

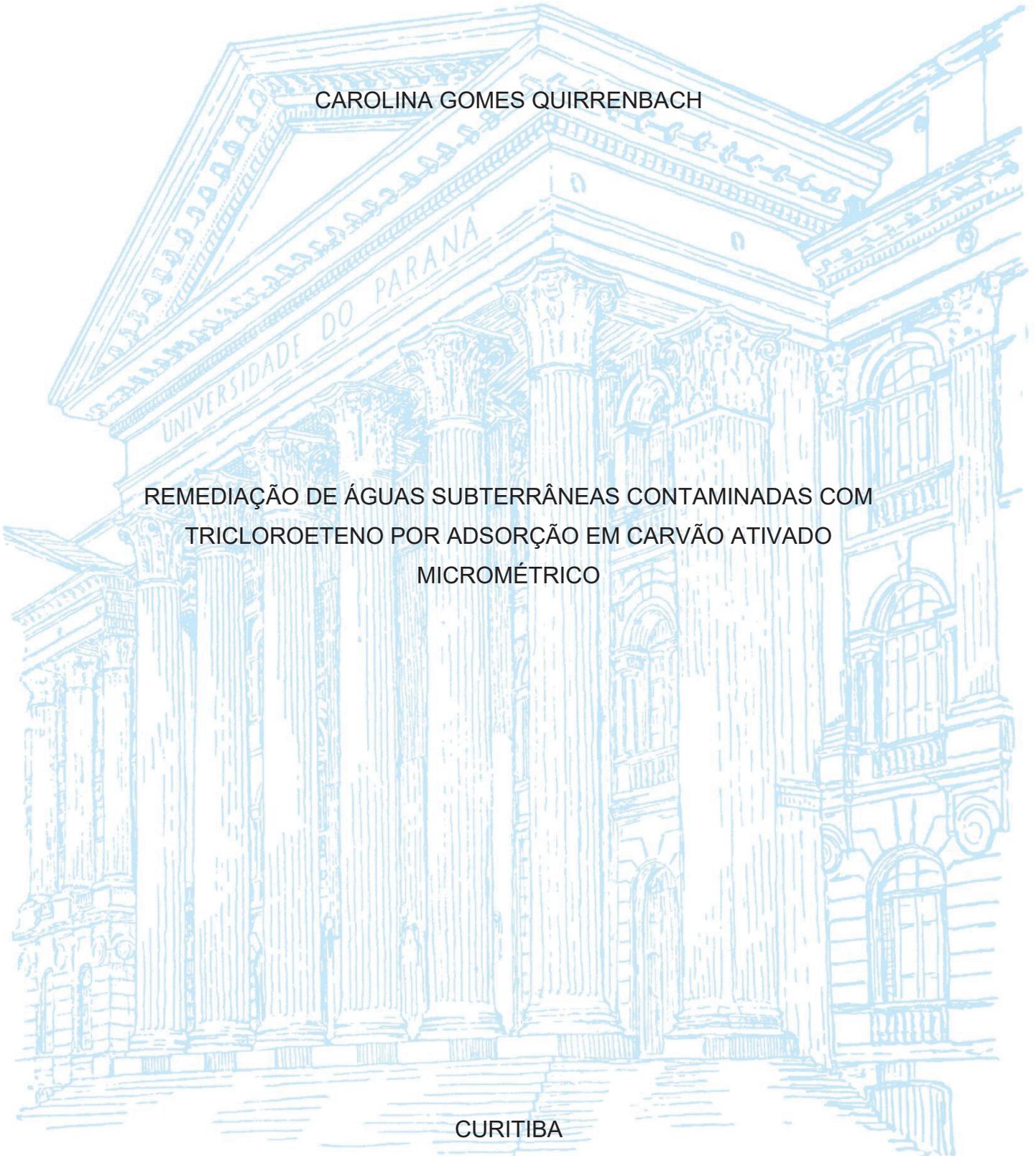
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINA GOMES QUIRRENBACH

REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM
TRICLOROETENO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
MICROMÉTRICO

CURITIBA

2024



CAROLINA GOMES QUIRRENBACH

REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM
TRICLOROETENO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
MICROMÉTRICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos.

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Quirrenbach, Carolina Gomes

Remediação de águas subterrâneas contaminadas com tricloroeteno por adsorção em carvão ativado micrométrico. / Carolina Gomes Quirrenbach. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos.

1. Carvão ativado. 2. Águas subterrâneas - Poluição. 3. Tricloroeteno – Composto orgânico. I. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Ramos. Luiz Pereira. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRA EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia vinte e dois de março de dois mil e vinte e quatro às 09:30 horas, na sala EQ16, Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação da mestranda **CAROLINA GOMES QUIRRENBACH**, intitulada: **REMEDIÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM TRICLOROETENO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO MICROMÉTRICO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCOS LÚCIO CORAZZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), REGINA WEINSCHUTZ (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestra está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCOS LÚCIO CORAZZA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 22 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 11:23:24.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 12:30:12.0

REGINA WEINSCHUTZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 11:32:44.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAROLINA GOMES QUIRRENBACH** intitulada: **REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM TRICLOROETENO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO MICROMÉTRICO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 11:23:24.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 12:30:12.0

REGINA WEINSCHUTZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/03/2024 11:32:44.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha família, especialmente à minha mãe, que sempre me apoiou e me incentivou em todos os momentos. Mãe, você é a pessoa mais forte que eu conheço e minha maior inspiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família, que mesmo à distância, me deu todo o apoio necessário.

Ao meu companheiro, Ricardo, por ser compreensivo e me manter motivada sempre. E a toda sua família por me acolher aqui em Curitiba.

Um grande agradecimento aos meus orientadores Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, por todos os ensinamentos, colaborações e incentivo durante a realização do projeto.

A todo o pessoal do Lacta, pelo companheirismo, amizades e cafés.

Ao pessoal do CEPESQ, que me ajudou em várias etapas do meu projeto. Ana e Thiago, um agradecimento especial a vocês.

À Geoambiente por me acolher nessa pesquisa, me dando suporte para a realização e concretização do projeto.

A todo o pessoal do LabGEO, principalmente Murilo, Sara, Valéria e Donaire, que me ajudaram em várias etapas.

RESUMO

A contaminação por solventes clorados, como o tricloroeteno (TCE), representa uma parte significativa dos casos de contaminação de águas subterrâneas devido à grande aplicação deste solvente em escala industrial. A busca por novas tecnologias de remediação ambiental que facilitem e acelerem o processo de recuperação da área contaminada é incessante, sendo que técnicas inovadoras como a aplicação de barreiras adsorptivas injetáveis utilizando carvão ativado para adsorção dos contaminantes é uma delas. Essa técnica começou a ser aplicada em *full scale* há pouco tempo, por isso ainda demanda estudos para se obter um embasamento teórico e matemático que auxiliem nos projetos de implementação dessa técnica. Portanto, o objetivo deste estudo foi analisar a aplicação de carvão ativado micrométrico produzido a partir de fibra de coco para remoção de TCE de águas contaminadas. A caracterização do carvão ativado estudado também foi realizada, onde a área superficial determinada pelo método BET foi de 588,34 m²/g e tamanho de partícula estimado através da microscopia eletrônica de varredura é de aproximadamente 10 µm. O carvão foi submetido a testes para determinar a eficiência de remoção de TCE, sendo que uma concentração de 0,5 g L⁻¹ de carvão foi capaz de remover até 99,0% de TCE em 60 min, diminuindo a concentração de TCE de 13500 µg L⁻¹ para apenas 100 µg L⁻¹, e atingindo remoções superiores a 90% em soluções com concentração de TCE de até 30 mg L⁻¹. A capacidade de adsorção do carvão ativado foi determinada experimentalmente e pelos modelos de Langmuir e Freundlich, atingindo valores superiores a 100 mg g⁻¹. Dois estudos de caso em que foi aplicado o carvão ativado micrométrico por *direct push* foram apresentados e diminuíram a concentração do TCE nos locais de aplicação logo após as primeiras campanhas de injeção. Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade de se trabalhar com o carvão ativado micrométrico na aplicação de barreiras adsorptivas injetáveis para a contenção de plumas contaminadas por TCE.

Palavras chaves: Tricloroeteno, TCE, adsorção, carvão ativado, remediação.

ABSTRACT

Contamination by chlorinated solvents such as trichloroethene (TCE) represents a significant part of cases of groundwater contamination due to the large application of this solvent on an industrial scale. The search for new environmental remediation technologies that facilitate and accelerate the process of recovering the contaminated area is incessant, and innovative techniques such as the application of injectable adsorptive barriers using activated carbon for the adsorption of contaminants is one of them. This technique has only recently begun to be implemented at full scale, thus requiring further studies to establish a theoretical and mathematical basis to aid in the implementation projects. This study aims to analyze the application of micrometric activated carbon produced from coconut fiber for the removal of TCE from groundwaters. The activated carbon was also characterized, where the surface area determined by the BET method was $588,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the particle size estimated by scanning electron microscopy (MEV) of approximately $10 \text{ }\mu\text{m}$. The activated carbon was subjected to tests to determine the efficiency of TCE removal, with a concentration of $0,5 \text{ g L}^{-1}$ of carbon being capable of removing up to 99,0% of TCE in 60 min, reducing the TCE concentration from $13500 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ to just $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, and removing more than 90% in solutions with TCE concentrations of up to 30 mg L^{-1} . The adsorption capacity of the activated carbon was determined experimentally and by the Langmuir and Freundlich model, yielding values higher than 100 mg g^{-1} . Two case studies where micrometric activated carbon was applied by direct push were presented and showed excellent results in removing TCE from the application sites after the first campaign of application. The results obtained in this work indicate the feasibility of working with micrometric activated carbon in the application of injectable adsorptive barriers for containing TCE-contaminated plumes.

Keywords: trichloroethene, TCE, adsorption, activated carbon, remediation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE TRICLOROETENO	16
FIGURA 2 – POSSÍVEIS VIAS DE CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR TRICLOROETENO	17
FIGURA 3 – TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO EMPREGADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO NO ANO DE 2023 SEGUNDO A CETESB	20
FIGURA 4 – REDUÇÃO SEQUENCIAL DE PCE EM ETENO POR REDUÇÃO ANAERÓBICA.....	24
FIGURA 5 – EXEMPLO DE PLUMA DE CONTAMINANTES SENDO TRATADA POR BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL.....	27
FIGURA 6 – ESQUEMA DE INJEÇÃO DE UMA BARREIRA ADSORTIVA VIA DIRECT PUSH.....	28
FIGURA 7 – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMA ISOTERMA DE ADSORÇÃO	33
FIGURA 8 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ACORDO COM A IUPAC. ...	36
FIGURA 9 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO PELO MÉTODO BET	47
FIGURA 10 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO CARVÃO ATIVADO.....	50
FIGURA 11 – MICROSCOPIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO ESCALA DE 10 µm	51
FIGURA 12 - MICROSCOPIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO ESCALA DE 2 µm	51
FIGURA 13 – IMAGEM DA ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO	52
FIGURA 14 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO.....	52
FIGURA 15 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE TCE EM CARBONGEO.....	56
FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE PRODUTOS REMEDIADORES	61
FIGURA 17 – ESQUEMA TRIDIMENSIONAL APÓS INJEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DISPERSO EM ÁGUA VIA DIRECT PUSH NOS POÇOS DE INJEÇÃO.	61
FIGURA 18 –FLUXOGRAMA DE INJEÇÃO PRESSURIZADA POR DIRECT.....	62

FIGURA 19 – HISTÓRICO EVOLUTIVO DAS CONCENTRAÇÕES DE TRICLOROETILENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	65
FIGURA 20 – PONTOS DE INJEÇÃO DA BARREIRA ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO NO CLIENTE 2	67
FIGURA 21 – PLUMA DE FASE DISSOLVIDA DE TRICLOROETENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (MAIO 2023).	68
FIGURA 22 – SOBREPOSIÇÃO DAS PLUMAS EM FASE DISSOLVIDA E LOCAIS DE INJEÇÃO DA BARREIRA ADSORTIVA. (A) MAIO 2023; (B) JUNHO 2023.	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TRICLOROETENO	16
TABELA 2 – PRODUTOS COMERCIAIS A BASE DE CARVÃO ATIVADO PARA REMEDIAÇÃO IN SITU DISPONÍVEIS.....	29
TABELA 3 – PARÂMETROS PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE PUREZA DO CARBONO FIXO.....	46
TABELA 4 – DADOS DE PRESSÃO RELATIVA PARA LINEARIZAÇÃO E OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES ANGULAR E LINEAR DA EQUAÇÃO DE BET	48
TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MÉTODO BET	48
TABELA 6 – PARÂMETROS PARA CÁLCULO DA DENSIDADE APARENTE	49
TABELA 7 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 615 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE.	53
TABELA 8 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 908 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE.....	54
TABELA 9 - DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO ENTRE O BRANCO E CONTROLE (SOLUÇÃO DE 908 $\mu\text{g L}^{-1}$)	54
TABELA 10 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE	54
TABELA 11 - DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO ENTRE O BRANCO E CONTROLE (SOLUÇÃO DE 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$).....	55
TABELA 12 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH	56
TABELA 13 – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE TCE EM CARBONGEO	57
TABELA 14 – RESULTADOS ANALÍTICOS DE TRICLOROETILENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ANTES E APÓS A APLICAÇÃO DE CARBONGEO	64
TABELA 15 – RESULTADOS ANALÍTICOS DE TRICLOROETILENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ANTES E APÓS A APLICAÇÃO DE CARBONGEO – CLIENTE	269

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BAI – Barreira adsortiva injetável

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BRP – Barreira reativa permeável

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CA – Carvão ativado

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CG – Cromatógrafo a gás

CMA – Concentração máxima aceitável

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CV – Cloreto de vinila

DNAPL – *Dense Non Aqueous Phase Liquid* (líquido não aquoso de fase densa)

DCE – Dicloroetano

DP – *Direct push*

DRX – Difração de raio-X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)

GAC – Carvão ativado granular

HS – *Headspace*

ISCO – *In Situ Chemical Oxidation* (Oxidação química in situ)

Kow – Coeficiente de partição octanol - água

LNAPL – *Light Non Aqueous Phase Liquid* (líquido não aquoso de fase leve)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MPE – *Multi-phase extraction* (extração multifásica)

NAPL - *Non-Aqueous Phase Liquids* (líquidos de fase não aquosa)

MS – Espectroscopia de massas

NAPL – *Non Aqueous Phase Liquids* (líquido não aquoso)

OMS – Organização mundial da saúde

ONU – Organização das nações unidas

PAC – Carvão ativado em pó

PCE – Tetracloroetano

PI – Ponto de injeção

PM – Poço de monitoramento

PO – Poço de observação

SVE – *Soil vapor extraction* (Extração de vapores do solo)

SVOC - *Semi-volatile organic compounds* (Compostos semi-voláteis)

SQI – Substâncias químicas de interesse

TCE – Tricloroetano

TPH - *Total petroleum hydrocarbon* (hidrocarbonetos totais de petróleo)

USEPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

VOC – *Volatile organic compound* (Composto orgânico volátil)

VMP – Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO.....	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 TRICLOROETENO	15
2.1.1 Propriedades Físico-químicas	16
2.1.2 Contaminação por TCE	18
2.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	19
2.2.1 Bombeamento e tratamento	20
2.2.2 Extração de vapores do solo	21
2.2.3 Extração multifásica	22
2.2.4 Biorremediação	23
2.2.5 Oxidação química <i>in situ</i>	25
2.2.6 Barreira reativa permeável	25
2.2.7 Barreira adsortiva	27
2.3 CARVÃO ATIVADO	30
2.4 ADSORÇÃO	31
2.4.1 Isotermas de Adsorção.....	32
2.5 ADSORÇÃO DE TCE EM CARVÃO ATIVADO.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 CARVÃO ATIVADO	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	39
3.2.1 Grau de pureza	39
3.2.2 Densidade Aparente.....	41
3.2.3 Área superficial.....	41
3.2.4 FT-IR	41
3.2.5 MEV-EDS	42
3.2.6 Difração de Raio-X	42
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.3.1 Adsorção de TCE	43
3.3.2 Isotermas de adsorção	44

3.3.3 Análises cromatográficas	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	46
4.1.1 Grau de pureza	46
4.1.2 Área Superficial	47
4.1.3 Densidade aparente	49
4.1.4 FTIR	49
4.1.5 MEV-EDS	50
4.1.6 Difração de Raio-X	52
4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	53
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	55
5 ESTUDOS DE CASO	59
5.1 ESTUDO DE CASO I – APLICAÇÃO DE BARREIRA ADSORTIVA INJETÁVEL EM ÁREA INDUSTRIAL 1	59
5.1.1 Resultados	63
5.1.2 Conclusões	65
5.2 ESTUDO DE CASO II – APLICAÇÃO DE BARREIRA ADSORTIVA INJETÁVEL EM ÁREA INDUSTRIAL 2	66
5.2.1 Resultados	67
5.2.2 Conclusões	70
6 CONCLUSÕES	72
7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
8 REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas por solventes clorados, como o tricloroetano (TCE), se tornou um grande problema no âmbito ambiental. Eles são encontrados em quase 80% dos locais com contaminação de águas subterrâneas nos Estados Unidos (USEPA, 2004). O tricloroetano (TCE) é um dos compostos orgânicos mais comumente detectado em solos e águas contaminadas, pois é muito utilizado industrialmente como desengraxante de peças metálicas e maquinários devido a sua grande capacidade de dissolver compostos orgânicos. O tricloroetano também é muito usado em lavanderias no processo de lavagem a seco (ZENDEHDEL, 2011), sendo aplicado mundialmente há mais de 70 anos. A sua presença em áreas industriais e locais de disposição inadequada de resíduos pode resultar em vazamentos e infiltrações no solo, contaminando as águas subterrâneas. Essa contaminação representa não apenas riscos para o meio ambiente, mas também ameaças à saúde humana, tornando imperativa a implementação de medidas eficazes de remediação para mitigar seus impactos adversos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é um órgão brasileiro responsável por estabelecer normas e diretrizes para o meio ambiente, incluindo questões relacionadas à qualidade das águas. O CONAMA estabeleceu o "CONAMA 420/2009", que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade da água bruta quanto para uso e proteção da vida aquática e para o consumo humano. Os valores orientadores para o TCE, estabelecidos pelo CONAMA 420/2009, visam garantir que a presença desse composto na água não represente um risco significativo à saúde humana ou ao meio ambiente, sendo o valor orientador para água subterrânea de $70 \mu\text{g L}^{-1}$, e o padrão de potabilidade para substâncias orgânicas que representam risco à saúde humana, definidos pela portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde orienta um valor máximo permitido (VMP) de apenas $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Este limite de potabilidade exige tratamentos eficazes na remoção dessa substância para que seja possível alcançá-lo.

A principal técnica empregada para remediação de águas subterrâneas contaminadas com organoclorados é *Pump and Treat*, como o próprio nome diz, a água é bombeada para a superfície e na sequência passa por um tratamento que pode ser um processo físico-químico ou biológico, como por exemplo a utilização de filtros de carvão ativado. Uma das desvantagens dessa técnica é a necessidade de o

tratamento ser realizado *ex-situ*, ou seja, fora do local onde ocorreu a contaminação. Os tratamentos *ex-situ*, apesar de ainda serem amplamente empregados, apresentam grandes desvantagens como o alto custo relacionado ao consumo de energia e a demora no processo de remediação, além da geração de resíduos e o potencial risco de recontaminação (VOUDRIAS, 2001).

Atualmente, a busca por tecnologias inovadoras que facilitam o processo de remediação está crescendo. Entre estas possíveis tecnologias está a aplicação dos processos *in-situ*, os quais promovem a remediação da área contaminada no local onde ela ocorreu, sem a necessidade de transportar o material contaminado para tratá-lo posteriormente fora do *site*. Os processos *in-situ* remetem às tecnologias nas quais algum produto remediador (químico, físico ou biológico) é aplicado diretamente no subsolo por meio da técnica *direct push*.

Entre as técnicas *in-situ*, uma das mais inovadoras é aplicação de barreiras reativas permeáveis, que podem agir degradando, precipitando ou adsorvendo os contaminantes de interesse (THIRUVENKATACHARI, 2007). No caso do carvão ativado chamamos de barreiras adsorptivas injetáveis (BAI), na qual ocorre a adsorção do contaminante na sua superfície, promovendo a contenção e impedindo o avanço da pluma de contaminantes.

Para que a aplicação de carvão ativado diretamente no solo seja viável, é necessário que o tamanho das partículas seja pequeno o suficiente para que ele fique disperso em água. Por isso a utilização de partículas em escala micrométrica é necessária, pois permite a injeção desse material no subsolo via *direct-push*.

O estudo da adsorção de organoclorados e diversos outros contaminantes em carvão ativado tem sido reportado na literatura há décadas (ERTO et al., 2010; KARANFIL, 1999; MORENO-CASTILLA, 2003; HUA et al., 2017; LI et al., 2002), entretanto, a tecnologia de aplicação diretamente no subsolo injetando uma suspensão aquosa do carvão ativado via *direct push* ainda é um assunto relativamente novo, sendo reportado na literatura a partir de meados dos anos 2010 (FAN et al., 2017).

A aplicação de carvão ativado para remediação ambiental *in situ* é reportada por alguns autores (HARP, 2014; FAN et al, 2017 e SIMON, 2015), onde mostram a viabilidade e eficiência da aplicação, diminuindo a concentração dos contaminantes significativamente em um curto período, se comparado com a aplicação de outras técnicas de remediação.

Apesar dos relatos na literatura da aplicação do carvão ativado diretamente no subsolo para a remediação *in situ* de contaminantes, ainda se percebe a falta de informações fundamentais e matemáticas que podem facilitar o dimensionamento para a aplicação deste produto remediador. Informações como a capacidade adsortiva do carvão e a construção de isotermas de adsorção podem trazer informações importantes para a modelagem, a qual vai permitir uma otimização do projeto e dos custos, além de predizer a longevidade do tratamento.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar e analisar a aplicação de carvão ativado micrométrico produzido a partir de fibra de coco para remoção de contaminantes em águas subterrâneas.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar a amostra de carvão ativado quanto as suas propriedades químicas por meio de análises de FTIR e DRX;
- b) Caracterizar a amostra quanto as suas propriedades físicas como área superficial e estrutura dos poros por meio de análises de BET e MEV-EDS;
- c) Avaliar a eficiência do carvão ativado em adsorver tricloroeteno em meio aquoso;
- d) Construção de isotermas de adsorção de tricloroeteno em carvão ativado;
- e) Ajuste da isoterma aos modelos de Langmuir e Freundlich e obtenção de parâmetros de cada modelo;
- f) Analisar dois estudos de caso de aplicação de barreira adsortiva injetável em áreas industriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRICLOROETENO

O TCE é um composto orgânico alifático, utilizado como solvente na indústria, principalmente como desengraxante de peças metálicas e no processo de lavagem a seco em lavanderias. A sua produção comercial teve início nos anos 1920 na Alemanha (MERTENS, 1993). O TCE foi usado para a limpeza a seco de roupas a partir da década de 1930, devido as suas características de evaporar facilmente. Contudo, na década de 1940, a aplicação predominante do TCE era para o processo de desengraxamento de metais (IARC, 2014). O TCE também é utilizado em outros processos industriais como solvente para extração de óleos e gorduras e como matéria prima na produção de outras substâncias químicas, como gases refrigerantes (OMS, 2010).

A exposição humana ao TCE pode ocorrer por meio da ingestão de água ou alimentos contaminados, inalação de vapores durante o uso ou manipulação e absorção pela pele. Os efeitos na saúde podem variar de acordo com a quantidade de TCE a qual a pessoa está exposta e também de acordo com o tempo de exposição. As principais consequências à saúde humana causadas pelo TCE são a depressão do sistema nervoso central e alterações neurológicas, além de danos no fígado, rins, e sistema reprodutivo (RUSSEL et al., 1992). A IARC – *International Agency for Research on Cancer*, classificou o tricloroetano como uma substância do Grupo 1, ou seja, carcinogênica para humanos, baseado em estudos de casos de câncer renal com base em dados epidemiológicos relevantes (IARC, 2014).

Estudos mais recentes relacionam a exposição ao TCE com o mal de Parkinson (DORSEY et al., 2023). Experimentos em animais demonstraram que o TCE induz a perda seletiva de células nervosas que produzem dopamina, uma característica presente na doença de Parkinson em seres humanos. No artigo de Dorsey, eles detalham o amplo uso do produto químico, a evidência que o liga à doença de Parkinson e perfis de sete pessoas, mostrando que indivíduos que tiveram contato direto com o TCE apresentam um risco substancialmente maior de desenvolver a doença de Parkinson. No entanto, os autores ressaltam que inúmeras pessoas podem estar inadvertidamente expostas a esse composto químico, seja

através do ar externo, da contaminação das águas subterrâneas ou da poluição do ar em ambientes fechados.

2.1.1 Propriedades Físico-químicas

As propriedades físico-químicas do TCE e dos solventes clorados em geral são de grande importância para a caracterização e entendimento do comportamento no meio nos casos de contaminação. O TCE é um líquido denso e incolor, pouco solúvel em água, não inflamável e altamente volátil. As principais propriedades físico-químicas do TCE estão apresentadas na Tabela 1 e sua estrutura química na Figura 1.

FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE TRICLOROETENO

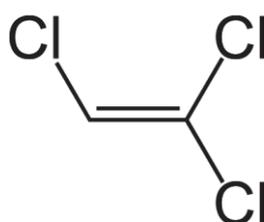


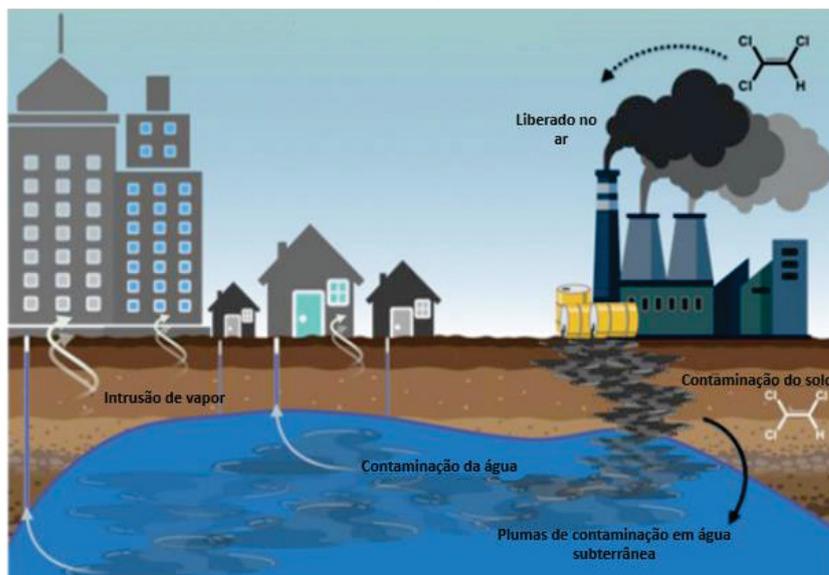
TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TRICLOROETENO

Fórmula	C ₂ HCl ₃
Nº CAS	79-01-6
Densidade	1,46 g L ⁻¹
Solubilidade em água a 25 °C	1000 mg L ⁻¹
Peso molar	131,4 g mol ⁻¹
Ponto de ebulição (°C)	86,7
Ponto de fusão (°C)	-84,7
Pressão de vapor a 25 °C	69 mmHg
Log K _{ow}	2,42
Constante de Henry a 20 °C	0,00892 atm.m ³ .mol ⁻¹

Uma das principais características do TCE é a sua densidade ser superior à da água, isso faz com que na ocorrência de um derramamento esta substância percole o solo devido à sua alta densidade e atinja o aquífero com facilidade. Outra propriedade importante é a sua pressão de vapor, o TCE tem uma pressão de vapor relativamente alta a temperaturas ambientes, o que o torna volátil e propenso a

evaporar e se espalhar na atmosfera ou em casos de contaminação do solo pode haver a intrusão de vapor. A Figura 2 mostra um esquema das possíveis vias de contaminação por TCE após um vazamento.

FIGURA 2 – POSSÍVEIS VIAS DE CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR TRICLOROETENO



Fonte: Adaptado de Dorsey et al (2023).

O TCE é miscível em muitos solventes orgânicos, como álcoois, éteres e cetonas, mas é pouco solúvel em água, apenas 1000 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A solubilidade em água de uma substância tem uma relação direta com o seu coeficiente de distribuição, se o componente tem uma baixa solubilidade vai preferir se particionar em outra fase, como por exemplo pela volatilização no solo, ou sendo adsorvido em materiais com mais afinidade como compostos orgânicos (RUSSELL et al, 1992). O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) avalia as interações do composto no meio estudado em relação ao seu transporte e a sua absorção, ou seja, é uma medida da hidrofobicidade e prediz a tendência de partição da água para um sólido, que pode ser o solo do aquífero ou o carvão ativado em um tratamento. O TCE apresenta um $\log K_{ow}$ de 2,42, sendo que McCarty (2010) sugere que valores de $\log K_{ow}$ inferiores a 3 indicam que apesar do composto não ter muita afinidade em adsorver no solo ele é suficientemente hidrofóbico para ser removido com certa facilidade por carvão ativado que é um material adsorvente muito melhor que o solo. Este valor de $\log K_{ow}$ também indica que a dissolução desse composto em água é facilitada, assim como a sua mobilidade num aquífero (PANKOW; CHERRY, 1996).

Essas propriedades físico-químicas são cruciais para entender o comportamento e a interação do TCE em diferentes ambientes, incluindo solos, águas subterrâneas e ar. A compreensão dessas propriedades é essencial para o gerenciamento e a remediação de áreas contaminadas pelo TCE.

2.1.2 Contaminação por TCE

Devido a sua grande aplicação como desengraxante, a contaminação por tricloroetano normalmente está associada a derramamentos e vazamentos em linhas e tanques das indústrias que o utilizam como solvente. Os solventes orgânicos clorados representam os contaminantes mais frequentemente detectados em águas subterrâneas (BLAZQUEZ-PALLÍ et al., 2019; WANG et al., 2020). A remoção desses contaminantes do meio ambiente requer um entendimento da configuração hidrogeológica do local, da dinâmica e cenário da poluição, além das transformações que esses compostos sofrem na estrutura hidrogeológica e bioquímica (CIAMPI et al., 2019).

Quando a magnitude do derramamento é elevada, o TCE consegue se mover para baixo da zona vadosa, ou seja, a zona superficial do solo na qual os poros estão cheios de ar, e atinge a zona de saturação onde os poros estão cheios de água. Com isso o TCE pode se associar à água dos poros do solo, podendo existir como fase líquida não aquosa (NAPL) ou entrar na fase gasosa.

Devido à sua alta densidade, o movimento da fase livre de TCE é direcionado verticalmente até encontrar uma zona com baixa permeabilidade ou impermeável. Ao atingir uma zona impermeável, o TCE se move horizontalmente. Apesar da boa mobilidade do TCE, a permeabilidade do solo também influencia a forma com que o TCE irá se movimentar, sendo que solos com partículas menores, como os argilosos dificultam esse processo.

Quando depositado na zona saturada, o TCE é liberado gradualmente da fase livre para a água subterrânea por se tratar de uma fase não aquosa densa, ou DNAPL (*Dense Non Aqueous Phase Liquid*) e devido a sua baixa solubilidade em água, fazendo com que a contaminação por este composto persista por longo tempo.

2.2 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Chamamos de remediação o processo de remoção ou tratamento de substâncias químicas que são prejudiciais ao meio ambiente, presentes no solo, água ou ar. As técnicas de remediação podem ser classificadas de acordo com o local em que ela é realizada, se realizada no local é denominada técnica *in situ*, e caso seja necessário fazer a remoção da contaminação para o tratamento, então é chamada de técnica *ex situ*.

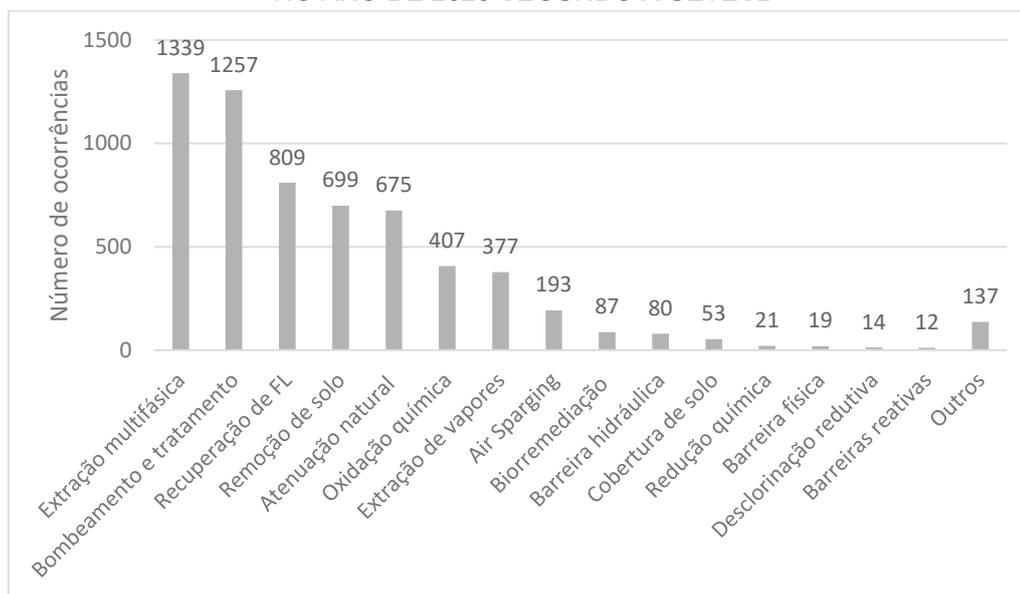
As técnicas *in situ* têm a vantagem de não precisar fazer a remoção do solo ou da água para o tratamento, diminuindo assim o custo e o risco com o transporte de materiais contaminados. Alguns exemplos de técnicas *in situ* são a oxidação química, aquecimento, lavagem do solo, barreiras físicas, extração de vapor do solo, extração multifásica, aspersão de ar, atenuação natural e bioestimulação.

A escolha da técnica de remediação depende de vários fatores, incluindo a extensão e a natureza da contaminação, a geologia e hidrologia do local, custos, e considerações ambientais e de saúde pública. Geralmente, uma combinação de técnicas é empregada para obter os melhores resultados. Além disso, é essencial realizar avaliações detalhadas antes de selecionar e implementar qualquer técnica de remediação.

A CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – é a agência responsável pela fiscalização, licenciamento, controle e monitoramento de atividades geradoras de poluição, sendo referência nas questões ambientais para os demais estados brasileiros e para organizações como a Organização das Nações Unidas (ONU) e a Organização Mundial da Saúde (OMS). Segundo a CETESB as principais técnicas de remediação utilizadas no estado de São Paulo no gerenciamento de áreas contaminadas são: extração multifásica, bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre e remoção de solo/resíduo. A Figura 3 apresenta as técnicas listadas pela CETESB e a frequência de ocorrência até o ano de 2023 no estado de São Paulo.

Dentre as técnicas apresentadas na Figura 3, as principais usadas para a remediação de solventes organoclorados de acordo com Sale et al (2011) são: extração multifásica, bombeamento e tratamento, biorremediação, oxidação química *in situ* (ISCO), extração de vapor do solo e barreiras reativas, descritas a seguir.

FIGURA 3 – TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO EMPREGADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO NO ANO DE 2023 SEGUNDO A CETESB



Fonte: Adaptado de CETESB (2023).

2.2.1 Bombeamento e tratamento

A técnica de bombeamento e tratamento ou *Pump and Treat* é uma estratégia comumente utilizada para remediar a contaminação de águas subterrâneas por solventes clorados, como o TCE, o PCE e outros compostos orgânicos voláteis (VOCs). Esta abordagem foi uma das primeiras técnicas aplicadas para remediar estes compostos e representam uma das técnicas de remediação mais amplamente empregada até hoje (NOBRE et al., 2003).

O processo convencional de *Pump and Treat* consiste no bombeamento da água contaminada de um aquífero para a superfície onde segue para algum tipo de tratamento, a depender do contaminante encontrado. A água extraída pode ser descarregada em corpos d'água superficiais, liberada no esgoto ou espalhada no solo, após o tratamento *ex situ*. Para solventes clorados, a abordagem mais comum de tratamento *ex situ* envolve a remoção do ar, seguida frequentemente pela adsorção da corrente de ar no Carvão Ativado Granular (GAC). Em outras estratégias, os solventes transportados pelo ar podem ser condensados e tratados na forma líquida. As águas subterrâneas tratadas podem ser reinjetadas no aquífero e, se feito adequadamente, isso pode resultar em uma remoção mais rápida da contaminação

das águas subterrâneas, reduzindo a quantidade de água necessária para a remediação e preservando os recursos hídricos (USEPA, 1996).

Esse método pode ser empregado tanto na eliminação da massa de contaminantes quanto na prevenção da propagação da pluma de contaminação. Quando é feita a instalação de vários poços de bombeamento de forma sequencial denomina-se barreira hidráulica, a qual tem o objetivo de interceptar a pluma de contaminação e impedir o seu avanço (USEPA, 1996).

Entre as vantagens da técnica *Pump and Treat* estão a capacidade de controlar a migração da pluma de contaminação, reduzir a concentração de solventes clorados na água subterrânea e evitar a disseminação da contaminação para áreas não afetadas. No entanto, essa técnica tem algumas desvantagens, como o custo operacional contínuo e a necessidade de monitoramento a longo prazo, tendo em vista que muitas vezes a quantidade de água contaminada a ser bombeada é muito grande, o tempo de operação pode chegar a anos.

2.2.2 Extração de vapores do solo

A técnica de Extração de Vapor do Solo também conhecida como SVE (*soil vapor extraction*), é um método usado para retirar vapores de compostos orgânicos voláteis (VOCs) presentes no solo e na zona não saturada (vadosa), logo abaixo da superfície. A SVE foi uma das primeiras tecnologias *in situ* usadas para remover contaminantes voláteis (JOHNSON et al., 1994). O sistema é composto por um ou mais poços de extração, bombas de vácuo ou ventiladores e um sistema de tratamento *ex situ* para remover os contaminantes do ar contaminado. Neste processo, o movimento do ar através do solo e da zona não saturada é induzido aplicando um vácuo em um poço selado ou com a ajuda de ventiladores, criando um gradiente de pressão negativa que induz a movimentação dos vapores em direção aos poços. O vácuo resultante extrai os vapores do solo e da zona não saturada para dentro dos poços de extração. Além disso, o movimento do ar sobre a fase não aquosa densa (DNAPL) de solventes clorados que se encontra na zona não saturada provoca sua vaporização e subsequente remoção. Os vapores capturados são então conduzidos a um sistema de tratamento, que pode incluir dispositivos de adsorção em carvão ativado, incineração térmica, oxidação química ou outros métodos de purificação. Para melhorar o desempenho, pode ser colocada uma tampa

impermeável sobre o solo. Além disso, poços podem ser instalados para servir como entradas de ar para o aquífero (USEPA, 1996).

Em certos casos, a SVE é utilizada em conjunto com a extração de águas subterrâneas. Nessa situação, o propósito da extração de águas subterrâneas é baixar a superfície da água subterrânea, expondo mais DNAPL ou contaminantes adsorvidos ao ar que passa pela zona não saturada, possibilitando assim sua remoção pelo sistema SVE.

2.2.3 Extração multifásica

A técnica de extração multifásica, ou MPE (*multi-phase extraction*) é uma tecnologia inovadora com o potencial de oferecer uma abordagem mais econômica e rápida para remediar locais do que o uso de tecnologias convencionais. A MPE envolve a extração simultânea do vapor do solo e da água subterrânea para remediar ambos os tipos de meios contaminados. Sua utilização tem crescido nos casos de remediação do solo e da água subterrânea afetados por compostos orgânicos voláteis halogenados, sendo também uma abordagem comum na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo (JOHNSTON et al., 2002).

A MPE é normalmente implementada em poços de recuperação, nos quais parte da tela do poço se estende acima do nível da água até a zona não saturada. A recuperação da água subterrânea é realizada através de bombeamento no nível ou abaixo do lençol freático. O vácuo aplicado extrai o vapor do solo e aprimora a recuperação da água subterrânea. As taxas de fluxo de líquidos são aumentadas devido ao incremento do gradiente de pressão aplicado ao sistema (US ARMY, 1999).

A extração multifásica aborda a contaminação em ambas as zonas saturadas e não-saturadas, remediando fases dissolvidas, de vapor, residual e não aquosas da contaminação. A MPE afeta a remoção de massa através de volatilização, dissolução e transporte advectivo. Em linhas gerais, se tanto a extração de vapor do solo (SVE) quanto o *Pump and Treat* são tecnologias potencialmente aplicáveis, então a MPE pode ser considerada como uma alternativa de remediação. As vantagens da utilização da MPE são as seguintes: aumento nas taxas de recuperação de águas subterrâneas, em comparação com as práticas de bombeamento convencionais em configurações equivalentes; ampliação do raio de influência dos poços; remediação

simultânea do solo e da água subterrânea; remediação de contaminantes voláteis em fase residual localizados acima e abaixo do lençol freático.

2.2.4 Biorremediação

A biorremediação é uma estratégia ambientalmente sustentável que utiliza tratamento biológico pra tratar água e solo contaminados. Ela consiste no uso de organismos vivos, principalmente bactérias, para degradar ou imobilizar substâncias tóxicas e poluentes do ambiente.

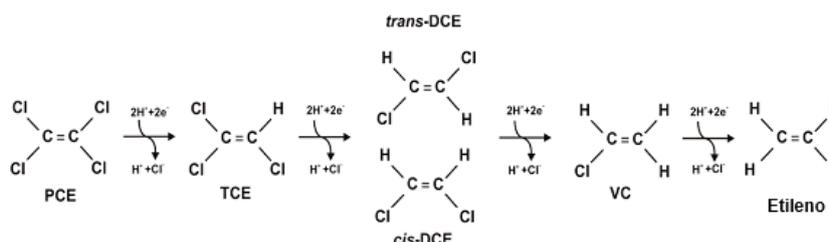
O processo de biorremediação pode ocorrer naturalmente, mas muitas vezes é acelerado e direcionado por meio da introdução controlada de microrganismos específicos no ambiente contaminado. Os microrganismos decompõem os contaminantes, usando-os como fonte de energia ou metabolizando-os junto com uma fonte de energia. De maneira mais específica, a biorremediação implica na geração de energia em uma reação de oxirredução dentro das células microbianas (USEPA, 2000). Estas reações compreendem a respiração e outras funções biológicas vitais para a manutenção e reprodução celular. Normalmente, é essencial um sistema de fornecimento que inclua uma ou mais das seguintes partes: uma fonte de energia (doador de elétrons), um receptor de elétrons e nutrientes. Alguns doadores de elétrons comumente aplicados na técnica de biorremediação *in situ* incluem o óleo vegetal, lactato de sódio e soro de leite (SALE et al, 2011).

Para estimular e melhorar a atividade microbiana, podem ser adicionados microrganismos ou substâncias no meio. Quando há a adição de microrganismos é chamado de bioaugmentação, já a adição de substâncias, como ar, substratos orgânicos ou outros compostos que afetam e podem limitar o tratamento na ausência deles, denominamos bioestimulação (ESTCP, 2005). A bioestimulação pode ser aplicada quando as bactérias necessárias para degradar os contaminantes estão presentes, mas em condições não favoráveis para o seu desenvolvimento, como por exemplo bactérias anaeróbicas em um aquífero aeróbico, ou a falta de doadores/receptores de elétrons apropriados. A bioaugmentação pode ser usada quando as bactérias necessárias para degradar os contaminantes não ocorrem naturalmente ou estão presentes em pequena quantidade no meio.

Dependendo do tipo de poluente e das condições ambientais, podem ser adotadas diferentes estratégias de biorremediação como a aeróbia ou anaeróbia. A

biorremediação aeróbia utiliza microrganismos que necessitam de oxigênio para degradar os poluentes, sendo mais eficaz para tratar compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, onde a bactéria irá usar um substrato de carbono como doador de elétron e o oxigênio como o receptor. A maioria dos solventes clorados existe em um estado oxidado e geralmente não são suscetíveis a processos de oxidação aeróbica, portanto condições anaeróbicas como a decloração redutiva microbiana se torna a principal via para sua biodegradação (VOGEL et al., 1985). No processo de decloração redutiva os microrganismos recebem energia à medida que os átomos de cloro da molécula do solvente são substituídos por átomos de hidrogênio, onde o hidrogênio atua como doador de elétrons, e a molécula do solvente (PCE ou TCE) atua como receptor de elétrons (McCARTY, 1988). Nesse processo geralmente ocorre uma remoção sequencial dos átomos de cloro das moléculas, como apresentado na Figura 4.

FIGURA 4 – REDUÇÃO SEQUENCIAL DE PCE EM ETILENO POR REDUÇÃO ANAERÓBICA



Fonte: Adaptado de Parsons (2004).

A biorremediação oferece vantagens, como ser uma técnica mais econômica e ambientalmente amigável se comparada a métodos tradicionais de remediação. Além disso, é menos invasiva e pode ser aplicada em uma variedade de ambientes contaminados. No entanto, sua eficácia pode variar com base em vários fatores como a concentração dos contaminantes, as condições ambientais, tipos de poluentes e capacidade dos microrganismos envolvidos. Por exemplo, no caso de concentrações dos contaminantes muito altas poderá haver efeito tóxico sobre as bactérias e impedir com que a degradação ocorra. É fundamental uma boa caracterização e monitoramento do local onde a biorremediação irá ser aplicada para obter um caso bem sucedido.

Em geral, a biorremediação é considerada uma abordagem de remediação relativamente lenta em comparação com métodos físicos ou químicos mais invasivos,

pois processos com organismos requerem tempo para crescer, se reproduzir e realizar as atividades metabólicas necessárias para degradar ou transformar os contaminantes (HAZEN, 2010).

2.2.5 Oxidação química *in situ*

A oxidação química *in situ* ou ISCO do inglês *in situ chemical oxidation* refere-se a um processo que envolve reações de oxidação/redução que ocorre no local onde a substância a ser oxidada está localizada. Os oxidantes químicos têm sido usados na indústria de tratamento de água por décadas para a destruição de vários tipos de contaminantes voláteis e semivoláteis, incluindo zonas de DNAPL, entretanto apenas em meados dos anos 1980 que eles passaram a ser empregados no tratamento *in situ* (SILVA e ALDEIA, 2014). Os oxidantes mais frequentemente usados são o ozônio, o permanganato, peróxido de hidrogênio, e persulfato (USEPA, 2006).

Na técnica ISCO, substâncias oxidantes são injetadas diretamente no solo ou na água subterrânea contaminada para reagir com os contaminantes e transformá-los em produtos menos tóxicos ou não tóxicos. A ideia é promover a degradação ou transformação dos poluentes no próprio local da contaminação, sem a necessidade de remoção física do material contaminado.

A oxidação química *in situ* é uma técnica que pode ser utilizada para remediar áreas contaminadas de forma mais eficaz e menos invasiva do que a remoção física dos contaminantes. No entanto, é importante considerar os possíveis efeitos colaterais e garantir que o processo de oxidação não cause danos adicionais ao meio ambiente. O sucesso da oxidação química *in situ* depende da natureza dos contaminantes, das condições do local e da escolha apropriada dos agentes oxidantes.

2.2.6 Barreira reativa permeável

A barreira reativa permeável (BRP) é uma tecnologia emergente de remediação ambiental que surgiu no início da década de 1990, essas barreiras são estruturas instaladas no subsolo que são projetadas para criar uma zona permeável através da qual as águas subterrâneas contaminadas passam, permitindo que os contaminantes sejam removidos ou transformados durante o processo (ITRC, 2011).

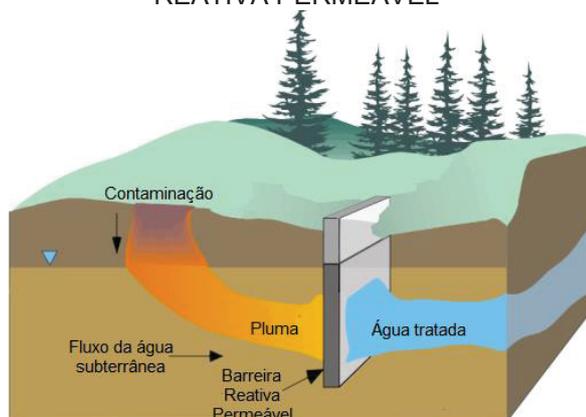
A principal finalidade das BRPs é interceptar e tratar uma pluma de contaminantes dissolvidos, geralmente sob um gradiente natural de fluxo de água subterrânea. Essa tecnologia é frequentemente utilizada como uma abordagem *in situ* para remediar a contaminação sem a necessidade de retirar a água do subsolo.

Os componentes principais de uma BRP incluem materiais reativos dispostos estrategicamente para promover reações químicas que neutralizam ou transformam os contaminantes. Exemplos de materiais reativos comumente utilizados incluem ferro zero valente (ZVI), zeólitas, carvão ativado, e outros. Normalmente as BRP são construídas na configuração contínua, a qual atravessa completamente o caminho de fluxo da pluma com o meio reativo, ela exige um grau de escavação e possui uma limitação de alcance de profundidade (POWELL et al., 1998). No projeto é essencial manter a permeabilidade da zona reativa igual ou superior à permeabilidade do aquífero para evitar o desvio das águas ao redor da zona reativa.

A eficácia das BRPs depende de uma caracterização precisa do local, incluindo a identificação dos contaminantes presentes e a determinação das condições hidrogeológicas. Essas barreiras são aplicadas em uma variedade de contextos, desde a remediação de solventes clorados até o tratamento de metais pesados e outras substâncias químicas (ITRC, 2011).

As BRPs têm se mostrado uma tecnologia valiosa para a remediação de águas subterrâneas contaminadas, oferecendo uma abordagem eficaz e sustentável para lidar com diversos tipos de poluentes, além de estarem em constante evolução, pois novos materiais reativos podem ser aplicados para diferentes tipos de contaminantes. Um dos maiores avanços das BRP em frente as demais técnicas de remediação é o baixo custo de operação e manutenção, e a inexistência de estruturas acima do solo, além da maior eficiência de remediação, principalmente em relação a sistemas de bombeamento e tratamento (VANSTONE et al, 2005). A Figura 5 apresenta um esquema de barreira reativa permeável.

FIGURA 5 – EXEMPLO DE PLUMA DE CONTAMINANTES SENDO TRATADA POR BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL



Fonte: Adaptado de USEPA, 1998.

2.2.7 Barreira adsortiva

Na tecnologia de barreira adsortiva o fluxo de águas subterrâneas contaminadas não é restrito, o qual pode passar sobre os materiais da barreira para a degradação passiva ou imobilização de contaminantes. Esta técnica de remediação pode restringir permanentemente a passagem de contaminantes para regiões não contaminadas e atenuar o volume de contaminantes que necessitarão passar por tratamentos subsequentes (TESTA e WINEGARDNER, 1990). A grande vantagem desta técnica é a rápida diminuição na concentração dos contaminantes após a passagem pela barreira e o efeito rebote limitado.

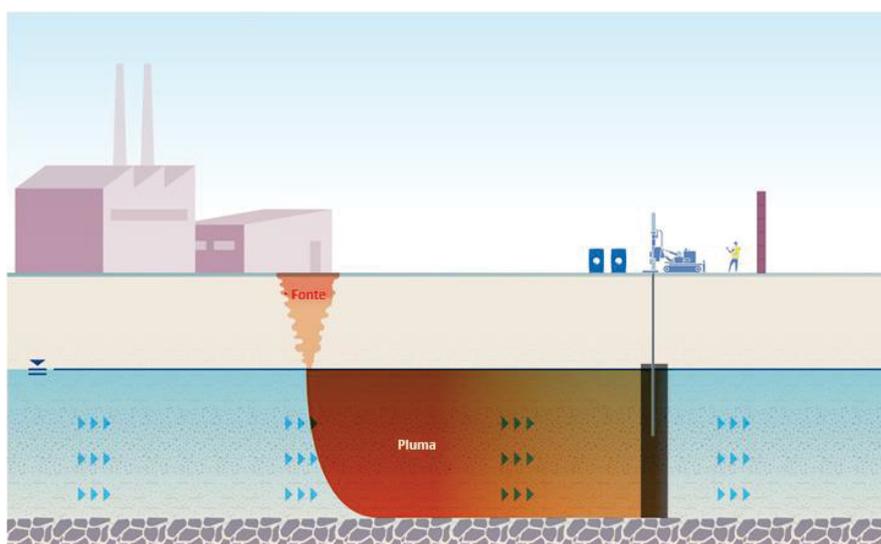
Diferente da técnica de barreira reativa permeável, na qual é necessário a escavação do subsolo para adicionar os materiais reagentes que irão tratar a água, na barreira adsortiva permeável o carvão ativado pode ser diretamente injetado no subsolo pela técnica de *Direct push*, sem a necessidade de escavação do local. Com a injeção da suspensão de carvão ativado micrométrico ou nanométrico é criada uma barreira adsortiva que funciona como um filtro no qual as substâncias químicas de interesse ficam adsorvidas na superfície do carvão, agindo como uma barreira de contenção e impedindo que a pluma de contaminantes avance na direção de córregos ou nascentes, por exemplo.

Essa tecnologia é eficaz para a remoção de uma variedade de contaminantes, como compostos orgânicos, produtos químicos industriais e metais pesados. A escolha do adsorvente adequado e a configuração da barreira são fundamentais para

otimizar o desempenho do sistema. A Figura 6 apresenta a configuração de aplicação da barreira adsorvente via *direct push*.

As barreiras adsorventes permeáveis são frequentemente utilizadas como parte de estratégias de remediação *in situ*, proporcionando uma solução eficaz e sustentável para a contaminação de águas subterrâneas. Essa abordagem minimiza a necessidade de extração e tratamento fora do local, reduzindo o impacto ambiental e os custos associados à remediação.

FIGURA 6 – ESQUEMA DE INJEÇÃO DE UMA BARREIRA ADSORTIVA VIA DIRECT PUSH



Fonte: Adaptado de Regensis (2022).

A aplicação de carvão ativado em técnicas de remediação *in situ* vem crescendo nas últimas décadas, principalmente para remediar hidrocarbonetos derivados de petróleo e solventes clorados (FAN; GILBERT; FOX, 2017). Apesar do conceito de aplicar o carvão ativado para remediações *in situ* já ser muito estudado e pesquisado, até pouco tempo ele não era amplamente aplicado em *full-scale*.

Atualmente já existem empresas que disponibilizam comercialmente produtos à base de carvão ativado com a finalidade de aplicação *in situ* em conjunto com outras técnicas de remediação. Desde o início das aplicações da tecnologia de carvão ativado injetável em meados dos anos 2002, vários produtos foram desenvolvidos, como pode ser visto na Tabela 2. As mais notórias são a REGENESIS Bioremediation Products e Remediation Products (RPI), ambas localizadas nos Estados Unidos.

A REGENESIS desenvolveu um produto injetável a base de carvão ativado micrométrico em escala coloidal (1-2 microns) que é injetado em solução aquosa.

Apesar das partículas ficarem dispersas, o fabricante também mistura um agente antiaglomerante, que evita que as partículas fiquem aderidas à matriz do aquífero e entre si. Isso melhora a capacidade de distribuir o carvão na zona de tratamento do aquífero (SIMON, 2015).

TABELA 2 – PRODUTOS COMERCIAIS A BASE DE CARVÃO ATIVADO PARA REMEDIAÇÃO IN SITU DISPONÍVEIS

Produto	Propriedades	Fabricante
BOS 200®	Carvão ativado em pó misturado com nutrientes e receptores de elétrons	RPI
Plume Stop®	Suspensão coloidal de carvão ativado com estabilizador orgânico	Regenesis
Petrofix®	Suspensão coloidal de carvão ativado com receptores de elétrons	Regenesis
COGAC®	Carvão ativado granular ou em pó misturado com peróxido de cálcio e persulfato de sódio	Remington Technologies
FluxSorb®	Carvão ativado coloidal	Cascade
CarbonGEO®	Carvão ativado micrométrico em suspensão	Geoambiente

Fonte: adaptado de GARCÍA-RINCON et al., 2024

Testes feitos em escala piloto pela REGENESIS mostraram que o carvão ativado deles foi eficiente no tratamento de áreas contaminadas com gasolina e solventes clorados. A área contaminada com clorados apresentava uma concentração inicial de TCE de $1400 \mu\text{g L}^{-1}$ e após 17 dias da aplicação a concentração decaiu para $201 \mu\text{g L}^{-1}$ (SIMON, 2015).

O produto comercializado pela RPI também foi aplicado em *sites* contaminados com TCE, em um deles havia uma pluma com concentrações superiores a $50.000 \mu\text{g L}^{-1}$ e após a remediação com carvão ativado a contaminação foi quase completamente eliminada, apresentando concentrações de TCE inferiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (HARP, 2014). Os ótimos resultados descritos por HARP e SIMON confirmam a viabilidade da aplicação de carvão ativado para o tratamento de águas contaminadas com solventes clorados.

No Brasil, a empresa Geoambiente S/A realiza a aplicação da técnica de injeção de carvão ativado no solo *in situ*. O produto deles, o CarbonGEO, é um carvão ativado micrométrico suspenso em água, e é indicado para os seguintes contaminantes: hidrocarbonetos de petróleo, solventes clorados e não clorados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (GEOAMBIENTE, 2022).

2.3 CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são materiais adsorventes a base de carbono, os quais possuem uma elevada área superficial ($500 - 1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e grande volume de poros (ÇEÇEN; AKTAS, 2009). Essas características fazem com que este material seja amplamente utilizado em diversos setores para adsorver substâncias em sua superfície. A grande superfície interna e a presença de grupos funcionais elevam a capacidade de adsorção dos carvões ativados.

Os carvões comerciais geralmente são preparados a partir de materiais com alto teor de carbono como madeira, carvão, casca de coco, piche e lignina (ZANZI et al., 2001). Atualmente, a utilização de matérias primas renováveis para produção de carvão ativado vem crescendo e carvões feitos a partir de biomassa como resíduos agroindustriais estão sendo amplamente empregados e estudados.

O processo de fabricação do carvão ativado envolve duas principais etapas, a carbonização e a ativação. A etapa de carbonização engloba a secagem e o tratamento térmico para a remoção de subprodutos indesejáveis como alguns componentes voláteis e gases leves (CO , CH_4 , CO_2 e H_2). Os precursores do CA passam pelo processo de pirólise em uma faixa de temperatura entre 400 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte com deficiência de gás oxigênio. Essa etapa favorece o processo de ativação produzindo uma estrutura primária com massa de carbono fixa.

O processo de ativação é primordial para o desenvolvimento de propriedades adsorptivas no carvão. Variáveis como o tempo, taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás e matéria prima utilizada irão determinar a qualidade final do carvão, assim como as suas propriedades.

A ativação pode ser de dois tipos, química ou física. Na ativação química o carvão ativado passa por um pré-tratamento no qual a matéria prima é impregnada com produtos químicos como bases, ácidos ou até mesmo sais, tais como hidróxido de sódio, ácido fosfórico e cloreto de zinco. Esse processo antecede a pirólise e após a ativação ocorrer, os produtos formados e o excesso de ativadores são removidos com uma solução ácido-base ou apenas água seguindo para secagem.

Já a ativação física ocorre após o processo de carbonização, ela é realizada termicamente utilizando um fluxo de gás de vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou a mistura destes em temperaturas acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa etapa desenvolve a estrutura

porosa do material através da desobstrução dos poros pela oxidação que os gases provocam nos carbonos presentes no interior das partículas.

2.4 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção pode ser descrito pela concentração de uma substância em uma interface e/ou superfície, este fenômeno de interação pode ocorrer entre as fases líquido-líquido, líquido-sólido, líquido-gás ou gás-sólido. O material que está sendo adsorvido na interface é chamado adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície que está concentrando a substância é denominada adsorvente. Por se tratar de um fenômeno de superfície, materiais com elevada área superficial e grande quantidade de poros, como o carvão ativado, são amplamente aplicados. (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos dependendo da natureza das forças envolvidas na interação entre adsorvato e adsorvente. São eles: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção).

Na adsorção física a interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato é relativamente fraca e não específica, ela ocorre normalmente por força de van der Waals ou forças eletrostáticas. Se trata de um fenômeno reversível e pode haver a formação de várias camadas (multicamadas) de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente.

A quimissorção envolve a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente sendo altamente específica e adsorvando apenas substâncias que são capazes de se ligar no sítio ativo da molécula adsorvente. Devido à transferência de elétrons as moléculas ficam fortemente ligadas na superfície do adsorvente e é um fenômeno irreversível. Nesse caso há a formação de apenas uma camada (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A adsorção em carvão ativado é influenciada por diversos fatores, alguns deles são a área superficial do adsorvente, porosidade do adsorvente, química de superfície, temperatura, pH e propriedades físico-químicas do adsorvato como tamanho da molécula, peso molecular, número de grupos funcionais, solubilidade e polaridade. O carvão ativado adsorve moléculas apolares melhor do que moléculas polares, já um aumento na solubilidade reflete uma maior afinidade entre soluto e o

solvente, dificultando a interação entre o carvão e o adsorvato (ÇEÇEN; AKTAS, 2009).

2.4.1 Isotermas de Adsorção

A obtenção de uma isoterma de adsorção é primordial para determinar a capacidade de adsorção do material adsorvente estudado. Quando a velocidade de adsorção se iguala à velocidade de dessorção e as moléculas de adsorvato param de se acumular na superfície do adsorvente, e conseqüentemente a concentração do soluto permanecer constante é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (DABROWSKI, 2001).

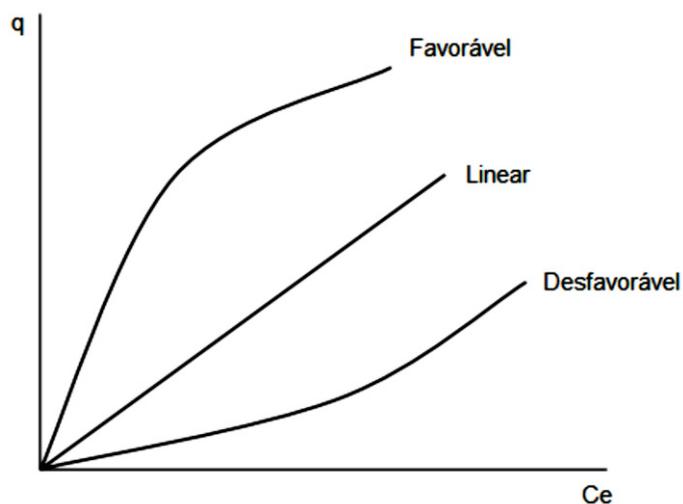
A distribuição do material adsorvido entre a fase adsorvida e a fase de solução em equilíbrio é representada por meio da isoterma de adsorção, que é característica de um sistema específico e determinada a uma temperatura fixa. A isoterma de adsorção é a fonte primária de informação sobre o processo de adsorção e são construídas a partir de dados de capacidade de adsorção (q) versus a concentração do soluto (C_e), dados que podem ser obtidos experimentalmente (FOO, 2010).

Os valores de C_e são determinados pela concentração do soluto após atingir o equilíbrio, enquanto os valores de q são determinados por um balanço de massa, calculado pela Equação 1, onde q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é volume da solução (L).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Normalmente, uma isoterma é favorável se sua forma for convexa para cima e desfavorável se for côncava para cima, nela é possível observar a quantidade de material adsorvido por unidade de peso de adsorvente, a qual aumenta com o aumento da concentração, de forma diretamente proporcional, como pode ser observado na Figura 7.

FIGURA 7 – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMA ISOTERMA DE ADSORÇÃO



Fonte: Adaptado de Çeçen (2009).

Para fins práticos, as isotermas podem ser usadas para estimar a vida útil do carvão, determinar a capacidade de adsorção e para selecionar o tipo de carvão ativado adequado. As principais expressões matemáticas utilizadas no cálculo de equilíbrio de adsorção são as isotermas de Freundlich, Langmuir e BET (Brunauer, Emmett e Teller) (SUZUKI, 1990).

2.4.1.1 Teoria de Freundlich

Freundlich propôs um modelo que correlaciona a concentração do material na solução e a quantidade de material adsorvido de forma empírica, sendo possível aplicá-lo em sistemas não ideais, onde há a presença de sítios ativos com diferentes potenciais de adsorção, com adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas. A equação de Freundlich, conforme mostrado na Equação 2, é amplamente usada para aplicações de carvão ativado.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

A forma linearizada da equação de Freundlich é mostrada na Equação 3, em que $1/n$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

A intensidade de adsorção, $1/n$, é observada pela inclinação da curva da isoterma de adsorção. Normalmente uma adsorção tende a ser favorável se o valor de n se encontra entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quando o valor $1/n$ é igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, e quando o valor de $1/n > 1$ o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente (DELLE-SITE, 2001)

2.4.1.2 Teoria de Langmuir

A equação de Langmuir também é muito utilizada, ela leva em consideração que a adsorção ocorre em monocamada em um número determinado de sítios ativos, onde apenas uma molécula é adsorvida em cada sítio ativo e as moléculas adsorvidas não interagem uma com a outra. A expressão de Langmuir (Equação 4), introduziu um conceito claro da adsorção monomolecular em superfícies energeticamente homogêneas. Diferente da equação de Freundlich, que é empírica, as constantes na equação de Langmuir têm um valor físico estritamente definido.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde q é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de interação entre adsorvato e adsorvente (L.mg^{-1}), e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}). A equação linearizada do modelo de Langmuir é dada pela Equação 5:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

Devido à heterogeneidade da superfície dos materiais adsorventes, muitos autores consideram que a isoterma de Langmuir não correlaciona de forma precisa os resultados experimentais em comparação com a isoterma de Freundlich

(COONEY, 1999; ZHANG et al., 2010). Apesar das limitações desse modelo, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

O fator de separação adimensional, R_L auxilia na compreensão das características essenciais da equação de Langmuir, ele é definido pela Equação 6, onde C_0 corresponde à concentração inicial do adsorbato na solução. Quando o adsorbato prefere a fase sólida à líquida, a adsorção é dita favorável, então $0 < R_L < 1$. Se $R_L > 1$, sugere-se que o soluto prefere a fase líquida à sólida, e a adsorção é desfavorável, quando $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear, e quando $R_L = 0$ a isoterma é reversível (ERDOGAN et al., 2005).

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (6)$$

2.4.1.3 Teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é uma expansão dos conceitos da teoria de Langmuir, considerando a aplicação desses conceitos em multicamadas e permitindo uma adsorção maior, pois forma camadas sobre a superfície do adsorvente. Ela considera que as forças envolvidas são semelhantes às forças que atuam nos processos de condensação e liquefação, ou seja, as forças de Van de Waals. A equação do modelo de BET é apresentada na Equação 7.

$$q_E = \frac{B C_e Q_{BET}}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (7)$$

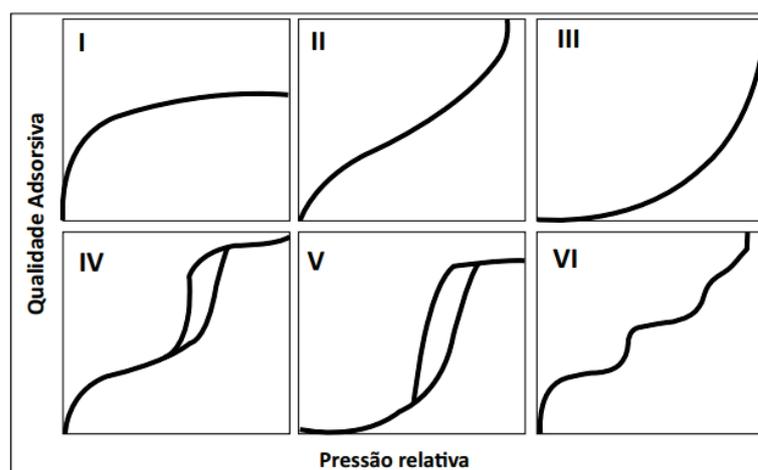
Onde C_s é a concentração de saturação de um adsorbato (mol L^{-1}), B é a constante que relaciona a energia de interação com a superfície, Q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamadas (mol g^{-1}).

Por meio do formato das isotermas obtidas pelo método de BET é possível determinar algumas características do sólido estudado, como a estrutura porosa e a área específica. Elas são construídas em função da pressão relativa (P/P_0) entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás, e a quantidade de gás adsorvido pelo volume em uma condição de temperatura constante. As isotermas obtidas com a adsorção de gases podem ser classificadas em 6 tipos, que estão apresentados na

Figura 8. Quanto à classificação das isotermas, as do tipo I são características de materiais sólidos com microporos. As isotermas do tipo II são típicas de materiais não porosos, e as do tipo IV de sólidos com poros relativamente grandes. As isotermas III e V representam sistemas onde a interação entre as moléculas do adsorvato é maior entre elas mesmas do que com o adsorvato. Já a isoterma do tipo VI caracteriza um sólido não poroso com superfície quase uniforme na adsorção de gases.

A teoria de BET recebe críticas devido a algumas considerações do modelo como desprezar a interação das moléculas vizinhas ao adsorvato que estão na mesma camada e considerar que todos os sítios sobre a superfície têm a mesma energia. Porém, apesar das críticas, a teoria de BET é muito utilizada na determinação da área superficial de sólidos, sendo considerada uma metodologia padrão, pois vários autores validam que os resultados obtidos têm significado físico.

FIGURA 8 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ACORDO COM A IUPAC.



Fonte: Adaptado de IUPAC (1985).

2.5 ADSORÇÃO DE TCE EM CARVÃO ATIVADO

A técnica de adsorção é amplamente utilizada para remover contaminantes de águas residuais industriais sendo que o carvão ativado é de longe o material adsorvente mais utilizado na remoção de TCE de águas contaminadas (KARANFIL, 2004). Foram encontrados vários estudos na literatura sobre a adsorção de TCE em carvão ativado, a maior parte deles se concentra em entender como as propriedades do carvão influenciam na capacidade de adsorção do TCE.

Erto (2010) estudou a adsorção de TCE analisando a influência de parâmetros como temperatura, pH e concentração. Os estudos foram conduzidos utilizando um carvão ativado comercial, Aquacarb 207EA™, que é um carvão ativado granular (GAC) de área superficial de $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os experimentos foram feitos adicionando o GAC em soluções de TCE em frascos de 200 mL sem *headspace* e mantidos a temperatura constante. As concentrações das soluções variavam de 0 a 6 mg L^{-1} de TCE, e a quantidade de GAC utilizada não foi informada. As concentrações das soluções de TCE foram quantificadas por cromatografia a gás. Nesse estudo chegaram à conclusão de que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura enquanto o pH e a salinidade não influenciaram no fenômeno de adsorção.

Em outro estudo de Erto (2010) foi analisada a influência das propriedades físico-químicas dos adsorventes como área superficial, volume dos poros, composição química e grupos funcionais de superfície. Esses experimentos foram conduzidos utilizando uma massa constante de carvão ativado (0,5 g) em frascos de 200 mL preenchidos com solução de TCE sem *headspace*, foram mantidos sob agitação constante de 50 rpm variando a concentração de TCE de 0 até $8000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Os carvões ficaram em contato com a solução de TCE por tempo suficiente para atingir o equilíbrio e na sequência as soluções foram filtradas e analisadas por cromatografia gasosa. A quantidade de carbonos presentes no adsorvente melhora a capacidade de adsorção de TCE enquanto a presença de oxigênio a desfavorece. Já o efeito da área superficial e do volume de poros nos adsorventes necessitam de uma investigação maior, pois é uma correlação mais complexa de se determinar a influência.

Karanfil e Kilduff (1999) compararam a eficiência de adsorção de compostos orgânicos usando dois carvões ativados diferentes, avaliando a influência da estrutura dos poros dos carvões e as características químicas de superfície. As concentrações estudadas foram 1 a $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, que eram colocadas em frascos sem *headspace* e mantidas sob agitação e temperatura constante ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) por 3 semanas. Karanfil e Kilduff chegaram à conclusão que a adsorção de TCE aumenta com a diminuição da hidrofobicidade da superfície do carvão, indicando que as características do adsorvato e do adsorvente controlam o fenômeno de adsorção de TCE em água em concentrações relativamente baixas.

Dobbs (1980) estudou a adsorção de diversos compostos tóxicos em carvão ativado para determinar a capacidade de adsorção dos poluentes. Em seus

experimentos as soluções foram mantidas sob agitação constante em *shaker* (160 rpm) a 25 °C por 2 horas. As concentrações de TCE estudadas foram de 1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com os dados obtidos foram construídas isotermas de adsorção para os compostos, incluindo o TCE.

Li, Quinlivan e Knappe (2002) analisaram os efeitos que a superfície química e a estrutura porosa causa na adsorção de contaminantes orgânicos em solução aquosa. As concentrações de adsorventes utilizadas foram entre 10 e 7500 mg L^{-1} , para uma concentração de contaminante de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A solução de TCE e o carvão eram adicionados em frascos totalmente preenchidos e mantidos sob agitação por 2 semanas. A conclusão deste estudo foi que adsorventes hidrofóbicos removem TCE de soluções aquosas com mais eficiência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARVÃO ATIVADO

As amostras de carvão ativado micrométrico foram fornecidas pela empresa GEOAMBIENTE S/A (Fazenda Rio Grande, Paraná, Brasil), produzido a partir de fibras de coco e ativado pelo processo de ativação física utilizando vapor d'água como agente ativador. Produto denominado CarbonGEO®.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A caracterização do carvão ativado foi fundamental para entender e justificar as interações que ocorriam entre o adsorvente e adsorvatos estudados, sendo assim foram feitas análises do grau de pureza, composição, grupos funcionais presentes, área superficial e microscopia de varredura para determinar o tamanho das partículas.

3.2.1 Grau de pureza

O grau de pureza de carbono fixo foi determinado matematicamente utilizando os resultados de umidade, matéria volátil e teor de cinzas. Todas estas análises foram feitas pelo laboratório SCI Agro, conforme a norma ASTM D1762-84, 2007. A Equação 8 foi aplicada para determinar o grau de pureza do carbono fixo, onde U é o teor de umidade, MV a matéria volátil e C o teor de cinzas, todos expressos em percentual mássico (%).

$$CF (\%) = 100 - (U + MV + C) \quad (8)$$

a) Teor de umidade

O procedimento para determinar o teor de umidade ($U\%$) foi feito em duplicata. Dois cadinhos de porcelana com tampa foram colocados em um forno mufla à 750 °C por 10 min. Em seguida, foram resfriados em dessecador por 1 h e então pesados. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 1 g da amostra de carvão ativado em cada cadinho, e foram tampados e colocados na estufa à 105 °C por 2 h.

Posteriormente, os conjuntos (cadinho + tampa + amostra) foram resfriados no dessecador por 1 h e pesados.

A Equação 9 foi utilizada para determinação do teor de umidade, onde $m_{u, inicial}$ é a massa do CA adicionada ao cadinho antes da secagem (g) e $m_{u, final}$ é a massa do CA após a secagem a 105 °C (g).

$$U(\%) = \left(\frac{m_{u, inicial} - m_{u, final}}{m_{u, inicial}} \right) \times 100 \quad (9)$$

b) Matéria volátil

As mesmas duplicatas utilizadas na análise da determinação do teor de umidade (cadinho + tampa + amostra) foram pré-aquecidos em uma mufla à 950°C da seguinte forma: com a porta do forno aberta, foram mantidos por 2 minutos na borda externa do forno (300 °C), por 3 min na borda interna do forno (500 °C) e por 6 min na parte interna do forno com a porta fechada (950 °C). Em seguida, foram resfriados em dessecador por 1 h e pesados.

A equação para determinar a porcentagem de matéria volátil na amostra de carvão é a expressa pela Equação 10, onde $m_{mv, inicial}$ é a massa resultante do teste de teor de umidade (g), e $m_{mv, final}$ é a massa do CA após a secagem na mufla a 950 °C (g).

$$MV(\%) = \left(\frac{m_{mv, inicial} - m_{mv, final}}{m_{mv, inicial}} \right) \times 100 \quad (10)$$

c) Teor de cinzas

As tampas e os cadinhos descobertos utilizados para a determinação da porcentagem da matéria volátil, contendo a amostra, foram colocados no forno mufla à 750 °C por 6 h. Em seguida, os conjuntos (cadinho + tampa + amostra) foram resfriados em dessecador por 1 h e pesados. O aquecimento da amostra de carvão ativado foi repetido até que um período sucessivo de 1 h de aquecimento resultou em uma perda inferior à 0,0005 g. A Equação 11 foi aplicada para determinação do teor

de cinzas, onde $m_{c, inicial}$ é a massa da amostra de CA resultante do teste de umidade, e $m_{c, final}$ é a massa após o aquecimento a 750 °C.

$$Teor\ de\ cinzas(\%) = \left(\frac{m_{c, inicial}}{m_{c, final}} \right) \times 100 \quad (11)$$

3.2.2 Densidade Aparente

A determinação da densidade aparente seguiu a norma ASTM D2854-96, onde uma proveta graduada de 50 mL foi pesada seca e vazia, e na sequência adicionou-se o carvão ativado até a aferição da proveta e registrada a massa total do conjunto proveta + carvão. Fazendo a diferença das massas total e da proveta vazia, tem-se a massa de carvão, sendo possível assim determinar a densidade aparente da amostra pela Equação 12.

$$\rho_{aparente} = \frac{(m_{final} - m_{inicial})}{V} \quad (12)$$

3.2.3 Área superficial

A determinação da área superficial do carvão ativado foi feita pelo método B.E.T. no departamento de Química da UFPR. Esse método é baseado na adsorção do gás nitrogênio nas moléculas presentes na amostra, determinando o volume de gás adsorvido a partir da isoterma de adsorção física é possível calcular a área superficial da amostra.

O equipamento utilizado foi Nova 2000e, Quanta Chrome e a temperatura de operação foi de 77 K. A partir da curva de adsorção-dessorção obtida é possível determinar características do material ao comparar com a classificação das isotermas propostas por Brunauer, Emmett e Teller.

3.2.4 FT-IR

A identificação dos grupos funcionais presentes no carvão ativado foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), em um

espectrofotômetro BRUKER, modelo Vertex 70. Essa técnica se baseia na premissa de que as ligações químicas presentes nas substâncias possuem frequências de vibração específicas.

Para retirar a umidade, a amostra de carvão foi seca em estufa a 105 °C por 12 h. Para realizar a análise a amostra foi misturada com KBr, e as medidas foram feitas na região de 500 – 4000 cm^{-1} da espectroscopia de infravermelho.

3.2.5 MEV-EDS

Para caracterizar a superfície do carvão foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O MEV produz imagens de alta resolução da superfície da amostra por meio da utilização de um feixe de elétrons que interage com a amostra, fazendo uma varredura ponto a ponto na amostra. O potencial de aceleração aplicado para a caracterização foi na faixa de 15 kV para o imageamento.

O EDS faz uma análise elementar e de caracterização química da amostra. Os Raios-X que são emitidos pela amostra são diferentes para cada elemento, sendo assim é possível determinar as espécies químicas presentes devido às diferentes assinaturas de absorção de emissão que são obtidas.

3.2.6 Difração de Raio-X

A caracterização de materiais pela técnica de difração de Raios-X identifica fases cristalinas presentes e fornece a estrutura desses materiais. A técnica é baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, quando há a incidência da radiação em uma amostra os fótons são difratados de forma característica para cada material e a partir disto é possível identificar a estrutura cristalina do material.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Adsorção de TCE

Foram realizados testes preliminares de adsorção de TCE no carvão ativado para determinar a concentração de adsorvente e o tempo de contato entre o carvão ativado e a solução de TCE. As concentrações de adsorvente testadas foram 0,1 g L⁻¹, 0,5 g L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹. O tempo de contato durante a agitação dos frascos foi de até 2 h. As concentrações das soluções de TCE estudadas foram de aproximadamente 600, 1000 e 13500 µg L⁻¹. Com base nos resultados do teste preliminar, foram determinadas as condições para os experimentos de construção das isotermas de adsorção.

As soluções de TCE foram feitas a partir do reagente tricloroetano (Fraction X, grau P.A.) em água ultrapura. A solução foi colocada em *vials* de 40 mL na presença de CarbonGEO. A utilização dos *vials* é importante para que após preencher os frascos com a solução de TCE (sem *headspace*) eles sejam devidamente fechados com tampas com septo de teflon para impedir a perda do composto por volatilização. Os *vials* com a solução e o carvão foram mantidos sob agitação constante de 150 rpm em um *shaker* rotativo da marca TECNAL, modelo TE-140 em ambiente com temperatura controlada de 20 °C.

Os frascos foram mantidos sob agitação por um período entre 0 e 120 min. Também se preencheu frascos com a solução de TCE mas sem a presença do CarbonGEO como forma de controle para verificar se havia perda significativa por volatilização do TCE.

Após o tempo pré-determinado, os frascos eram retirados do agitador, a amostra era filtrada com o auxílio de filtros seringas de 0,45 µm para interromper o contato do CarbonGEO com a solução. A concentração de TCE na solução era determinada por cromatografia em fase gasosa. Com as concentrações iniciais e finais de cada batelada de experimento era possível calcular a quantidade de TCE adsorvida e a porcentagem removida pelas Equações 13 e 14 respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (13)$$

$$\% \text{ remoção} = 100 \times \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (14)$$

Onde q é a quantidade de TCE adsorvidas por massa de adsorvente em $\mu\text{g g}^{-1}$, C_0 é a concentração inicial da solução de TCE em $\mu\text{g L}^{-1}$, C_e é a concentração de equilíbrio da solução de TCE após o contato com o carvão em $\mu\text{g L}^{-1}$, m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3.3.2 Isotermas de adsorção

Os experimentos para obtenção das isotermas de adsorção foram conduzidos a uma temperatura constante de 20 °C, em sala com temperatura controlada. Foi utilizada uma massa constante de carvão ativado (0,01 g) em *vials* de 40 mL resultando em uma concentração de adsorvente de 0,25 g L⁻¹. Os *vials* eram preenchidos com a solução de TCE até que não houvesse a presença de ar no frasco (*headspace*). A concentração de TCE variou de 0 até 50.000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os *vials* ficaram sob agitação de 150 rpm em *shaker* rotativo durante 24 h, tempo suficiente para garantir que o equilíbrio fosse atingido. Após as 24 h, as soluções com o carvão ativado eram filtradas em filtros seringas de 0,45 μm e analisadas por cromatografia gasosa.

Primeiramente foi preparada uma solução estoque de 50 mg L⁻¹ de TCE (Fraction X, grau P.A.) em água ultrapura. As demais concentrações foram obtidas a partir de diluições da solução estoque.

A partir dos dados de concentração foi possível calcular a quantidade de TCE adsorvida pela equação (13). Os dados de concentração de equilíbrio (C_0) vs. capacidade de adsorção (q), foram plotados para obtenção das isotermas. Para analisar os dados experimentais de equilíbrio, foram testados os modelos de Freundlich e Langmuir, pelas equações (2) e (4), respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram determinados pelo método dos mínimos quadrados, de acordo com a equação 15:

$$s^2 = (q_{calc} - q_{exp})^2 \quad (15)$$

Onde q_{calc} é o valor calculado pelo modelo após o ajuste e q_{exp} é o resultado obtido a partir dos dados experimentais calculados pela equação (13). O somatório das diferenças de cada ponto experimental foi chamado de função objetivo.

3.3.3 Análises cromatográficas

Para quantificar o TCE presente nas soluções antes e após o contato com o CarbonGEO foram feitas análises cromatográficas em um Cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo GC7990B, acoplado ao espectrômetro de massas Agilent Single Quadrupolo modelo 5977B MSD, com amostrador automático de *headspace* modelo 7697A Agilent.

As especificações da coluna são as seguintes: fase estacionária 6% Cianopropil e 94% Dimetilpolisiloxano de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 1,4 μm de espessura do filme. E as condições de operação:

- a) Forno *headspace*: 80 °C, 10 minutos, 18 *shakes* min^{-1} ;
- b) Temperatura do forno: 50 °C;
- c) Temperatura da fonte de íons: 230 °C;
- d) Temperatura do injetor: 250 °C;
- e) Volume de amostra: 500 μL ;
- f) Fluxo da coluna: He 1,2 mL min^{-1} ;
- g) Tempo de corrida cromatográfica: 22 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados, bem como as análises e discussões acerca dos dados obtidos. Serão explorados os efeitos de diferentes parâmetros, tais como tempo de contato, concentração inicial de contaminante e massa de carvão ativado na eficiência de remoção dos contaminantes pelo carvão ativado micrométrico. Além disso, serão discutidos os resultados dos ensaios de caracterização do carvão ativado, incluindo sua área superficial, tamanho da partícula, morfologia e composição química, visando uma compreensão mais aprofundada das propriedades do material e sua relação com o processo de adsorção.

Por meio destes resultados busca-se fornecer informações relevantes para a compreensão do comportamento do carvão ativado micrométrico como adsorvente e sua aplicabilidade em processos de remediação de águas subterrâneas contaminadas pela técnica de barreira adsortiva injetável.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

4.1.1 Grau de pureza

O grau de pureza da amostra de carvão ativado foi determinado pela Equação 8 a partir dos resultados de umidade, matéria volátil e teor cinzas calculados pelas Equações 9, 10 e 11 respectivamente e apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – PARÂMETROS PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE PUREZA DO CARBONO FIXO

Parâmetro	Resultado (%)
Umidade	8,1 ± 0,1
Matéria volátil	8,1 ± 0,5
Cinzas	4,8 ± 0,1
Grau de pureza	79,0 ± 0,5

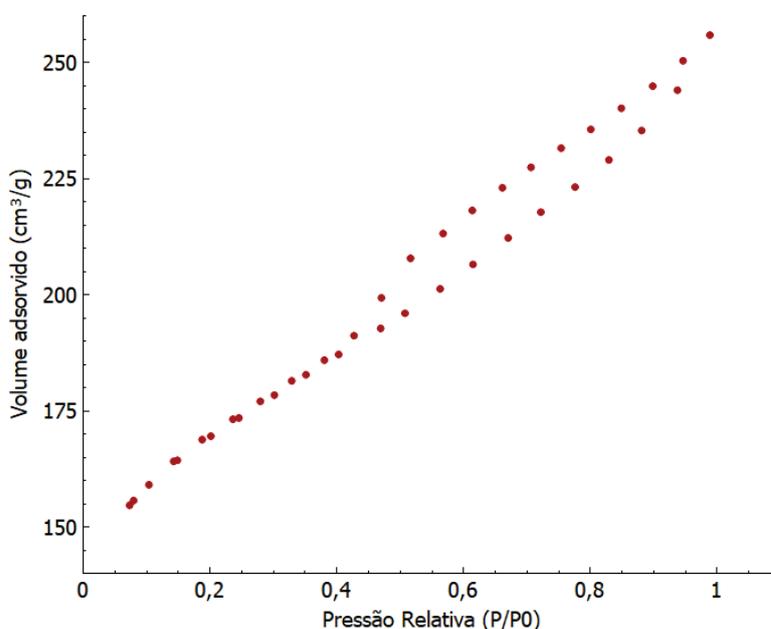
Fonte: A autora (2023).

4.1.2 Área Superficial

A área superficial foi determinada a partir da construção da isoterma de adsorção pelo método BET. Na Figura 9 está apresentada a isoterma de adsorção de nitrogênio do carvão ativado estudado, por meio dela é possível determinar informações preliminares como a estrutura porosa do carvão e sobre o mecanismo de adsorção.

A isoterma obtida com o carvão estudado apresentada na Figura 9 pode ser classificada como isoterma do tipo II, a qual indica que o CarbonGEO é um sólido não poroso. Entretanto, devido a formação de histerese na curva de adsorção-dessorção, há indícios de que na estrutura do carvão há a presença de mesoporos, mas por se tratar de uma região estreita pode-se dizer que esta contribuição é baixa (YOUSSEF, 2005).

FIGURA 9 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO A 77K DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO PELO MÉTODO BET



Fonte: A autora (2023).

A área pode ser calculada pela Equação 16:

$$A_{BET} = Q_M \cdot 4,35 \quad (16)$$

Onde 4,35 é a constante de Neimark para o nitrogênio em $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, e Q_M é a capacidade máxima de adsorção, que pode ser obtida por meio da linearização do

gráfico de $\frac{P}{Q_M \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$ vs. $\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Esses dados foram obtidos pelo equipamento Nova 2000e, Quanta Chrome, e estão dispostos na Tabela 4.

TABELA 4 – DADOS DE PRESSÃO RELATIVA PARA LINEARIZAÇÃO E OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES ANGULAR E LINEAR DA EQUAÇÃO DE BET

P/P_0	$1 / [Q_M((P_0/P) - 1)]$
0,0732050	0,37191
0,0795950	0,40451
0,103742	0,52991
0,148684	0,77389
0,201449	1,08360
0,245679	1,3674
0,301585	1,7630

Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros obtidos para o cálculo, e o valor da área superficial do carvão estudado estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS PELO MÉTODO BET

Parâmetro	Valor
Coefficiente angular	6,009
Coefficiente linear	-0,09134
Coefficiente de correlação, r	0,998506
Área superficial	588,537 m ² g ⁻¹

Fonte: A autora (2023).

A área superficial do carvão ativado produzido a partir de fibras de coco calculada pelo método BET foi de 588,537 m² g⁻¹. Carvões ativados quimicamente a partir da mesma matéria-prima possuem uma área superficial na faixa de 800 – 1500 m² g⁻¹ (Hu, 1997). Se comparado com outros carvões ativados fisicamente por vapor d'água, esse valor está próximo aos valores encontrados por Wang et al (2013), que estudou a influência da temperatura de ativação na produção de carvão ativado a partir de fibras de coco e encontrou valores de áreas superficiais entre 511 e 1292 m² g⁻¹. Em um estudo de Hu (1997) que comparou valores de áreas superficiais de carvões produzidos a partir de fibra de coco ativados quimicamente por KOH e

fisicamente, sem a presença de KOH, chegou a um valor da área superficial do carvão ativado fisicamente de apenas $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, calculada pelo método BET.

4.1.3 Densidade aparente

Os resultados obtidos no cálculo de densidade aparente estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – PARÂMETROS PARA CÁLCULO DA DENSIDADE APARENTE

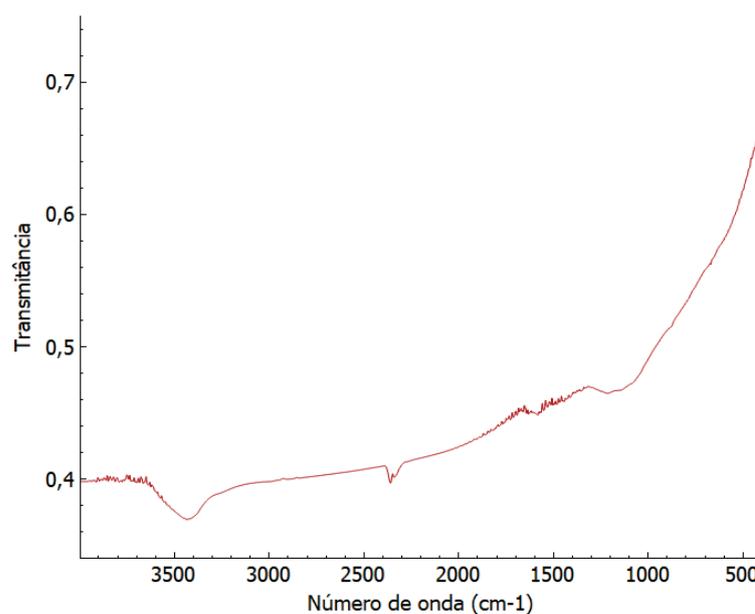
Parâmetro	Resultado
Massa de carvão (g)	$18,381 \pm 0,001$
Volume (mL)	$50,0 \pm 0,1$
Densidade aparente (g cm^{-3})	$0,368 \pm 0,001$

Fonte: A autora (2023).

4.1.4 FTIR

A amostra de carvão ativado foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho com o objetivo de obter informações sobre os grupos funcionais presentes na sua superfície. O espectro do carvão ativado pode ser observado na Figura 10. Ao analisar o espectro obtido, é possível verificar a formação de uma banda larga em 3400 cm^{-1} que é atribuída a presença de estiramento do grupo O-H encontrado em álcoois, ácidos carboxílicos e fenóis. A banda situada na região entre 1600 e 1700 cm^{-1} indica a presença da ligação C=O de grupos carbonilas. A banda larga localizada na região entre 1000 e 1300 é característica da presença do grupo funcional C-O que pode ser proveniente da celulose presente na fibra de coco, mas também podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações CH=CH provenientes da lignina.

FIGURA 10 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO CARVÃO ATIVADO.

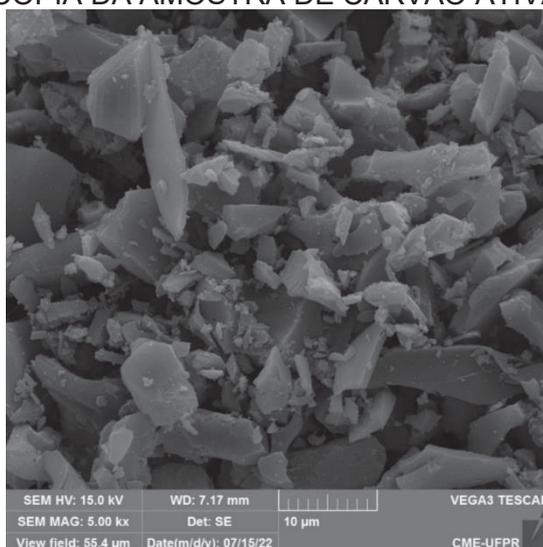


Fonte: A autora (2023).

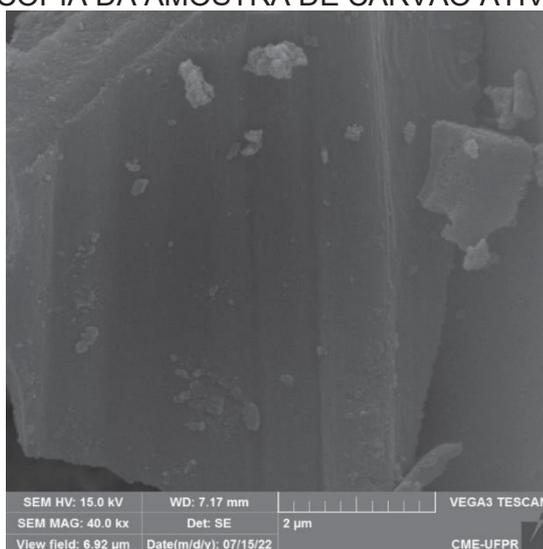
4.1.5 MEV-EDS

Foi realizada na amostra de carvão ativado análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que está apresentada nas Figuras 11 e 12. As imagens obtidas da microscopia eletrônica permitem visualizar a morfologia do carvão ativado, além uma estimativa do tamanho das partículas do carvão, que se encontra na faixa dos 10 micrometros. A Figura 12 mostra que a superfície do carvão tem uma característica lisa e com pouca formação de poros na superfície, o que condiz com os resultados obtidos pelas isotermas no método BET.

A análise elementar obtida pelo EDS está representada na Figura 13, na qual é possível determinar a composição química da amostra, que é composta majoritariamente por carbono, seguido de oxigênio com aproximadamente 5,9%, também são observados traços de outros elementos como fósforo, potássio, cálcio, silício, magnésio e alumínio.

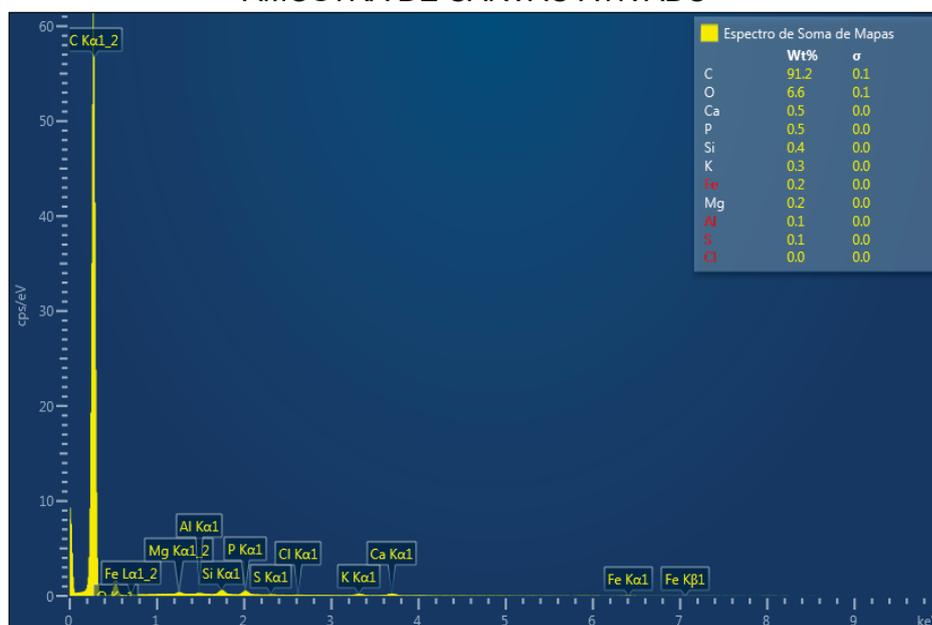
FIGURA 11 – MICROSCOPIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO ESCALA DE 10 μm 

Fonte: A autora (2023).

FIGURA 12 - MICROSCOPIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO ESCALA DE 2 μm 

Fonte: A autora (2023).

FIGURA 13 – IMAGEM DA ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO

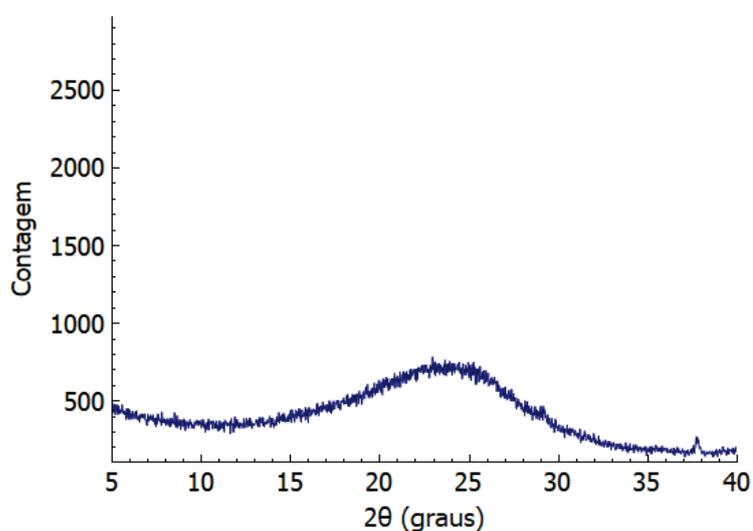


Fonte: A autora (2023).

4.1.6 Difração de Raio-X

O espectro de difração de Raio-X apresentado na Figura 14 não apresenta nenhum pico evidente que reflita uma cristalinidade na amostra. Esta observação confirma a natureza amorfa da amostra de carvão ativado, tal característica o torna um bom material adsorvente.

FIGURA 14 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO



Fonte: A autora (2023).

4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a determinação da concentração de carvão ativado e o tempo de contato, foram realizados testes preliminares. Inicialmente foram testadas 3 concentrações diferentes de CarbonGEO que ficaram em contato com uma solução de TCE de concentração aproximada de $615 \mu\text{g L}^{-1}$. Foram analisadas as amostras ao longo do tempo, os resultados estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE $615 \mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE.
Fonte: A autora (2023).

Tempo (min)	CarbonGEO $0,1 \text{ g L}^{-1}$		CarbonGEO $0,5 \text{ g L}^{-1}$		CarbonGEO $1,0 \text{ g L}^{-1}$	
	Concentração de TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração de TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração de TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)
0	615,0	-	615,0	-	615,0	-
30	37,88	93,84	12,58	97,95	11,95	98,06
60	19,58	96,82	14,54	97,64	11,41	98,14
90	18,52	96,99	13,34	97,83	10,41	98,31
120	16,54	97,31	11,25	98,17	11,02	98,21

Fonte: A autora (2023).

É possível observar um percentual de remoção superior a 93% para todas as concentrações de CarbonGEO aplicadas, esse resultado é atingido logo nos primeiros 30 min de ensaio. Uma remoção máxima de 98,31% é atingida ao utilizar $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de CarbonGEO, e 98,17% utilizando $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Em vista do resultado semelhante entre as concentrações de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de carvão ativado, optou-se por realizar os ensaios subsequentes utilizando a concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de CarbonGEO.

A Tabela 8 apresenta os resultados de adsorção para uma solução de TCE com concentração inicial de aproximadamente $900 \mu\text{g L}^{-1}$ que ficou em contato com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de CarbonGEO.

TABELA 8 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 908 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE

Tempo (min)	Concentração TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)
0	907,75	-
10	7,76	99,12
20	6,68	99,24
30	8,61	99,02
45	5,85	99,33
60	6,60	99,25

Fonte: A autora (2023).

Neste ensaio foi realizado um controle, o qual ficou sob agitação como as demais amostras, no *shaker* a 150 rpm, por 60 min, porém sem a presença de carvão ativado no *vial*. Este controle é feito com o intuito de analisar se há perdas por volatilização durante o ensaio. Com este teste foi possível verificar que a perda por volatilização é desprezível, visto que a diferença de concentrações entre o branco inicial de concentração e o controle foi de apenas 3,36%, conforme apresentado na Tabela 9.

TABELA 9 - DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO ENTRE O BRANCO E CONTROLE (SOLUÇÃO DE 908 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Amostra	Tempo (min)	Concentração TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferença de concentração (%)
Branco	0	907,75	-
Controle	60	877,21	3,36

Fonte: A autora (2023).

O ensaio com a concentração mais alta de TCE foi utilizando uma solução de 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$, que ficou em contato com 0,5 g L^{-1} de CarbonGEO por até 60 min. Os resultados estão apresentados na Tabela 10 para os percentuais de remoção, e na Tabela 11 para a análise de volatilização do controle.

TABELA 10 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE TCE

Tempo (min)	Concentração TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)
0	13504,10	-
15	250,98	98,14
45	134,52	99,00
60	100,44	99,24

Fonte: A autora (2023).

TABELA 11 - DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO ENTRE O BRANCO E CONTROLE (SOLUÇÃO DE 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Amostra	Tempo (min)	Concentração TCE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diferença de concentração (%)
Branco	0	13504,10	-
Controle	60	12572,73	6,90

Fonte: A autora (2023).

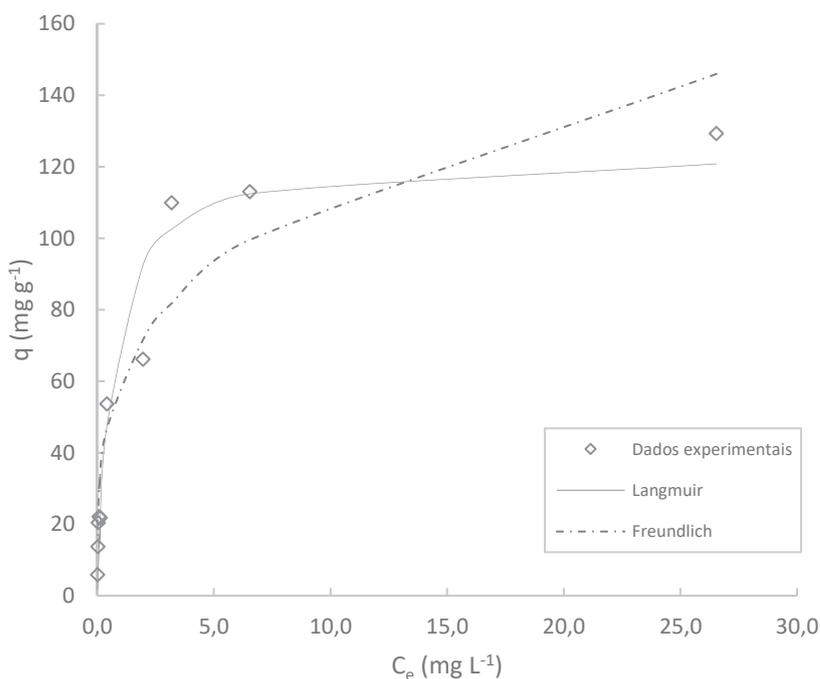
Os dados da Tabela 10 mostram que mesmo trabalhando em concentrações elevadas de TCE o carvão possui boa capacidade de adsorção, atingindo um percentual de remoção superior a 99% no qual reduziu a concentração de TCE para apenas 100,44 $\mu\text{g L}^{-1}$ em apenas 60 min de contato. O ensaio controle apresentou uma perda um pouco superior ao ensaio em concentrações menores, apesar disso, a diferença de concentração pode ser considerada pequena, pois foi inferior a 7%.

Os ensaios realizados tiveram como objetivo verificar a perda dos compostos por volatilização, a massa de carvão ativado a ser usada nos ensaios de isotermas e o tempo necessário para que o carvão ativado atingisse o equilíbrio de adsorção. Como foi observado, os ensaios de 60 min já foram suficientes para adsorver 99% do TCE presente na solução.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Após a determinação das condições experimentais, os testes para construção das isotermas foram feitos com a variação da concentração inicial de TCE e uma concentração constante de carvão ativado igual a 0,25 g L^{-1} , a uma temperatura de 20 °C. Após as 24 h de contato do adsorvato com o carvão ativado, foram obtidos os dados de concentração de equilíbrio (C_e) e quantidade adsorvida por massa de carvão ativado (q_e). Os dados experimentais obtidos foram modelados com as equações de Langmuir e Freundlich. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15. A partir dos ajustes feitos pelo método dos mínimos quadrados, foram determinados os parâmetros dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir, apresentados na Tabela 12.

FIGURA 15 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE TCE EM CARBONGEO.



Fonte: A autora (2023).

TABELA 12 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

Modelo de Freundlich		Modelo de Langmuir	
K_F (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) ^{-1/n}	59,577	K_L (L mg^{-1})	1,510
$1/n$	0,273	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	123,825
R^2	0,769	R^2	0,445

Fonte: A autora (2023).

Os modelos de Langmuir e Freundlich não correlacionaram os dados experimentais de maneira satisfatória, pois o valor do coeficiente de correlação (R^2) apresentou um valor máximo de 0,769 para o modelo de Freundlich e de apenas 0,445 para Langmuir, sendo que valores mais próximos de 1 são mais representativos.

O parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich fornece informações sobre o comportamento da adsorção, sendo que quanto maior o valor de n , conseqüentemente menor o valor de $1/n$, indica que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é forte, ou seja, a adsorção é favorável.

Já o valor de $q_{\text{máx}}$ obtido pelo modelo de Langmuir, apesar do ajuste do modelo não ter sido tão bom, ficou próximo ao valor calculado experimentalmente, na tabela 10, o valor de q calculado mais elevado foi de $129,300 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto o obtido pelo

modelo foi de 123,825 mg g⁻¹. Wei e Seo (2010) encontraram um valor de capacidade de adsorção de TCE em carvão ativado feitos a partir de resíduos de no máximo 1,076 mg g⁻¹ em sistemas de adsorção a temperatura de 20 °C, e pelo modelo de Langmuir, o parâmetro $q_{m\acute{a}x}$ foi de 2,398 mg g⁻¹. O estudo de Karanfil (2010) obteve valores de q próximos a 100 mg de TCE adsorvidos por g de carvão ativado, para quatro tipos carvão ativados comerciais testados, dois granulares e dois em fibra, sendo que as áreas superficiais dos carvões testados por Karanfil estavam na faixa dos 1000 m² g⁻¹, ou seja, consideravelmente mais elevadas em relação à área superficial do CarbonGEO.

Também foi avaliada a eficiência de remoção de TCE, a partir dos dados experimentais para a construção das isotermas da Figura 15. Os resultados estão apresentados na Tabela 13. Os dados apresentados são a média obtida a partir de triplicatas.

TABELA 13 – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE TCE EM CARBONGEO

C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
58,869	26,544	129,300	54,91
34,805	6,540	113,060	81,21
33,405	3,188	109,882	90,46
18,493	1,963	66,120	89,39
13,829	0,410	53,675	97,04
6,158	0,127	22,082	97,95
5,572	0,068	21,782	98,78
5,165	0,048	20,468	99,08
3,447	0,023	13,697	99,34
1,779	0,010	5,898	99,46

Fonte: A autora (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 13 é possível observar que mesmo para concentrações elevadas de TCE, na faixa dos 30 mg L⁻¹, a eficiência de remoção é superior a 90%, utilizando uma concentração de CarbonGEO de apenas 0,25 g L⁻¹ em um tempo de contato de 24 h.

De um modo geral os dados obtidos nos testes de adsorção indicam a boa capacidade de adsorção de TCE no CarbonGEO com uma concentração baixa de carvão ativado. Além do curto tempo de resposta, pois as demais técnicas de

remediação que podem ser empregadas para a remoção de TCE de águas subterrâneas podem demorar semanas e até meses para que seja observada uma diminuição na concentração do TCE no aquífero.

5 ESTUDOS DE CASO

Neste capítulo serão apresentados dois estudos de caso nos quais a empresa GEOAMBIENTE S/A aplicou o CarbonGEO por meio da técnica de barreira adsortiva injetável para contenção das plumas de substâncias orgânicas, com o objetivo de impedir o avanço das substâncias químicas de interesse para a área externa à área pertencente ao cliente. Os dois estudos ocorreram na área industrial de Curitiba, estado do Paraná. Para manter o sigilo, os nomes das empresas onde o processo de remediação ocorreu não serão citados, portanto elas serão denominadas Cliente 1 e Cliente 2, respectivamente.

Em ambos os estudos, o CarbonGEO foi aplicado com finalidade de remediar outros compostos além do TCE, porém serão apresentados apenas os resultados obtidos para este composto em específico.

5.1 ESTUDO DE CASO I – APLICAÇÃO DE BARREIRA ADSORTIVA INJETÁVEL EM ÁREA INDUSTRIAL 1

Em julho de 2021 a GEOAMBIENTE iniciou suas atividades no Cliente 1, sendo que esta já passava por um histórico de serviços ambientais desde o ano de 2011. Nos anos anteriores foram realizadas as etapas de avaliação ambiental preliminar, investigação ambiental confirmatória e detalhada, análise de risco a saúde humana e plano de intervenção e remediação e várias campanhas de monitoramento.

Em 2014, foi identificado pela primeira vez a presença de tricloroeteno entre as SQL que se encontravam fora dos limites de referência para água subterrânea.

Em julho de 2021 a GEOAMBIENTE elaborou o plano de intervenção e remediação, no qual foram recomendadas ações e medidas necessárias para eliminar os contaminantes na área do Cliente 1, bem com a estratégia para evitar que os contaminantes extrapolem a área limite do empreendimento. Foram sugeridas as técnicas de aplicação de produtos remediadores (oxidantes e surfactantes) e a Barreira Adsorativa Injetável (BAI) utilizando carvão ativado em suspensão na água. Também foram propostas as atividades necessárias para realizar uma investigação preliminar do aquífero fraturado.

Em agosto de 2022 foi elaborado o projeto de remediação com o objetivo de dimensionar em *full scale* para a reabilitação da área contaminada em questão.

No período de outubro de 2022 a abril de 2023 foram realizadas as seguintes atividades de campo do Cliente 1:

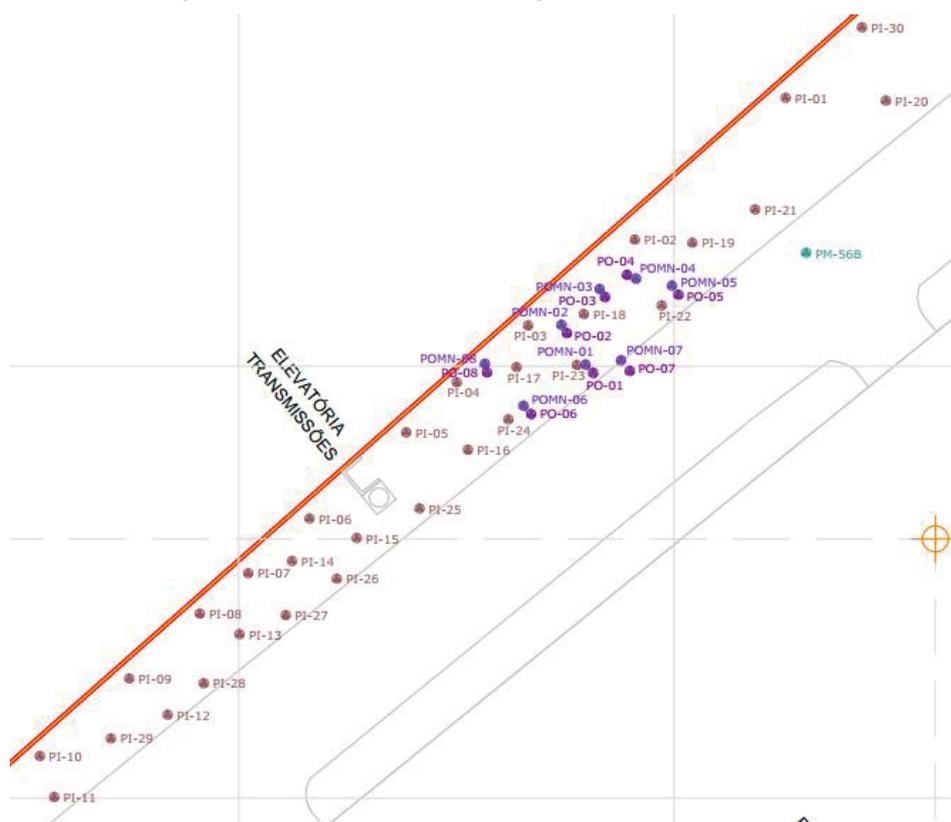
- Aplicação de 360.000,00 litros de carvão ativado em dispersão (CarbonGEO®) distribuídos em 30 pontos de injeção (PI-01 a PI-30) pelo método *direct push*;
- Monitoramento dos poços (profundidade do poço, nível estabilizado da água subterrânea e averiguação visual quanto à eventual presença de LNAPL);
- Amostragem de água subterrânea em 18 poços situados na área-alvo de remediação para análises químicas dos parâmetros: VOC, SVOC, TPH fracionando e metais dissolvidos.

A aplicação da barreira adsortiva injetável foi feita em uma área próxima à divisa com outra empresa, com o intuito de conter a pluma de organoclorados, benzeno e TPH, que estavam se deslocando para fora dos limites da área da Empresa 1, pois essa técnica permite a contenção do avanço das plumas, de modo a evitar impactos à jusante aos receptores e bens a proteger. Essa técnica reduziu a carga de contaminantes, de modo a conter o aporte de contaminantes para a área vizinha.

A barreira adsortiva injetável foi aplicada em meio líquido por *Direct Push*, proporcionando maior distribuição do produto no meio subterrâneo, favorecendo a ação do produto em toda a pluma de contaminação. Além disso, esta tecnologia permite a utilização conjunta de outras técnicas de remediação, como oxidantes e surfactantes, para maior efetividade na remediação de áreas contaminadas.

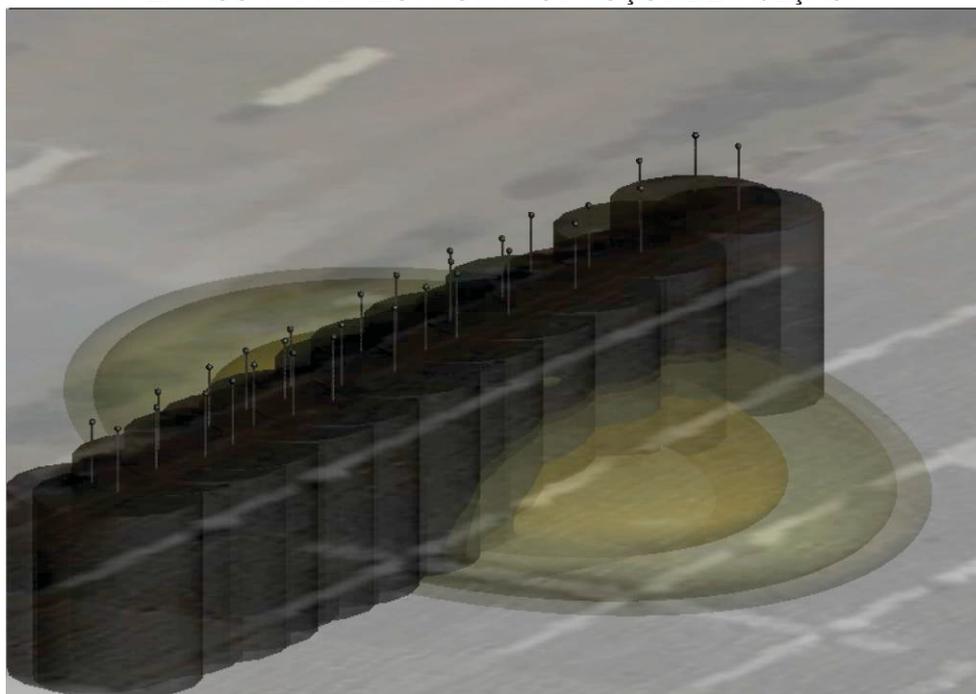
No período de 26 de outubro de 2022 a 16 de janeiro de 2023 foram efetuados 30 pontos de injeção (PI-01 a PI-30) por meio do método *direct push*, na região a ser remediada, sendo que em cada ponto foram aplicados 12,00 m³ de solução diluída de CarbonGEO®, em duas unidades hidroestratigráficas (12,00 a 14,00 m e de 14,00 a 17,00 m), iniciando na maior profundidade e seguindo para a mais rasa. A aplicação se dá através da perfuração do solo, pelo método *Direct Push*, que consiste na cravação percussiva de uma haste, até a profundidade de aplicação na zona saturada ou não saturada. A Figura 16 apresenta a localização dos pontos de injeção dos produtos remediadores, e a Figura 17 apresenta um esquema 3D da configuração da barreira adsortiva após injeção.

FIGURA 16 – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO DE PRODUTOS REMEDIADORES



Fonte: GEOAMBIENTE S/A (2023).

FIGURA 17 – ESQUEMA TRIDIMENSIONAL APÓS INJEÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DISPERSO EM ÁGUA VIA DIRECT PUSH NOS POÇOS DE INJEÇÃO

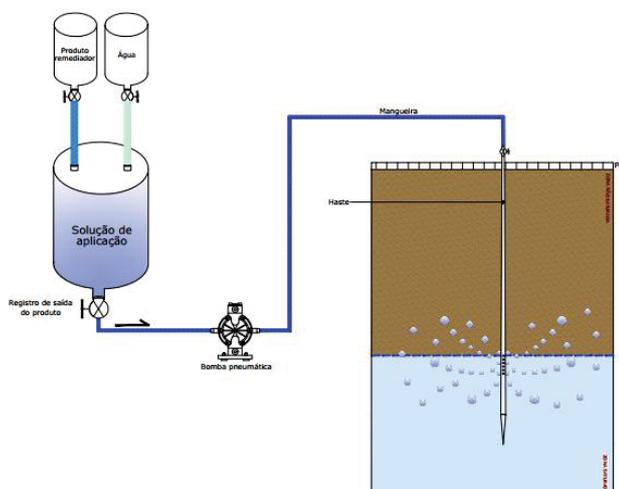


Fonte: GEOAMBIENTE S/A (2023).

Antes da perfuração é verificado se as localizações dos pontos de aplicação estão próximas a: rede subterrânea de água pluvial, esgoto e gás; linhas de distribuição de combustível; tanques de combustíveis; e caixa separadora de água e óleo. Caso tenha alguma destas estruturas, será verificada profundidade em que estão localizadas, bem como a possibilidade de deslocamento dos pontos de aplicação e fazer a perfuração lentamente, paralisando quando houver qualquer dificuldade de continuidade.

Na Figura 18 é possível verificar o fluxograma de injeção pressurizada com cravação direta no solo por *direct push*. A injeção dos produtos remediadores é realizada através de bomba pneumática de diafragma (pulsante), a qual utiliza o ar comprimido fornecido pelo compressor como fonte de energia, sendo utilizado o próprio compressor do caminhão mobilizado para a injeção. O bloco central da bomba pneumática possui uma válvula de ar que direciona o ar comprimido, que pressuriza um dos diafragmas (revestidos com teflon), esse impulsiona o fluido que está na câmara à sua frente (câmara de líquido). A dispersão de carvão ativado é impulsionada para cima, devido a ação dos conjuntos esfera/assento, sendo direcionado para a saída através dos coletores, enquanto isso o outro diafragma é puxado para trás pelo eixo que interliga os diafragmas, succionando a solução para dentro da outra câmara de bombeamento. Quando os diafragmas completam seu curso, a válvula pressuriza a câmara do diafragma oposto, gerando o mesmo processo já descrito acima. O movimento alternado dos diafragmas executa o bombeamento da bomba pneumática, com um fluxo pulsante.

FIGURA 18 –FLUXOGRAMA DE INJEÇÃO PRESSURIZADA POR DIRECT



Fonte: GEOAMBIENTE S/A (2023).

Com o objetivo de avaliar a eficácia da injeção do produto remediador, foram considerados os resultados das amostragens realizadas nos poços da área-alvo de remediação em diferentes períodos: antes (fevereiro, maio e agosto de 2022), durante (dezembro de 2022) e após (fevereiro e abril de 2023) a aplicação do produto remediador.

Foram conduzidas amostragens utilizando o método de baixa vazão (*low flow*), conforme especificado na Norma Brasileira (NBR) 15.847 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2010). Este método envolve a extração controlada e gradual de água do poço, com o intuito de assegurar baixa turbidez e um rebaixamento mínimo do nível d'água.

5.1.1 Resultados

Foram identificadas concentrações elevadas de cis-1,2-DCE, TCE, benzeno, boro total e vanádio total na água subterrânea, excedendo os valores indicativos dos padrões ambientais estabelecidos, antes da aplicação do CarbonGEO®. No decorrer da injeção de CarbonGEO® diluído, realizada de outubro de 2022 a janeiro de 2023, não foram observadas concentrações das SQI superiores aos valores orientadores dos padrões ambientais estabelecidos nas amostras coletadas em dezembro de 2022 (GEOAMBIENTE, 2023b). Isso sugere uma eficácia imediata na adsorção das SQIs pelas micropartículas de carvão ativado.

Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea coletadas antes, durante e após a aplicação de CarbonGEO foram comparados com os valores de referência adotados no Decreto Municipal (SMMA, 2004), considerando receptores industriais. A Tabela 14 apresenta os resultados analíticos do parâmetro tricloroetileno em água subterrânea durante os meses de monitoramento antes e após a aplicação de CarbonGEO. Os poços de observação (PO e POMN), que foram instalados para execução do teste piloto pela GEOAMBIENTE em 2022, somente foram amostrados na campanha de abril de 2023.

TABELA 14 – RESULTADOS ANALÍTICOS DE TRICLOROETILENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ANTES E APÓS A APLICAÇÃO DE CARBONGEO

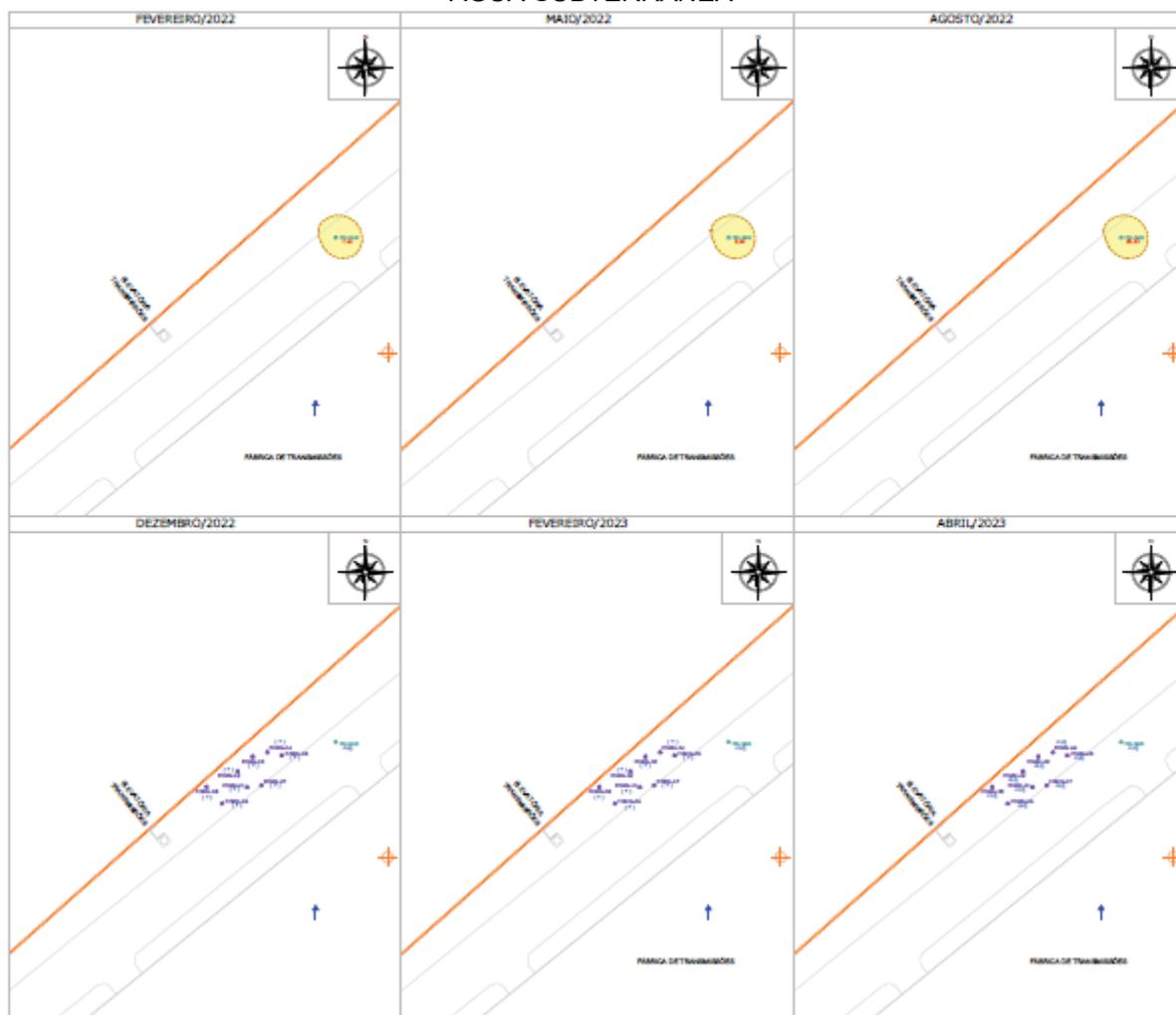
Poço	Campanha	Concentração de tricloroetileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor orientador adotado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
PM-55	Fev/22	1,1	2,80	USEPA
	Mai/22	0,9	2,80	USEPA
	Ago/22	< 1,0	2,80	USEPA
	Dez/22	< 1,0	2,80	USEPA
	Fev/23	< 1,0	2,80	USEPA
	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PM-56 B	Fev/22	7,4	2,80	USEPA
	Mai/22	5,5	2,80	USEPA
	Ago/22	25,3	2,80	USEPA
	Dez/22	< 1,0	2,80	USEPA
	Fev/23	< 1,0	2,80	USEPA
	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-01	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-02	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-03	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-04	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-05	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-06	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-07	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
POMN-08	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-01	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-02	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-03	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-04	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-05	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-06	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-07	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA
PO-08	Abr/23	< 1,0	2,80	USEPA

Fonte: adaptado de GEOAMBIENTE S/A (2023).

É possível observar que nos dois poços de monitoramento (PM-55 e PM-56B) que apresentavam uma concentração de TCE acima do valor orientador aceitável antes da injeção, houve uma redução de 100% da concentração de TCE após o mês de outubro de 2022, mês em que a aplicação da barreira foi feita.

A Figura 19 apresenta a evolução das concentrações de tricloroetileno ao longo dos meses de monitoramento analítico que foram realizados nos poços antes durante e após a aplicação da barreira adsorativa injetável, nos meses referenciados na Tabela 14.

FIGURA 19 – HISTÓRICO EVOLUTIVO DAS CONCENTRAÇÕES DE TRICLOROETILENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA



Fonte: GEOAMBIENTE S/A (2023).

5.1.2 Conclusões

O processo de remediação aplicado no Cliente 1 envolvendo a técnica de barreira adsorviva injetável foi realizado no período de outubro de 2022 a janeiro de 2023, foram realizadas injeções em 30 pontos (PI-01 a PI-30), nos quais foram aplicados 12 m³ de solução de CarbonGEO em cada ponto, totalizando 360.000 litros de solução injetada. O objetivo desse projeto era impedir o avanço das plumas das SQI orgânicas para a área externa, entre estas SQI estava o solvente clorado tricloroetileno.

Após o processo de injeção do carvão ativado, no mês de dezembro de 2022, quando foi realizada uma campanha de monitoramento, não foram verificadas

concentrações superiores aos valores de referência adotados tanto para a SQL tricloroetileno como para as demais SQL. Para o TCE foi observado uma redução de 100% na concentração após a aplicação da barreira. Além do TCE, outras substâncias que estavam presentes em concentrações significativas, como o cis-1,2-DCE e benzeno também foram removidos de forma eficiente, com redução de 91% para o cis-1,2-DCE e 100% para o benzeno. Estas reduções indicam que o CarbonGEO atua concomitantemente em diversos compostos, e obtém bons resultados na adsorção simultânea destes.

5.2 ESTUDO DE CASO II – APLICAÇÃO DE BARREIRA ADSORTIVA INJETÁVEL EM ÁREA INDUSTRIAL 2

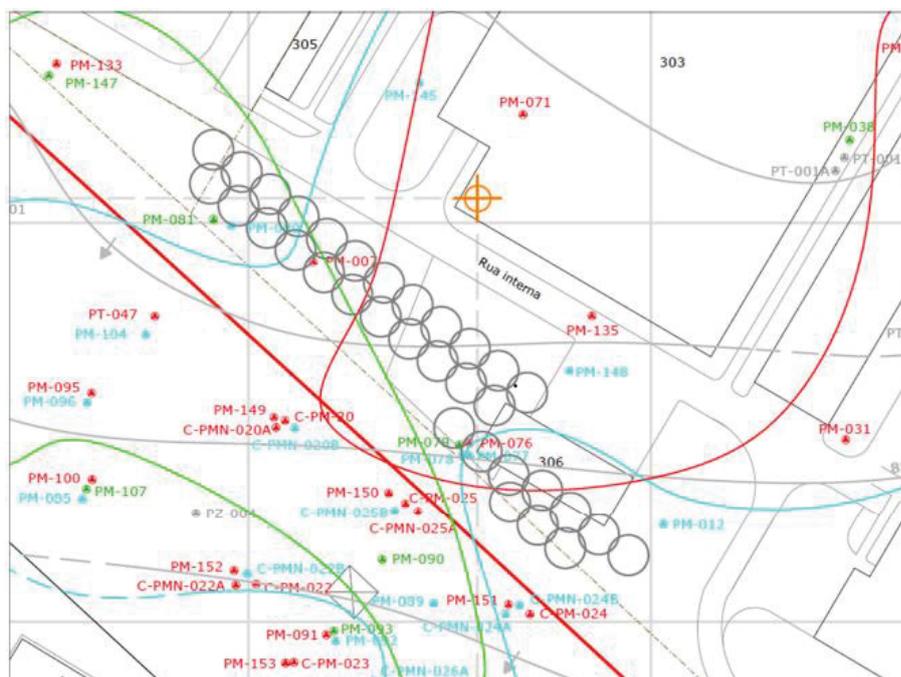
Em agosto de 2021 na área do Cliente 2, foram verificadas concentrações de organoclorados acima das concentrações máximas calculadas para a área. A área de interesse é formada por uma indústria, a qual é composta por galpões, almoxarifado, prédios administrativos, estação de tratamento de efluentes, entre outros. Os arredores da área de interesse também são caracterizados majoritariamente por atividades industriais, além de haver a presença de um rio a aproximadamente 250 m de distância.

Em junho de 2022 a Geoambiente elaborou o projeto executivo de remediação para contenção de plumas do Cliente 2. Os principais contaminantes da área de interesse eram solventes clorados, principalmente tricloroetano e tetracloroetano. Nesse estudo de caso o objetivo específico do projeto é controlar as plumas identificadas em áreas vizinhas à área do Cliente 2, além da reabilitação da área.

A sugestão para tratar a área limite com a área vizinha foi a utilização da técnica de barreira adsortiva injetável com carvão ativado, pois assim há uma contenção da pluma com os contaminantes que estariam sendo direcionados para fora do limite da área do Cliente 2, evitando impactos nos possíveis receptores e bens a proteger.

O projeto de instalação da barreira adsortiva injetável era de 33 pontos de injeção de aplicação do CarbonGEO, sendo injetados em cada ponto um volume de 12 m³ de solução de carvão ativado, em 3 profundidades distintas: 12 a 17 metros; 17 a 22 metros e 22 a 27 metros. A Figura 20 esquematiza os pontos de injeção da barreira no Cliente 2.

FIGURA 20 – PONTOS DE INJEÇÃO DA BARREIRA ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO NO CLIENTE 2



Fonte: adaptado de GEOAMBIENTE S/A (2023).

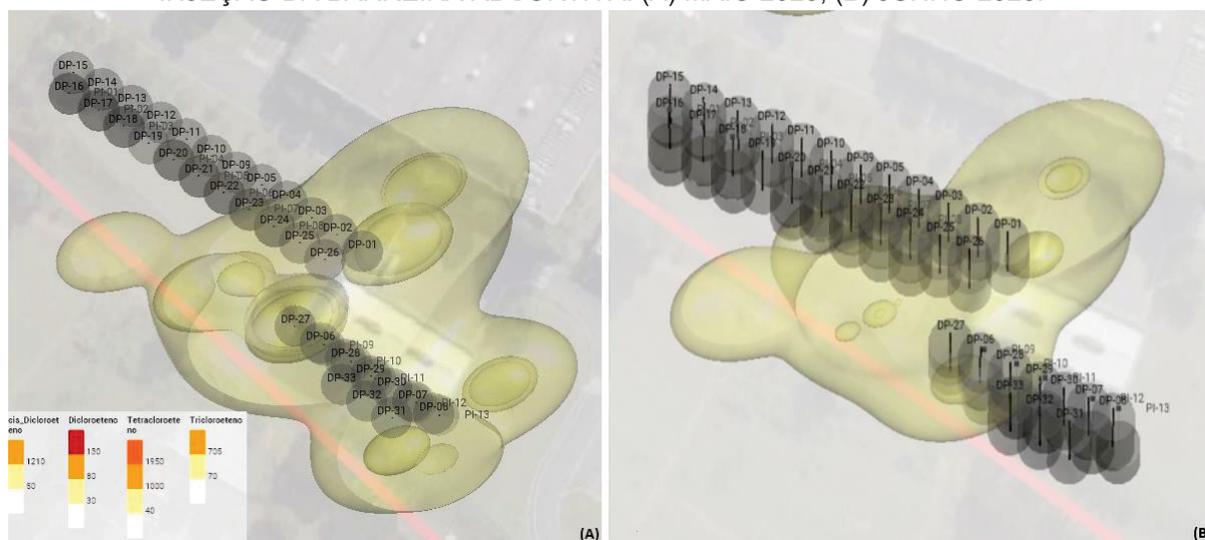
A injeção do carvão ativado foi realizada de maneira equivalente ao Cliente 1, utilizando a técnica de *direct push*. O monitoramento da eficiência da técnica se dá pelo acompanhamento por meio de poços de monitoramento e observação no entorno dos pontos de injeção, que podem ser visualizados na Figura 20, sendo realizado antes, durante e após as injeções. A primeira coleta é realizada previamente ao início das injeções e a segunda aproximadamente 60 dias após o término de toda injeção. Sendo realizadas análises químicas de compostos orgânicos voláteis (VOC).

5.2.1 Resultados

Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea coletadas antes, durante e após a aplicação de CarbonGEO foram comparados com os valores de referência adotados no Decreto Municipal 1190/2004 (SMMA, 2004), considerando receptores industriais.

A Figura 21 apresenta as plumas de Tricloroetano (TCE) no horizonte superior, no qual foram detectadas duas plumas na área do Cliente 2, uma entre a região central e a outra próxima do limite com a faixa de servidão de um vizinho industrial, encontrando-se delimitadas horizontalmente.

FIGURA 22 – SOBREPOSIÇÃO DAS PLUMAS EM FASE DISSOLVIDA E LOCAIS DE INJEÇÃO DA BARREIRA ADSORTIVA. (A) MAIO 2023; (B) JUNHO 2023.



Fonte: adaptado de GEOAMBIENTE S/A (2023).

TABELA 15 – RESULTADOS ANALÍTICOS DE TRICLOROETILENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ANTES E APÓS A APLICAÇÃO DE CARBONGEO – CLIENTE 2

Poço	Campanha	Concentração de tricloroetileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor orientador adotado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eficiência (%)
PM-145	Mai/23	11,7		-
	Jul/23	12,9	70	0,0
	Ago/23	< 1,0		100,0
PM-135	Mai/23	228,8		-
	Jul/23	103,0	70	54,9
	Ago/23	43,3		81,1
PM-148	Mai/23	264,1		-
	Jul/23	145,9	70	44,8
	Ago/23	61,1		76,7
B-PM-03B	Mai/23	173,6		-
	Jul/23	4,9	70	97,2
	Ago/23	39,3		77,4
B-PM-05B	Mai/23	109,7		-
	Jul/23	79,9	70	27,2
	Ago/23	28,4		74,1
PM-76	Mai/23	352,5		-
	Jul/23	< 1,0	70	100,0
	Ago/23	< 1,0		100,0
PM-77	Mai/23	303,2		-
	Jul/23	79,4	70	73,8
	Ago/23	43,4		85,7

Poço	Campanha	Concentração de tricloroetileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor orientador adotado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eficiência (%)
PM-78	Mai/23	1753,1	70	-
	Jul/23	35,5		77,6
	Ago/23	22,2		86,0
PM-79	Mai/23	1,4	70	-
	Jul/23	< 1,0		100,0
	Ago/23	< 1,0		100,0
BPM-06A	Mai/23	72,3	70	-
	Jul/23	< 1,0		100,0
	Ago/23	< 1,0		100,0
BPM-06B	Mai/23	178,6	70	-
	Jul/23	< 1,0		100,0
	Ago/23	< 1,0		100,0
PM-85	Mai/23	< 1,0	70	-
	Jul/23	-		-
	Ago/23	1,1		0,0
PM-150	Mai/23	10,1	70	-
	Jul/23	-		-
	Ago/23	1,7		83,0
PM-91	Mai/23	4,3	70	-
	Jul/23	-		-
	Ago/23	14,0		0,0
PM-92	Mai/23	3,2	70	-
	Jul/23	-		-
	Ago/23	7,1		0,0

Fonte: adaptado de GEOAMBIENTE S/A (2023).

5.2.2 Conclusões

O processo de remediação aplicado no Cliente 2 envolvendo a técnica de barreira adsorviva injetável foi realizado no período de maio de 2023 a agosto de 2023, foram realizadas injeções em 33 pontos, nos quais foram aplicados 13 m³ de solução de CarbonGEO por dia, totalizando 585.500 litros de solução injetada.

Após o processo de injeção do carvão ativado, nos meses subsequentes em que houve as campanhas de monitoramento foi observado uma queda significativa nas concentrações de TCE nos poços de monitoramento, atingindo eficiências de até 100%. A partir da campanha do mês de agosto de 2023 não foram verificadas concentrações superiores aos valores de referência adotados para o TCE.

Vale salientar que além da presença de TCE também havia elevadas concentrações de outros solventes clorados na área de aplicação da barreira adsortiva, sendo que para as demais SQI o CarbonGEO também apresentou boa eficiência de remoção dos contaminantes.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos tanto de caracterização como de eficiência de adsorção de tricloroetano foram satisfatórios. A microscopia eletrônica de varredura nos forneceu uma estimativa do tamanho da partícula do CarbonGEO de aproximadamente 10 μm , esse tamanho de partícula possibilita o processo de injeção do carvão em suspensão diretamente no subsolo. A elevada área superficial obtida de 588 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ acarreta em uma grande disponibilidade de área que facilita o contato com o adsorvato de interesse, no caso o TCE.

O carvão mostrou grande capacidade de adsorver o contaminante TCE até mesmo em concentrações elevadas, superiores a 13500 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo capaz de diminuir para aproximadamente 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ a concentração de TCE em apenas 60 min, o que representa uma remoção de mais de 99,0% com 0,5 g L^{-1} de CarbonGEO. Já uma concentração de CarbonGEO de 0,25 g L^{-1} foi capaz de remover mais de 90% do TCE presente em soluções com concentração inicial de 30 mg L^{-1} após 24 h de contato.

A capacidade de adsorção calculada foi superior a 100 mg g^{-1} , valor próximo ao encontrado por outros carvões ativados comerciais. Estas informações e os estudos de caso apresentados mostram a boa eficiência na utilização do CarbonGEO para adsorver TCE e outros compostos.

Além da adsorção ser favorável, outro fator importante que foi observado nos experimentos foi o tempo para a remoção dos contaminantes do meio, onde 60 min foram capazes de remover mais de 99% do TCE. Levando-se em conta os resultados demonstrados nos dois estudos de casos apresentados neste trabalho, a diminuição na concentração do TCE foi observada logo nas primeiras campanhas de monitoramento após a injeção de CarbonGEO. Em comparação com outras técnicas de remediação, pode-se afirmar que a injeção de carvão ativado *in situ* é a que apresenta um resultado mais rápido na diminuição da concentração dos contaminantes do meio, logo se torna a mais indicada para conter plumas de contaminantes e impedir o avanço para outras áreas de interesse.

7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a adsorção de outros compostos amplamente encontrados em regiões contaminadas, como BTEX, TPH e PCE.
- Estudar a adsorção simultânea de diferentes compostos no carvão ativado.
- Construir isotermas de adsorção para a determinação da capacidade adsortiva máxima para outros compostos orgânicos.

8 REFERÊNCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for trichloroethylene. U.S. Department of Health and Human Services, p. 511. 2019.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for tetrachloroethylene. U.S. Department of Health and Human Services, p. 435. 2019

BAKKE, B.; STEWART, P. A.; WATERS, M.A. Uses of and exposure to trichloroethylene in us industry: a systematic literature review. *Journal of occupational and environmental hygiene*, v. 4, n. 5, p. 375-390, 2007.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. *Active Carbon*, Marcel Decker. **Inc., New York**, v. 482, 1988.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor e Francis, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo*, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, 20p

BLAZQUEZ-PALLI, N. Multi-method assessment of the intrinsic biodegradation potential of an aquifer contaminated with chlorinated ethenes at an industrial area in Barcelona (Spain). **Environmental pollution**, v. 244, p. 165-173, 2019.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö. *Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons, 2011.

CIAMPI, P.; ESPOSITO, C.; PETRANGELI PAPINI, M. Hydrogeochemical model supporting the remediation strategy of a highly contaminated industrial site. **Water**, v. 11, n. 7, p. 1371, 2019.

CIAMPI, P. An integrated approach supporting remediation of an aquifer contaminated with chlorinated solvents by a combination of adsorption and biodegradation. **Applied Sciences**, v. 9, n. 20, p. 4318, 2019.

COONEY, E. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. **Separation science and technology**, v. 34, n. 12, p. 2307-2327, 1999.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DOBBS, R. A.; COHEN, J. M. Carbon adsorption isotherms for toxic organics. Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1980.

DORSEY, E. R.; ZAFAR, M.; LETTENBERGER, S. E.; PAWLIK, M. E. Trichloroethylene: An Invisible Cause of Parkinson's Disease. **Journal of Parkinson's Disease**, v. 13, n. 2, p. 203-218, 2023.

ERDOGAN, F. Freundlich, Langmuir, Temkin, DR and Harkins-Jura isotherm studies on the adsorption of CO₂ on various porous adsorbents. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 17, n. 5, 2019.

ERTO, A.; ANDREOZZI, R.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Factors affecting the adsorption of trichloroethylene onto activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5237-5242, 2010.

ERTO, A.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Fixed-bed adsorption of trichloroethylene onto activated carbon. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1969-1974, 2013.

ERTO, A.; ANDREOZZI, R.; NATALE, F.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Experimental and statistical analysis of trichloroethylene adsorption onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 353-359, 2010.

ESTCP. Environmental Security Technology Certification Program. Application of Nucleic Acid-Based Tools for Monitoring Monitored Natural Attenuation (MNA), Biostimulation and Bioaugmentation at Chlorinated Solvent Sites. 2005.

FAN, D.; GILBERT, E. J.; FOX, T. Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments. **Journal of environmental management**, v. 204, p. 793-803, 2017.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GARCÍA-RINCÓN, J.; GATSIOS, E.; LENHARD, R. J.; ATEKWANA, E. A.; NAIDU, R. Advances in the Characterisation and Remediation of Sites Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. 2024.

GEOAMBIENTE. Projeto executivo de remediação para contenção de plumas. Junho de 2022.

GEOAMBIENTE. Projeto da Barreira Adsorativa AC-02 Limite com a área vizinha (jusante). Setembro de 2022.

GEOAMBIENTE. Plano de trabalho: Contenção de plumas – Barreira adsorativa. Março de 2023.

GEOAMBIENTE. Relatório de Remediação Ambiental – limite com a área vizinha. Junho de 2023.

GBOVI, H.K.; WILSON, L.D. Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. In: KALIA, **Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment**. Elsevier, 1-51, 2021.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review.

HAN, Y.; CAO, Y.; OUYANG, X.; SOHI, S.P.; CHEN, J. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. **Chemosphere**, 145: 336-341, 2016.

HAZEN, T.C. In Situ Groundwater Bioremediation. Chapter 13 in Part 24 of the Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-77587-4, p 2584-2596, 2010.

HARP, T. Obtaining High-Resolution Data to Demonstrate BOS 100® Performance in a Large TCE Plume with Extensive DNAPL Present. In: 9th International Conference for Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California. 2014.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 1, p. 11-18, 1999.

HUA, S.; GONG, J.; ZENG, G.; YAO, F.; GUO, M. Remediation of organochlorine pesticides contaminated lake sediment using activated carbon and carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 177, p. 65-76, 2017.

IARC. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2014) Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and Some Other Chlorinated Agents. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 106. International Agency for Research on Cancer, Lyon (FR).

INGLEZAKIS V.J., POULOPOULOS S.G. Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis 2.1, Adsorption. Ion Exch. Catal. Des. Oper. Environ. Appl. (2006) pages 31-56. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.50002-1>.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Trichloroethylene, tetrachloroethylene, and some other chlorinated agents. Lyon, France: IARC, 2014. (IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 106)

ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable reactive barrier: Technology update. 2011.

IUPAC. Recommendations: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, *Pure Appl. Chem.*, 57, 1985.

JESUS, J. H. F; CUNHA, G.; CARDOSO, E. M. C.; MANGRICH, A. S.; ROMÃO, L. P. C. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, 200: 186-195, 2017.

JOHNSON, P. C.; ETTINGER, R. A. Considerations for the design of in situ vapor extraction systems: Radius of influence vs. zone of remediation. 1994.

JOHNSTON, C.D., FISHER, S., RAYNER, J.L. Removal of Petroleum Hydrocarbons from the Vadose Zone During Multi-Phase Extraction at a Contaminated Industrial Site, IAHS-AISH Publication, number 275, 2002.

JUNTUNEN, J., V. HUPLI, S. HERNBERG, AND M. LUISTO: Neurological picture of organic solvent poisoning in industry. A retrospective clinical study of 37 patients. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 46:219–231, 1980.

KARANFIL, T.; KILDUFF, J. E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 18, p. 3217-3224, 1999.

KARANFIL, T.; DASTGHEIB, S. A. Trichloroethylene adsorption by fibrous and granular activated carbons: aqueous phase, gas phase, and water vapor adsorption studies. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 22, p. 5834-5841, 2004.

KRSTIC, V. Role of zeolite adsorbent in water treatment. **Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment**. Elsevier, 2021: 417- 481.

KUPPUSAMY, S. In-situ remediation approaches for the management of contaminated sites: a comprehensive overview. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. Volume 236, p. 1-115, 2016.

LARGITTE, L; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, 109: 495-504, 2016.

LETTERMAN, R. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. New York: McGraw-hill, 1999.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2085-2100, 2002.

MCCARTY, P. L. Bioengineering issues related to in situ remediation of contaminated soils and groundwater. *Environmental Biotechnology: Reducing Risks from Environmental Chemicals through Biotechnology*, p. 143-162, 1988.

MCCARTY, P. L. Groundwater contamination by chlorinated solvents: history, remediation technologies and strategies. *In situ remediation of chlorinated solvent plumes*, p. 1-28, 2010.

MERTENS, J. A. Chlorocarbons and chlorohydrocarbons. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. Kroschwitz JI, Howe-Grant M, editors. New York: John Wiley & Sons, pp. 40–50. 1993.

MORAN, M. J.; ZOGORSKI, J. S.; SQUILLACE, P. J. Chlorinated solvents in groundwater of the United States. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 1, p. 74-81, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa universitária**, 2014.

NOBRE, M. M.; NOBRE, R. C. M. Remediação de solos—técnicas alternativas melhoram desempenho. *Revista Química e Derivados*. São Paulo, n. 417, 2003.

OMS - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Geneva: World Health Organization, 2010. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/260127>.

PANKOW, J. K.; CHERRY, J. A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater. Canadá, Ontário, 1996.

PARSONS. BIOREMEDIATION, Enhanced Anaerobic. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents. AFCEE, NFEC, ESTCP 457 pp, August 2004.

POWELL, R. M., BLOWES, D. W., GILLHAM, R. W., SCHULTZ, D., SIVAVEC, T., PULS, R. W., LANDIS, R. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. US EPA, 600, 1-94, 1998.

REGENESIS. Types of permeable reactive barriers, 2022. Disponível em: <https://regenesisc.com/en/types-of-permeable-reactive-barriers/>

RUSSELL, H.; MATTHEWS, J. E.; SEWELL, G. W. **TCE removal from contaminated soil and ground water. Ground-water issue.** Environmental Protection Agency, Washington, DC (United States). Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** John Wiley & Sons, 1984.

SALE, T.; NEWELL, C. A guide for selecting remedies for subsurface releases of chlorinated solvents. ESTCP ER-200530, Environmental Technology Security Certification Program, Alexandria, Virginia. 2011.

SILVA, A.; ALDEIA, W. Processos químicos: oxidação química. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1ª edição revisada. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. cap. 6, p 155-194

SIMON, J. A. Editor's perspective - An in situ revelation: First retard migration, then treat. Remediation Journal, v. 25, n. 2, p. 1-7, 2015.

SMMA – Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba. Decreto nº 1190, de 14 de dezembro de 2004. 2004.

SMMA – Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba. Renovação da Licença de Operação (RLO) nº 21000018 (22/11/2021 a 21/11/2025). 22 de novembro de 2021. 2021.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. **Elsevier**, Tokyo, Japan, 1990.

TESTA, S. M.; WINEGARDNER, D. L. Restoration of petroleum-contaminated aquifers, vol 2. CRC Press, Boca Raton, FL, pp 446–448, 1990.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; NAIDU, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 145-156, 2008.

THOMAS, W. JOHN. Adsorption Technology & Design || Adsorbents. doi:10.1016/B978-075061959-2/50003-3

US ARMY CORPS OF ENGINEERS. Engineering and design: Multi-Phase extraction. 1999.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Guidelines for Ecological Risk Assessment. Report No. EPA/630/R-95/002F, USEPA, Washington D, 1998.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2000. Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications EPA 542-R-00-008.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2006. Community Guide to In Situ Chemical Oxidation. EPA/600/R-06/072. August 2006

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2004. In Situ Thermal Treatment of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications. EPA 542-R-04-010. Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA, Washington, DC, USA. March, 2004.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Pump-and-treat Ground-water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Center for Environmental Research Information, 1996.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). In situ soil vapor extraction. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.

VANSTONE, N.; PRZEPIORA, A.; VOGAN, J., LACRAMPE-COULOUME, G., POWERS, B., PEREZ, E. Monitoring trichloroethene remediation at an iron permeable reactive barrier using stable carbon isotopic analysis. *Journal of contaminant hydrology*, v. 78, n. 4, p. 313-325, 2005.

VOGEL, T. M.; MCCARTY, P. L. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. ***Applied and Environmental Microbiology***, v. 49, n. 5, p. 1080-1083, 1985.

VOUDRIAS, E. A. Pump and treat remediation of groundwater contaminated by hazardous waste: Can it really be achieved. ***Global Network for Environmental Science and Technology***, v. 3, n. 1, p. 1-10, 2001.

WANG, X.; XIN, J.; YUAN, M.; ZHAO, F. Electron competition and electron selectivity in abiotic, biotic, and coupled systems for dechlorinating chlorinated aliphatic hydrocarbons in groundwater: A review. ***Water Research***, v. 183, p. 116060, 2020.

WANG, X. Y. Textural characteristics of coconut shell-based activated carbons with steam activation. ***Advanced Materials Research***, v. 608, p. 366-373, 2013.

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

YOUSSEF, A.M.; RADWAN, N. R. E.; GAWAD, I. A.; SINGER, G. A. A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 252, p. 143–151, 2005.

ZANZI, R.; BAI, X.; CAPDEVILA, P.; BJORNBOM, E. Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products. In *Proc. of 6th world congress on chemical engineering, Melbourne, Australia* (Vol. 18, pp. 1-8), 2001.

ZENDEHDEL, M.; KALATEH, Z.; ALIKHANI, H. Efficiency evaluation of NaY zeolite and TiO₂/NaY zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 8, n. 3, p. 265-272, 2011.

ZHANG, X.; LI, Y.; WU, M.; PANG, Y.; HAO, Z.; HU, M.; QIU, R.; CHEN, Z. Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: Kinetics, mechanism and column adsorption. **Bioresource Technology**, 320: 124264: 2021.