, a metodologia de

amostragem por baixa vazão (*low flow*), conforme disposições da norma ABNT NBR 15847:2010.

O ensaio em campo se deu através de bomba peristáltica, com medição contínua de parâmetros físico-químicos até a estabilização da coluna d'água, dentro do referido poço, indicando equilíbrio entre o volume no tubo e a formação geológica.

Uma vazão mínima foi utilizada para produção de rebaixamentos desprezíveis. O poço em questão demonstrou boa capacidade hidráulica, com nível d'água inicial de 2,67 m e variando até 2,71 m. Este procedimento visou garantir fluxo laminar entre a formação geológica, pré-filtro e sistema de amostragem, minimizando efeitos de turbulência e perdas de compostos voláteis no processo de amostragem.

A amostra coletada em campo foi encaminhada para o laboratório analítico mantendo-se a rastreabilidade dos frascos contendo alíquotas para cada parâmetro, realizada por intermédio de cadeias de custódia.

As amostras foram mantidas sob condições de preservação, com resfriamento e temperaturas entre  $4 \pm 2$  °C, e acondicionadas em frascos específicos com soluções preservantes, para os tipos de analitos de interesse.

### **6.5.2. Montagem e preparo das colunas**

O aparato experimental, construído por Suhogusoff (2010), foi montado no laboratório LACQUA, do Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas (CEPAS), do Instituto de Geociências (IGc – USP).

O recipiente, contendo o volume de água subterrânea extraído em campo, foi armazenado no laboratório, dentro de uma capela com exaustor de ar, próximo às colunas SAR e CON. As colunas, por sua vez, foram manipuladas para eventos de injeção e coleta de amostras contendo compostos orgânicos voláteis (eventos de amostragem).

As colunas foram preparadas, levando em consideração a adaptação do horizonte saprolítico amostrado, para uma matriz granular desagregada e homogeneizada, para refletir a mineralogia local e viabilizar o empacotamento dos grãos em uma das colunas, de forma similar à coluna de controle.

As colunas foram posicionadas em uma cota intermediária, em relação ao reservatório maior, com a água subterrânea da área de estudo, visando equilibrar as pressões de entrada causando vazamentos na porta de entrada.

As colunas foram submetidas a testes de vazão preliminares, com água deionizada e solução traçadora (bicarbonato de sódio), para avaliar os tempos de chegada e estimar as vazões de operação da bomba peristáltica, sem esgotar o volume disponível na bombona contendo a água da área de estudo.

As colunas utilizadas foram construídas por Suhogusoff (2010), sendo constituídas por cilindros acrílicos (*Plexiglass®*) de 5 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. As colunas contam com 15 aberturas (portas), nas quais foram fixadas 15 conexões macho em rosca (*nylon*) de 1/16" (Fabricante *Swagelock*) para efeito de amostragem/injeção via seringas ao longo do comprimento da coluna. Nas extremidades, encontram-se duas conexões macho em rosca (*nylon*), de 1/8", com selo do tipo O-ring, para inserção de mangueiras e viabilizar a circulação dos fluidos, mimetizando as taxas de fluxo observadas no aquífero para cada uma das litologias representadas.

As colunas foram pesadas, com todos os acessórios periféricos (mangueiras de teflon, torneiras, dispositivos para interrupção de fluxo, filtros etc.), em quatro distintos cenários: a) seca; b) preenchida com água; c) preenchida com sedimentos: material de controle – areia quartzosa de pré-filtro de aplicação nobre; e sedimentos/saprólito secos desagregados, peneirados e homogeneizados; e d) preenchida com material granular e saturado com água deionizada.

A Tabela 6 apresenta as medições realizadas nas colunas para identificação de parâmetros, como peso, densidade do espaço interno e porosidade. Tais parâmetros foram utilizados para balizar aspectos operacionais do ensaio, sobretudo com relação às vazões possíveis dentro do volume de água bruta disponível.

Tabela 6 - Medidas das colunas (dimensões, peso, densidade e porosidade total)

Medição	SAR	CONTROL E
	Dimensão	
<b>Dimensões da coluna</b>	<b>L (cm)</b>	
L (cm)	40,0	
diâmetro interno (cm)	5,0	
raio interno (cm)	2,5	
Volume vazio (cm <sup>3</sup> )	772,5	
Area (cm <sup>2</sup> )	19,3	
<b>Pesagem</b>	<b>M (g)</b>	
Massa coluna vazia com ar	1450	1450
Massa coluna preenchida com material seco	2740	2860
Massa SAPRÓLITO + AREIA	1290	-
Massa areia pré-filtro CONTROL	-	1410
Massa saturada coluna (água deionizada)	1620	1607
Massa saturada coluna (solução traçadora)	1622	1607
Massa Final coluna (água bruta e precipitados)	1670	1650
<b>Densidade volume interno</b>	<b>M/L<sup>3</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	
Densidade (seca)	1,670	1,825
Densidade (saturada água DI)	2,097	1,994
Densidade (saturada solução Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	2,100	1,995
Densidade (final)	2,162	2,136
<b>Porosidade</b>	<b>%</b>	
Porosidade (saturada água DI)	22,01	20,32
Porosidade (final)*	28,48	25,89
<b>Volume poros em relação à coluna interna (772.5 cm<sup>3</sup>)</b>	<b>M/L<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>)</b>	
Volume poros (saturada água DI)	170,0 3	156,97
Volume poros (final)	220,0 1	200,00

Obs.: M = massa; L = comprimento; “\*”: aumento de porosidade por fraturamento hidráulico no ensaio

Os sedimentos utilizados foram subdivididos em dois tipos: SAR (solo de alteração de rocha/saprolítico) e CON (controle). O material denominado como SAR consiste em um agregado granular, preparado com base em testemunhos obtidos por Lojkasek-Lima (2018) do horizonte de biotita gnaisse bandado.

O material denominado como CON, consiste em uma areia quartzosa fina e bem selecionada, de uso ornamental, para comparação de potenciais efeitos hidráulicos e geoquímicos induzidos pela mineralogia do material disponível na coluna preenchida com o material SAR.



Foram utilizadas as peneiras Bronzinox, de aço inoxidável e certificadas pela norma ISO 3310/1, com malhas *mesh 25, 40 e 60* (710, 425 e 250  $\mu\text{m}$ , respectivamente). As alíquotas, geradas após sucessivas desagregações, foram reagrupadas em uma faixa mais restrita de granulometria, parcialmente homogeneizada, com a presença predominante de granulometrias 425 e 250  $\mu\text{m}$ , descartando-se o resíduo mais fino que 250  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, foi produzido um sedimento com granulometria de areia fina a muito fina (ABNT NBR 7181, 2018).

A exclusão dos sedimentos mais finos visou evitar um material muito mal selecionado e de condutividade hidráulica demasiadamente díspar em relação à coluna de controle.

Os dois materiais foram secados em estufa a 50 °C (Melo et al., 2004) por 48 horas, em assadeiras com os sedimentos espalhados na maior área possível (~30x30 cm), visando a não alteração de minerais argilosos expansivos potencialmente presentes.

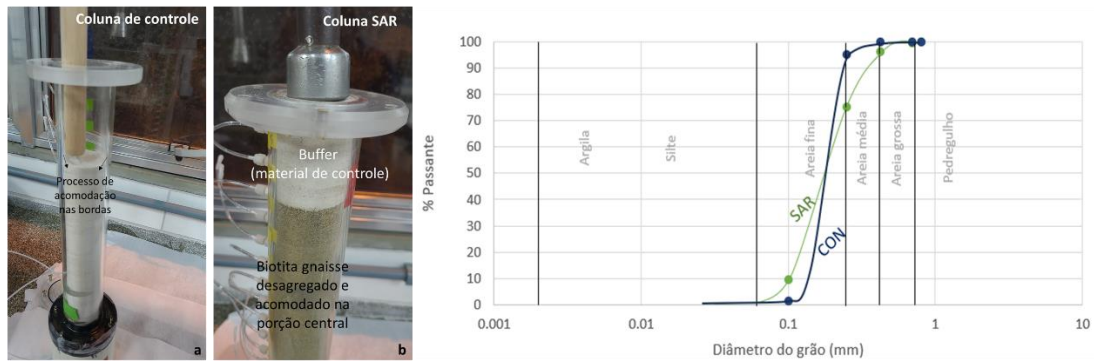
Os sedimentos SAR e CON foram empacotados a seco na parte interna da coluna, com o derramamento de grãos homogeneizados (SAR), em camadas incrementais de 0,2 cm de espessura, com suave compactação com pistão metálico de aço inox (inerte), conforme ilustrado na Figura 24.

No caso da coluna SAR, foi adicionada uma camada tampão da mesma areia utilizada na coluna CON. As injeções foram programadas para ocorrer apenas dentro da matriz saprolítica obtida em campo. Na coluna CON, as injeções foram projetadas para ocorrer de forma paralela e nas mesmas portas que a coluna SAR.

O registro fotográfico no Anexo I ilustra os materiais SAR e CON, como obtidos originalmente, e no processo de moagem, peneiramento, secagem e montagem das colunas a seco.

As colunas foram saturadas de forma lenta, por capilaridade, e invertidas para embebição por gravidade, de eventuais poros preenchidos por ar. Testes de vazão foram realizados visando identificar a vazão operacional ótima.

Com os testes hidráulicos, foi possível obter uma estimativa de parâmetros de fluxo (condutividade hidráulica e porosidades totais e vazões operacionais da bomba *Watson Marlow* modelo 401UDM3 utilizada.



### Processo ensaios hidráulicos

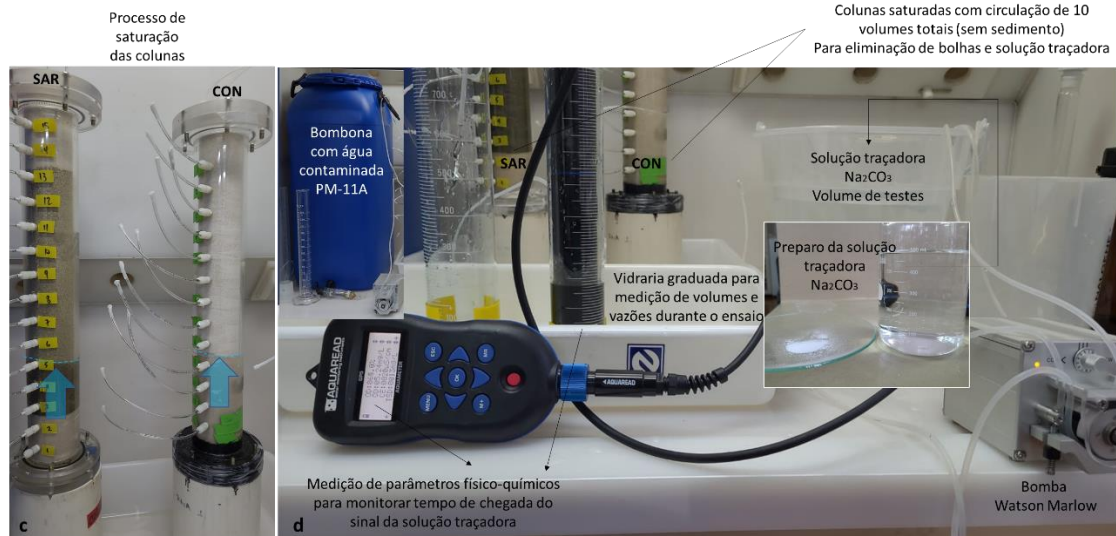


Figura 24 – Preparo das colunas, com preenchimento por material granular de controle (CON) e saprolítico (SAR) desagregado. a) processo de empacotamento por incrementos finos; b) coluna SAR, com material geológico, montada com camada tampão. Procedimento de saturação das colunas e ensaio hidráulico, com solução traçadora e aparato experimental montado; c) processo de saturação das colunas; d) aparato experimental montado para ensaios hidráulicos, com solução traçadora e medição de volumes e vazões

### 6.5.3. Preparo de suspensão de nZVI – NANOIRON STAR ®

Para a preparação da suspensão de nZVI NANOIRON STAR – pó seco estável em ar ( $59,8 \pm 1,3$  nm), estabilizado com camada de óxido de ferro ( $\sim 4,3 \pm 0,53$  nm) –, foi utilizada uma bacia de aço inox para mistura com *mixer* de cozinha, com pás em aço inox, de modo a produzir os esforços cisalhantes intensos para ativação da suspensão de partículas a 20% de pó seco e 80% de água em peso.

O tempo de agitação recomendado pelo fabricante, pelo método adotado, foi de 10 minutos. A proporção informada no manual de preparo é de 100 g de NANOIRON STAR para 400 mL de água.

A calda *slurry* foi ativada em temperatura ambiente em uma garrafa PET pré-lavada, com água deionizada e detergente Extran®, com enxágues sucessivos com água deionizada, seguida por secagem. Após dois (02) dias, a garrafa, ligeiramente pressurizada com gás hidrogênio, foi utilizada para coleta de alíquotas da suspensão de nZVI com seringas, considerando agitação, para evitar coagulação e entupimento na seringa e agulha, até o momento da injeção nas portas intermediárias das colunas. A Figura 25 ilustra o procedimento de preparo da suspensão de nZVI para o ensaio, bem como características de reatividade após ativação via processo de erosão da camada de óxido de ferro por alto cisalhamento, conforme o manual do fabricante.

Rodadas de preparo da suspensão foram realizadas a cada 7 dias, após a primeira injeção, visando garantir uma faixa ótima da reatividade da suspensão. Os volumes injetados nas colunas, em portas intermediárias, foram de 3 a 5 mL, com concentração de Fe0 de aproximadamente 15%, considerando evitar a queda na reatividade entre dias de injeção.

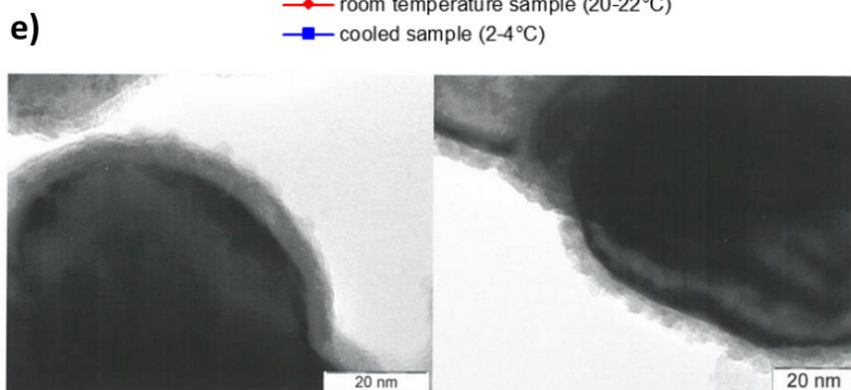
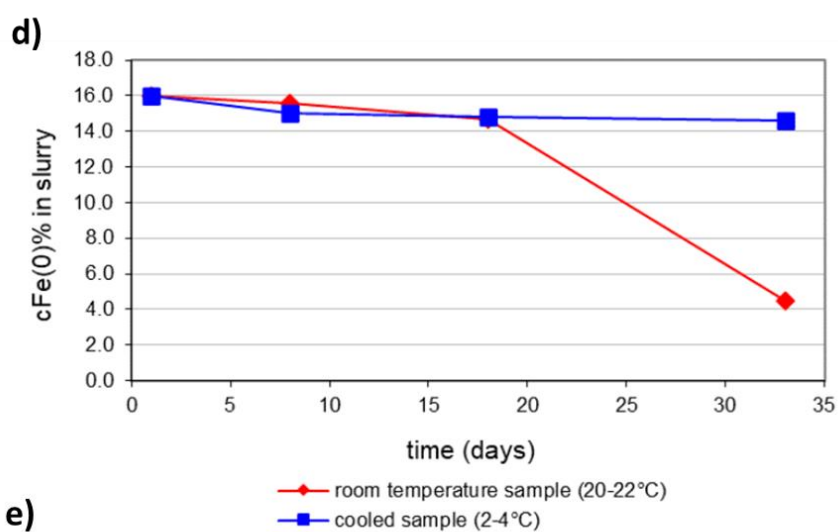


Figura 25 – Procedimento de preparo da suspensão de nZVI. a) pesagem do reagente seco passivado em balança analítica; b) preparo da solução por cisalhamento intenso, por 10 minutos, para abrasão da camada de óxido de ferro e subsequente ativação por 48 horas; c) coleta de volumes fixos para injeção nas colunas com seringas e agulhas descartáveis; d) reatividade do NANOFER STAR após ativação sob temperatura ambiente e refrigerada; e) fotografia microscópica de partículas de nZVI pré e pós-ativação. Fonte: Manual de preparo do fornecedor NANOFER.

#### **6.5.4. Injeção da suspensão (*slurry*) e amostragem nas colunas**

As injeções foram realizadas por meio de seringas de 3 mL, através das portas de injeção nº 03, 04, 07, 08, 09, 12 e 13. As portas 01, 02, 14 e 15 da coluna SAR dão acesso ao material utilizado como tampão (areia controle – coluna CON).

As portas de injeção foram definidas dessa forma de modo a criar uma zona reativa ao longo do comprimento da coluna que permitisse verificar a eficácia nas portas OUT (saída no topo) e MID (intermediária).

O volume a ser injetado em cada seção anular, correspondente a cada porta de injeção, foi estimado em cerca de 14,48 mL. Contudo, não foi possível injetar mais do que 3 a 5 mL em cada porta, em cada evento de injeção, devido à rápida aglutinação de partículas na seringa e no meio poroso.

Os eventos de injeção ocorreram a cada três dias, alternando-se portas utilizadas em cada setor (base, meio e superior), de forma a evitar pressões de injeção que pudessem causar fraturamento hidráulico.

A Figura 26, a seguir, ilustra esquematicamente a metodologia aplicada para injeção da suspensão de ZVI, preparada conforme o manual fornecido pelo fabricante e discutido anteriormente.

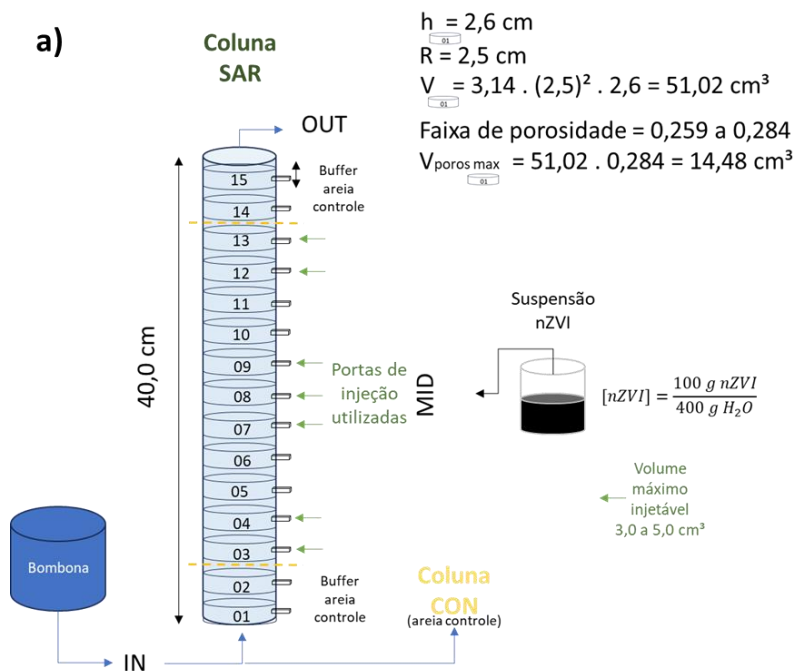


Figura 26 – a) esquema representando eventos de injeção da suspensão de nZVI; b) suspensão preparada, ativada ao longo de 48 horas, em garrafa PET e coletada em seringa para injeção nas portas intermediárias, no corpo das colunas SAR e COM; c) início da injeção de nZVI na coluna CON (esquerda); estágios intermediários da injeção na coluna de controle (direita).

### 6.5.5. Medição de parâmetros físico-químicos e análises químicas

Foram medidos os parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução, em alíquotas de efluente, periodicamente ao longo do ensaio. O equipamento utilizado foi multiparâmetro o Aquaread, com o equipamento Aquaprobe AP-700, de propriedade do Instituto de Geociências, laboratório Lacqua.

As amostras segregadas para análise foram mantidas sob condições de preservação, com resfriamento entre temperaturas de  $4 \pm 2$  °C e acondicionadas em frascos específicos, com soluções preservantes para os tipos de analitos de interesse.

As análises químicas foram conduzidas no laboratório ECONSULTING. As amostras do ensaio foram entregues sob condições de preservação, com registro feito por cadeias de custódia fornecidas pelo próprio laboratório, e registro de entrada com *checklist* de recebimento das amostras.

O laboratório é acreditado pelo Cgcre, de acordo com a norma ABNT ISO/IEC 17025, sob o número de cadastro CRL 0940. Os métodos analíticos empregados pelo laboratório foram específicos para cada analito, conforme a relação a seguir:

- VOC: PO-102
- Cloreto, Nitrato e Sulfato: PO-089
- Alcalinidade em carbonatos e total: PO-001
- Metais totais e dissolvidos: EPA 3015 A/6010D
- Alumínio, Ferro e Manganês totais e dissolvidos: PO-091

A frascaria fornecida pelo laboratório, para acondicionamento das alíquotas obtidas em campo e a partir da amostragem das colunas, para cada analito específico, é listada na sequência:

- VOC: Vial 40 mL, com 4 gotas de HCl 1:1
- Metais totais e dissolvidos: Âmbar 250 mL, tarja amarela, com HNO<sub>3</sub> concentrado
- Ânions maiores (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup>): âmbar 250 mL, tarja verde, com 2 mL HNO<sub>3</sub> concentrado
- Alcalinidade: âmbar 250 mL, sem preservante

Anexo I, relatório fotográfico, ilustra as amostras coletadas e os pontos de amostragem considerados.

## 6.6 Resultados

Os resultados obtidos foram discutidos nessa seção, à luz da literatura sobre o tema, amplamente consolidada em revisões, abrangendo a curva de desenvolvimento da tecnologia até o ano 2018. Discutem-se os seguintes aspectos relevantes, a partir da revisão bibliográfica e ensaio realizado:

- O grau de representação das condições geoquímicas *in situ* em laboratório por meio da recontaminação de matriz aquífera saprolítica (preparada como um sedimento), com água subterrânea impactada de uma área extensivamente caracterizada.
- Avaliação dos resultados analíticos, com base na fundamentação teórica sobre redução química de solventes organoclorados.
- Avaliação de efeitos adversos potencialmente observados, tanto do ponto de vista hidráulico quanto analítico, diante da abordagem metodológica da pesquisa, considerando os desvios entre os cenários ideais – *in situ* vs ensaio de laboratório.
- Indicação de riscos e efeitos colaterais potenciais decorrentes do emprego da técnica de redução com nZVI, do ponto de vista hidrogeoquímico, para embasar argumentos no sentido de expandir sua aplicação *in situ* junto ao órgão público federal – IBAMA.

Dessa forma, nas seções subsequentes são discutidos: a) a representatividade do estudo sob a óptica da hidráulica do ensaio de bancada; b) efeitos de mineralogia encontrada em campo e de controle (quartzo); c) rastreabilidade de perdas associadas ao processo metodológico; e d) uma avaliação da performance geral do reagente NANOFER STAR, de forma espacial e temporal, formando uma zona reativa, bem como as limitações da técnica.



Com base nos entendimentos adquiridos por esse ensaio de bancada, o estudo procede com avaliação de *in situ*, considerando desafios inerentes apontados em literatura e antecipados pelo presente estudo.

### 6.6.1. Aspectos hidráulicos simulados

No aparato experimental montado, foi observada uma vazão média da ordem de 25 a 15 mL/h durante a execução do ensaio, dados os efeitos de perda de porosidade. A Figura 27, a seguir, ilustra a evolução das vazões durante o ensaio, plotando-se os volumes de efluentes acumulados em cada saída, pelo tempo total do ensaio. Argumenta-se que não foi observada uma estabilização do fluxo dada a dinâmica de variação do espaço poroso nas colunas.

Verificou-se uma perda de porosidade gradual decorrente da saturação de poros por partículas de ferro e, possivelmente, pela precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, na interface dos grãos da mineralogia inicial. Um ajuste linear produziu coeficientes de correlação em torno de 94% e coeficiente angular em torno de 14,0, o que representaria a vazão média ao longo do ensaio em mL/h. Contudo, esse valor de vazão melhor corresponde ao estágio final do ensaio, com a perda de porosidade em efeito.

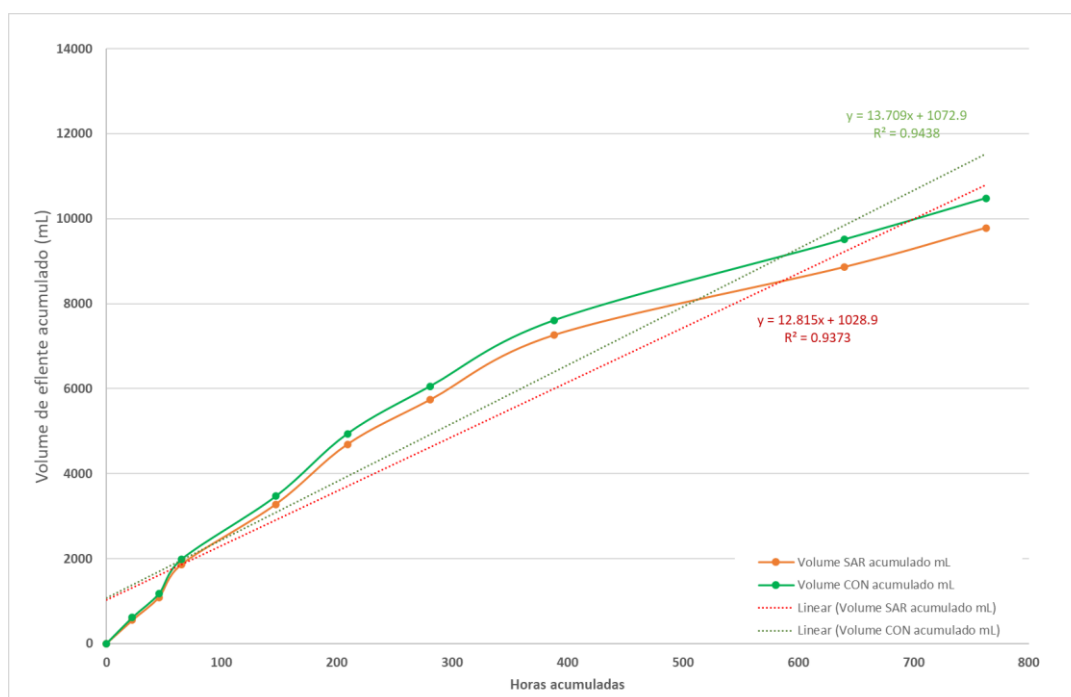


Figura 27 – Vazão nas colunas SAR e COM, ao longo do ensaio (ajuste polinomial de 2ª ordem e linear)

A partir da Lei de Darcy (Equações 7 e 8), foi possível estimar a condutividade hidráulica nas colunas, uma vez que são conhecidas as vazões e os parâmetros geométricos das colunas. As equações utilizadas (Fetter, 1994) para estimativa da condutividade hidráulica nas colunas foram:

$$Q = KA \left[ \frac{(h_1 - h_2)}{L} \right] \quad (7)$$

$$q = \frac{Q}{A} = -K \left[ \frac{(dh)}{(dl)} \right] \quad (8)$$

Onde:

Q: Vazão operacional medida, induzida pela bomba peristáltica de microvazões

K: condutividade hidráulica

A: seção transversal da coluna de raio 2,5 cm (área igual a 19,3 cm<sup>2</sup>)

dh = h<sub>1</sub>-h<sub>2</sub>: diferença de carga hidráulica entre extremidades das colunas, coincidente com a altura da coluna de 40 cm

dL= L: distância horizontal entre pontos de observação de carga hidráulica adotada como unitária (1,0) por ser uma coluna vertical.

Obs.: A carga hidráulica totalizou aproximadamente 40 +/- 0,5 cm em relação ao Datum arbitrário local (base das colunas), uma vez que o aparato experimental foi posicionado de forma a equilibrar a pressão, inicialmente exercida pela coluna na bombona com a água coletada em campo, após a saturação completa. Durante o ensaio, a vazão foi ajustada de modo a não esgotar o volume inicial disponível e vencer a altura das colunas à vazão mínima compatível com o tempo de ensaio alvo de ~30 dias.

As vazões iniciais para as colunas SAR e CON foram da ordem de 6,78x10<sup>-3</sup> cm/s e 7,58x10<sup>-3</sup> cm/s, respectivamente. As descargas específicas em cada coluna (q) foram de 3,5 x10<sup>-4</sup> cm/s e 3,9 x10<sup>-4</sup> cm/s, respectivamente, para o início do ensaio nas colunas SAR e CON. Ao final do experimento, as vazões se aproximaram em virtude dos efeitos de fraturamento hidráulico e obstrução de poros de forma diferenciada, e a descarga específica calculada, em ambas

as colunas, foi de aproximadamente  $1,1 \times 10^{-4}$  cm/s.

Pela Figura 28 é possível notar que, no experimento, as condutividades hidráulicas se mostraram similares e as colunas tiveram sua permeabilidade reduzida em aproximadamente meia ordem de grandeza, o que pode ser atribuído a efeitos de fraturamento hidráulico, preenchimento da porosidade secundária criada pela suspensão de nZVI, aglomeração das nanopartículas nesses trechos e em trechos porosos, ou ainda a precipitação de fases minerais sólidas na matriz porosa. O Anexo I ilustra, com maior detalhe, as feições citadas.

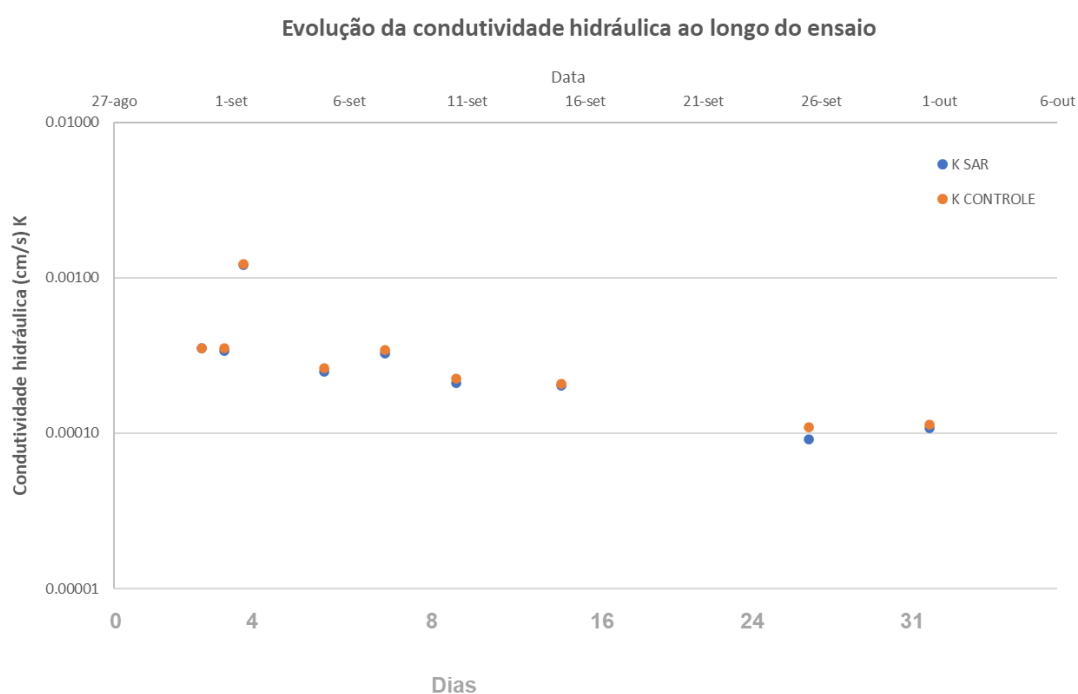
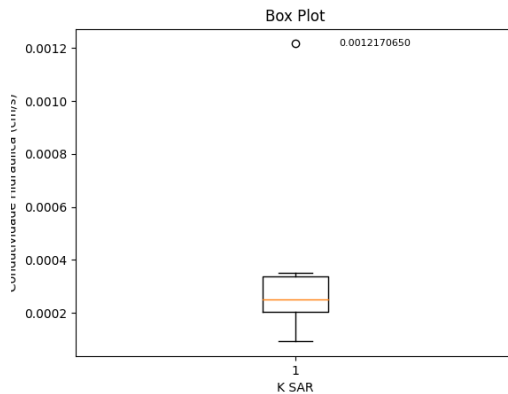


Figura 28 – Condutividade hidráulica nas colunas SAR e COM, ao longo do ensaio

Visando avaliar o erro no cálculo da condutividade hidráulica (K), foi considerado o domínio amostral das medidas de vazão por tempo, traduzidos em K em ambas as colunas SAR e CON, de forma que foram consideradas as distribuições dos valores em gráficos *box plot* (Figura 29 e Figura 30) e excluídos da análise os *outliers*, uma vez que os efeitos associados a essas medidas são conhecidos e se devem ao fraturamento hidráulico na operação das colunas.

Considerando a análise estatística dos dados contidos no domínio amostral, representativos do comportamento hidráulico ao longo do ensaio, foi

possível observar um coeficiente de correlação da ordem de 88,1% na coluna SAR e 88,8% na coluna CON, demonstrando uma certa consistência no comportamento hidráulico de ambas, apesar de questões operacionais, como o fraturamento hidráulico. Cabe ressaltar que os dados demonstram um comportamento transiente, no qual a variável condutividade hidráulica oscilou aproximadamente meia (1/2) ordem de grandeza em cerca de 30 dias de ensaio.



Cálculo	K SAR
Desv. Padrão	1,009E-04
Média	2,348E-04
Q1	1,318E-04
Mediana	2,294E-04
Q3	3,351E-04

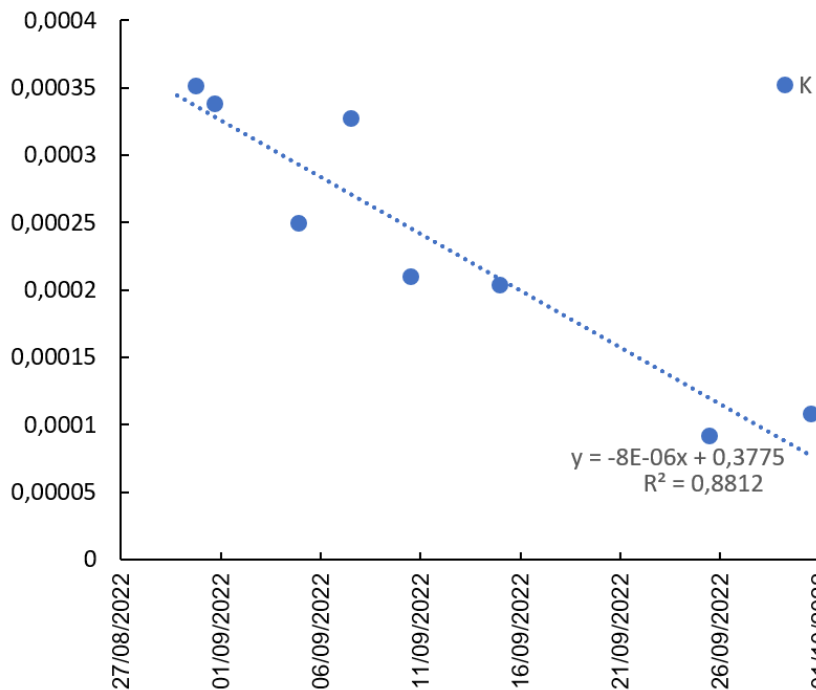
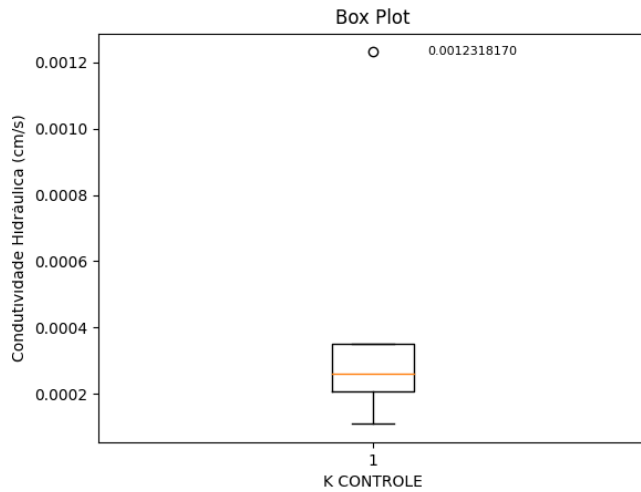


Figura 29 - Condutividade hidráulica na coluna SAR, ao longo do ensaio



Cálculo	K CONTROLE
Desv. Padrão	9,972E-05
Média	2,447E-04
Q1	1,372E-04
Mediana	2,426E-04
Q3	3,479E-04

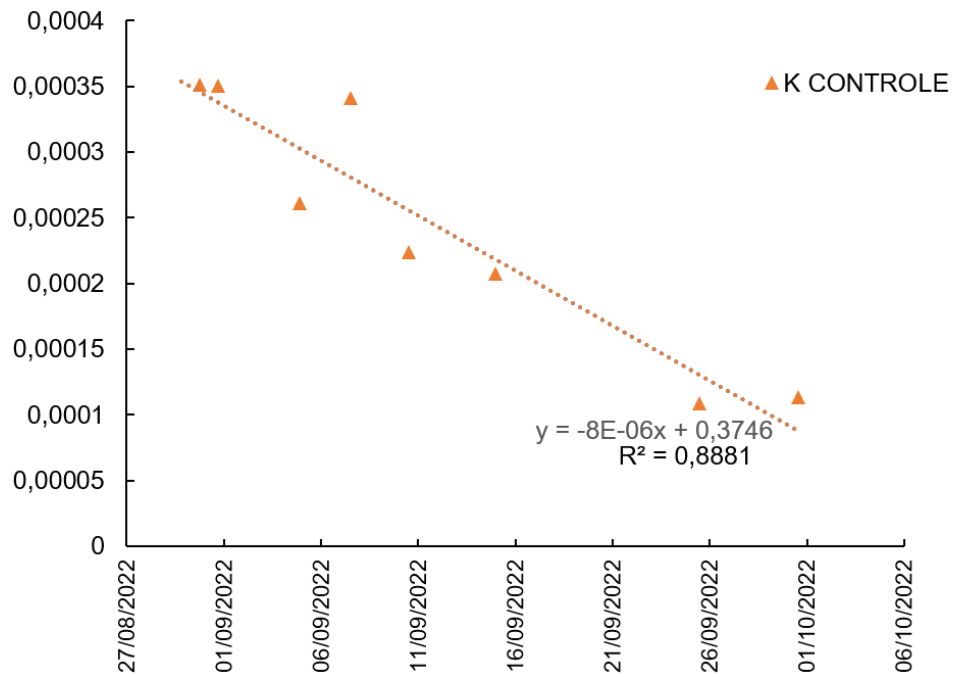


Figura 30 – Condutividade hidráulica nas colunas COM, ao longo do ensaio

### 6.6.1.1. Tempo de residência

O cálculo do tempo de residência nas colunas foi realizado através das equações 9 e 10, nas quais o tempo de residência TR é dado pelo quociente entre o volume V do sistema (porosidade efetiva) e a vazão q é a velocidade linear média de fluxo na coluna. Não foram considerados efeitos de dispersividade, uma vez que os dados utilizados para esse cálculo foram embasados no monitoramento da chegada de uma solução traçadora de bicarbonato de sódio, contabilizando de forma indireta os efeitos de dispersão na coluna, para um tempo de chegada obtido experimentalmente.

$$TR = \frac{L}{v} \quad (9)$$

Onde:

$$v = \frac{q}{nef} \quad (10)$$

v: velocidade de darcy (L/T)

q: fluxo específico (descarga por unidade de área – L/T)

n: porosidade efetiva

TR: tempo de residência (T)

L: comprimento da coluna (L)

A Figura 31 ilustra a variação do tempo de residência em horas, ao longo do ensaio. O tempo de residência inicial observado foi curto, entre 7,3 e 7,9 horas, e este parâmetro sofreu variações por efeitos de fraturamento hidráulico e obstrução parcial de poros com os eventos de injeção, atingindo tempos de residência da ordem de 24 a 30 horas.

Considerando esse aspecto operacional, bem como a necessidade de acúmulo de um maior volume de efluente para coleta do escopo analítico, os eventos de coleta foram direcionados a avaliar a progressiva mudança dos parâmetros físico-químicos da zona reativa provocada ao longo do comprimento das colunas, priorizando uma avaliação espacial do potencial de reatividade no interior das colunas, considerando o escopo analítico completo.

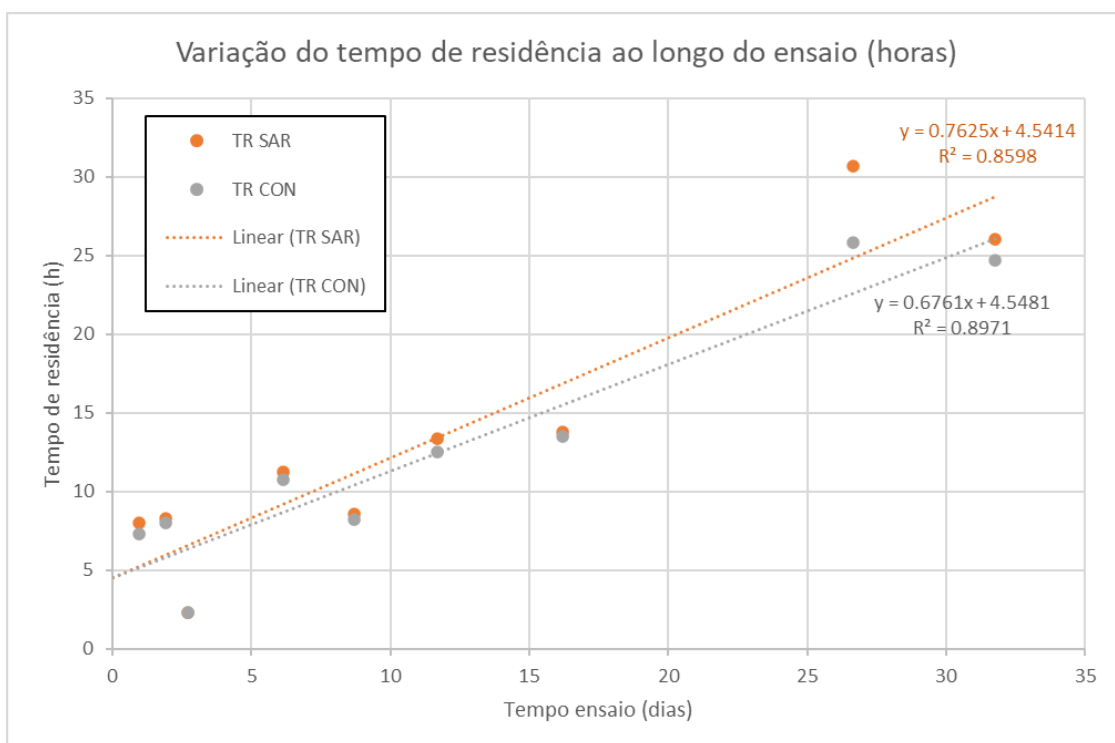


Figura 31 – Variação do tempo de residência (h) ao longo do ensaio

### 6.6.2. Variabilidade de entrada do sistema de bancada

Consideradas as perdas inerentes ao processo de amostragem e transporte, foram avaliadas as concentrações de entrada a partir do início do ensaio no laboratório, com todo o aparato conectado hidraulicamente.

Entre o início do ensaio com a amostra IN-01 e a última amostra IN-05, representando a entrada nas colunas pela porção basal, foram verificadas as concentrações e curvas ilustradas pela Figura 32. Observando os dados de entrada, é possível avaliar a magnitude das concentrações iniciais de PCE em relação aos demais organoclorados, e a consistência da ordem de magnitude das concentrações ao longo do ensaio, apesar das perdas verificadas.

A Figura 33, a seguir, ilustra o melhor ajuste possível para representação por regressão para cada curva individual (PCE, TCE e DCE), onde não foi possível verificar um padrão simples para as perdas. Infere-se que a queda abrupta nas concentrações entre coleta *in situ* de um volume expressivo (~50L), esteja associado ao seu transporte, provocando turbulência e volatilização no traslado e subsequente volatilização dentro do laboratório, sob condições

estáticas, por dezenas de dias, com *head space* crescente dentro da bombona, utilizada para armazenar a água subterrânea do poço PM-11A.

Uma hipótese para verificação de tal efeito pode ser a aglutinação de gotículas/coloides dentro da bombona, contendo a água subterrânea do poço (estática e com redução gradual de nível), resultando na formação de amostras com maiores concentrações. A hipótese de incerteza analítica variando dentro de uma mesma ordem de grandeza (3,3E+03 a 4,76E+03 ppb) pode ser uma questão pouco provável, uma vez que a variação da amplitude entre concentrações, nos primeiros nove dias, é da ordem de 24%.

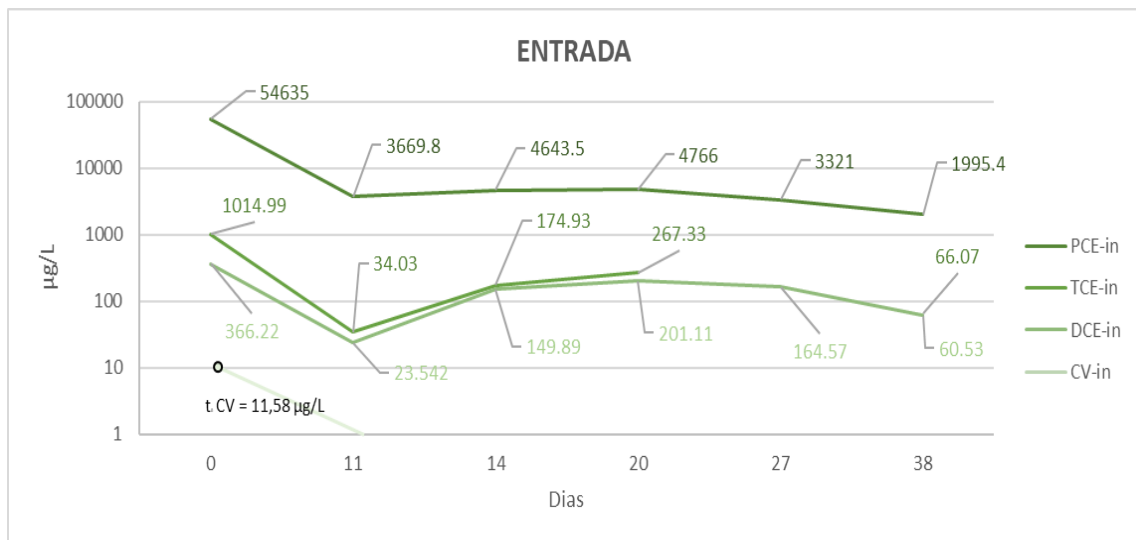


Figura 32 – Análise de perdas dentro do recipiente maior - amostras de entrada IN-00

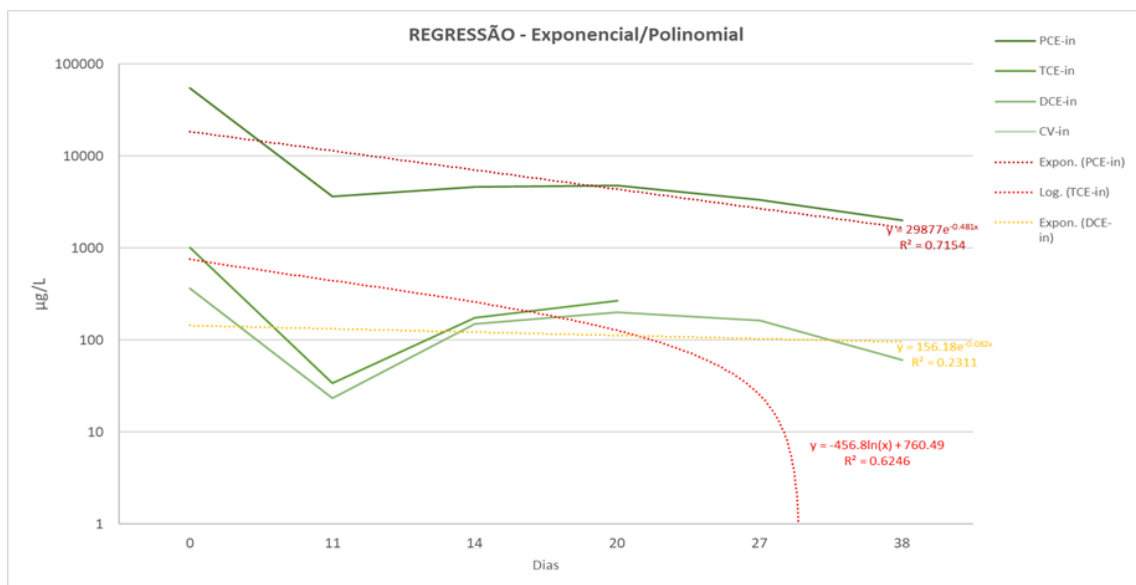


Figura 33 – Análise de perdas dentro do recipiente maior – ajuste de curvas (melhor ajuste)



### **6.6.3. Estimativa de perdas em coluna triplicata virtual – modelo analítico sem injeção de nZVI**

Devido a restrições experimentais, foi considerada uma abordagem analítica para estimar as perdas e processos de atenuação em uma terceira coluna hipotética, virtual, preenchida com o material da coluna de controle, adotando-se os parâmetros hidráulicos do início do teste da coluna controle real (CON).

O resultado da análise procedida com base na metodologia descrita no capítulo 5.1.3, considerando taxas de atenuação (meia-vida) dos etenos clorados PCE, TCE, cis-1,2-DCE e CV) para microcosmos e a variação dos tempos de residência observados, indicou que a atenuação por processos sem a injeção de nZVI é baixa e não pode ser considerado como um processo de perda correlacionável à atuação da zona reativa, provocada pela injeção de nZVI.

A Figura 34, a seguir, ilustra as concentrações de atenuação natural, que seriam observadas em uma coluna triplicata virtual preenchida com o material de controle. É possível notar que as concentrações na saída dessa coluna seriam atenuadas em no máximo 2%, conforme apresentado na Tabela 7.

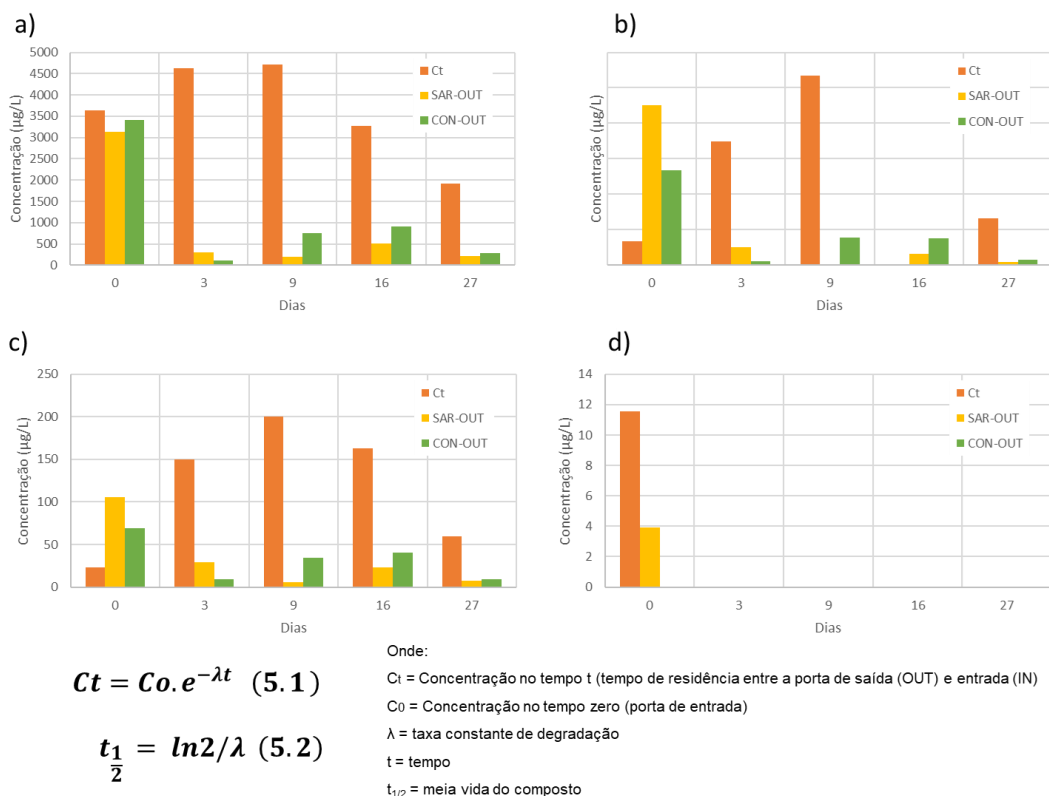


Figura 34 – Análise de perdas por atenuação natural, em coluna triplicata virtual ( $C_t$ ), em relação às concentrações de saída observadas (SAR-OUT e CON-OUT); a) PCE; b) TCE; c) 1,2-DCE; d) CV.

Pela Figura 34 supracitada, é possível notar que, para os compostos PCE, TCE, 1,2-DCE e CV, as concentrações que hipoteticamente seriam observadas no topo de uma coluna sem a injeção de nZVI, seriam muito similares às de entrada (98 a 99%), atestando que o reagente de fato produziu uma zona reativa capaz de atenuar as concentrações atravessadas pela coluna, tanto em sua porção intermediária quanto em sua saída.

Tabela 7 – Relação entre concentração de atenuação hipotética e entrada ao longo do ensaio

Amostra	Dias	Ct / Entrada (%)			
		PCE-Ct/in	TCE-Ct/in	DCE-Ct/in	CV-Ct/in
1	0	99.04	99.97	99.58	100.00
2	3	99.72	99.99	99.88	-
3	9	98.97	99.97	99.55	-
4	16	98.35	-	99.27	-
5	27	96.37	99.90	98.39	-

#### 6.6.4. Performance do nZVI em decloração redutiva - ensaio de colunas

Para avaliar o efeito das injeções de nZVI nas colunas, realizadas em intervalos de três dias entre eventos de coletas, foram plotados os valores de concentrações dos organoclorados de interesse, em séries temporais, com eixos de concentrações padronizados (mono-log) ao longo do tempo, em dias (Figura 35).

A Tabela 8, a seguir, apresenta a evolução das concentrações dos compostos organoclorados de interesse, ao longo do ensaio. Foram considerados cinco (05) eventos de coleta, com exceção da amostra intermediária do primeiro evento, para otimização de custos.

A Tabela 9 apresenta as razões entre concentrações de entrada, em relação à concentração inicial mais elevada, e refletem as perdas totais e oscilações menores verificadas (formatação em tons de verde, 1,0 = 100%).

Os resultados aqui apresentados se referem, majoritariamente às perdas (Tabela 9) por volatilização dentro do recipiente com água do poço PM-11A. As perdas estimadas pela degradação natural dos etenos clorados representariam entre 1 a 3 %, no máximo, das perdas totais. Contudo, destaca-se que a análise de eficácia foi procedida considerando as concentrações de entrada em cada coluna, desconsiderando as perdas de massa, refletidas em concentrações de entrada progressivamente inferiores ao longo do ensaio.

As razões, entre as concentrações das amostras coletadas na porção intermediária e de saída das colunas, foram associadas temporalmente às amostras de entrada para avaliar a eficácia espacial da zona reativa, em um curto intervalo de tempo (tempo de residência variável de 7 a 30 horas), ao longo do comprimento da coluna. As perdas por volatilização e limitações do método

foram consideradas para a entrada, e os efeitos do reagente nZVI foram avaliados de forma percentual (formatação condicional em tons azuis/vermelhos). Valores azuis indicam uma menor porcentagem do valor de entrada e conseqüente maior eficácia do reagente, ao passo que valores vermelhos indicam limitações na reatividade.

A formatação aplicada em escala verde-amarela-vermelha engloba cada composto e cada valor detectado, de forma que a magnitude de cada composto pode ser avaliada visualmente. Analisando-se os resultados, podem ser verificados os seguintes pontos:

Destaca-se que para o primeiro evento de coleta não foi considerada a coleta da amostra intermediária (IN), uma vez que não havia sido ainda injetado reagente. Tal premissa considerou a avaliação das perdas naturais pelo transporte nas colunas sem o efeito do reagente, de forma inicial, permitindo uma comparação de entrada e saída para o primeiro evento isenta da influência do nZVI.

Tabela 8 – Evolução dos organoclorados nas colunas SAR e CON

<b>COLUNA SAR (Solo de alteração de rocha – biotita gnaissé bandado)</b>													
Amostra	Dias	IN	IN	IN	IN	MID	MID	MID	MID	OUT	OUT	OUT	OUT
		PCE-in	TCE-in	DCE-in	CV-in	PCE-mid	TCE-mid	DCE-mid	CV-mid	PCE-out	TCE-out	DCE-out	CV-out
1*	0	3669,8	34,03	23,542	11,58					3138,5	225,356	106,01	3,909
2	3	4643,5	174,93	149,89	< 0,5	851,5	99,78	86,59	< 0,5	298,8	25,34	29,34	< 0,5
3	9	4766	267,33	201,11	< 0,5	516,75	23,18	27,54	< 0,5	190,16	< 4	5,35	< 0,5
4	16	3321	< 4	164,57	< 0,5	667,25	25,78	32,59	< 0,5	516	15,99	22,9	< 0,5
5	27	1995,4	66,07	60,53	< 0,5	431,1	13,44	18,06	< 0,5	206,3	4,06	7,05	< 0,5
<b>COLUNA CONTROLE (Areia fina quartzosa)</b>													
Amostra	Dias	IN	IN	IN	IN	MID	MID	MID	MID	OUT	OUT	OUT	OUT
		PCE-in	TCE-in	DCE-in	CV-in	PCE-mid	TCE-mid	DCE-mid	CV-mid	PCE-out	TCE-out	DCE-out	CV-out
1	0	3669,8	34,03	23,542	11,58					3404,022	133,42	69,066	< 0,5
2	3	4643,5	174,93	149,89	< 0,5	644,8	30,73	36,72	< 0,5	110,67	6,05	9,52	< 0,5
3	9	4766	267,33	201,11	< 0,5	3571,4	164,46	122,77	< 0,5	752,1	39,3	34,26	< 0,5
4	16	3321	< 4	164,57	< 0,5	3084,7	125,49	117,77	< 0,5	907,5	38,15	40,23	< 0,5
5	27	1995,4	66,07	60,53	< 0,5	439,2	< 4	18,02	< 0,5	279,5	7,1	8,92	< 0,5

Obs.: A formatação condicional indica o gradiente de concentrações detectadas no aparato experimental, ao longo do tempo e das colunas. Verde = 4 µg/L; vermelho = 4643,5 µg/L.

Tabela 9 – Evolução das concentrações por razões nas colunas SAR e CON (INT-00, MID-00 e OUT-00) com as concentrações de entrada (IN-00)

SAR (%)													
Amostra	Dias	PCE-in	TCE-in	DCE-in	CV-in	PCE-mid	TCE-mid	DCE-mid	CV-mid	PCE-out	TCE-out	DCE-out	CV-out
1*	0	1,000	1,000	1,000	1,000	n/a	n/a	n/a	n/a	0,855	6,622	4,503	0.338
2	3	1,265	0,048	0,041	n/a	0,183	0,570	0,578	n/a	0,064	0,145	0,196	n/a
3	9	1,299	0,073	0,055	n/a	0,108	0,087	0,137	n/a	0,040	n/a	0,027	n/a
4	16	0,905	n/a	0,045	n/a	0,201	n/a	0,198	n/a	0,155	n/a	0,139	n/a
5	27	0,544	0,018	0,016	n/a	0,216	0,203	0,298	n/a	0,103	0,061	0,116	n/a
CONTROLE (%)													
Amostra	Dias	PCE-in	TCE-in	DCE-in	CV-in	PCE-mid	TCE-mid	DCE-mid	CV-mid	PCE-out	TCE-out	DCE-out	CV-out
1*	0	1,000	1,000	1,000	1,000	n/a	n/a	n/a	n/a	0,928	3,921	2,934	n/a
2	3	1,265	0,048	0,041	n/a	0,139	0,176	0,245	n/a	0,024	0,035	0,064	n/a
3	9	1,299	0,073	0,055	n/a	0,749	0,615	0,610	n/a	0,158	0,147	0,170	n/a
4	16	0,905	n/a	0,045	n/a	0,929	n/a	0,716	n/a	0,273	n/a	0,244	n/a
5	27	0,544	0,018	0,016	n/a	0,220	n/a	0,298	n/a	0,140	0,107	0,147	n/a

Obs.: A formatação condicional da amostra de entrada (compartilhada) representa a concentração de entrada ao início do ensaio e das coletas em laboratório com flutuações > 1,0 (100%) pontuais apenas para PCE (possivelmente à variação analítica) A essas amostras foi aplicada formatação condicional em tons amarelos a verdes. A formatação em tons vermelho—branco-azul indicam a faixa de eficácia (razão entre detecções na porção intermediária/entrada e porção de saída/entrada). Foi possível detectar concentrações finais (5ª linha) cerca de 10 a 15% daquelas observadas na entrada. Os tons azuis representam menores razões entre saída e entrada, indicando maior abatimento de concentrações.

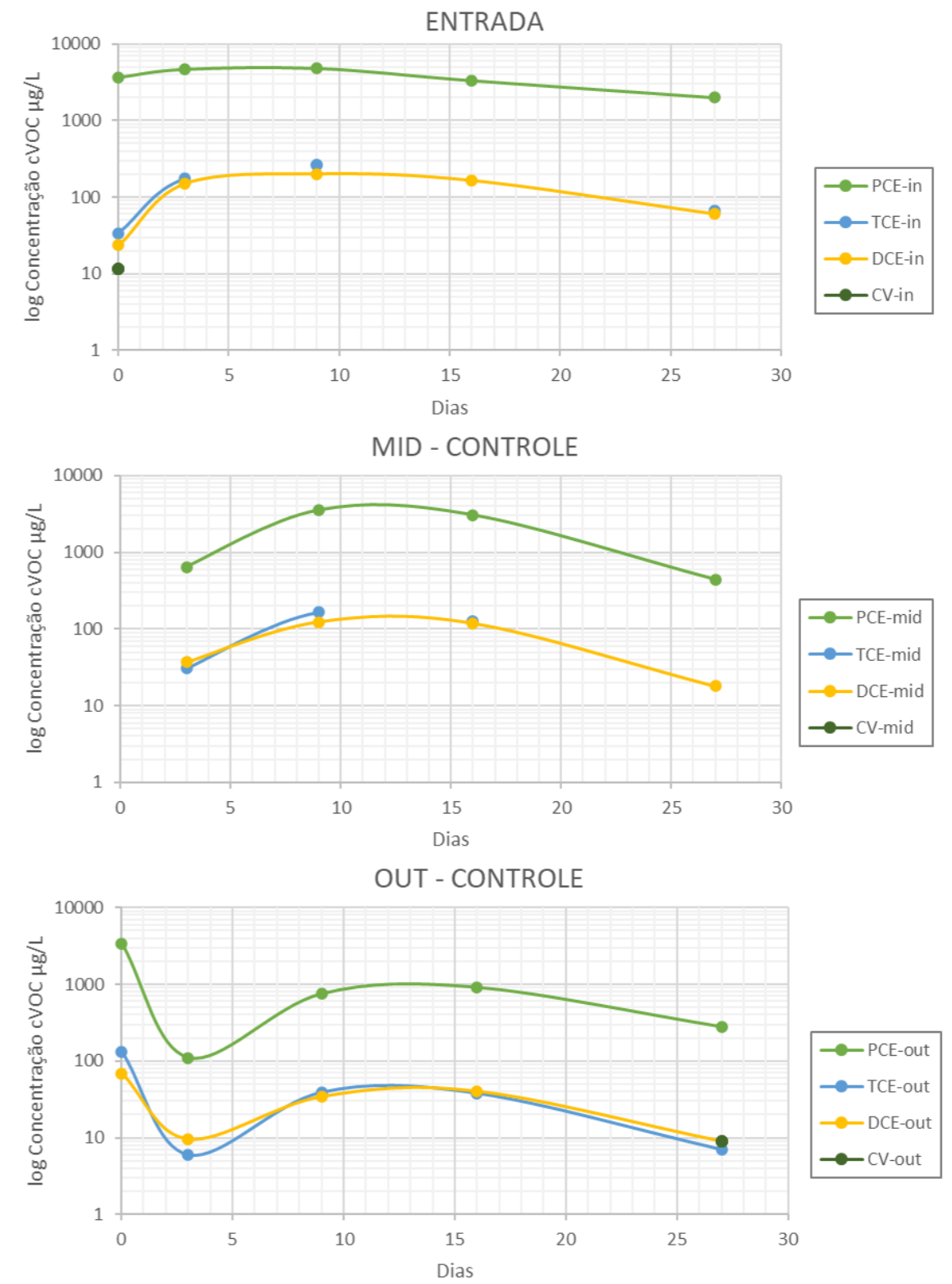
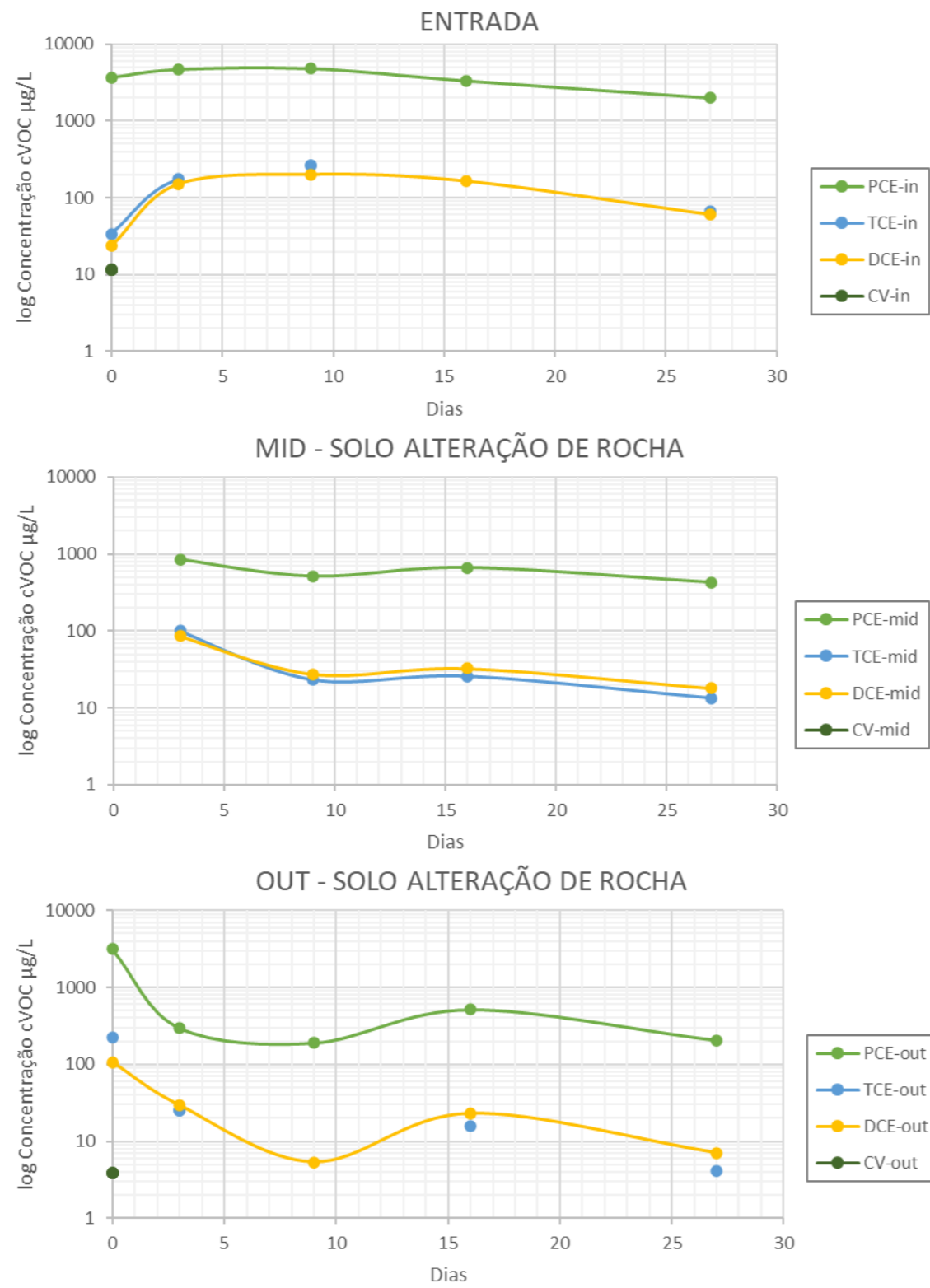


Figura 35 – Evolução das concentrações de organoclorados nas colunas SAR (esquerda) e CON (direita)

#### 6.6.4.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos pH, Eh, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e turbidez foram também mensurados com respeito aos volumes de efluente, por consistirem alíquotas suficientes e refletirem o somatório do efeito dos diversos pontos das colunas e eventos de injeção considerados, bem como o efeito da interação com as matrizes sólidas em sua totalidade (40 cm).

Visando ainda avaliar eventuais efeitos colaterais deletérios para as matrizes de sedimentos consideradas, em virtude da alteração das condições físico-químicas, foram monitorados os analitos metais totais e dissolvidos, ânions maiores (cloreto, nitrato e sulfato) e alcalinidade total e de carbonatos.

O monitoramento dos parâmetros físico-químicos demonstrou a alteração das condições internas às colunas o que possibilitou a degradação dos solventes organoclorados citada na seção anterior.

A Tabela 10, a seguir, ilustra a evolução dos parâmetros físico-químicos monitorados em relação às medidas tomadas em campo na célula de fluxo, após estabilização das leituras dentro de faixas de variação normatizadas (seção 5.3). A Figura 36, reúne, a seguir, os parâmetros físico-químicos que apresentaram maior sensibilidade às alterações provocadas pela injeção de nZVI em cada coluna, e em relação às condições iniciais de campo (poço PM-11A), ou seja, pH, Eh e CE. A análise dos parâmetros físico-químicos permitiu as seguintes constatações:

- O pH, ao final do ciclo de interações físico-químicas dentro de ambas as colunas, e sistematicamente ao longo do ensaio, demonstrou uma alcalinização do efluente, o que se mostrou um efeito positivo, dado que a eficácia do nZVI tende a reduzir com a acidificação do meio.
- Os valores de potencial redox, medidos em mV pelo equipamento utilizado e registrado na tabela (convertidos para Eh com a soma de +200 mV na figura), demonstraram clara tendência no sentido da formação de condições redutoras, com uma queda de Eh inicial de +0,3 V para +0,2 V. Associado a esse fator, é possível que processos do tipo Fenton possam ter ocorrido, o que induz a autocatálise em ambiente alcalino, o que pôde ser observado.



- A condutividade elétrica demonstrou um declínio sutil em relação às condições iniciais em laboratório, e cerca de 100 a 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em relação ao *baseline* de campo, o que pode ser atribuído a uma eventual precipitação de cátions e ânions durante o transporte e, posteriormente, pela alteração das condições físico-químicas provocadas nas colunas.

Tabela 10 – Evolução dos parâmetros físico-químicos nas colunas SAR e CONTROLE, em relação ao poço PM-11A

Medição parâmetros Físico-químicos		Medição parâmetros Físico-químicos								Medição parâmetros Físico-químicos					
Parâmetro	POÇO PM-11A	SAR (OUT)								CONTROLE (OUT)					
	Água em campo	0	6	9	15	22	29	33	0	6	9	15	22	29	33
18/08/2022		23/08/2022	29/08/2022	01/09/2022	07/09/2022	14/09/2022	21/09/2022	25/09/2022	23/08/2022	29/08/2022	01/09/2022	07/09/2022	14/09/2022	21/09/2022	25/09/2022
pH (-)	5.54	6.1	6.62	7.15	7.58	7.37	7.41	7.86	6.1	6.85	7.2	7.6	7.32	7.61	7.63
ORP (mV)	84.5	92.8	77.6	68.9	70.6	30.1	10.9	2.3	92.8	88.7	50.3	30.2	32	16.1	14.6
Eh (V)	0.2845	0.2928	0.2776	0.2689	0.2706	0.2301	0.2109	0.2023	0.2928	0.2887	0.2503	0.2302	0.232	0.2161	0.2146
E.C. (uS/cm)	437	389	377	344	374	404	344	289	389	366	381	365	368	346	375
OD (mg/L)	2.22	8.7	7.6	9.2	8.29	10.4	8.21	2.7	2.51	7.2	8.8	5.92	7.88	12.15	8.51
Temperatura (°C)	24.2	22.1	23.2	22.4	20.1	20.3	19.9	20.2	22.1	23.1	22.1	20.9	19.7	21.4	20.9
Turbidez (NTU)	284	254	231	212	243	263	221	185	254	297	242	330	237	224	241

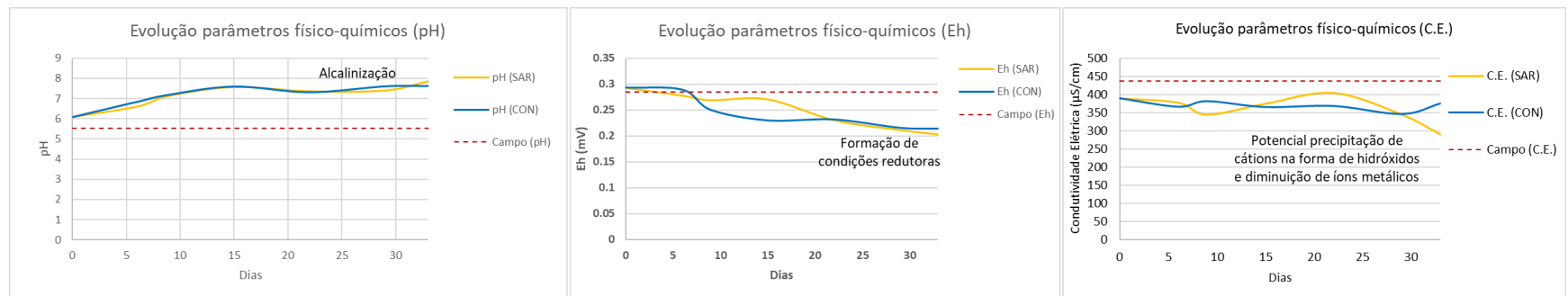


Figura 36 – Evolução dos parâmetros físico-químicos mais relevantes (pH, Eh, e C.E.)

Obs.: À cada linha dos parâmetros físico-químicos foi aplicada uma formatação condicional distinta para evidenciar a evolução dos parâmetros na saída das colunas. Foi possível observar um incremento dos valores do pH em relação ao medido em campo (alcalinização). O potencial Redox medido com o mesmo equipamento em campo e em laboratório demonstrou claro padrão com tendência de redução a valores próximos de +0,3 até +0,2 mV. Uma redução da condutividade elétrica geral foi observada, possivelmente pela precipitação de cátions disponíveis na solução. Em geral, as leituras de OD demonstram incremento, o que pode ser atribuído ao transporte turbulento da amostra de campo. Uma queda de turbidez foi também observada, o que pode se associar à precipitação de sólidos em suspensão.

### 6.6.4.2 Parâmetros analíticos complementares (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

A Figura 37 ilustra as concentrações observadas nas amostras de campo, de um lixiviado do material SAR, com água deionizada antes do ensaio, e em três momentos durante o ensaio, 14, 20 e 38 dias após as primeiras injeções.

É possível notar uma maior geração de cloreto nas amostras de saída, com padrão crescente na coluna SAR e variável na coluna de controle. Ressalta-se que a água subterrânea no poço apresenta elevados índices (21,19 mg/L), o que provavelmente se deve a interferências com recarga urbana de vazamentos da rede de saneamento.

É possível atribuir o incremento nas amostras das colunas à degradação de solventes organoclorados, os quais passaram por quedas de uma a duas ordens de grandeza, com concentrações iniciais da ordem de 10<sup>3</sup> ppb e concentrações finais da ordem de 10<sup>1</sup> ppb. A degradação observada, por sua vez, é provavelmente associada à formação de condições físico-químicas favoráveis à geração de cloreto.

O sulfato apresentou um discreto incremento em todas as amostras, o que possivelmente pode ser atribuído à dissolução de minerais sulfetados presentes na matriz saprolítica, ou ainda no material de controle.

O nitrato foi detectado em praticamente todas as amostras, e não na amostra de campo, o que pode estar associado a nitrogênio e enxofre residuais presentes na fração de carbono orgânico dos solos, que pode ter sido mobilizado para a fase dissolvida sob condições físico-químicas mais agressivas (alcalinas e redutoras).

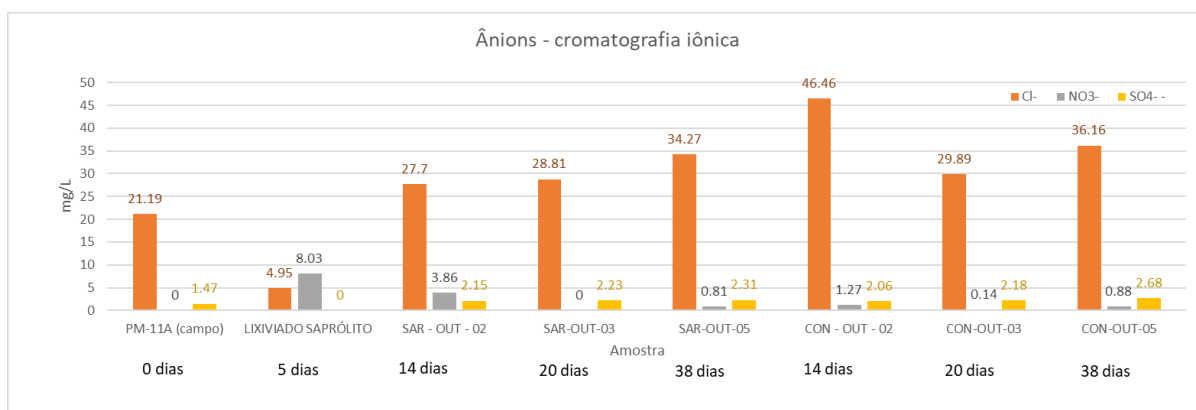


Figura 37 – Evolução dos ânions (cloreto, nitrato e sulfato)

Com relação à ocorrência de metais na amostra do poço, e das colunas ao longo do ensaio, foi possível verificar a presença dos metais arsênio (As), bário (Ba), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn), conforme a Figura 38, a seguir. É possível verificar que houve um incremento substancial na quantidade de ferro total e, em menor expressão, ferro dissolvido, o que indica o efeito direto das reações desencadeadas pela injeção de nZVI, indicando a uma maior estabilidade das espécies precipitadas.

Além do ferro, o manganês dissolvido foi detectado em concentrações comparáveis às do ferro dissolvido. Arsênio, bário, níquel e zinco dissolvido ocorreram de forma secundária, em concentrações da ordem de  $10^1$  µg/L. Os demais metais podem estar associados à água subterrânea da área de enfoque. Contudo, ressalta-se que esses metais poderiam estar estáveis na forma coloidal na água subterrânea do poço, ou ainda terem sido liberados de minerais máficos do horizonte saprolítico, pela alteração das condições de pHxEh.

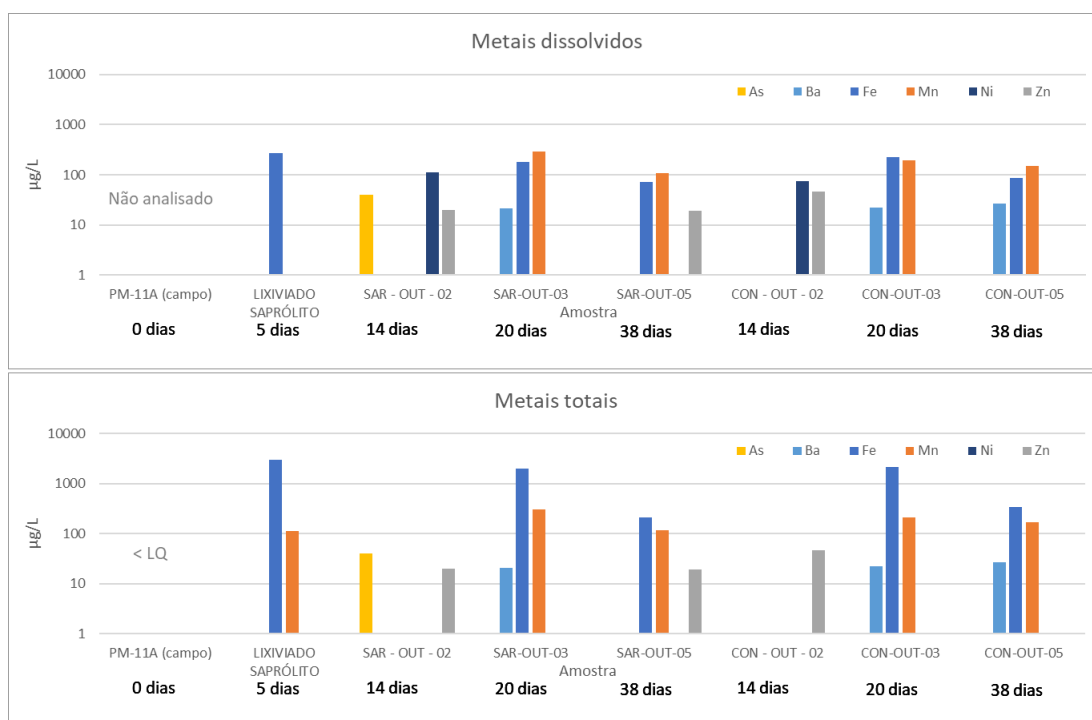


Figura 38 – Evolução dos metais totais e dissolvidos detectados (As, Ba, Fe, Mn, Ni e Zn)

### 6.6.5. Estabilidade do ferro – Diagrama de Pourbaix

As nanopartículas de ferro apresentaram baixa mobilidade na coluna, o que pode ser discutido com base nos diagramas de estabilidade Eh x pH. De acordo com os diagramas tipicamente associados a águas subterrâneas,

baseado em distintos bancos de dados termodinâmicos (Takeno, 2005), foram plotadas as condições de pH e Eh nos diagramas de Pourbaix para ferro, para ambas as colunas, de forma a verificar o campo de estabilidade provável para esse reagente/doador de elétrons. Pela Figura 39 é possível observar que as condições do ensaio indicam um predomínio de leituras de pH e Eh na fase precipitada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ), com alguma distância do campo de estabilidade do íon  $\text{Fe}^{2+}$ .

Todavia, é fato que houve um efeito de abatimento de concentrações expressivo, apesar de curtos tempos de residência e variabilidade desse parâmetro. Tal fato pode ser associado à conversão de  $\text{Fe}^0$  em íon  $\text{Fe}^{2+}$  e uma rápida precipitação, garantindo o aporte de elétrons para a quebra das ligações carbono-cloro (C-Cl) dos etenos clorados.

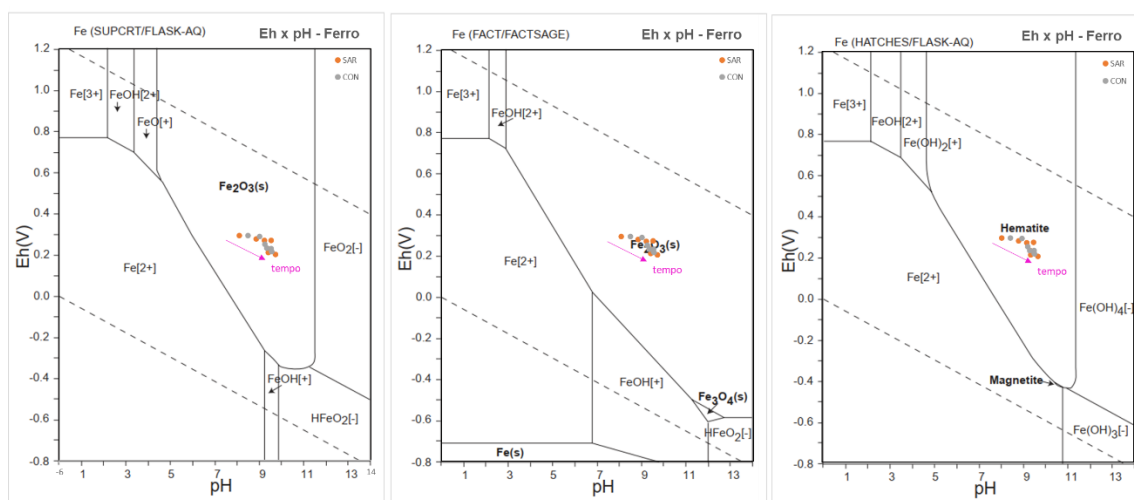


Figura 39 – Evolução dos parâmetros pH e Eh, para as colunas SAR e CON, no diagrama de Pourbaix do ferro (adaptado de Takeno, 2005).

### 6.6.6. Limitações da técnica

Como toda tecnologia baseada em remediação do meio poroso por reações químicas, a injeção de nZVI possui limitações técnicas que envolvem principalmente a reatividade das nanopartículas em cada meio e o contato com a massa de contaminante, bem como a magnitude das concentrações de contaminantes e outras espécies químicas concorrentes, além da própria água.

Medidas tecnológicas foram criadas para aumentar o grau de estabilidade e controle das nanopartículas, em uma ampla gama de cenários. Como exemplos podem ser citadas as modificações de superfície com polímeros

orgânicos, variação de parâmetros de concentração bem como vazão e frequência de injeções.

O presente estudo considerou uma solução com partículas estáveis em ar, secas (NANOFER STAR) para otimizar custos e quantidade de reagente na importação do produto.

Existem alternativas de capeamento das nanopartículas que otimizam sua vida útil e possibilidade de contato com a massa contaminante alvo, e a definição de cada tipo deve ser levada em conta para a necessidade específica de cada projeto.

A ativação do produto em escala piloto e total em campo é viável, mas deve seguir cuidados específicos para cada tipo de nanopartícula e capeamento adotado. Medidas de controle de saúde e segurança devem ser observadas caso a caso, em função do tipo de nanopartícula utilizada.

A elevada densidade da suspensão das nanopartículas e o potencial de aglutinação das mesmas pode se tornar um desafio em campo, onde as pressões capilares e a gravidade podem contribuir para entupimentos de poros, fato esse que foi observado em escala de laboratório, tanto na seringa quanto em espaços porosos, imediatamente próximos aos pontos de injeção, de forma que, nesses casos, as injeções subsequentes passaram para a porta adjacente mais próxima, visando mitigar novos fraturamentos hidráulicos.

Tentativas de contornar problemas com a injeção, como aumento de pressão, podem resultar em fraturamento hidráulico, o que pode afetar diretamente o entendimento do modelo conceitual da área e a possibilidade de fazer a suspensão entrar em contato com a massa de contaminante, seja ela dissolvida ou residual, em maiores graus de saturação.

Maiores concentrações e tempos de interação reduzidos, ou a depleção do poder reativo das nanopartículas agem no sentido de diminuir a eficácia geral da técnica, de modo que um acompanhamento em alta resolução temporal pode se fazer necessário, para complementar dosagens em distintos setores da área ou objeto de estudo. Alternativas para a melhora da entrega de reagentes podem ser consideradas para ensaios de bancada futuros, e devem certamente ser levadas em conta para o caso de aplicações *in situ*, onde o grau de controle na entrega do reagente é agravado.

No presente estudo, foi possível observar o sucesso das nanopartículas em atenuar concentrações de solventes organoclorados, em concentrações de entrada variando entre  $10^3$  ppb (PCE) a  $10^2$  ppb (TCE e cis-1,2-DCE).

Entretanto, verifica-se que, apesar de uma eficácia geral em produzir concentrações finais na saída das colunas, representando cerca de 85 a 90% das concentrações de entrada, o método gera alterações físico-químicas significativas no meio aquífero, e estas devem ser observadas em função dos objetivos da área e se há a possibilidade de conjugação com outras técnicas de controle ou complemento, como associação a biotecnologias.

No ensaio de bancada, foram verificadas dificuldades operacionais associadas principalmente à hidráulica e a entrega do reagente de forma uniforme. Tais problemas podem escalar de forma acentuada em campo. Em laboratório, o efeito geral do estabelecimento de uma zona reativa alcalina e com tendência moderada de evolução do parâmetro Eh para a zona redutora – possivelmente associada em paralelo com processos do tipo, em microcosmo – contornou as dificuldades operacionais enfrentadas.

Considerando o campo de estabilidade provável para o ferro nas colunas ao longo do ensaio, analisando somente pH e Eh, é possível notar um predomínio da espécie precipitada, na forma de  $Fe_2O_3$ .

Dessa forma, ressalta-se que, apesar das limitações técnicas apontadas em ensaio de bancada com colunas, a tecnologia oferece uma performance satisfatória na degradação de solventes clorados, em uma faixa típica de concentrações subsaturadas (PCE, TCE e cis-1,2-DCE), e resultados similares em mineralogias inertes (controle com areia quartzosa) e potencialmente mais reativas, como a do horizonte saprolítico considerado.

Para o caso do experimento específico, é possível afirmar que a maior parte da atenuação das concentrações de entrada nas portas intermediárias e saídas se deram pela criação de uma zona reativa suficientemente agressiva para produzir eficácia de até 90% ao longo de 40 cm e tempos de residência máximos de 30 horas. Admite-se que a não detecção de cloreto de vinila pode ser considerado como um ponto positivo em relação a outras técnicas de redução química de etenos clorados comumente empregadas, as quais notoriamente convertem PCE, TCE e DCE em cloreto de vinila como subproduto,

ocasionando acúmulo desse composto ao invés da formação de cloreto e outros compostos como acetileno e eteno.

### **6.6.7. Conclusões**

Este estudo teve como propósito a avaliação da eficácia da tecnologia de remediação de solventes organoclorados via redução química induzida por nanopartículas de ferro zero valente (nZVI), preparadas a partir do reagente NANOFER STAR®.

Para esse fim, foram aplicados métodos e materiais específicos de uma área extensivamente caracterizada sob o aspecto ambiental, em específico sobre a distribuição hidroquímica em um horizonte saprolítico de interesse, com picos de concentração em fase dissolvida.

Foram criadas condições experimentais que simularam o fluxo de água subterrânea atravessando duas colunas preenchidas com materiais geológicos representativos da área de interesse (SAR) e de controle (CON – Areia quartzosa bem selecionada), visando compreender a reatividade do insumo remediador, e eventuais interferências na cinética química em mineralogias desenvolvidas sob clima tropical, como o caso da coluna preenchida com o material da área de enfoque - SAR.

Os resultados destacaram algumas limitações, incluindo variações no tempo de residência, obstrução de poros por nanopartículas de ferro e a formação de precipitados de óxido de ferro. Apesar disso, observou-se uma eficácia satisfatória do insumo remediador na redução das concentrações de solventes organoclorados, em cerca de 85% a 90%. No entanto, a capacidade de tratar concentrações observadas em campo (da ordem de  $10^4$  ppb) foi comprometida devido a perdas no transporte, de forma que, em laboratório, foram abatidas concentrações de entrada da ordem de 4,0 a  $2,0 \times 10^3$  ppb.

A análise das reações indicou a formação de um ambiente migrando para o sentido redutor ( $E_h = 0,3$  a  $0,2$  V) e alcalino (início a 6,1 e final a 7,68 PHU), associado ainda à produção de radicais hidroxila. Esse processo foi observado em ambas as colunas, sugerindo a adaptabilidade da técnica a diferentes contextos mineralógicos. Além disso, a produção de íons cloreto, em quantidades superiores às encontradas na amostra de campo, e a ausência de



produção de cloreto de vinila reforçam a relevância da técnica de remediação de etenos clorados por redução química através de intensa oxidação do reagente empregado, dado o caráter nanométrico das partículas.

A eficácia do insumo nZVI (NANOFER STAR ®) demonstrou-se não apenas na redução das concentrações de contaminantes, mas também na geração de subprodutos menos tóxicos, evitando a formação e acúmulo de cloreto de vinila, composto comumente observado na maioria das áreas onde a remediação por redução *in situ* ocorre, em áreas análogas àquela do estudo de caso.

A mudança nas propriedades físico-químicas do meio poroso influenciou a reatividade do nZVI, impactando o fluxo e transporte, porém, garantindo uma eficácia satisfatória apesar de tempos de residência reduzidos (máximo de aproximadamente 30 horas), dado a agressividade da zona reativa estabelecida.

Em suma, este estudo enfatiza a promissora capacidade das nanopartículas de ferro zero valente em atenuar solventes organoclorados, ressaltando seu potencial como abordagem de remediação ambiental, em especial para áreas onde condições hidroquímicas e geológicas sejam similares às do presente trabalho.

## 7. CONCLUSÕES

O presente estudo se propôs a testar a tecnologia de remediação de solventes organoclorados por redução química baseada em nanopartículas de ferro nanométrico zero valente. Para tal, foram considerados materiais e métodos específicos a uma área de interesse ambiental extensivamente caracterizada.

Foram simuladas condições experimentais incluindo materiais geológicos da área de enfoque e de controle, havendo sido considerada uma areia quartzosa fina, nobre, de uso ornamental, com baixo potencial reativo. O experimento visou simular regimes de fluxo em velocidades compatíveis com aquela observada nesse tipo de material arenoso a areno-siltoso, com velocidades de fluxo na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  cm/s.

Tal premissa foi considerada para avaliar os tempos de residência e reatividade do insumo remediador com a água subterrânea contaminada, coletada na área de enfoque e atravessada nas colunas em bancada.

Foram observadas as metodologias de coleta, acondicionamento e preservação de amostras, bem como no preparo das colunas e seus sedimentos, assim como o preparo da suspensão de nZVI, para garantir a ausência de desvios e cenários de incerteza, mantendo-se a possibilidade de reprodutibilidade do método aqui empregado.

Nesse quesito, foram observadas limitações do método, como a variação do tempo de residência, o fraturamento hidráulico e obstrução parcial de poros por nanopartículas de  $Fe_0$  e o precipitado de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ). Tais limitações foram contabilizadas e consideradas na interpretação dos resultados, com destaque à perda de concentrações, em fase dissolvida, na porção de entrada do sistema, em decorrência do transporte ao longo do tempo do ensaio. Assim, foi verificada interferência em momentos intermediários do ensaio, com o tempo de reatividade disponível da água subterrânea atravessando as colunas, de forma que o estudo priorizou uma avaliação espacial do estabelecimento de uma zona reativa e a capacidade de atenuação de etenos clorados ao longo de um comprimento decimétrico.

Apesar das dificuldades observadas em escala de laboratório, foi possível observar uma eficácia satisfatória na atenuação de 85 a 90 % das concentrações

de entrada de etenos clorados normalizadas para perdas dentro da bombona, ao longo do ensaio de cerca de 30 dias, com magnitudes de E+03 ppb, sendo abatidas até E+01 ppb, apesar de curtos tempos de residência.

Concentrações observadas em campo, da ordem de  $10^4$  ppb não puderam ser atacadas com o nZVI em laboratório, uma vez que perdas no transporte foram observadas até patamares da ordem de  $10^3$  ppb. Tal fato gera uma incerteza quanto à possível performance *in situ* do reagente dentro das dosagens e frequência de injeção aqui consideradas.

Destaca-se ainda que a entrega do reagente *in situ* traz uma camada de complexidade inerente à mudança de escala. Além disso, o layout vertical de injeção pode adicionar uma camada de limitação sob as concentrações aqui utilizadas, havendo a necessidade de estudar a eficácia do nZVI com suspensões a concentrações mais baixas e fluidas, visando mitigar efeitos de aglutinação, por exemplo.

A performance geral dentro das colunas demonstrou que um cenário redutor e alcalino foi formado, o que provavelmente se associa à dinâmica da reação de Fenton, na qual radicais hidroxila são produzidos. Tal processo se mostrou interessante e ocorreu em ambas as colunas, e ocasionou uma expressiva redução das concentrações de etenos clorados apesar de tempos de residência da ordem de horas. O processo indica uma versatilidade da técnica mesmo em distintos arcabouços mineralógicos.

Um benefício adicional gerado pelo predomínio de condições alcalinas e redutoras é a não acidificação do meio, que competiria com o processo de oxidação do  $Fe^0$  e reduziria a eficácia da decloração redutiva.

A produção de íons cloreto em concentrações 30 a 200% superiores àquelas observadas na amostra de campo e no início do ensaio laboratorial indica a agressividade da decloração redutiva, o que somado ao fato de não ter sido observada em nenhum ponto ou momento a produção de cloreto de vinila, indica um aspecto relevante na tomada de decisão entre técnicas de remediação *in situ* por redução química.

Especificamente para o teste realizado, a perda de porosidade e alteração dos parâmetros físico-químicos (redução de Eh e alcalinização próxima de 8,0 PHU) levou a reatividade do nZVI a um patamar crescentemente mais favorável, fato atestado por abatimentos de concentrações de etenos clorados expressivos

(até 90%) apesar de impactar dinamicamente no fluxo e transporte do meio poroso.

Além do abatimento das concentrações dos contaminantes alvo, a literatura indica que o nZVI tem a possibilidade de favorecer condições para atenuação natural em momentos posteriores, uma vez que o ferro poderá atuar como doador de elétrons. Efeitos desse reagente com a interface microbiológica podem ser investigados em trabalhos futuros expandindo o entendimento da técnica para aplicações *in situ*.

Foi verificada que a eficácia do reagente nZVI (NANOFER STAR) aqui utilizado não se limita ao abatimento de concentrações de produtos como PCE, TCE, e 1,2-DCE de forma que não foi verificada a geração de subprodutos mais tóxicos que os organoclorados de origem, como o cloreto de vinila, efetivamente tornando a massa de contaminantes inócua.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR ISO/IEC 17.025. 2017. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração.
- ABNT NBR 15847/2010. Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – métodos de purga.
- Araújo, R. Castro, A. C. Fiúza, A. Mater (2015). Today: Proc 2015, 2, 315.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (2000). Pathway and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environmental Science & Technology*, 34, 1794–1805.
- Atkins, P, de Paula, A. J. (2008) Físico-química. Rio de Janeiro. LTC. V.1 ISBN 978-85-216-1600-9.
- Ay, F., & Kargi, F. (2010). Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 622–627.
- Bertolo, R. A. (2017) Bases técnicas para a gestão de áreas contaminadas por solventes organoclorados em aquíferos fraturados. Tese de livre docência. Instituto de Geociências (IGc-USP). São Paulo, 2017.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557–572.
- Bromly, M., Hinz, C., Aylmore, L.A.G., 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science* 58 (1), 293–301.
- CETESB, (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Bairro de Jurubatuba – Município de São Paulo – Santo Amaro., 22 nov. 2013. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/2013/11/22/jurubatuba/>.
- Chekli, L., Bayatsarmadi, B., Sekine, R. Sarkar, B., Shen, A. M., Sheckel, K. G., Skinner, W. Naidu, R., Shon, H. K., Lombi, E. Donner, E. (2016). *Anal. Chim. Acta* 2016, 903, 13.
- Cho, H.-H., & Park, J. W. (2006). Sorption and reduction of tetrachloroethylene with zero valent iron and amphiphilic molecules. *Chemosphere*, 64, 1047–1052.
- Choi, K., & Lee, W. (2012). Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 146–153.
- Gillis, J. D., Prasher, S. O., & Price, G. W. (2012). Modelling pharmaceutical concentration in the soil profile using HYDRUS 1D.
- Grieger, Grieger, K. D.; Fjordbøge, A.; Hartmann N. B.; Eriksson, E.; Bjerg; P. L. Baun, A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off? 1). *Contam Hydrol.* 2010 Nov 25;118 (3-4):165-83. Epub 2010 Aug 6.
- Hyung, H., Fortner, J. D., Hughes, J. B., & Kim, J. H. (2007). Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environmental Science & Technology*, 41, 179–184.
- ITRC. 2011. "Integrated DNAPL Site Strategy." Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Integrated DNAPL Site Strategy Team.(IDSS-1.).
- ITRC. 2015. "Integrated DNAPL Site Characterization and Tools Selection (ISC-1)." Washington D.C.: Interstate Technology and Regulatory Council,

- DNAPL Site.
- ITRC. 2016. "Geospatial Analysis for Optimization at Environmental Sites." Interstate Technology and Regulatory Council.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2017. Remediation Management of Complex Sites. RMCS-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Remediation Management of Complex Sites Team. <https://rmcs-1.itrcweb.org>.
- ITRC. 2018. "LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies." Interstate Technologies and Regulatory Council.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2020. Optimizing Injection Strategies and In situ Remediation Performance. OIS-ISRP-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, OIS-ISRP Team.
- Jang, M-H. Lim, M. Hwang Y. S. (2014). Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. *Environmental Health and Toxicology*. Volume: 29, 9 p.
- Jun-Young, A. Cheolyong, K., Seong-Chun, J., Inseong H (2021). Field-scale investigation of nanoscale zero-valent iron (NZVI) injection parameters for enhanced delivery of NZVI particles to groundwater. *Water Research* 202 (2021) 117402
- Li, X.-Q., & Zhang, W.-X. (2007). Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles-a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) *J. Physical Chemistry C*, 111, 6939–6946.
- Li, B., & Zhu, J. (2014). Removal of p-chloronitrobenzene from groundwater: Effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 255, 225–232.
- Li Fu, S. X. Tang, L. Chen. F. Zhao, S. Yin C. (2023). Mapping the knowledge domains of research on nanoscale zero-valent iron in remediation of contaminated soil: a scientometric study. *Soil chemistry*. Eurasian Soil Science, 2023. Pleiades Publishing Ltd.
- Lojkasek-Lima, P., 2018, Caracterização de Detalhe do Perfil Vertical de Contaminação em um Aquífero Cristalino Fraturado e Intemperizado Jurubatuba–São Paulo–SP [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociência, doi: <https://doi.org/10.11606/T.44.2018.tde-03082020-112622>.
- Liu, Y., Choi, H., Dionysiou, D., & Lowry, G. V. (2005a). Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron. *Chemistry of Materials*, 17, 5315–5322.
- Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S., & Lowry, G. V. (2005b). TCE dichlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science & Technology*, 39, 1338–1345.
- Liu, Y., & Lowry, G. V. (2006). Effect of particle age (Fe<sub>0</sub> content) and solution pH on NZVI reactivity: H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science & Technology*, 40, 6085–6090.
- Liu, Y., Phenrat, T., & Lowry, G. V. (2007). Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution. *Environmental Science & Technology*, 41, 7881–7887.

- Lewis, J., Sjöström, J. (2010) Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of contaminant Hydrology* 115, 1-13.
- Min-Hee Jang, Myunghee Lim, Yu Sik Hwang. Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. Future Environmental Research Center, Korea Institute of Toxicology, Jinju, Korea. *Environ Health Toxicol.* 2014; 29: e2014022. Published online 2014 Dec 18
- Mackenzie, K., Bleyl, S., Georgi, A., & Kopinke, F.-D. (2012). Carbo-Iron – An Fe/AC composite – As alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Wat. Res.*, 46, 3817–3826.
- Manfron, S. Thomé, A., Cecchim, I., Reddy, K. R. (2020) Aplicação de nanopartículas de ferro zero valente (nFeZ) na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas: uma revisão. *Quim Nova*, Vol 43, Nº 5, 623-631.
- Marcon, L.; Oliveras, J. Puntos, V. F. In situ nanoremediation of soils and groundwaters from the nanoparticle's standpoint: A review. *Science of The Total Environment* Volume 791, 15 de outubro, 2021.
- McCarty, P. L. (2010). Groundwater Contamination by Chlorinated Solvents: History, Remediation Technologies and Strategies. In book: *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes* (pp.1-28). DOI:10.1007/978-1-4419-1401-9\_1.
- NANOIRON (2022). Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFER STAR. NANO IRON, s.r.o., VAT: CZ 28298055 Topolová 933, 66701 Židlochovice, Czech Republic. e-mail: info@nanoiron.cz • <http://www.nanoiron.cz>
- NETO, V. O. S. CASTRO, A. J. R. SARAIVA, G. D. NASCIMENTO, R. F. 2022. Chapter five – nanomaterials for groundwater remediation. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. 99, pages 135-162.
- Oliveira, I.B., Demond, A.H., Salehzadeh, A., 1996. Packing of sands for the production of homogeneous porous media. *Soil Science Society of America Journal* 60 (1), 49–53.
- Papoutsakis, S., Pulgarin, C., Oller, I., Sánchez-Moreno, R., & Malato, S. (2016). Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, 304, 890–896.
- Payne, F. C., Quinnan, J. A., Potter, S. T. *Remediation Hydraulics*. 1<sup>st</sup> edition. CRC Press. 432 p. 26/03/2008.
- Petri, B. G., Watts, R. J., Teel, A. L., & Hugling, S. G. (2011). Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In R. L. Siegrist, M. Crimi, & T. L. Simpkin (Eds.), *Situ chemical oxidation for groundwater remediation* (pp. 33–88). New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- Phenrat, T. Lowry, G. V. (2019). *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration. From fundamental science to field scale engineering applications*. ISBN 978-3-319-95338-0. Springer. 611 p.
- Pino, D. S. (2019). Aplicação do método Discrete Fracture Network para definição do modelo conceitual hidrogeológico do aquífero fraturado da região do Jurubatuba, São Paulo.

- Pino, D.S., Bertolo, R., Lojkasek-Lima, P.L., Fernandes, A.J., Parker, B., Hirata, R., 2021, Discrete fracture network characterization using multiple, high-resolution borehole methods in crystalline rock aquifer in tropical Sao Paulo city, Sao Paulo: *Journal of South American Earth Sciences*, v.105, doi: 10.1016/j.jsames.2020.102911 (in press).
- Ramos-Tejada, M. M., Ontiveros, A., Viota, J. L., & Durán, J. D. G. (2003). Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 85–95.
- Reinsch, B. C., Forsberg, B., Penn, R. L., Kim, C. S., & Lowry, G. V. (2010). Chemical transformations during aging of zero-valent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental Science & Technology*, 44, 3455–3461.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2003b). *Environmental organic chemistry* (2nd ed.). Hoboken: Wiley-Interscience.
- Sentenac, P., Lynch, R., Bolton, M., 2001. Measurement of the side-wall boundary effect in soil columns using fibre-optics sensing. *International Journal of Physical Modelling in Geotechnics* 4, 35–41.
- Song, H., & Carraway, E. R. (2005). Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. *Environmental Science & Technology*, 39, 6237–6245.
- Suhogusoff, A. V. Minimização de Impactos nos Recursos Hídricos causados por sistemas de saneamento in situ: Estudo Piloto em Parelheiros – São Paulo (SP)
- Su, Y.-F., Hsu, C.-Y., & Shih, Y.-H. (2012b). Effects of various ions on the dechlorination kinetics of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, 88, 1346–1352.
- Pino, D. S.; Bertolo, R. A.; Lojkasek-Lima, P; Fernandes, A. J.; Parker, B; Hirata, R. Discrete fracture network characterization using multiple, high-resolution borehole methods in a crystalline rock aquifer in tropical Sao Paulo city, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 105, JAN 2021. (15/02474-5)
- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1994–2006.
- Tosco, T.; Papini, M. P.; Viggi, C. C.; Sethi, R.; J. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Cleaner Prod.* 2014, 77, 10.
- Tosco, T; Hosseini, S. M. (2014) Comparative assessment of injection strategies for highly concentrated nano Fe/Cu particles into sand columns. *Journal of Environmental Engineering*. 141 (4).
- Tratnyek, P. G., Scherer, M. M., Deng, B., & Hu, S. (2001). Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Water Research*, 35, 4435–4443.
- Velosa, A. C. (2012) Uso de nanopartículas de ferro zero na remediação ambiental de águas contaminadas por compostos organoclorados (2012). Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP.
- Wiedemeier, T. H. Rifai, H. S. Newell C. J. and Wilson J. T. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. Copyright © 1999



John Wiley & Sons, Inc.

- Xu, L., & Wang, J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 256–264.
- Zafar, A. M., Javed, M. A., Hassan, A. A., Mohamed, M. M. Groundwater remediation using zero-valent iron nanoparticles (nZVI). *Groundwater for Sustainable Development*. Volume 15, November 2021.
- Zhang W-X (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart Res* 5(3–4):323–332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- Zheng, T., Zhan, J., He, J., Day, C., Lu, Y., McPherson, G. L., Piringer, G., & John, V. T. (2008). Reactivity characteristics of nanoscale zerovalent iron – silica composites for trichloroethylene remediation. *Environmental Science & Technology*, 42, 4494–4499.
- Zhu, B.-W., Lim, T.-T., & Feng, J. (2006). Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe<sup>0</sup> particles supported on chitosan and silica. *Chemosphere*, 65, 1137–1145.

## **Anexo I – Relatório fotográfico**



Seção 1 – testemunhos e sedimentos



Caixa de testemunhos considerada para preparo de amostras. Materiais utilizados concentrados na calha da esquerda (biotita gnaíse)



Biotita gnaíse. Amostra compacta, desagregável com força moderada.



Zona de transição entre horizontes saprolíticos. Uma fração da mineralogia mais clara foi utilizada para compor as amostras



Desagregação mecânica com pilão e peso de aço inox



Seção 1 – testemunhos e sedimentos



Peneiramento de frações do material peneirado



Pesagem do material da coluna SAR para posterior secagem (<50°C)



Seção 2 – Logística para coleta em campo



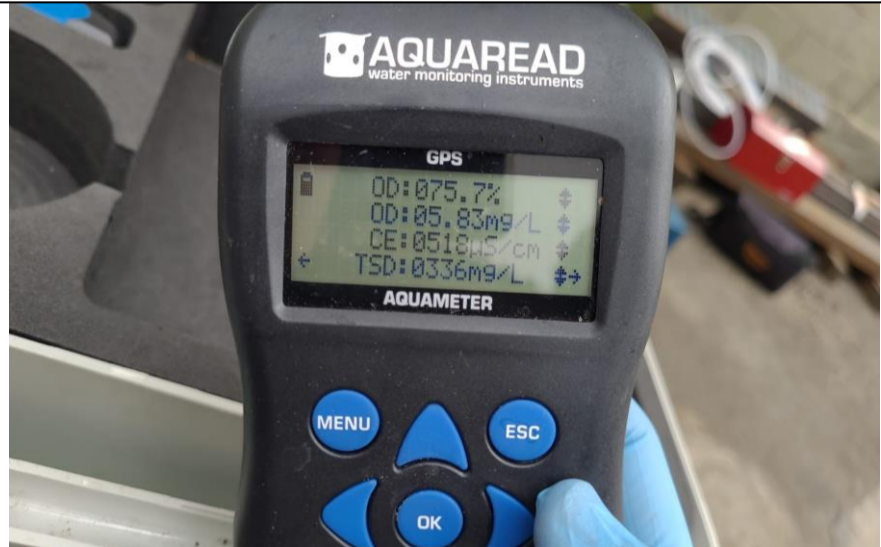
Insumos e equipamentos para coleta do poço PM-11A; Bomba peristáltica operada em vazão mínima para produzir o menor rebaixamento possível e fluxo laminar entre formação e tubo do poço



Aparato de coleta utilizado em campo



Bomba peristáltica utilizada para coleta.



Medição de parâmetros físico-químicos até estabilização dentro de faixas pré-determinadas



Reservatório hermético destampado para coleta com selo provisório para mitigar perdas de voláteis



Amostras coletadas em campo envasadas em frascaria específica fornecida pelo laboratório analítico com preservantes



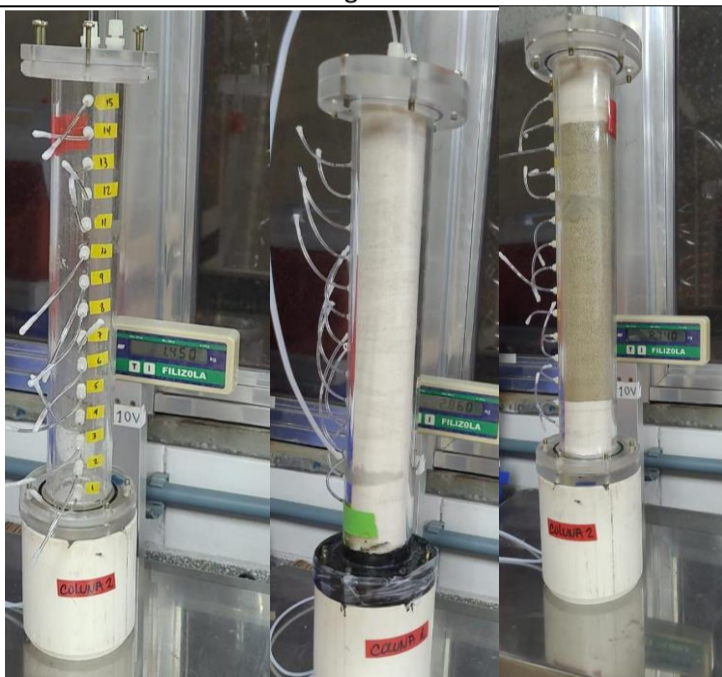
Seção 3 – Montagem das colunas, acessórios e ensaios teste com solução traçadora



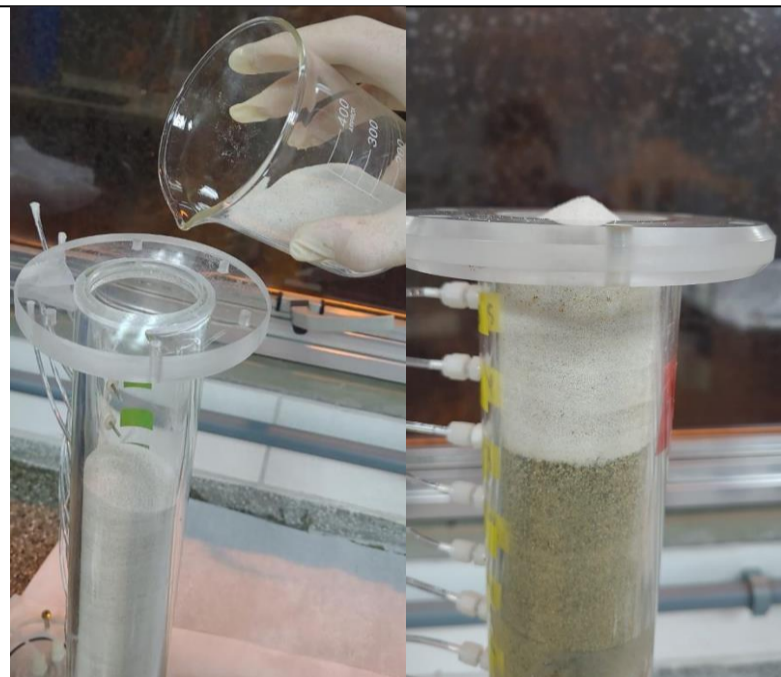
Limpeza sistemática com jatos de água (baixa pressão) para evitar criação de rugosidades internas e ciclos de enxágue com detergente Extran® e água deionizada



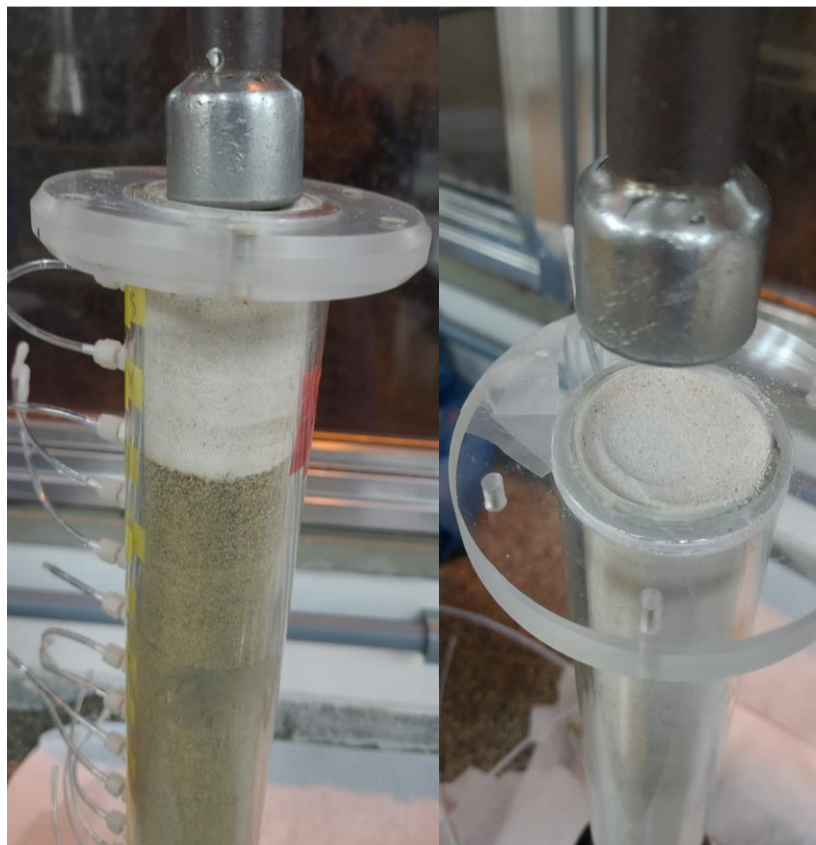
Dispenser de água deionizada utilizado (esquerda), conectado à rede de abastecimento pública (direita).



Pesagem das colunas em momentos distintos, vazias com conexões, preenchidas por sedimento seco, saturadas e ao final do ensaio.



Preenchimento por incrementos de 0,2 cm nas colunas CON (esquerda) e SAR (direita), intermeados por compactação leve e aplainamento da superfície e leve escarificação dos topos recém-compactados



Compactação leve com êmbolo de aço inox do topo da camada tampão da coluna SAR (esquerda) e COM (direita)



Propagação da frente de saturação até a completa saturação. Inversão das colunas para expulsão e dispersão de eventuais bolhas após completa saturação



Seção 3 – Montagem das colunas, acessórios e ensaios teste com solução traçadora



Adaptação de registro com sistema hermético para circulação da água do reservatório principal (entrada das colunas). O dispositivo cria uma câmara e engate de mangueiras de silicone (grau médico) que permite a eliminação de bolhas.



Preparo de solução traçadora de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Circulação nas colunas com acompanhamento por meio da medição de parâmetros físico-químicos.



Assinatura físico-química da solução traçadora



Monitoramento da frente de fluxo da solução traçadora e água de enxágue (deionizada)



Calibração das sondas do equipamento multiparâmetro AQUAREAD

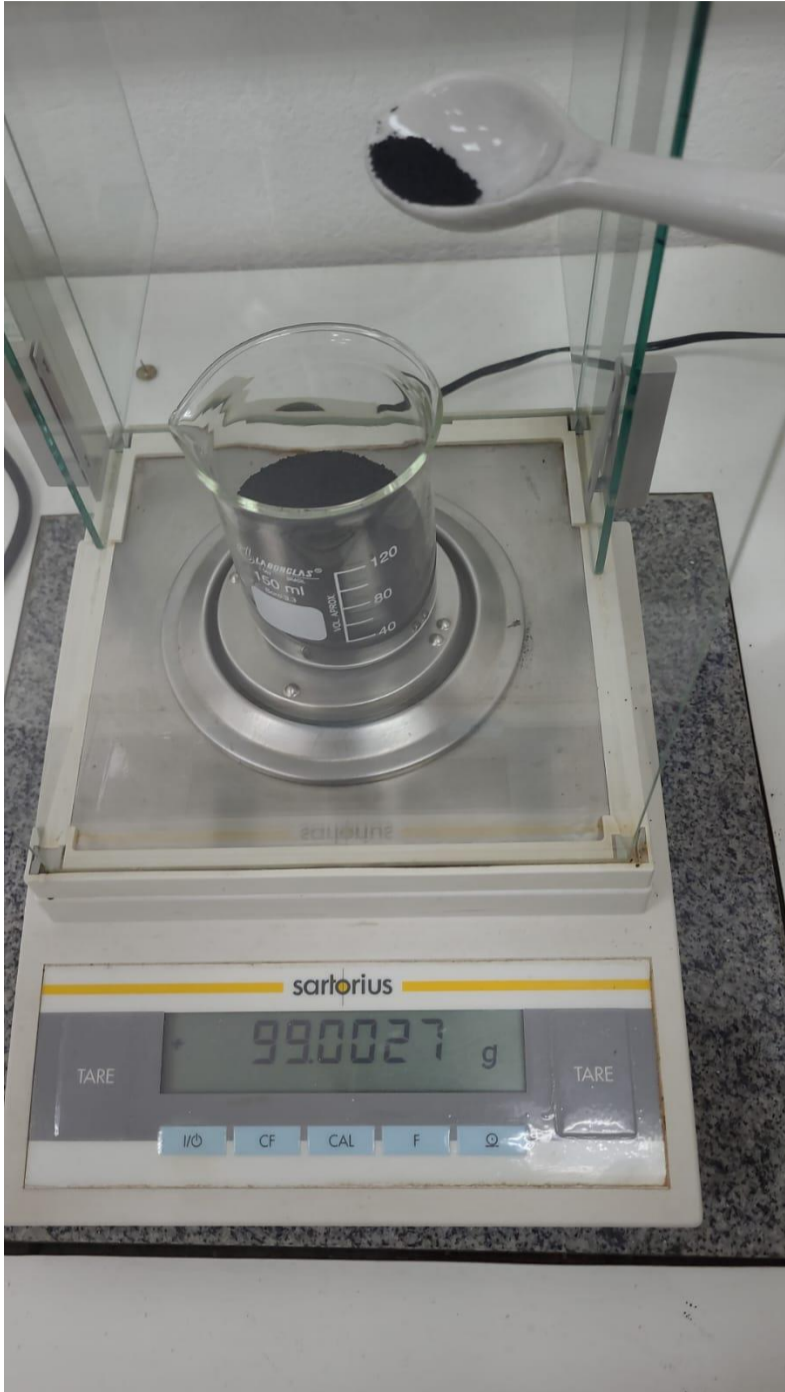
Anexo I – Relatório Fotográfico



Aparato experimental montado e em fase de testes hidráulicos com água deionizada e solução traçadora para estudo de características hidráulicas (porosidade, vazões operacionais, condutividade hidráulica estimada, tempo de ensaio disponível com relação ao volume coletado em campo)



Seção 4 – Preparo da suspensão aquosa de nZVI, injeção e efeitos observados nas colunas



Pesagem com balança de precisão em proporção 20%/80% em peso com água. 100 g nZVI para 400 mL água



Mistura e ativação por alto cisalhamento com mixer de cozinha em bacia e lâminas de aço inox.



Suspensão preparada, ativada ao longo de 48h em garrafa PET e coletada em seringa para injeção nas portas intermediárias no corpo das colunas SAR e CON.



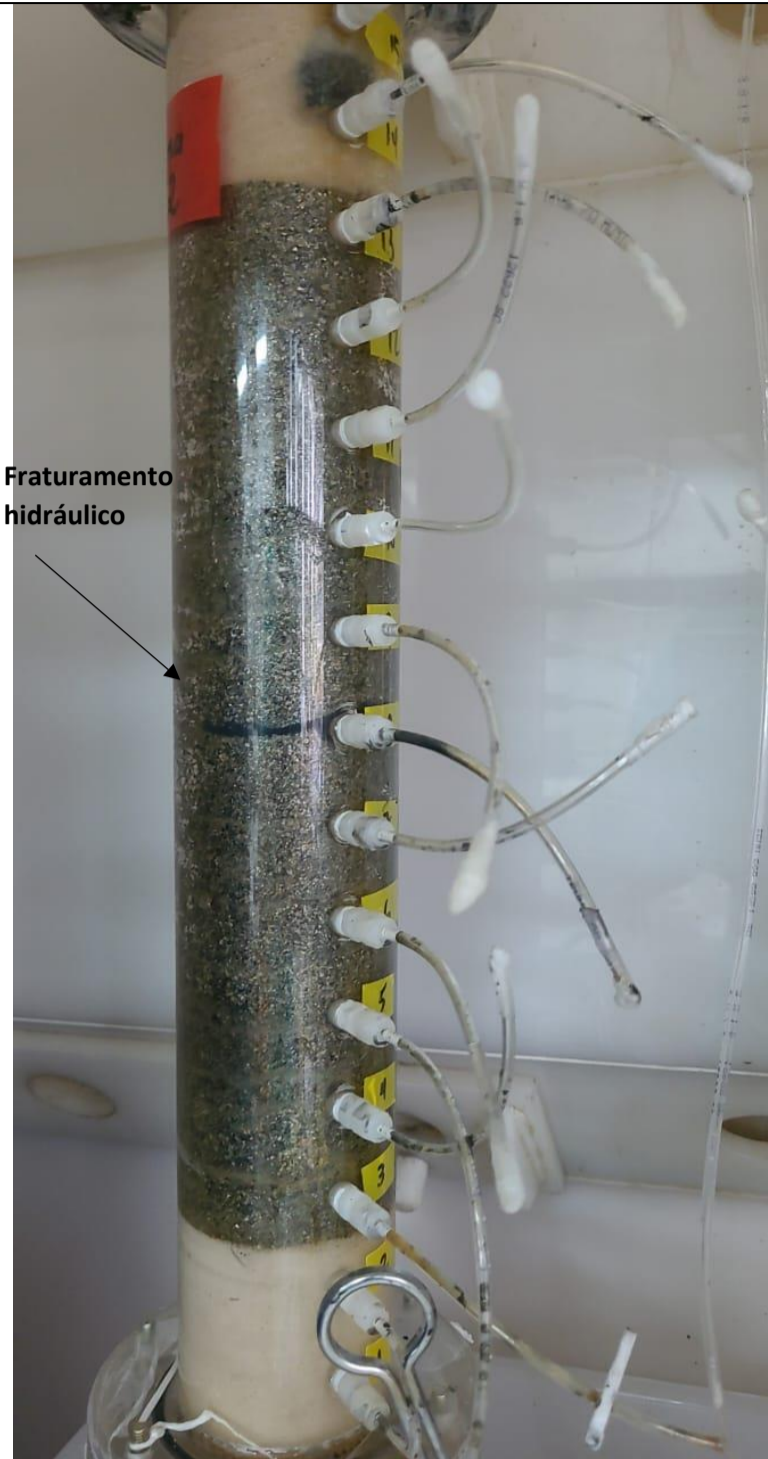
Início da injeção de nZVI na coluna CON (esquerda); Estágios intermediários da injeção na coluna de controle (direita).



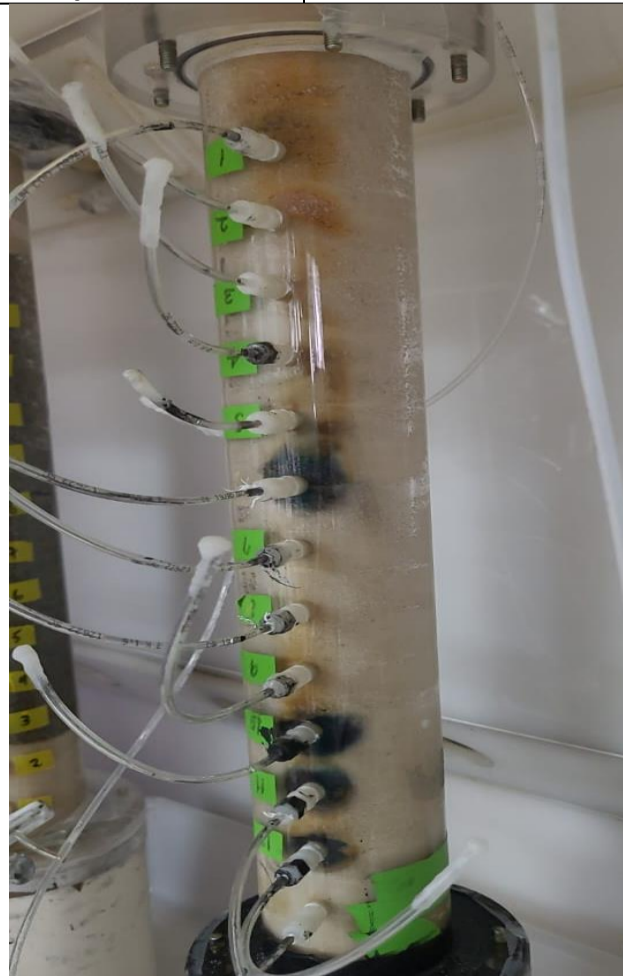
Seção 4 – Preparo da suspensão aquosa de nZVI, injeção e efeitos observados nas colunas



Coluna SAR com injeção em estágio inicial/intermediário. Boa dispersão por planos de fraqueza provavelmente condicionados por minerais micáceos; Destaque para a porção basal, na porta 3, a qual obteve êxito no estabelecimento de boas condições para decloração redutiva



Fraturamento hidráulico gerado na coluna SAR; Não obstrução completa da coluna, apesar do potencial verificado de deposição de agregados que diminuem a porosidade efetiva.



Coluna de controle ao final das injeções. Fraturamento hidráulico não aparente, porém infere-se perda de porosidade e seção transversal, o que foi traduzido em menores vazões ao longo do tempo, se assemelhando ao regime de fluxo da coluna SAR.

## **Anexo II – Laudos analíticos e tabelas completas de resultados**



Data de Coleta Hora de Coleta Identificação				18/08/2022	23/08/2022	23/08/2022	23/08/2022	23/08/2022
				16:35	18:15:00	18:18:00	18:19:00	19:20:00
				PM-11A (campo)	LIXIVIADO	LIXIVIADO	LIXIVIADO	LIXIVIADO
Cromatografia Gasosa								
VOC GCMS Aquas	Cis-1,2-Dicloroeteno	ua/L	156-59-2	366.22	< 4.1	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Cloreto de Vinila	ua/L	75-01-4	11.584	< 0.5	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tetracloroeteno	ua/L	127-18-4	54635	< 3.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tricloroeteno	ua/L	79-01-6	1014.99	< 4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1-Dicloroeteno	ua/L	75-34-3	< 7.2	< 7.2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1-Dicloroeteno	ua/L	75-35-4	8.089	< 0.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1-Dicloropropeno	ua/L	563-58-6	< 2.9	< 2.9	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1,1-Tricloroetano	ua/L	71-55-6	31.378	< 4.1	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1,1,2-Tetracloroetano	ua/L	630-20-6	< 7.3	< 7.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1,2-Tricloroetano	ua/L	79-00-5	< 7.8	< 7.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,1,2,2-Tetracloroetano	ua/L	79-34-5	< 6.1	< 6.1	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2-Dibromo-3-cloropropano	ua/L	96-12-8	< 5.2	< 5.2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2-Dibromoetano	ua/L	106-93-4	< 8.6	< 8.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2-Diclorobenzeno	ua/L	95-50-1	< 4.7	< 4.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2-Dicloroetano	ua/L	107-06-2	< 2	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2-Dicloropropano	ua/L	78-87-5	< 5.3	< 5.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2,3-Triclorobenzeno	ua/L	87-61-6	< 3.7	< 3.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2,3-Tricloropropano	ua/L	96-18-4	< 6.4	< 6.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2,3-Trimetilbenzeno	ua/L	526-73-8	< 3.5	< 3.5	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2,4-Triclorobenzeno	ua/L	120-82-1	< 3	< 3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,2,4-Trimetilbenzeno	ua/L	95-63-6	< 1.4	< 1.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,3-Diclorobenzeno	ua/L	541-73-1	< 4.8	< 4.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,3-Dicloropropano	ua/L	142-28-9	< 2.1	< 2.1	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,3,5-Triclorobenzeno	ua/L	108-70-3	< 4.7	< 4.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,3,5-Trimetilbenzeno	ua/L	108-67-8	< 2.4	< 2.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,4-Diclorobenzeno	ua/L	106-46-7	< 4.3	< 4.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	1,4-dioxano	ua/L	123-91-1	< 11	< 11	-	-	-
VOC GCMS Aquas	2- Butanona	ua/L	78-93-3	< 21,	< 21,5	-	-	-
VOC GCMS Aquas	2- Hexanona	ua/L	591-78-6	< 4.8	< 4.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	2-Clorotolueno	ua/L	95-49-8	< 3.3	< 3.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	2,2-Dicloropropano	ua/L	594-20-7	< 6.8	< 6.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	4-Clorotolueno	ua/L	106-43-4	< 2.7	< 2.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	4-metil-2 pentanona	ua/L	108-10-1	< 14,	< 14,9	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Acetona	ua/L	67-64-1	< 6	< 6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Benzeno	ua/L	71-43-2	< 2	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Bromobenzeno	ua/L	108-86-1	< 6.3	< 6.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Bromoclorometano	ua/L	74-97-5	< 1.6	< 1.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Bromodichlorometano	ua/L	75-27-4	< 4.8	< 4.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Bromofórmio	ua/L	75-25-2	< 3.6	< 3.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Bromometano	ua/L	74-83-9	< 8.3	< 8.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Cis-1,2-Dicloroeteno	ua/L	156-59-2	366.2	< 4.1	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Cis-1,3-Dicloropropeno	ua/L	10061-01-5	< 5.6	< 5.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Cloreto de Vinila	ua/L	75-01-4	11.58	< 0.5	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Clorobenzeno (Mono)	ua/L	108-90-7	< 4.4	< 4.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Cloroetano	ua/L	75-00-3	< 7.8	< 7.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Clorofórmio	ua/L	67-66-3	< 4.3	< 4.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Clorometano	ua/L	74-87-3	< 8	< 8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Dibromoclorometano	ua/L	124-48-1	< 8	< 8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Dibromometano	ua/L	74-95-3	< 6.9	< 6.9	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Diclorodifluorometano	ua/L	75-71-8	< 6.2	< 6.2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Diclorometano	ua/L	75-09-2	< 5.8	< 5.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Dissulfeto de Carbono	ua/L	75-15-0	< 3.4	< 3.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Estireno	ua/L	100-42-5	< 3.8	< 3.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Etilbenzeno	ua/L	100-41-4	4.83	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Hexaclorobutadieno	ua/L	87-68-3	< 6.2	< 6.2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Isopropilbenzeno(cumeno)	ua/L	98-82-8	< 2.9	< 2.9	-	-	-
VOC GCMS Aquas	m+p Xileno	ua/L	179601-23-1	13.284	< 2.6	-	-	-
VOC GCMS Aquas	MTBE	ua/L	1634-04-4	< 5.2	< 5.2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	n-butilbenzeno	ua/L	104-51-8	< 2.7	< 2.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	n-propilbenzeno	ua/L	103-65-1	< 4	< 4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Naftaleno	ua/L	91-20-3	< 4	< 4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	o-Xileno	ua/L	95-47-6	9.497	< 4.9	-	-	-
VOC GCMS Aquas	p-isopropiltolueno	ua/L	99-87-6	< 1.3	< 1.3	-	-	-
VOC GCMS Aquas	sec-butilbenzeno	ua/L	135-98-8	< 2.8	< 2.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	terc-butilbenzeno	ua/L	98-06-6	< 2	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tetracloroeto de Carbono	ua/L	56-23-5	< 2	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tetracloroeteno	ua/L	127-18-4	54635	< 3.7	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tolueno	ua/L	108-88-3	54.491	< 2	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Trans-1,2-Dicloroeteno	ua/L	156-60-5	< 4.8	< 4.8	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Trans-1,3-Dicloropropeno	ua/L	10061-02-6	< 6.4	< 6.4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Tricloroeteno	ua/L	79-01-6	1014.99	< 4	-	-	-
VOC GCMS Aquas	Triclorofluormetano	ua/L	75-69-4	< 4.6	< 4.6	-	-	-
Xilenos Total (o+m+p)	Xileno Total (o+m+p)	ua/L	1330-20-7	22.781	< 4.9	-	-	-

Data de Coleta				18/08/2022	23/08/2022	23/08/2022	23/08/2022	23/08/2022
Hora de Coleta				16:35	18:15:00	18:18:00	18:19:00	19:20:00
Identificação				PM-11A (campo)	LIXIVIADO	LIXIVIADO	LIXIVIADO	LIXIVIADO
<b>Cromatografia Iônica</b>								
Ânions - Cromatografia Iônica - Águas	Cloreto	mg/L	16887-00-6	21,19	-	-	-	4.95
Ânions - Cromatografia Iônica - Águas	Nitrato	mg/L	14797-55-8	< 0,008	-	-	-	8.03
Ânions - Cromatografia Iônica - Águas	Sulfato	mg/L	14808-79-8	1,47	-	-	-	< 0.1
<b>Espectrofotometrico</b>								
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Zinco Dissolvido	mg/L	7440-66-6	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Alumínio Dissolvido	mg/L	7429-90-5	N/A	-	0.19	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Antimônio Dissolvido	mg/L	7440-36-0	N/A	-	< 0.005	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Arsênio Dissolvido	mg/L	7440-38-2	N/A	-	< 0.005	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Bário Dissolvido	mg/L	7440-39-3	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Boro Dissolvido	mg/L	7440-42-8	N/A	-	< 0.05	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Cádmio Dissolvido	mg/L	7440-43-9	N/A	-	< 0.001	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Chumbo Dissolvido	mg/L	7439-92-1	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Cobalto Dissolvido	mg/L	7440-48-4	N/A	-	< 0.005	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Cobre Dissolvido	mg/L	7440-50-8	N/A	-	< 0.009	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Cromo Dissolvido	mg/L	7440-47-3	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Ferro Dissolvido	mg/L	7439-89-6	N/A	-	0.265	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Manganês Dissolvido	mg/L	7439-96-5	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Mercúrio Dissolvido	mg/L	7439-97-6	N/A	-	< 0.0001	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Molibdênio Dissolvido	mg/L	7439-98-7	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Níquel Dissolvido	mg/L	7440-02-0	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Prata Dissolvido	mg/L	7440-22-4	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais Dissolvidos ICP-OES Águas	Selênio Dissolvido	mg/L	7782-49-2	N/A	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Zinco	mg/L	7440-66-6	<0.01	-	0.043	-	-
Metais ICP-OES Águas	Alumínio	mg/L	7429-90-5	N/A	-	1.578	-	-
Metais ICP-OES Águas	Antimônio	mg/L	7440-36-0	< 0.005	-	< 0.005	-	-
Metais ICP-OES Águas	Arsênio	mg/L	7440-38-2	< 0.005	-	< 0.005	-	-
Metais ICP-OES Águas	Bário	mg/L	7440-39-3	< 0.01	-	0.035	-	-
Metais ICP-OES Águas	Boro	mg/L	7440-42-8	< 0.05	-	< 0.05	-	-
Metais ICP-OES Águas	Cádmio	mg/L	7440-43-9	< 0.001	-	< 0.001	-	-
Metais ICP-OES Águas	Chumbo	mg/L	7439-92-1	< 0.01	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Cobalto	mg/L	7440-48-4	< 0.005	-	< 0.005	-	-
Metais ICP-OES Águas	Cobre	mg/L	7440-50-8	< 0.009	-	< 0.009	-	-
Metais ICP-OES Águas	Cromo	mg/L	7440-47-3	< 0.01	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Ferro	mg/L	7439-89-6	N/A	-	3.017	-	-
Metais ICP-OES Águas	Manganês	mg/L	7439-96-5	N/A	-	0.113	-	-
Metais ICP-OES Águas	Mercúrio	mg/L	7439-97-6	< 0.01	-	< 0.0001	-	-
Metais ICP-OES Águas	Molibdênio	mg/L	7439-98-7	< 0.01	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Níquel	mg/L	7440-02-0	< 0.01	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Prata	mg/L	7440-22-4	< 0.01	-	< 0.01	-	-
Metais ICP-OES Águas	Selênio	mg/L	7782-49-2	< 0.01	-	< 0.01	-	-
<b>Titulometria</b>								
Alcalinidade Carbonatos	Alcalinidade Carbonatos	mg/L		>5.0	-	-	< 5	-
Alcalinidade Total Águas	Alcalinidade Total	mg/L		30.82	-	-	< 5	-





			23/08/2022	29/08/2022	29/08/2022	29/08/2022	01/09/2022	01/09/2022	01/09/2022
			20:05:00	19:12:00	19:14:00	19:16:00	13:28:00	13:30:00	13:32:00
			LIXIVIADO	IN-01	SAR-OUT-01	CON-OUT-01	IN - 02	SAR - MID - 02	SAR - OUT - 02
Cloreto	mg/L	16887-00-6	-				-	-	27.7
Nitrato	mg/L	14797-55-8	-				-	-	3.86
Sulfato	mg/L	14808-79-8	-				-	-	2.15
Zinco Dissolvido	mg/L	7440-66-6	< 0.01				-	-	0.02
Alumínio Dissolvido	mg/L	7429-90-5	0.19				-	-	< 0.005
Antimônio Dissolvido	mg/L	7440-36-0	< 0.005				-	-	< 0.005
Arsênio Dissolvido	mg/L	7440-38-2	< 0.005				-	-	0.04
Bário Dissolvido	mg/L	7440-39-3	< 0.01				-	-	< 0.05
Boro Dissolvido	mg/L	7440-42-8	< 0.05				-	-	< 0.001
Cádmio Dissolvido	mg/L	7440-43-9	< 0.001				-	-	< 0.01
Chumbo Dissolvido	mg/L	7439-92-1	< 0.01				-	-	< 0.005
Cobalto Dissolvido	mg/L	7440-48-4	< 0.005				-	-	< 0.009
Cobre Dissolvido	mg/L	7440-50-8	< 0.009				-	-	< 0.01
Cromo Dissolvido	mg/L	7440-47-3	< 0.01				-	-	< 0.0001
Ferro Dissolvido	mg/L	7439-89-6	0.265				-	-	< 0.01
Manganês Dissolvido	mg/L	7439-96-5	< 0.01				-	-	< 0.01
Mercúrio Dissolvido	mg/L	7439-97-6	< 0.0001				-	-	< 0.01
Molibdênio Dissolvido	mg/L	7439-98-7	< 0.01				-	-	< 0.01
Níquel Dissolvido	mg/L	7440-02-0	< 0.01				-	-	0.113
Prata Dissolvido	mg/L	7440-22-4	< 0.01				-	-	< 0.005
Selênio Dissolvido	mg/L	7782-49-2	< 0.01				-	-	< 0.005
Zinco	mg/L	7440-66-6	0.043				-	-	0.054
Alumínio	mg/L	7429-90-5	1.578				-	-	< 0.05
Antimônio	mg/L	7440-36-0	< 0.005				-	-	< 0.001
Arsênio	mg/L	7440-38-2	< 0.005				-	-	< 0.01
Bário	mg/L	7440-39-3	0.035				-	-	< 0.005
Boro	mg/L	7440-42-8	< 0.05				-	-	< 0.009
Cádmio	mg/L	7440-43-9	< 0.001				-	-	< 0.01
Chumbo	mg/L	7439-92-1	< 0.01				-	-	< 0.0001
Cobalto	mg/L	7440-48-4	< 0.005				-	-	< 0.01
Cobre	mg/L	7440-50-8	< 0.009				-	-	< 0.01
Cromo	mg/L	7440-47-3	< 0.01				-	-	< 0.01
Ferro	mg/L	7439-89-6	3.017				-	-	< 0.01
Manganês	mg/L	7439-96-5	0.113						
Mercúrio	mg/L	7439-97-6	< 0.0001						
Molibdênio	mg/L	7439-98-7	< 0.01						
Níquel	mg/L	7440-02-0	< 0.01						
Prata	mg/L	7440-22-4	< 0.01						
Selênio	mg/L	7782-49-2	< 0.01						
Alcalinidade Carbonatos	mg/L		-						
Alcalinidade Total	mg/L		-						





			01/09/2022	01/09/2022	07/09/2022	07/09/2022	07/09/2022	07/09/2022	
			13:34:00	13:36:00	12:00:00	12:45:00	12:15:00	12:50:00	
			CON - MID - 02	CON - OUT - 02	IN-03	SAR-MID-03	SAR-OUT-03	CON-MID-03	CON-OUT-03
Cloreto	mg/L	16887-00-6	-	46.46	-	-	28.81	-	29.89
Nitrato	mg/L	14797-55-8	-	1.27	-	-	< 0.1	-	0.14
Sulfato	mg/L	14808-79-8	-	2.06	-	-	2.23	-	2.18
Zinco Dissolvido	mg/L	7440-66-6	-	0.047	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Alumínio Dissolvido	mg/L	7429-90-5	-	< 0.005	-	-	< 0.05	-	< 0.05
Antimônio Dissolvido	mg/L	7440-36-0	-	< 0.005	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Arsênio Dissolvido	mg/L	7440-38-2	-	< 0.01	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Bário Dissolvido	mg/L	7440-39-3	-	< 0.05	-	-	0.021	-	0.022
Boro Dissolvido	mg/L	7440-42-8	-	< 0.001	-	-	< 0.05	-	< 0.05
Cádmio Dissolvido	mg/L	7440-43-9	-	< 0.01	-	-	< 0.001	-	< 0.001
Chumbo Dissolvido	mg/L	7439-92-1	-	< 0.005	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Cobalto Dissolvido	mg/L	7440-48-4	-	< 0.009	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Cobre Dissolvido	mg/L	7440-50-8	-	< 0.01	-	-	< 0.009	-	< 0.009
Cromo Dissolvido	mg/L	7440-47-3	-	< 0.0001	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Ferro Dissolvido	mg/L	7439-89-6	-	< 0.01	-	-	0.178	-	0.228
Manganês Dissolvido	mg/L	7439-96-5	-	< 0.01	-	-	0.294	-	0.197
Mercúrio Dissolvido	mg/L	7439-97-6	-	< 0.01	-	-	< 0.0001	-	< 0.0001
Molibdênio Dissolvido	mg/L	7439-98-7	-	< 0.01	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Níquel Dissolvido	mg/L	7440-02-0	-	0.074	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Prata Dissolvido	mg/L	7440-22-4	-	< 0.005	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Selênio Dissolvido	mg/L	7782-49-2	-	< 0.005	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Zinco	mg/L	7440-66-6	-	< 0.01	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Alumínio	mg/L	7429-90-5	-	< 0.05	-	-	< 0.05	-	< 0.05
Antimônio	mg/L	7440-36-0	-	< 0.001	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Arsênio	mg/L	7440-38-2	-	< 0.01	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Bário	mg/L	7440-39-3	-	< 0.005	-	-	0.023	-	0.025
Boro	mg/L	7440-42-8	-	< 0.009	-	-	< 0.05	-	< 0.05
Cádmio	mg/L	7440-43-9	-	< 0.01	-	-	< 0.001	-	< 0.001
Chumbo	mg/L	7439-92-1	-	< 0.0001	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Cobalto	mg/L	7440-48-4	-	< 0.01	-	-	< 0.005	-	< 0.005
Cobre	mg/L	7440-50-8	-	< 0.01	-	-	< 0.009	-	< 0.009
Cromo	mg/L	7440-47-3	-	< 0.01	-	-	< 0.01	-	< 0.01
Ferro	mg/L	7439-89-6	-	< 0.01	-	-	2.01	-	2.162
Manganês	mg/L	7439-96-5	-		-	-	0.305	-	0.207
Mercúrio	mg/L	7439-97-6	-		-	-	< 0.0001	-	< 0.0001
Molibdênio	mg/L	7439-98-7	-		-	-	< 0.01	-	< 0.01
Níquel	mg/L	7440-02-0	-		-	-	< 0.01	-	< 0.01
Prata	mg/L	7440-22-4	-		-	-	< 0.01	-	< 0.01
Selênio	mg/L	7782-49-2	-		-	-	< 0.01	-	< 0.01
Alcalinidade Carbonatos	mg/L				-	-	< 5	-	< 5
Alcalinidade Total	mg/L				-	-	40.23	-	29.77





			25/09/2022	25/09/2022	25/09/2022
			11:07:00	11:17:00	11:05:00
			SAR-OUT-05	CON-MID-05	CON-OUT-05
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	156-59-2	7.05	18.02	8.92
Cloreto de Vinila	µg/L	75-01-4	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Tetracloroetano	µg/L	127-18-4	206.3	439.2	279.5
Tricloroetano	µg/L	79-01-6	4.06	< 4	7.1
1.1-Dicloroetano	µg/L	75-34-3	< 7.2	< 7.2	< 7.2
1.1-Dicloroetano	µg/L	75-35-4	< 0.6	< 0.6	< 0.6
1.1-Dicloropropeno	µg/L	563-58-6	< 2.9	< 2.9	< 2.9
1.1.1-Tricloroetano	µg/L	71-55-6	< 4.1	< 4.1	< 4.1
1.1.1.2-Tetracloroetano	µg/L	630-20-6	< 7.3	< 7.3	< 7.3
1.1.2-Tricloroetano	µg/L	79-00-5	< 7.8	< 7.8	< 7.8
1.1.2.2-Tetracloroetano	µg/L	79-34-5	< 6.1	< 6.1	< 6.1
1.2-Dibromo-3-cloropropano	µg/L	96-12-8	< 5.2	< 5.2	< 5.2
1.2-Dibromoetano	µg/L	106-93-4	< 8.6	< 8.6	< 8.6
1.2-Diclorobenzeno	µg/L	95-50-1	< 4.7	< 4.7	< 4.7
1.2-Dicloroetano	µg/L	107-06-2	< 2	< 2	< 2
1.2-Dicloropropano	µg/L	78-87-5	< 5.3	< 5.3	< 5.3
1.2.3-Triclorobenzeno	µg/L	87-61-6	< 3.7	< 3.7	< 3.7
1.2.3-Tricloropropano	µg/L	96-18-4	< 6.4	< 6.4	< 6.4
1.2.3-Trimetilbenzeno	µg/L	526-73-8	< 3.5	< 3.5	< 3.5
1.2.4-Triclorobenzeno	µg/L	120-82-1	< 3	< 3	< 3
1.2.4-Trimetilbenzeno	µg/L	95-63-6	< 1.4	< 1.4	< 1.4
1.3-Diclorobenzeno	µg/L	541-73-1	< 4.8	< 4.8	< 4.8
1.3-Dicloropropano	µg/L	142-28-9	< 2.1	< 2.1	< 2.1
1.3.5-Triclorobenzeno	µg/L	108-70-3	< 4.7	< 4.7	< 4.7
1.3.5-Trimetilbenzeno	µg/L	108-67-8	< 2.4	< 2.4	< 2.4
1.4-Diclorobenzeno	µg/L	106-46-7	< 4.3	< 4.3	< 4.3
1.4-dioxano	µg/L	123-91-1	< 11	< 11	< 11
2- Butanona	µg/L	78-93-3	< 21.5	< 21.5	< 21.5
2- Hexanona	µg/L	591-78-6	< 4.8	< 4.8	< 4.8
2-Clorotolueno	µg/L	95-49-8	< 3.3	< 3.3	< 3.3
2.2-Dicloropropano	µg/L	594-20-7	< 6.8	< 6.8	< 6.8
4-Clorotolueno	µg/L	106-43-4	< 2.7	< 2.7	< 2.7
4-metil-2 pentanona	µg/L	108-10-1	< 14.9	< 14.9	< 14.9
Acetona	µg/L	67-64-1	< 6	< 6	< 6
Benzeno	µg/L	71-43-2	< 2	< 2	< 2
Bromobenzeno	µg/L	108-86-1	< 6.3	< 6.3	< 6.3
Bromoclorometano	µg/L	74-97-5	< 1.6	< 1.6	< 1.6
Bromodiclorometano	µg/L	75-27-4	< 4.8	< 4.8	< 4.8
Bromofórmio	µg/L	75-25-2	< 3.6	< 3.6	< 3.6
Bromometano	µg/L	74-83-9	< 8.3	< 8.3	< 8.3
Cis-1.2-Dicloroetano	µg/L	156-59-2	7.05	18.02	8.92
Cis-1.3-Dicloropropeno	µg/L	10061-01-5	< 5.6	< 5.6	< 5.6
Cloreto de Vinila	µg/L	75-01-4	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Clorobenzeno (Mono)	µg/L	108-90-7	< 4.4	< 4.4	< 4.4
Cloroetano	µg/L	75-00-3	< 7.8	< 7.8	< 7.8
Clorofórmio	µg/L	67-66-3	< 4.3	< 4.3	< 4.3
Clorometano	µg/L	74-87-3	< 8	< 8	< 8
Dibromoclorometano	µg/L	124-48-1	< 8	< 8	< 8
Dibromometano	µg/L	74-95-3	< 6.9	< 6.9	< 6.9
Diclorodifluorometano	µg/L	75-71-8	< 6.2	< 6.2	< 6.2
Diclorometano	µg/L	75-09-2	< 5.8	< 5.8	< 5.8
Dissulfeto de Carbono	µg/L	75-15-0	< 3.4	< 3.4	< 3.4
Estireno	µg/L	100-42-5	< 3.8	< 3.8	< 3.8
Etilbenzeno	µg/L	100-41-4	< 2	< 2	< 2
Hexaclorobutadieno	µg/L	87-68-3	< 6.2	< 6.2	< 6.2
Isopropilbenzeno(cumeno)	µg/L	98-82-8	< 2.9	< 2.9	< 2.9
m+p Xileno	µg/L	179601-23-1	< 2.6	< 2.6	< 2.6
MTBE	µg/L	1634-04-4	< 5.2	< 5.2	< 5.2
n-butilbenzeno	µg/L	104-51-8	< 2.7	< 2.7	< 2.7
n-propilbenzeno	µg/L	103-65-1	< 4	< 4	< 4
Naftaleno	µg/L	91-20-3	< 4	< 4	< 4
o-Xileno	µg/L	95-47-6	< 4.9	< 4.9	< 4.9
p-isopropiltolueno	µg/L	99-87-6	< 1.3	< 1.3	< 1.3
sec-butilbenzeno	µg/L	135-98-8	< 2.8	< 2.8	< 2.8
terc-butilbenzeno	µg/L	98-06-6	< 2	< 2	< 2
Tetracloroeto de Carbono	µg/L	56-23-5	< 2	< 2	< 2
Tetracloroetano	µg/L	127-18-4	206.3	439.2	279.5
Tolueno	µg/L	108-88-3	< 2	< 2	< 2
Trans-1.2-Dicloroetano	µg/L	156-60-5	< 4.8	< 4.8	< 4.8
Trans-1.3-Dicloropropeno	µg/L	10061-02-6	< 6.4	< 6.4	< 6.4
Tricloroetano	µg/L	79-01-6	4.06	< 4	7.1
Triclorofluorometano	µg/L	75-69-4	< 4.6	< 4.6	< 4.6
Xileno Total (o+m+p)	µg/L	1330-20-7	< 4.9	< 4.9	< 4.9



			25/09/2022	25/09/2022	25/09/2022
			11:07:00	11:17:00	11:05:00
			SAR-OUT-05	CON-MID-05	CON-OUT-05
Cloreto	mg/L	16887-00-6	34.27	-	36.16
Nitrato	mg/L	14797-55-8	0.81	-	0.88
Sulfato	mg/L	14808-79-8	2.31	-	2.68
Zinco Dissolvido	mg/L	7440-66-6	0.019	-	< 0.01
Alumínio Dissolvido	mg/L	7429-90-5	< 0.05	-	< 0.05
Antimônio Dissolvido	mg/L	7440-36-0	< 0.005	-	< 0.005
Arsênio Dissolvido	mg/L	7440-38-2	< 0.005	-	< 0.005
Bário Dissolvido	mg/L	7440-39-3	< 0.01	-	0.027
Boro Dissolvido	mg/L	7440-42-8	< 0.05	-	< 0.05
Cádmio Dissolvido	mg/L	7440-43-9	< 0.001	-	< 0.001
Chumbo Dissolvido	mg/L	7439-92-1	< 0.01	-	< 0.01
Cobalto Dissolvido	mg/L	7440-48-4	< 0.005	-	< 0.005
Cobre Dissolvido	mg/L	7440-50-8	< 0.009	-	< 0.009
Cromo Dissolvido	mg/L	7440-47-3	< 0.01	-	< 0.01
Ferro Dissolvido	mg/L	7439-89-6	0.073	-	0.085
Manganês Dissolvido	mg/L	7439-96-5	0.108	-	0.148
Mercúrio Dissolvido	mg/L	7439-97-6	< 0.0001	-	< 0.0001
Molibdênio Dissolvido	mg/L	7439-98-7	< 0.01	-	< 0.01
Níquel Dissolvido	mg/L	7440-02-0	< 0.01	-	< 0.01
Prata Dissolvido	mg/L	7440-22-4	< 0.01	-	< 0.01
Selênio Dissolvido	mg/L	7782-49-2	< 0.01	-	< 0.01
Zinco	mg/L	7440-66-6	0.022	-	< 0.01
Alumínio	mg/L	7429-90-5	< 0.05	-	< 0.05
Antimônio	mg/L	7440-36-0	< 0.005	-	< 0.005
Arsênio	mg/L	7440-38-2	< 0.005	-	< 0.005
Bário	mg/L	7440-39-3	< 0.01	-	0.028
Boro	mg/L	7440-42-8	< 0.05	-	< 0.05
Cádmio	mg/L	7440-43-9	< 0.001	-	< 0.001
Chumbo	mg/L	7439-92-1	< 0.01	-	< 0.01
Cobalto	mg/L	7440-48-4	< 0.005	-	< 0.005
Cobre	mg/L	7440-50-8	< 0.009	-	< 0.009
Cromo	mg/L	7440-47-3	< 0.01	-	< 0.01
Ferro	mg/L	7439-89-6	0.212	-	0.337
Manganês	mg/L	7439-96-5	0.116	-	0.166
Mercúrio	mg/L	7439-97-6	< 0.0001	-	< 0.0001
Molibdênio	mg/L	7439-98-7	< 0.01	-	< 0.01
Níquel	mg/L	7440-02-0	< 0.01	-	< 0.01
Prata	mg/L	7440-22-4	< 0.01	-	< 0.01
Selênio	mg/L	7782-49-2	< 0.01	-	< 0.01
Alcalinidade Carbonatos	mg/L		< 5	-	< 5
Alcalinidade Total	mg/L		19.85	-	29.39