

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

DÉBORA MACHADO DE SOUZA

**Desenvolvimento de reagente remediador a base de biocarvão e ferro zero
valente**

**São Leopoldo
2023**

DÉBORA MACHADO DE SOUZA

**Desenvolvimento de reagente remediador a base de biocarvão e ferro zero
valente**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2023

S729d Souza, Débora Machado.
Desenvolvimento de reagente remediador a base de biocarvão e ferro zero valente / Débora Machado Souza. – 2023.
155 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2023.
“Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Coorientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm”

1. Águas subterrâneas. 2. Biocarvão. 3. Ferro metálico.
4. Organoclorados. 5. Reagente remediador. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

DÉBORA MACHADO DE SOUZA

Desenvolvimento de reagente remediador a base de biocarvão e ferro zero valente

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

27 de março de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Daiane Calheiro Evaldt - Unisinos

Prof.^a Dr.^a Regina Célia Espinosa Modolo - Unisinos

Prof.^a Dr.^a Feliciane Andrade Brehm (Coorientadora)

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider - UFRGS

Prof. Dr. Victor Hugo Valiat - Unisinos

Sr. Rodrigo Sarto Figueiredo - Empresa NewFields

AGRADECIMENTOS AO CNPq

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da empresa NewFields Brasil Consultoria Ambiental Ltda e empresa objeto de estudo.

Dedico esse trabalho aos meus filhos, Maria Eduarda e Pedro e a todos que torcem por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a virgem Maria, a Jesus e ao Espírito Santo, pela dádiva da vida.

Aos meus pais, pela base familiar, principalmente a minha mãe, por ser essa pessoa tão simples e ao mesmo tempo tão grandiosa. Você é minha heroína!

Aos meus filhos, Pedro Souza e Maria Souza, por me apoiarem durante todos esses anos dedicados a pesquisa. Por serem meu porto seguro, minha vida, meu tudo. Amo muito vocês!

Ao meu namorado, por ouvir meus choros e frustrações e proporcionar momentos de consolo e conforto.

A Elane Vargas, meu braço direito em casa desde 2013. Agradeço por cuidar dos meus filhos, da minha casa e dos meus cachorros, enquanto estava focada na pesquisa.

Ao meu orientador Carlos Moraes, pela paciência, compreensão, pelos “puxões de orelha”, pelas palavras certas nos momentos que mais precisei...por testar meus limites e fazer com que cada dia eles fossem mais longe. Por ter confiado em mim para a entrega dessa pesquisa tão desafiadora e ao mesmo tempo tão fascinante! Você é meu ídolo!

A minha coorientadora Feliciane Brehm, por ter acreditado em mim em um momento que nem eu acreditava...pelas palavras de apoio, incentivo, pelo exemplo de mulher bem-sucedida no trabalho e na vida.

Aos professores Daiane Evaldt, Tiago Marchi e Regina Modolo, pelo apoio durante o projeto. Em especial a professora Regina, que me recebeu várias vezes em sua sala para discutirmos assuntos relacionados a neutralização de solos.

Ao Rodrigo Figueiredo, sócio-diretor da empresa parceira NewFields, pela oportunidade de fazer parte de algo tão grandioso. Agradeço o apoio financeiro também.

A Talita Silva, analista ambiental da empresa NewFields pela troca de informações e conhecimentos, pelas inúmeras reuniões durante esses três anos, sem dúvidas você contribuiu muito para o sucesso desse trabalho.

Aos demais funcionários da NewFields, Lucas Borges, Marvin Freitas, Nei Alff e Paulo Nunes, que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento do trabalho.

A empresa, objeto de estudo, pelo apoio e coragem de abrirem as portas para uma universidade, permitindo acesso em sua área.

Ao Murilo Vargas dono da cutelaria Vargas, por nos receber em sua fábrica, doar as amostras de resíduo de desbaste de lâmina e responder prontamente todas as perguntas.

A empresa beneficiadora de arroz, de Santo Antônio da Patrulha e ao esposo da Elane que não só conseguiu as amostras de cascas de arroz mas também as levou até a minha casa.

Agradeço ao Paulo Quadros, geólogo responsável pelas perfurações para construção dos piezômetros na empresa de estudo, pela disponibilização das amostras de solo.

Aos bolsistas de iniciação científica de graduação, que deram auxílio as atividades de laboratório: Jenifer da Silva, Esther Panzenhagen, Natália Leal e Raíssa Quaresma. Aos bolsistas de iniciação científica do ensino médio, que também contribuíram nas atividades de laboratório: Mayron Peralta, Steffany Andradas, Daniele Pedroso e em especial, a Fernanda Pereira por toda a dedicação. Cada um de vocês compõe um pedacinho da pesquisa. Sou muito grata por conhecer e poder trabalhar com cada um de vocês.

A Marluci de Souza, laboratorista de apoio do LCVMat, por ser tão paciente, por facilitar minha vida nos laboratórios e por compartilhar um pouco da sua experiencia comigo. Agradeço a amizade que construímos ao longo desses anos.

A Cibele Müller e a Alice Rodrigues, do laboratório de alimentos, pela tolerância nos horários de atendimento, nos quais muitas vezes não eram compatíveis com o funcionamento do laboratório. Agradeço por se mostrarem tão prestativas.

A Mariana Marques, Keli dos Reis e Natália da Silva, do laboratório de química, pela disponibilidade de tempo e auxílio nas diversas análises realizadas no laboratório mesmo em tempo de COVID.

A Jalir Rabello, pela doação da amostra de azida e por tantas vezes responder os meus e-mails com perguntas sobre análises.

A Luciana Gomes e ao Luciano Rosa, pela disponibilidade de realização da análise de carbono no laboratório de saneamento.

A Michele Goulart, pelo tempo dedicado ao me receber no ITT fóssil e pelas explicações quanto as análises e amostras.

Ao professor Victor Hugo Valiati, a Carolina Kremer e a Letícia Guterres, ambos da histologia, pela confiança do empréstimo do equipamento multiparâmetros usado durante o teste de tratabilidade.

A Adriana Marcon da Agafarma, por me receber tão bem e emprestar o mixer de pequena escala.

Ao Lineker de Medeiros e os demais funcionários da segurança patrimonial da Unisinos, por abrirem os portões e me aguardarem durante seis domingos consecutivos, incluindo o dia das mães.

As minhas colegas, Bruna Severo, Larissa Ludwig e Brunna Petersen pela troca de informações e angústias ao longo da pesquisa e principalmente pela amizade.

Ao colega Willian Dutra por ter apresentado o Murilo Vargas e por ter trazido as primeiras amostras de resíduos de desbaste ao laboratório.

Ao colega Genyr Kappler pela amostra de biocarvão e pela troca de informações sobre os biocarvões, sobre o reator entre outras. Agradeço pela parceria e amizade que criamos desde o mestrado.

Enfim, agradeço a cada pessoa que de alguma forma contribuiu para a realização da pesquisa (que foram muitas) e peço desculpas, se esqueci de algum nome, mas a gratidão é eterna!

Gratidão! É tudo que sinto por cada um de vocês!

RESUMO

O Brasil é um país com forte influência do setor de agronegócio no Produto Interno Bruto – PIB, com cultivos distribuídos nas cinco regiões do país. É destaque entre os rankings de produção agrícola mundial, como na produção de arroz, em que ocupa o nono lugar, com 1,5 % da produção total. O país ainda é rico em biomassas geradas nos processos de produção e beneficiamento do agronegócio. Em contrapartida, tem sido gerado contaminação de águas subterrâneas devido a ações antrópicas, em especial, pela atividade industrial. Um dos problemas é que os compostos contaminantes são de difícil degradação e, outro é que há escassez de produtos remediadores específicos no país. Foi nesse contexto que a presente pesquisa buscou desenvolver um reagente remediador nacional para recuperar águas subterrâneas, contaminadas por organoclorados, compostos orgânicos de difícil degradação. O trabalho também teve como objetivo promover a valorização das biomassas e resíduos da indústria agrícola e de cutelaria. O reagente desenvolvido tem como principal composição carbono e ferro metálico. A fonte de carbono usada é o biocarvão, obtido de cascas de arroz *in natura* pelo processo termoquímico de pirólise lenta, e a fonte de ferro metálico são resíduos de desbaste de lâminas de cutelaria. O programa experimental foi dividido em cinco etapas: caracterização de um reagente remediador comercial, produção do reagente redutor a partir de resíduos industriais (agronegócio e metalomecânica) e sua caracterização. Foi considerado que potenciais efluentes gerados durante a pesquisa fossem tratáveis e, foi realizado um estudo sucinto da viabilidade de produção de um produto comercial inovador nacional. A eficiência do reagente remediador produzido foi avaliada através de teste de tratabilidade em escala de bancada, com duração de 42 dias. Os resultados do teste de tratabilidade identificaram um potencial de degradação do reagente remediador, desenvolvido em escala laboratorial acima de 90 % dos organoclorados presentes nas amostras de água estudadas. Os resultados obtidos nas análises químicas e físicas do reagente remediador produzido apresentaram algumas características semelhantes ao reagente comercial estudado: teor de ferro de 27,54% e o reagente comercial 28,56; teor de adsorção de 92% e o reagente comercial 90%; massa específica de 2,0023 g cm⁻³ e a do reagente comercial 1,9444 g cm⁻³; ponto de carga zero entre pH 7 e 7,5 e do reagente comercial pH 7. Quanto a composição química elementar inorgânica, do

reagente remediador produzido, foi identificada a combinação dos elementos ferro e silício, o que sugere que ambos estejam atuando em conjunto em meio aquoso, no sentido de contribuir para uma maior degradação ou descontaminação dos contaminantes. Ao avaliar os resultados obtidos, foi possível concluir que o reagente remediador produzido tem alto potencial inovador para a produção em escala industrial.

Palavras-chave: Águas subterrâneas. Contaminação. Organoclorados. Biomassa. Biocarvão. Ferro metálico. Reagente remediador.

ABSTRACT

Brazil is a country with a strong influence of the agribusiness sector on the Gross Domestic Product - GDP, with crops distributed in the five regions of the country. It stands out among world agricultural production rankings, such as rice production, in which it ranks ninth, with 1.5% of total production. The country is still rich in biomass, generated in the production and processing processes of agribusiness. On the other hand, contamination of groundwater has been generated due to anthropic actions, in particular, by industrial activity. One of the problems is that the contaminating compounds are difficult to degrade, and another is that there is a shortage of specific remedial products in the country. It is in this context, in which the present work sought to develop a national remedial reagent to recover groundwater, contaminated by organochlorines, organic compounds that are difficult to degrade. The work also aimed to promote the valorization of biomass and residues from the agricultural and cutlery industry. The reagent developed has as its main composition carbon and metallic iron. The carbon source used is biochar, obtained from rice husks in natura by the thermochemical process of slow pyrolysis, and the source of metallic iron is waste from cutting cutlery blades. The experimental program was divided into stages: characterization of a commercial remedial reagent, production of the reducing reagent from industrial waste (agribusiness and metalworking) and its characterization. It was considered that potential effluents generated during the research were treatable and a brief study was carried out on the feasibility of producing a national innovative commercial product. The efficiency of the remedial reagent produced was evaluated through a bench treatability test, lasting 42 days. The results of the treatability test identified a degradation potential of the remedial reagent, developed on a laboratory scale, above 90%, of the organochlorines present in the studied water samples. The results obtained in the chemical and physical analyzes of the remedial reagent produced, presented some characteristics similar to the studied commercial reagent: iron content of 27.54% and the commercial reagent 28.56; adsorption content of 92% and the commercial reagent 90%; specific mass of 2.0023 g cm⁻³ and that of the commercial reagent 1.9444 g cm⁻³; zero charge point between pH 7 and 7.5 and commercial reagent pH 7. As for the inorganic elemental chemical composition of the remedial reagent produced, the combination of iron and silicon elements was identified, which suggests that both are acting together in

aqueous environment, supporting a greater degradation or decontamination of contaminants. By evaluating the results obtained, it was possible to conclude that the remedial reagent produced has a high innovative potential for future production on an industrial scale.

Keywords: Groundwater. Contamination. Organochlorines. Biomass. Biochar. metallic iron. Remediation reagent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do ciclo hidrológico	28
Figura 2 – Esquema dos principais processos hidroquímicos que ocorrem nas áreas de recarga do aquífero.	30
Figura 3 – Aquíferos e poços de monitoramento RIMAS no estado do RS.....	32
Figura 4 – Fases de contaminação da água por DNAPL e LNAPL	35
Figura 5 – Processos e reações durante a produção da tifturalina.....	36
Figura 6 – Mecanismos de descloração pela atuação do ferro zero valente.....	39
Figura 7 – Funcionamento básico da Barreira Reativa Permeável - PRB.....	46
Figura 8 – Distribuição das cutelarias no Brasil no ano de 2020.....	48
Figura 9 – Distribuição das cutelarias do RS por municípios em 2020	49
Figura 10 – Distribuição das beneficiadoras de arroz no Brasil no ano de 2020.....	50
Figura 11 – Fluxo para obtenção do registro de remediador.....	53
Figura 12 – Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz e obtenção das cascas de arroz <i>in natura</i> da empresa beneficiadora doadora.....	63
Figura 13 – Fluxograma do processo de cutelaria e obtenção dos resíduos contendo Fe ⁰ da empresa doadora.....	64
Figura 14 – Concentrações dos SQIs no período de 2018 a 2021/2 no poço onde foi extraída a amostra de água.....	65
Figura 15 – Perfil geológico do solo V.....	66
Figura 16 – Amostra de azida de sódio.....	67
Figura 17 – Substâncias Químicas de Interesse (SQIs) utilizadas no estudo	69
Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho	73
Figura 19 – Fluxograma das etapas da análise de COT pelo Método Walky-Black..	75
Figura 20 – Transformação química da biomassa de casca de arroz em biocarvão.	76
Figura 21– Teste de adsorção com o corante azul de metileno	78
Figura 22 – Processo de pré-testes de neutralização do solo para uso posterior no teste de tratabilidade	81
Figura 23 – Esquema de como foi realizado o teste de tratabilidade	82
Figura 24 – Três vias da análise de Ponto de Carga Zero do remediador comercial	88
Figura 25 – Histograma da distribuição granulométrica do reagente remediador comercial.....	90

Figura 26 – Curva padrão do azul de metileno usado no teste de adsorção/degradação do reagente remediador comercial	91
Figura 27 – Equação da reta obtida pelo gráfico de neutralização do solo V.....	99
Figura 28 – Gráfico da relação entre ORP e pH nas amostras de água durante o teste de tratabilidade	101
Figura 29 – Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras dos frascos 1 ao 4 – controle.....	104
Figura 30 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras dos frascos 5 ao 8 – reagente remediador produzido.....	105
Figura 31 – Curva padrão do ferro utilizada para determinação do teor de ferro nas amostras dos frascos 5 ao 8 do teste de tratabilidade do reagente remediador produzido.....	106
Figura 32 – Possível rota de degradação do 3,4 DCBTF - Rota 1	108
Figura 33 - Possível rota de degradação do 3,4 DCBTF - Rota 2	108
Figura 34 – Rota de degradação do tetracloreto de carbono	111
Figura 35 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras de solos dos frascos 1 ao 4 – controle.	114
Figura 36 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras de solos dos frascos 5 ao 8 com reagente remediador	115
Figura 37 – Gráfico das amostras controle 24 horas – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado – comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total.....	116
Figura 38 - Gráfico das amostras controle 42 dias – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado - comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total.....	117
Figura 39 - Gráfico das amostras remediador produzido 42 dias – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado – 1ª e 2ª via comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total.....	118
Figura 40 - Três vias da análise de Ponto de Carga Zero do remediador produzido	120
Figura 41 - Distribuição granulométrica do reagente remediador produzido.....	121

Figura 42 – Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 4 clorobenzotrifluoreto	130
Figura 43 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 3,4 diclorobenzotrifluoreto	132
Figura 44 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto	133
Figura 45 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 4 cloro 3,5 dinitrobenzotrifluoreto	134
Figura 46 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – Tetracloreto de carbono.....	135
Figura 47 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – Clorofórmio	136
Figura 48 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 1,2 Dicloroetano	137
Figura 49 – Comparação elementar química entre os reagentes remediadores comercial e produzido	138

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Poços identificados na cidade onde está situada a área de estudo com registro em abastecimento doméstico, suas distâncias e relação a empresa, status, profundidade, litologia e últimos parâmetros registrados	31
Quadro 2-Propriedades dos principais produtos comercializados.....	42
Quadro 3– Vantagens e limitações das PRB	46
Quadro 4 – Produção de arroz e cascas de arroz no RS na safra 2021/2022	50
Quadro 5 – Alternativas dadas pela FEPAM ao gerador para destinação de cascas de arroz e cinzas – no RS	51
Quadro 6– Produtos físico-químico registrados no IBAMA com indicação de uso na remediação (continua).....	55
Quadro 7 - Produtos físico-químico registrados no IBAMA com indicação de uso na remediação (Continua).....	56
Quadro 8 – Exemplos de tratamentos de efluentes e resíduos no próprio laboratório	60
Quadro 9 – Memória de cálculo para resíduos de desbastes de lâmina na produção de facas.....	64
Quadro 10 – Composição química da amostra de calcário.....	67
Quadro 11 – Propriedades das Substâncias Químicas de Interesse (SQIs).....	70
Quadro 12– Análises de caracterização do produto comercial	74
Quadro 13 – Parâmetros analisados nas amostras de água durante o teste de tratabilidade.....	83
Quadro 14 – Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial - PCBTF	92
Quadro 15 - Resultado teste de tratabilidade do produto comercial – 3,4 DCBTF....	93
Quadro 16 - Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial – Mononitro.	93
Quadro 17 - Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial - Dinitro	94
Quadro 18 – Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial – Tetracloro de carbono	95
Quadro 19 – Degradação das SQIs após 42 dias de teste – produto comercial – degradação 1 – amostra controle 24 horas comparada a amostra reagente 42 dias – degradação 2 – amostra controle 42 dias comparada a amostra reagente 42 dias..	95
Quadro 20 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – PCBTF	107

Quadro 21 - Resultado do teste de tratabilidade do remediador produzido – 3,4 DCBTF	109
Quadro 22 - Resultado teste de tratabilidade do remediador produzido – Mononitro	109
Quadro 23 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – Dinitro.....	110
Quadro 24 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – Tetracloro de carbono	110
Quadro 25 – Degradação das SQIs após 42 dias de teste – reagente remediador produzido.....	112
Quadro 26 – Composição química elementar do reagente remediador produzido .	123
Quadro 28 – Memória de cálculo - cálculo do rendimento do biocarvão produzido a 550°C	123
Quadro 29– Memória de cálculo do valor gasto em nitrogênio durante uma corrida de carbonização.....	124
Quadro 30 – Memória de cálculo do custo energético durante uma corrida de carbonização.....	124
Quadro 31 – Memória de cálculo do custo energético da preparação das amostras no moinho de bolas + agitador magnético – amostra de uma corrida.....	125
Quadro 32 – Memória de cálculo do custo energético da mistura física das amostras para reagente de 1 corrida	125
Quadro 33 – Memória de cálculo custo de logística da amostra de casca de arroz in natura da cidade de Santo Antônio da Patrulha para São Leopoldo na Unisinos. ...	126
Quadro 34 - Memória de cálculo custo de logística da amostra de resíduo de desbaste da cidade de Canoas para São Leopoldo na Unisinos.	126
Quadro 35 – Memória de cálculo dos custos totais para a produção de 50,5 g de reagente remediador em escala laboratorial	127
Quadro 36 – Comparação de parâmetros do reagente comercial e reagente produzido.....	128
Quadro 37 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido - PCBTF.....	130
Quadro 38 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – 3,4 DCBTF	131
Quadro 39 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto	133

Quadro 39 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – tetracloreto de carbono	135
Quadro 40 – Memorial de cálculo - custo energético do tratamento do efluente contendo azul de metileno	155

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional de Águas
COV	Composto orgânico volátil
SCOV	Composto orgânico semivolátil
SQI	Substância química de interesse
ZVI	Ferro zero valente
BRP	Barreira Reativa permeável
PCZ	Ponto de Carga Zero
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett Joyner Halenda
FRX	Fluorescência de Raio X
PCBTF	Paraclorobenzotrifluoreto ou 4 clorobenzotrifluoreto
3,4 DCBTF	3,4 Diclorobenzotrifluoreto
MONITRO	3 Nitro 4 clorobenzotrifluoreto
DINITRO	4 Cloro 3,5 dinitrobenzotrifluoreto
CTC	Tetracloroeto de carbono
EPA	Environmental Protection Agency
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DNAPL	Compostos mais densos que a água
LNAPL	Compostos menos densos que a água
ITRC	Interstate Technology & Regulatory Council
ISCR	Redução Química <i>In situ</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Tema	24
1.2 Delimitação do tema	24
1.3 Problema	24
1.4 Objetivos	25
1.4.1 Objetivo geral	25
1.4.2 Objetivos específicos	25
1.5 Justificativa	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1. Águas subterrâneas	28
2.1.1 Águas subterrâneas – Rio Grande do Sul	30
2.2.2 Degradação das águas subterrâneas por contaminação	33
2.3 Compostos orgânicos voláteis e semivoláteis	35
2.3.1 Compostos Organoclorados	37
2.4 Ferro zero valente (ZVI) para remediação de áreas degradadas	38
2.5 Carvão ativado para remediação de áreas degradadas	39
2.5.1 Biocarvão para remediação de áreas degradadas	40
2.6 Combinação de ferro zero valente e carvão ou biocarvão para remediação de áreas degradadas	41
2.7 Barreira reativa permeável	45
2.8 Matérias-primas disponíveis no Rio Grande do Sul para a produção do reagente remediador	47
2.8.1 Disponibilidade da matéria-prima ferro metálico - resíduo de desbaste da cutelaria	47
2.8.2 Disponibilidade da matéria-prima carbono – biomassa de casca de arroz	49
2.9 Certificação de novos produtos para aplicação em áreas degradadas - IBAMA	51
2.10 Patentes de novos produtos contendo ferro para remediação de áreas degradadas - INPI	57
2.11 Geração de efluentes gerados durante pesquisas científicas	59
3 METODOLOGIA	62
3.1 ETAPA 1: Caracterização do produto comercial	74

3.2 ETAPA 2: Desenvolvimento do produto/reagente.....	76
3.2.1 Produção do biocarvão.....	76
3.2.2 Testes de adsorção.....	77
3.2.3 Obtenção do ferro zero valente ou metálico.....	78
3.2.4 Homogeneização do biocarvão + o ferro metálico	78
3.2.5. Pré-testes - tratabilidade	79
3.2.6 Teste de tratabilidade.....	81
3.3 ETAPA 3: Caracterização do novo produto – reagente remediador.....	83
3.4 ETAPA 4: Tratamento dos efluentes gerados.....	83
3.5 ETAPA 5: Estudo da viabilidade de transformação em produto comercial .	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
4.1 Características do reagente remediador comercial	86
4.2 Desenvolvimento do produto.....	95
4.3 Teste de bancada do produto	97
4.3.1 Pré-testes - neutralizador em amostras de solos da área contaminada.....	97
4.3.2 Teste de tratabilidade.....	100
4.4 Caracterização do novo produto/reagente remediador	118
4.5 Memória de cálculo – custos de produção em escala laboratorial.....	123
4.6 Reagente comercial e reagente produzido – comparativo	127
CONCLUSÕES	139
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
REFERÊNCIAS.....	143
APÊNDICE A - EFLUENTES TRATADOS DURANTE A PESQUISA.....	155

1 INTRODUÇÃO

Segundo a CETESB (2001), a contaminação de solos e águas sobretudo subterrâneas, começou a chamar atenção, principalmente dos países industrializados na década de 1980. As fontes que ocasionam a degradação de uma área podem ser de origem natural ou antropogênica. Como exemplo destas fontes de degradação pode-se elencar a falta de planejamento urbano; o atual modelo agrícola, no qual há o uso intensivo de agrotóxicos e a prática da monocultura; o desmatamento; queimadas e incêndios florestais; e resíduos industriais dispostos irregularmente (SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE SP, 2004) no solo ou nos corpos d'água. Os impactos gerados durante uma contaminação podem ter proporções locais, regionais e até mesmo globais, causando a degradação de áreas e ecossistemas.

A Instrução Normativa nº 4, de 13 de abril de 2011, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, descreve uma área degradada como aquela que está impossibilitada de retornar a sucessão natural, tanto a um ecossistema semelhante ao anterior a degradação ou a outro que poderia ser esperado (BRASIL, 2011), precisando assim da intervenção humana para ser restaurada. A Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece diretrizes para a gestão dessas áreas contaminadas, bem como limites de concentração de compostos químicos aceitáveis em solos e em águas subterrâneas (BRASIL, 2009).

Existem várias técnicas de remediação de áreas contaminadas, como exemplo:

- *air sparging*, onde há injeção de ar ou oxigênio para remover os contaminantes por volatilização;
- aterros sanitários de biorreatores, que degradam os resíduos orgânicos através da adição de líquidos e ar que melhoram os processos microbianos;
- biorremediação, onde são utilizados microrganismos para degradar contaminantes orgânicos do solo, águas subterrâneas, lodo e ou sólidos;
- eletrocinética, onde é aplicado corrente elétrica direta de baixa intensidade através do solo;
- coberturas de evapotranspiração, onde são utilizados processos naturais para controlar a precipitação de água em aterros municipais, aterros de resíduos perigosos e industriais;

- poços de circulação de água subterrânea, para criar um padrão tridimensional de circulação e fornecer remediação do subsolo dentro de um poço, no aquífero ou em ambos;
- extração multifásica, onde é usado sistema de vácuo, às vezes combinado com bomba de fundo de poço, para remover combinações de águas subterrâneas contaminadas;
- oxidação química *in situ*, onde são usados agentes oxidantes para converter quimicamente compostos perigosos em compostos não perigosos ou menos tóxicos; e
- redução química *in situ*, que utiliza agente redutor para degradar compostos orgânicos ou torná-los menos tóxicos (EPA, 2022).

Recuperar uma área degradada é tão importante quanto remediá-la, principalmente considerando os altos custos relacionados ao processo de remediação. Uma área recuperada, capaz de estabelecer meios para que ocorra o restabelecimento do ecossistema degradado, contendo recursos bióticos e abióticos suficientes para dar continuidade ao seu desenvolvimento (SER, 2004), possibilita a diminuição de gastos em intervenções futuras. Em muitos casos não é possível recuperar a área, por isso é tão importante a escolha da técnica ou método de remediação que melhor se enquadre no estado da contaminação e no cenário de uso da área degradada, para além de remediar a área, tentar reduzir ao máximo os potenciais impactos ambientais gerados durante o processo de tratamento do local.

Diante desse contexto, a pesquisa busca obter um produto, ou seja, um agente remediador, para remediar áreas degradadas por contaminação de suas águas subterrâneas, pelo método de redução química *in situ*.

A pesquisa está inserida no Programa DAI – Doutorado Acadêmico em Inovação, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, aprovado na Chamada Pública CNPq Nº 23/2018 Programa Doutorado Acadêmico para Inovação – DAI, iniciado em março/2019 com o projeto: Estudo avançado de Remediação de áreas degradadas, tendo como empresa parceira a empresa NewFields Brasil Consultoria Ambiental Ltda.

1.1 Tema

O tema da pesquisa está relacionado ao tratamento das águas subterrâneas degradadas por contaminação de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, a partir da valorização de resíduos agroindustriais (casca de arroz) e resíduos contendo ferro, do setor metalomecânico (resíduo de desbaste de lâmina).

1.2 Delimitação do tema

A área, objeto de estudo, degradada por contaminação secundária de suas águas subterrâneas por compostos organoclorados, está localizada no estado do Rio Grande do Sul e tem sua limitação de 9.943,409 m². É considerada pela legislação que vigora, como sendo uma Área de Preservação Permanente (APP), classificada como área de banhado¹. Contudo, as análises foram realizadas em escala laboratorial, utilizando também resíduos da indústria de cutelaria e biomassa de casca de arroz.

1.3 Problema

A contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de estudo e de preocupação principalmente nas três últimas décadas, em países industrializados. De origem basicamente antrópica, as substâncias, compostos ou resíduos possuem potencial para contaminar diferentes meios de transporte, seja solo, ar ou água. Os impactos negativos gerados nas áreas contaminadas não se limitam apenas ao meio de contaminação, podendo colocar em risco a segurança das pessoas, a saúde pública e dos ecossistemas, além de restringir o desenvolvimento urbano e podendo até causar redução do valor imobiliário de suas propriedades (CETESB, 2001).

¹ De acordo com o código estadual do estado do Rio Grande do Sul, são consideradas áreas de banhado, porém em outras partes do Brasil são chamadas de áreas úmidas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Desenvolver um reagente remediador nacional, obtido 100% com resíduos gerados no ramo da cutelaria e beneficiadoras de grãos, para futuro tratamento, *in situ*, de uma área degradada por contaminação de compostos organoclorados.

1.4.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos consideram-se:

- a) Avaliar quimicamente os principais contaminantes presentes no *site* (local) degradado;
- b) Avaliar comparativamente o reagente desenvolvido e reagente remediador comercial para que as propriedades encontradas sirvam de base para a produção de um novo reagente;
- c) Avaliar as propriedades físicas e químicas do reagente remediador desenvolvido;
- d) Validar em laboratório a eficiência do reagente desenvolvido;

1.5 Justificativa

Muitos dos ingredientes ativos dos defensores agrícolas são recalcitrantes, dificultando os tratamentos de recuperação (CARMO et al., 2013). A presença de anéis aromáticos na estrutura química desses ingredientes são muitas vezes o fator determinante para recalcitrância (HENN, 2009). As consequências da poluição química por essas substâncias podem gerar impactos negativos em diferentes meios, como solo e águas, além de reações em cadeia. Contaminantes liberados em solo podem impactar outras áreas. Por meio de percolação do solo ou através da ação da chuva, podem ser carregados para águas superficiais e subterrâneas, ou ainda serem absorvidos por plantas presentes, que posteriormente podem ser consumidas por humanos ou por pecuária agrícola, gerando uma reação de contaminação em cadeia (SCIENCE COMMUNICATION UNIT, 2013).

Atualmente, no Brasil a produção de agentes remediadores de compostos organoclorados é restrita a um número pequeno de fabricantes, a maior parte dos produtos utilizados são importados de outros países, o que impulsiona a pesquisa para fabricação brasileira, não só de um produto remediador, mas um produto que aproveite o potencial de matérias primas do país. Ao se considerar o potencial de agronegócio do Brasil, em que o setor possui participação no PIB de 26,24% (CEPEA, 2022), pode-se vislumbrar a ideia de utilização de recursos que são descartados pelo agronegócio como matéria-prima para um remediador. Ponderando que o país é o terceiro maior exportador de produtos agrícolas do mundo, produzindo em média de 10,5 milhões de toneladas de arroz (KAPPLER, 2019); e que o Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil, pode-se dizer que há cenários favoráveis para aproveitar esse potencial de biomassa, gerada durante o processo de beneficiamento do arroz, para estudo e pesquisa direcionadas na produção de um reagente remediador.

Em vista disso, a produção de um reagente, para remediação de áreas degradadas por contaminação de águas subterrâneas, buscando a obtenção total da matéria-prima através da valorização de resíduos industriais e agroindustriais apresenta potencial inovador no quesito “processo de obtenção de um produto”, pois segundo o Manual Oslo (2018) uma inovação de processo é:

“a implementação de um método de produção ou distribuição novo ou significativamente melhorado, onde as inovações de processo podem visar reduzir custos de produção ou de distribuição, melhorar a qualidade, ou ainda produzir ou distribuir produtos novos ou significativamente melhorados”

A presente pesquisa apresenta tecnologia de desenvolvimento sustentável, além de contribuir com as diretrizes do Decreto nº 10.375 de 26 de maio de 2020, que “Institui o Programa Nacional de Bioinsumos e o Conselho Estratégico do Programa Nacional de Bioinsumos” e busca “fomentar projetos de cooperação nacional e internacional para a promoção dos bioinsumos”. De acordo com o mesmo Decreto, considera-se bioinsumo:

“o produto, o processo ou a tecnologia de origem vegetal, animal ou microbiana, destinado ao uso na produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agropecuários, nos sistemas de produção aquáticos ou de florestas plantadas, que interfiram positivamente no crescimento, no desenvolvimento e no mecanismo de resposta de animais,

de plantas, de microrganismos e de substâncias derivadas e que interajam com os produtos e os processos físico-químicos e biológicos.”

Diante desse contexto, o desenvolvimento dessa pesquisa se justifica em termos de sua contribuição para a:

- Recuperação da qualidade das águas subterrâneas;
- Integração ao artigo 2 do Decreto estadual do Rio Grande do Sul, nº 42.047, de 26 de dezembro de 2002, que dispõe que “as águas subterrâneas serão objeto de programas permanentes de pesquisa, conservação e proteção, visando ao seu melhor aproveitamento”.
- Vai ao encontro do objetivo 6 – água potável e saneamento, dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – ODS da Organização das Nações Unidas - ONU, item 6.3:

“Até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente.”

- Também contribui com o objetivo 12 - Consumo e produção responsáveis dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, item 12.4:

“Até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente.”

- Redução dos impactos negativos, bem como passivos ambientais para as empresas geradoras;
- Redução das emissões dos gases gerados durante a degradação de resíduos agroindustriais;
- Diminuição da exploração excessiva dos recursos naturais utilizados como bioinsumos.

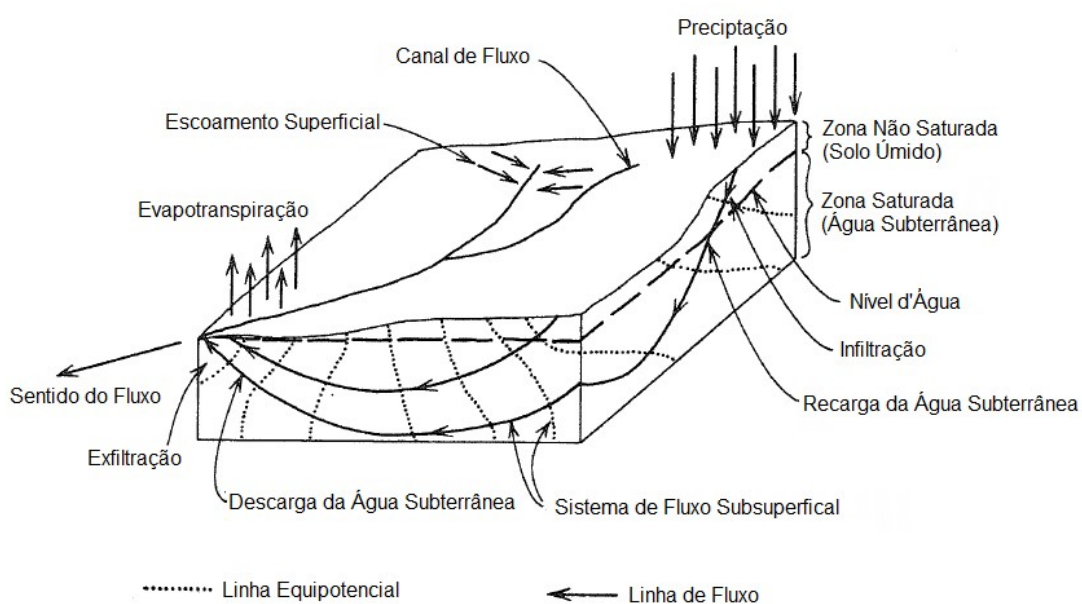
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica dos assuntos referentes ao tema deste trabalho.

2.1. Águas subterrâneas

As águas subterrâneas ocorrem de forma natural ou artificial no subsolo (conforme Figura 1) e os aquíferos são formações geológicas capazes de transmitir a água em quantidades significativas, e que possam ser aproveitadas como fonte de abastecimento em diferentes usos (ANA, 2016). Cleary (2007) descreve a movimentação das águas subterrâneas (que possui fluxo de água laminar) como muito lenta quando comparada a água superficial (fluxo turbulento), sendo que uma alta velocidade da água subterrânea seria aproximadamente 1 metro ao dia, enquanto a velocidade em um rio rápido é de 1 metro por segundo. Com tempos de residência no subsolo estimado em 280 anos e amplo volume de poros nos aquíferos, a água subterrânea é considerada uma reserva confiável a longo prazo, resistente às oscilações anuais de precipitação, porém um processo de descontaminação natural também pode levar anos ou até mesmo séculos.

Figura 1 – Representação esquemática do ciclo hidrológico

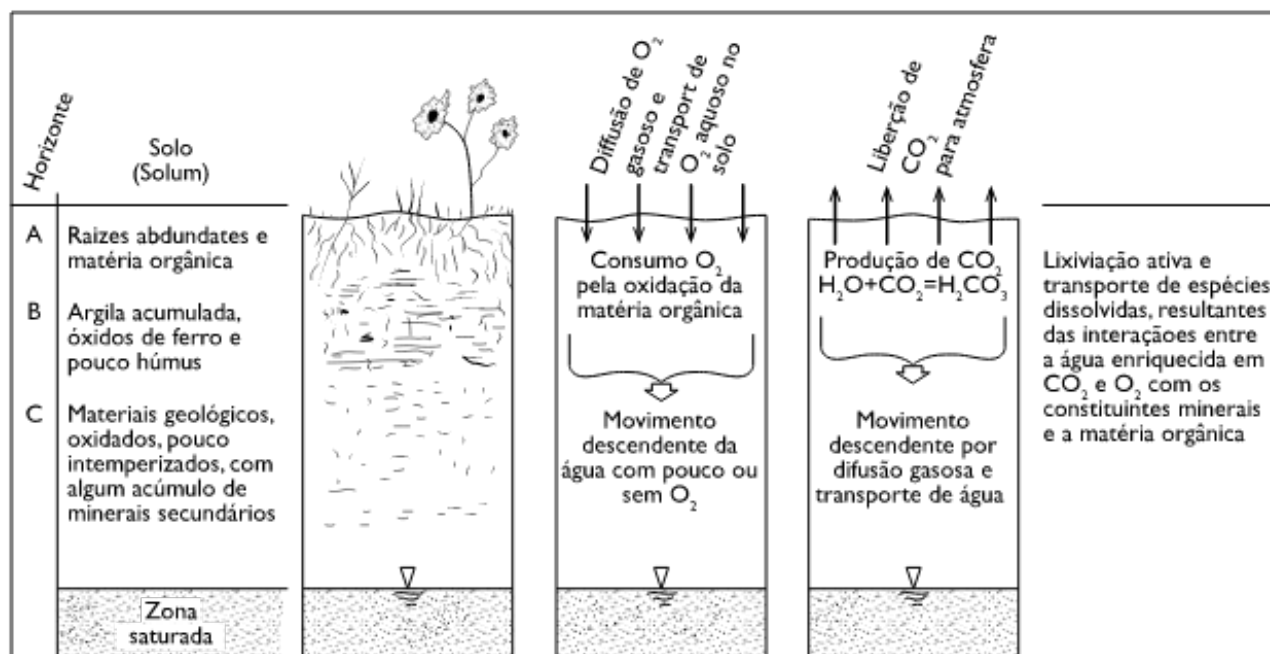


Fonte: Freeze e Cherry (2017)

Quase toda a água infiltrada nos sistemas de fluxo subterrâneo atravessa o solo, que exerce forte influência na composição química da água que o percola. O solo tem capacidade de gerar quantidades elevadas de ácidos além de consumir todo ou parte do oxigênio dissolvido disponível na água infiltrada (FREEZE E CHERRY, 2017). Os efeitos mais importantes aparecem em conformidade aos processos mostrados na Figura 2. Um dos processos é de formação do ácido carbônico (H_2CO_3), um entre tantos outros ácidos, de origem orgânica, produzidos no solo por processos bioquímicos. Assim como os demais, desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de perfis pedológicos e no transporte de elementos dissolvidos para o aquífero, promovendo reações entre os minerais e a água. O H_2CO_3 é produzido pela reação entre o CO_2 e H_2O , em que o CO_2 é obtido pela respiração das raízes das plantas; por reações anaeróbicas e principalmente pela degradação da matéria orgânica, que por sua vez faz o consumo de oxigênio. O CO_2 reagindo com a água, sob condições de pressões parciais promove a redução do pH. Com o consumo de ácido carbônico a oxidação da matéria orgânica e a respiração das plantas pelas raízes tornam-se fontes de suprimento de CO_2 para o gás do solo, que ao reagir com a água novamente produz mais H_2CO_3 , conforme equação 2.1.



Figura 2 – Esquema dos principais processos hidroquímicos que ocorrem nas áreas de recarga do aquífero.



Fonte: Freeze e Cherry (2017)

Em 2018, o volume estimado de disponibilidade de água subterrânea no Brasil foi estimado em torno de 13.205 m³/s (ANA, 2021).

2.1.1 Águas subterrâneas – Rio Grande do Sul

De acordo com o Serviço de Geologia do Brasil - SGB e Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas – RIMAS (2022) há no Rio Grande do Sul registro de 19762 poços, sendo 46 deles poços ou pontos de monitoramento de águas subterrâneas. Eles estão distribuídos em diferentes cidades do estado, conforme Figura 3. Esses poços são monitorados quanto ao nível de água e monitoramento hidroquímico, além de conter dados geológicos do local. O monitoramento hidroquímico é realizado através de análises de condutividade, pH, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, turbidez, temperatura, assim como elementos químicos, como ferro, zinco, alumínio, entre outros.

Não há nenhum poço de monitoramento do RIMAS na cidade onde está situada a área de estudo, somente 54 registros de poços perfurados para abastecimento doméstico, animal ou industrial. Dentre os 54 poços registrados na cidade, 10 deles são de abastecimento doméstico (Quadro 1).

Quadro 1 – Poços identificados na cidade onde está situada a área de estudo com registro em abastecimento doméstico, suas distâncias e relação a empresa, status, profundidade, litologia e últimos parâmetros registrados

Poço	Distância (km)	Status	Profundidade (m)	Litologia	Últimos parâmetros analisados	Data
01	2,1	Bombeando	98	0-7m seixos; 7-98 m arenito médio	Sem dados	
02	2,8	Bombeando	28	NR	CE: 2,27 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 19 °C; pH 7,4	10/2004
03	3,3	Bombeando	30	NR	CE: 142,5 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 19 °C; pH 6,6	10/2004
04	3,4	Parado	59	NR	CE: 189 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 19 °C; pH 6,7	10/2004
05	3,7	Bombeando	71	0-5m solo; 5-20 cascalho; 20-71m arenito médio	CE: 94,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 18 °C; pH 5,3	10/2004
06	4,3	Bombeando	57	NR	CE: 94,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 18 °C; pH 5,3	10/2004
07	4,3	Bombeando	73	NR	CE: 21,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 18 °C; pH 5,9	10/2004
08	4,4	Bombeando	36	NR	CE: 50,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$; T: 18 °C; pH 6,1	10/2004
09	25,8	NR	83	NR	Sem dados	
10	NI	Parado	50	NR	Sem dados	

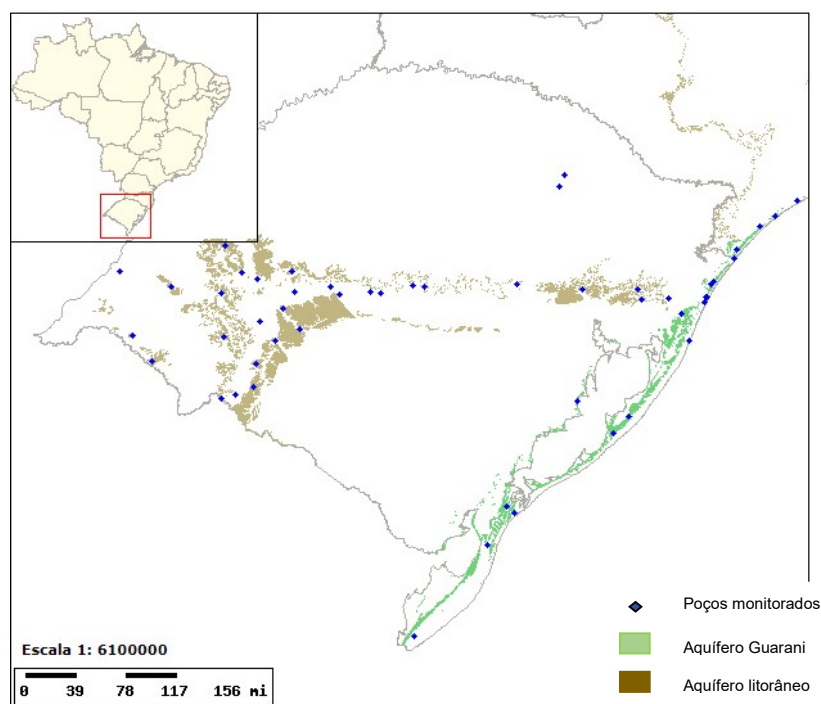
NR = Não registrado; CE = condutividade elétrica; T = temperatura, NI = não identificado o poço

Fonte: RIMAS e GOOGLE MAPAS (2022)

A cidade mais próxima com poço de monitoramento do RIMAS fica a 38,25 km. Esse poço possui 56 metros de profundidade e a formação geológica é diferente da área de estudo, sendo formação Santa Maria.

A principal reserva de água subterrânea do estado do Rio Grande do Sul é pelo Sistema Aquífero Guarani, que ocupa aproximadamente 55% da área. O sistema aquífero é constituído por arenitos eólicos, com uma espessura média de 100 m. Engloba as unidades hidroestratigráficas Botucatu, Guará, Arenito Mata, Caturrita, Alemoa, Passo das Tropas, Sanga do Cabral e Pirambóia (MACHADO, 2005).

Figura 3 – Aquíferos e poços de monitoramento RIMAS no estado do RS



Fonte: Serviço Geológico do Brasil (2022)

Para identificação da qualidade da água subterrânea no Rio Grande do Sul, é necessário ser analisado ponto a ponto dos poços de monitoramentos disponibilizados pelo RIMAS, pois a maioria dos relatórios disponibilizados estão defasados, como é o caso do Mapa Hidrológico do Rio Grande do Sul que foi realizado no ano de 2005. No último relatório do Departamento de Hidrologia da Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas, realizado por Genaro (2021) não faz menção a qualidade de forma geral e sim ponto a ponto.

Um estudo realizado em 2005 na cidade de Rio Grande, avaliou o impacto na composição química das águas subterrâneas na zona industrial da cidade. Foram realizadas 21 perfurações, em locais de domínio público, ao longo da península. Os parâmetros medidos foram pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos, ânions e cátions. Quanto aos ânions a predominância foi no sulfato ou cloreto. Também foram evidenciadas, em abundância, a presença de ortofosfato e fluoreto. Nitrato foi identificado em concentrações dentro do limite de detecção. Em 75% das amostras foi identificado a presença do cátion de cálcio, o que segundo os autores não é normal em águas subterrâneas desta região com clima subtropical e solos arenosos. O sódio foi o segundo cátion responsável pela concentração dos sólidos totais

dissolvidos das águas, porém apresentou correlação significativa somente com cloreto. O pH ácido foi identificado nas posições das indústrias de fertilizantes e terminais graneleiros. Os íons fluoreto e ortofosfato apresentaram comportamento semelhante ao pH com maior abundância nessas posições. Outros ânions e cátions também mostraram distribuição espacial heterogênea, em que valores discrepantes foram identificados na zona de localização das indústrias de fertilizantes. Com os resultados obtidos, os autores concluíram que as irregularidades dos compostos e elementos químicos na água subterrânea são oriundas, principalmente, por precipitação das emissões industriais, resultado da interação das emissões atmosféricas com as massas de ar marinho. Por fim, comparando com os resultados com as normas estaduais de qualidade da água, a maior parte das águas subterrâneas do distrito industrial da cidade de Rio Grande não se encontram em qualidade aceitável para consumo humano (MIRLEN et al., 2005).

A qualidade das águas subterrâneas depende de variáveis naturais como regime de chuvas, escoamento superficial, geologia e cobertura vegetal, assim como variáveis antrópicas, como o lançamento de efluentes, manejo dos solos, entre outros. A hidrogeologia e a produtividade dos aquíferos variam de forma territorial havendo locais com escassez de águas e outros com relativa abundância (ANA, 2018). Todos esses fatores interferem na quantificação da qualidade das águas subterrâneas de uma região.

2.2.2 Degradação das águas subterrâneas por contaminação

A qualidade das águas é tão importante quanto a quantidade, para muitas finalidades a qualidade é indispensável. Fatores de influência podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao aquífero (FEITOSA et al., 2008); assim como estar condicionada a vários outros fatores, como regime de chuvas, escoamentos superficiais, geologia e cobertura vegetal, e por impactos antrópicos (ANA, 2018). Um dos principais impactos antrópicos nas águas subterrâneas no Brasil é a poluição. Suas fontes são oriundas de diferentes áreas, desde a deposição de resíduos sólidos no solo; esgotos e fossas; atividades agrícolas; mineração; cemitérios; filtragem vertical descendente; contaminação natural; poços mal construídos ou abandonados; até vazamentos de substâncias tóxicas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007). As

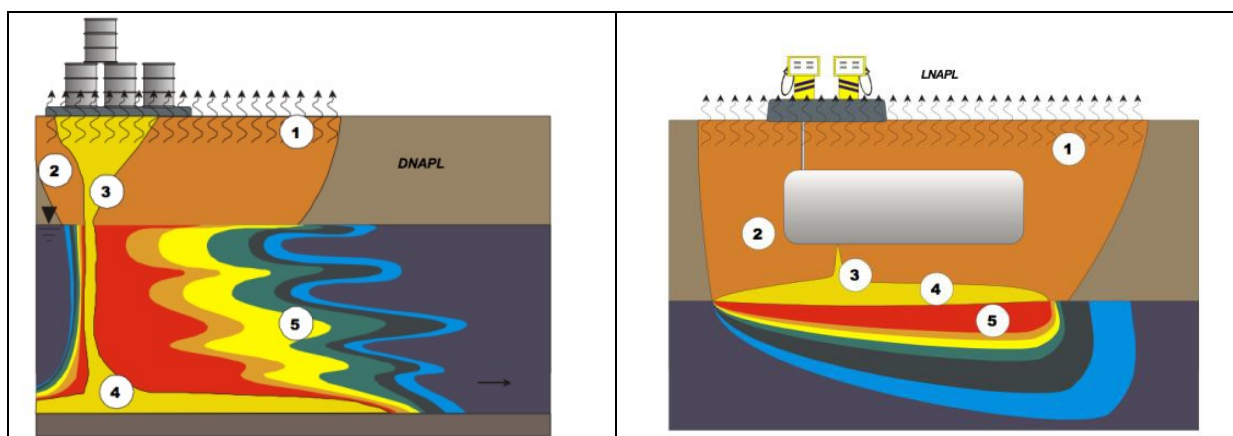
indústrias de fertilizantes; de defensivos agrícolas como pesticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas; e insumos agrícolas são algumas dessas fontes.

Segundo Feitosa (2008), as águas subterrâneas movimentam-se pelos poros ou vazios originais das rochas ou nas fissuras e cavidades de dissolução. A percolação da água através do solo em direção ao lençol freático repõe as águas subterrâneas, mas também transportam contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo. Esses contaminantes são lixiviados do solo em direção às águas subterrâneas, transportados da superfície do solo através de grandes poros. A maior parte da água que flui através dos grandes macroporos não entra em contato com a matriz dos solos e sim move-se ao redor. Sendo assim, em produtos químicos incorporados nos primeiros centímetros do solo superficial, a circulação através dos poros maiores é reduzida, o que limita a lixiviação descendente (BRADY e WEIL, 2013).

De acordo com a Cetesb (2001), o conceito de área contaminada pode ser definido como um local onde há, de forma comprovada, poluição ou contaminação, causada por substâncias ou resíduos. Essa contaminação pode estar concentrada no solo, sedimentos, rochas, entre outros e serem transportados a partir desses meios, para o ar, águas superficiais e subterrâneas. Segundo a EPA (1993), a contaminação das águas quase sempre tem origem antrópica. Neste sentido, qualquer prática em que substâncias químicas ou residuais possam ser lançadas no ambiente, de forma intencional ou acidental, tem o potencial de poluir esse meio. As águas subterrâneas estão interligadas com as águas superficiais e com o solo, podendo receber os contaminantes através da ação de lixiviação (ANA, 2013).

A contaminação em águas por substâncias imiscíveis, pode ocorrer por substâncias ou compostos mais densos (DNAPL) ou menos densos que a água (LNAPL). Os compostos mais densos tendem a percolar verticalmente para baixo no aquífero (Figura 4), alojando-se em camadas de menor permeabilidade, podendo formar acúmulos de contaminante. O contaminante volátil pode ficar presente na zona não-saturada do aquífero, na fase gasosa ou ainda pode ficar adsorvido na matéria orgânica presente no aquífero, formando a fase adsorvida, presente tanto na zona saturada quanto na zona não-saturada do aquífero (OLIVEIRA, 2016).

Figura 4 – Fases de contaminação da água por DNAPL e LNAPL



1) Fase vapor; 2) Fase adsorvida; 3) Fase residual; 4) Fase livre; 5) Fase dissolvida.

Fonte: Oliveira (2016)

Os compostos orgânicos voláteis e semivoláteis são algumas das substâncias, fontes de poluição, que podem impactar negativamente, as águas subterrâneas, causando a sua contaminação.

2.3 Compostos orgânicos voláteis e semivoláteis

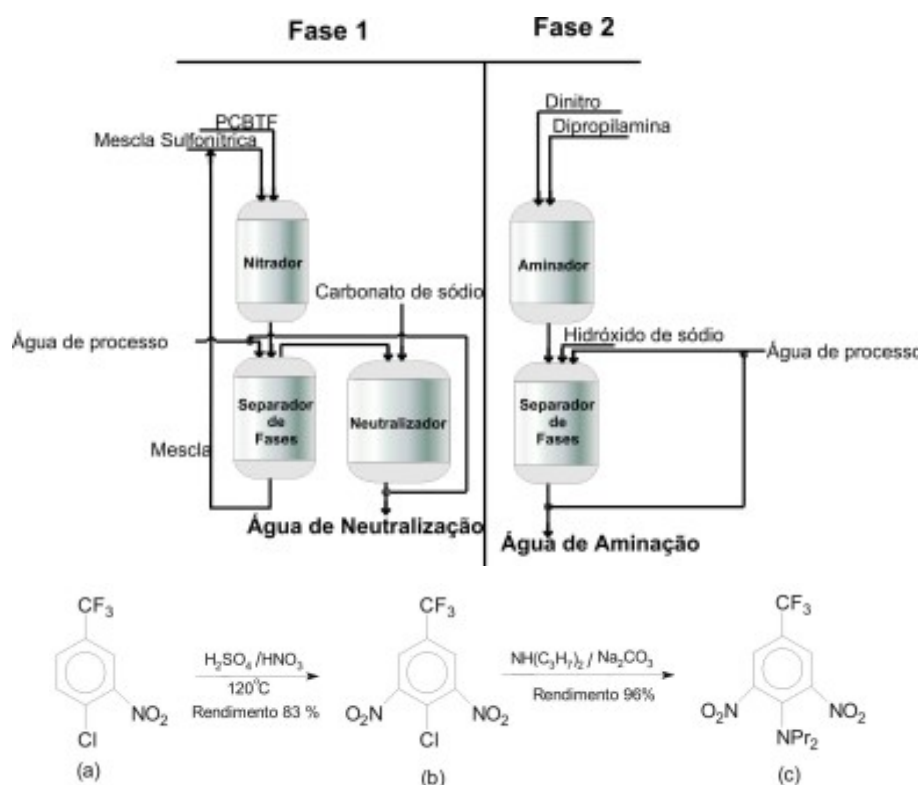
Segundo Alves et al. (2006), compostos orgânicos voláteis são substâncias cuja pressão de vapor a 20 °C é menor que a pressão atmosférica normal e maior do que 130 Pascal. Já os compostos orgânicos semivoláteis são moléculas com volatilidade intermediária encontrados tanto na fase condensada quanto na de vapor em pressões e temperaturas ambientes (WESCHLER e NAZAROF, 2008).

De acordo com a EPA (2017), os compostos químicos orgânicos se tornaram ingredientes essenciais em muitos produtos e materiais, estando presentes em praticamente todos os lugares. Os compostos orgânicos voláteis, ao ar livre, são volatilizados durante a fabricação ou uso de produtos. Em ambientes internos, são liberados no ar pelo uso de produtos e materiais que os contêm.

Em indústrias de fabricação de defensivos agrícolas, alguns compostos orgânicos voláteis e semivoláteis são utilizados como intermediários químicos durante o processo de sintetização desses defensivos. Um exemplo é a produção do herbicida trifluralina. Durante a fabricação desse herbicida, a partir da matéria-prima p-clorotolueno há cinco etapas de conversões químicas nas quais os efluentes, a água de aminação e a água de neutralização são formados (Figura 5). Esses

efluentes líquidos apresentam grande problema, pois eles possuem fração orgânica e teores salinos, em condições de baixa biodegradabilidade. Dessa maneira, os resíduos gerados na produção da trifluralina são acompanhados de compostos aromáticos e compostos secundários (MACHADO e MARTINS, 2004).

Figura 5 – Processos e reações durante a produção da tífuralina



Fonte: Machado e Martins (2004)

O tetracloreto de carbono era utilizado mundialmente em processos industriais como solvente, além de ingrediente químico para o herbicida 2,4-D-dimetilamina, o qual possui a produção somente no Estado do Rio Grande do Sul (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

Em 2010, o Protocolo de Montreal determinou para que os países em desenvolvimento eliminassem sua produção e reduzissem seu uso. O tratado dividiu as substâncias químicas que são controladas em famílias: Clorofluorcarbonos, Halons, Brometo de metila, Tetracloreto de carbono, Metilclorofórmio, Hidrobromofluorcarbonos e Hidroclorofluorcarbonos. O Brasil aderiu ao Protocolo em 2018, quando havia reduzido 38% da importação, índice próximo do estipulado para 2020. O Ministério do Meio Ambiente (MMA), em parceria com o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), disponibilizaram auxílio técnico e

financeiro para que as indústrias convertessem processos e substituíssem essas matérias-primas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020).

Os compostos organoclorados são alguns desses compostos orgânicos, fontes de poluição, que podem impactar negativamente, as águas subterrâneas, causando a sua contaminação.

2.3.1 Compostos Organoclorados

Compostos organoclorados são hidrocarbonetos sintetizados, que foram amplamente utilizados para fins agrícolas após a Segunda Guerra Mundial. O DDT teve suas propriedades de inseticidas descobertas em primeiro lugar e depois muitos outros pesticidas com cloro em suas moléculas foram produzidos e usados em todo o mundo por muitos anos na agricultura. Eram muito eficazes, especialmente em países que sofriam de muitas doenças transmitidas por insetos, como a malária. No início da década de 1970, começaram a ser evidenciados os seus efeitos tóxicos em aves e peixes. Posteriormente foram encontrados em muitos ecossistemas. Algumas evidências ainda podem ser identificadas nos dias de hoje devido a sua persistência e capacidade de bioacumulação; irrigação hídrica e os deslizamentos devido à chuva intensa em lugares agrícolas que possibilitam a passagem em águas superficiais e subterrâneas e aumentando o raio de alcance (NURO, 2018).

Os compostos organoclorados fazem parte da função orgânica dos haletos orgânicos, formados pela substituição de um ou mais hidrogênios ligados ao carbono pela mesma quantidade de halogênios (elementos químicos da família 17 da tabela periódica), porém quando um halogênio é o cloro, o composto formado é chamado de organoclorado. Sua principal característica é a baixa solubilidade e alta hidrofobicidade (LUZ, 2011).

Segundo o glossário online da European Environment Agency (2017), o termo organoclorado refere-se a uma ampla gama de produtos químicos que contêm carbono, cloro e, às vezes, vários outros elementos. Dentre os produtos químicos organoclorados estão muitos herbicidas, inseticidas, fungicidas, bem como produtos químicos industriais, como bifenilos policlorados (PCBs).

Apesar dos benefícios, o uso indiscriminado dessas substâncias gerou graves problemas ecológicos (FLORES et al., 2004) devido suas características intrínsecas,

como persistência no meio ambiente, biocumulação e alta toxicidade (YOGUI, 2002). Em 2004, a estimativa de seres vivos, vegetais e animais, não contaminados, era relativamente baixa (FLORES et al., 2004).

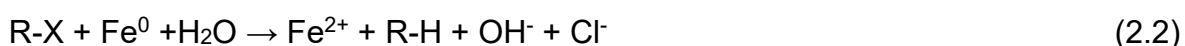
No Brasil, em 1985 foi proibido, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos defensivos agrícolas organoclorados, à agropecuária dentre outros comprovadamente da alta persistência e/ou periculosidade, através da Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.

O cenário de contaminação das águas subterrâneas por diferentes fontes de poluição leva a busca por tecnologias e produtos que possibilitem a remediação dessas águas, como é o caso da aplicação do ferro de zero valência.

2.4 Ferro zero valente (ZVI) para remediação de áreas degradadas

O uso do ferro como descontaminante ou redutor de compostos orgânicos e inorgânicos, foi utilizado nas primeiras barreiras reativas. Antes delas, eram utilizados, na maior parte, sistemas de bombeamentos ou tratamentos da água subterrânea, tornando o custo da operação e manutenção mais elevado (MUEGGE, 2008).

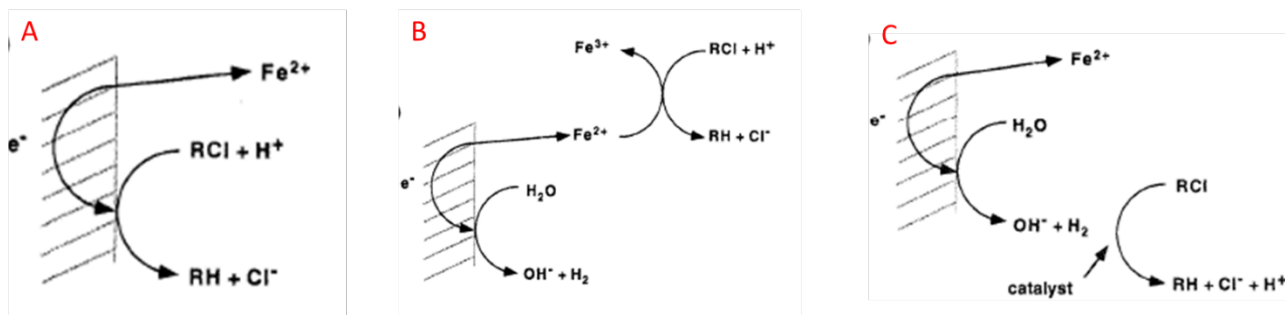
Soluções coloidais de partículas de metais podem ser facilmente injetadas no aquífero. Em particular, o ferro zero valente (ZVI) que possui propriedades desejáveis como alta reatividade e injetabilidade. (MANFRON et al., 2020), além de ser um metal reativo de baixo custo e atóxico. Promove a remoção de contaminantes, transformando em formas não tóxicas ou de menor toxicidade, através da transferência de elétrons (FU, DIONYSIOU e DIONYSIOU, 2014). Os compostos orgânicos halogenados (COH), por exemplo, são removidos das águas subterrâneas de acordo com a equação 2.2 (MACKENZIE, HILDEBRAND, KOPINKE, 2007):



De acordo com Matheson e Tratnyek (1994), há três mecanismos de descloração por ferro, conforme apresenta a Figura 6. No processo (a) há transferência de forma direta de elétrons do ferro zero valente para o composto. No processo (b) o Fe^{2+} gerado durante o processo “a” atua como agente redutor,

formando Fe^{3+} . No processo (c) ocorre a hidrogenólise catalisada pelo H_2 gerado durante o processo a redução de H_2O durante a corrosão anaeróbica.

Figura 6 – Mecanismos de descloração pela atuação do ferro zero valente



Fonte: Matheson e Tratnyek (1994)

Assim como o ferro de zero valência outros materiais também são usados para promover a remediação das águas contaminadas, como é o caso do carvão ativado.

2.5 Carvão ativado para remediação de áreas degradadas

Tecnologia baseada em carvão ativado aplicado a um composto, ou mistura com alterações químicas e/ou biológicas, abrange dois processos de remoção: adsorção e degradação. Proveniente de diferentes matérias-primas, o processo de fabricação do carvão ativado normalmente é realizado através de dois métodos: físicos e químicos. No físico ocorre a transformação termoquímica, por meio de pirólise. No químico há impregnação do material em reagentes ativantes para posterior aquecimento em atmosfera inerte (SILVA, 2009).

Entre suas características estão a densidade 0,20 a 0,75 g/cm^3 , densidade real (imerso em água) $1,30 \pm 0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$, pH: 8,0 a 10,00 (natural – solução à 5%), superfície interna dos poros: 600 a 1.500 m^2/g e produtos da decomposição: dióxido de carbono e monóxido de carbono. (FISPq Quimidrol, 2011).

A adsorção em água subterrânea contaminada por compostos orgânicos ocorre normalmente em microporos. Os mesoporos e macroporos servem principalmente como condutos de transporte para os contaminantes alcançarem locais de adsorção via difusão intra partícula. (EPA, 2018).

Vasilyeva et al. (2006) estudaram o uso de carbono ativado para biorremediação do solo contaminado com 3,4-dicloroanilina, 2,4,6-trinitrotolueno e bifenilos policlorados. A degradação do 2,4,6-trinitrotolueno foi estudada em solos corrigidos com carvão ativado em pó, com tamanho de partícula 35 μm . Para a 3,4-dicloroanilina, a correção foi realizada com carvão ativado na forma granular. A concentração de 3,4-dicloroanilina na solução do solo foi reduzida para 50 mg L^{-1} no segundo dia após a introdução de 1% de carvão ativado e 0,01 mg L^{-1} no final do experimento. No 2,4,6-trinitrotolueno (2,4,6 -TNT) a degradação também obteve ação acelerada após a mistura do solo com carvão ativado, que promove forte ligação por meio da redução microbiana acelerada de seus grupos de nitro, da oxidação química catalítica do grupo metil e polimerização ou ligação dos produtos formados. O maior efeito foi na concentração mais alta de TNT (2000 mg / kg), que quase desapareceu após 6 horas com carvão ativado. Os autores concluíram que a maior parte do 3,4-dicloroanilina foi fisicamente adsorvida, sendo que o carvão ativado permaneceu disponível para as bactérias degradadoras, resultando também na redução da biotoxicidade do solo. A degradação dos bifenilos policlorados no solo foi bastante lenta, porém a alteração com o carvão ativado levou a uma redução acentuada em sua forma extraível, principalmente devido à forte ligação ao adsorvente. Após a finalização do estudo, os autores identificaram que a incorporação do carvão ativado em solos, possibilitou manter baixos teores de tóxicos em sua solução, possibilitando condições favoráveis para o crescimento de espécies de plantas, além de reduzir a toxicidade desses solos.

Assim como o carvão ativado, os biocarvões, produzidos por diferentes biomassas, também são usados como remediadores de áreas contaminadas.

2.5.1 Biocarvão para remediação de áreas degradadas

Souza et al. (2021) estudaram o efeito de adsorção de biocarvão produzido com folhas de amendoeira-da-praia, como remediador em águas contaminadas por metais. No estudo os autores usaram radiotraçadores (Co-57, Mn-54 e Zn-65), adicionados à água deionizada para testes de pH, tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que o aumento na adsorção começou em pH acima de 3,8, com tempo de equilíbrio de 30 minutos ou mais. Com as isotermas os autores modelaram a

capacidade máxima de adsorção dos metais estudados (Co, Mn e Zn) indicando o potencial do biocarvão em estudo como remediador em ambientes contaminados por esses elementos químicos.

Em uma publicação recente os autores Qiu et al. (2022) fizeram uma revisão sobre o uso de biocarvões para remediação de solos e águas. Os autores identificaram 15 artigos, publicados entre os anos de 2019 e 2022, sobre remediação de solos por biocarvão. Entre as fontes de biomassas estão: madeira, estrume de porco, lodo de esgoto, palhas de arroz, esponja de bucha, osso de ovelha, carcaça de porco, casca de arroz, resíduos verdes e polpa de cenoura. Entre os contaminantes estavam metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e Clotianidina. As eficiências dos tratamentos com os biocarvões em solos contaminados variaram de 22,8% a 97 %. Os autores também identificaram 16 artigos publicados no ano de 2021 com aplicação de biocarvão para remediação de águas contaminadas. Entre as biomassas estão: casca de pomelo, estrume de boi, lodo, folha de palmeira, bagaço de uva, cana de açúcar, raiz de lotus, palha de trigo, alga, canola, lignina, palha de milho, bambu. Os contaminantes foram variados, desde penicilina, fenol até metais pesados.

Como observado pelos estudos anteriores, materiais como ferro zero valente, carvão ativado e biocarvão são usados em suas formas isoladas para remediação de águas contaminadas, porém a falta de estabilidade, fácil agregação e dificuldade de separação do ZVI da solução tratada limita sua aplicação, o que propicia a incorporação em outros materiais sólidos porosos, como resina, bentonita, zeolita, caulita e o carbono, obtido pelo carvão ativado ou biocarvão (FU et al., 2014).

2.6 Combinação de ferro zero valente e carvão ou biocarvão para remediação de áreas degradadas

O carvão ativado moído, com tamanho de partícula D50 de 0,8 μm , é uma das alternativas para ser adicionado ao ferro zero valente. Quando impregnado com sais de ferro e reduzido em temperaturas elevadas com hidrogênio proporciona uma reatividade adicional, resultando em um material conhecido como *carbon-iron* (MACKENZIE, HILDEBRAND, KOPINKE, 2007). Um exemplo da combinação de ferro zero valente mais carvão ativado é o produto *carbon-iron*, ele combina as propriedades de sorção do carvão ativado moído, com a reatividade química do ZVI.

Pequeno suficiente para transporte de subsuperfície, carrega o Fe^0 principalmente na estrutura interna do carbono o que garante que a maioria das propriedades da superfície do carbono sejam mantidas (MACKENZIE et. al., 2012).

Segundo a EPA (2021), dentre os sete produtos comerciais mais usados nos Estados Unidos para remediação de subsuperfície, quatro deles são baseados em carvão ativado e três deles utiliza a combinação de ferro zero valente mais carbono (Quadro 2).

Quadro 2-Propriedades dos principais produtos comercializados

Produto	Propriedade	Contaminantes	Caminho de degradação
1	Carvão ativado granular, impregnado por ZVI	Solventes clorados	Redutor abiótico Decloração
2	Pó de carvão ativado misturado com nutrientes, aceitadores de elétrons e mistura de bactérias facultativas	Petróleo Hidrocarbonteos	Aeróbico e anaeróbico Bioaugmentação
3	Decloração redutiva Cepas bacterianas	Solventes clorados	Redutor biótico e abiótico Decloração
4	Carvão ativado granular ou pó ou PAC misturado com peróxido de cálcio, e persulfato de sódio	Solventes clorados ou petróleo, hidrocarbonetos	Oxidação química, aeróbico e anaeróbico bioestimulação
5	Suspensão coloidal AC com um orgânico estabilizador, co-aplicado com hidrogênio ou oxigênio compostos de liberação e / ou correspondentes. Cepas	Solventes clorados ou petróleo, hidrocarbonetos	Redutor biótico aprimorado decloração para solventes clorados e biodegradação aeróbia para hidrocarbonetos de petróleo
6	carvão ativado coloidal impregnado com ZVI	Solventes clorados	Redutor abiótico Decloração
7	35% de ZVI, 50% de carbono orgânico e 15% de pó de AC	Solventes clorados	Decloração redutiva abiótica e biótica

Fonte: EPA (2021)

Molin et al. (2010), desenvolveram um estudo piloto em escala de campo para remediação *in situ* de antigo local de limpeza a seco na cidade de Corvallis, estado de Oregon - EUA. A água subterrânea do local foi contaminada pelos compostos orgânicos voláteis, tetracloroeteno, tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila. Foram detectadas concentrações de até 22.000, 1.700, 3.100 e 7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para os compostos citados anteriormente. No estudo foi utilizado a tecnologia de Redução Química *in situ* (ISCR) com um reagente remediador. Foi realizado teste de injeção, com aproximadamente 204 kg do produto entre 4,0 a 7,6 metros, em quatro camadas com espaçamento de 1,2 metros, para avaliar a eficiência do método de envio direto do produto em solo de baixa permeabilidade. Após o teste de injeção foi realizada a implementação em escala real, em que um total de 4.649 kg do produto foi injetado, em uma área de 77 metros quadrados por 6,1 metros de profundidade. Os parâmetros usados como indicadores da eficiência,

foram as concentrações dos COVs; carbono orgânico total; ferro ferroso (II); e potencial de redução de oxidação. Para os autores, a mudança na distribuição de degradação dos COVs, sugere que a hidrogenação abiótica se tornou uma via de degradação mais significativa à medida que as concentrações do carbono orgânico total foram reduzindo. Foi observado eficiência de 99 % na remoção dos contaminantes. Três anos após as injeções, os parâmetros sugerem que condições de redução estão sendo mantidas, com concentrações do produto reduzindo gradualmente ao longo do tempo.

Peale et al. (2010), descrevem a implementação em escala real da redução química *in situ* (ISCR) de uma instalação operacional em Portland, Oregon - EUA, onde concentrações de tricloroeteno foram liberadas para a subsuperfície. Amostras coletadas dos poços de monitoramento do local e direct-push variaram de 259.000 a 592.000 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O processo de biorremediação foi realizado através de barreira reativa permeável com adição de dois reagentes remediadores. As águas subterrâneas foram analisadas quanto a concentração do contaminante de interesse; produtos de degradação (cis-1,2- dicloroeteno e cloreto de vinila); produtos totalmente desclorados, mediados por micróbios e vias abióticas (gases fixos: eteno e etano); os analitos terciários sulfato, metano e cloroalcanos (coletados para confirmar que as condições de redução estavam operando na forma desejada); e contagens de ferro, cetonas (produzidas por reações de fermentação de carbono orgânico resultantes de injeções dos produtos). A eficiência na remoção do contaminante foi de 99,1 %. Os resultados confirmaram a geração de cetonas degradantes das zonas de injeção, indicando a distribuição de degradação do componente de carbono orgânico do reagente remediador. Os dados de etano e eteno (detectado com frequência de três vezes maior que o etano) propuseram aos autores, que o tricloroeteno e seus produtos de degradação foram completamente desclorados, provavelmente por uma combinação de substâncias abióticas e mediadas por micróbios. As concentrações de sulfeto, embora estivessem elevadas inicialmente caíram significativamente, indicando que as condições de redução foram estabelecidas.

Swift et al. (2012), retratam um teste piloto de campo no Atlas 12 no estado de Colorado - EUA, usando a técnica de fraturamento hidráulico, em águas subterrâneas contaminadas por tricloroeteno. A injeção foi realizada através de fraturas discretas em poços dentro da área de fonte do contaminante para adição de

“emendas” (ZVI e carbono orgânico). Os parâmetros analisados foram as concentrações do contaminante, bem como oxigênio dissolvido, potencial de redução de oxidação, temperatura, pH, ferro dissolvido, sulfato, nitrato, cloreto, fosfato, alcalinidade e carbono orgânico total, gases dissolvidos (eteno, etano e metano). Com os resultados do teste piloto, este foi projetado e implementado em grande escala. A eficiência do método atingiu 99 % na remoção do contaminante, no projeto de escala real. Segundo constatações dos autores, os dois componentes facilitam os caminhos de degradação do tricloroeteno, sendo ZVI na via abiótica e o carbono orgânico no biótico. No teste piloto a via abiótica teve domínio, com declínios simultâneos em cis-dicloroeteno e tricloroeteno.

Vogel et. al. (2018) estudaram o impacto do tratamento com Carbon-Iron nos processos microbianos em aquífero contaminados com tetracloroeteno. O objetivo foi avaliar se a transformação microbiana do tetracloroeteno em cis-dicloroeteno foi provocada pela injeção de Carbon-iron. Os resultados demonstraram processos combinados de degradação química e microbiológica na remediação. Neste caso o carbon-iron degradou o tetracloeteno em produtos desclorados (eteno e etano), com formação insignificante de sub-produtos. Biologicamente, ele pareceu oferecer suporte a bactérias aeróbias de organo-halogenetos (OHRB), que transformaram tetracloeteno em cis-dicloroeteno por períodos mais longos. Porém, ao contrário de outros estudos com bactérias descloradoras ativas, cis-dicloroeteno não se acumulou.

Segundo Mackenzie, Hildebrand e Kopinke, (2007), o *carbon-iron* provou sua atividade de desalogenação para hidrocarbonetos C^{1-} e C^{2-} clorados e bromados em solução aquosa (utilizando este reagente com tetracloreto de carbono, tricloroeteno, 1,1,1,2-tetracloroetano e 1,2-dibromoeteno). A natureza hidrofóbica do carbon-iron também permite sua distribuição em líquidos de fase não aquosa (NAPL), onde a desalogenação pode ser realizada sem a aplicação de aditivos.

O monitoramento das técnicas aplicadas *in situ* para remediação de áreas contaminadas, é dado através de testes e análises químico-físicas as quais podem avaliar a eficiência do tratamento bem como necessidade de fazer alterações ou intervenções.

Para remediação *in situ*, onde a contaminação não está localizada na fonte e sim na pluma de contaminação, o mais indicado é a Redução Química *In Situ* – ISCR (ITCR, 2020).

2.7 Barreira reativa permeável

Na última década, há uma tendência no mundo inteiro, a dar preferência às técnicas de remediação *in situ*, pelos baixos custos de implementação e de manutenção e por não provocar contaminações secundárias, como no transporte do material contaminado até o sítio de tratamento, em tratamentos *ex situ* (TAVARES, 2013a). Em um tratamento *in situ* o processo de tratamento ocorre no próprio sítio de descarte do resíduo. É a forma mais indicada para remediação de resíduos. É possível utilizar tanto reações de oxidações como reduções durante o processo. (STANLEY E. MANAHAN, 2013).

Segundo a CETESB (2001), a contenção é uma técnica que consiste em criar barreiras, com o objetivo de evitar a liberação de poluentes, do solo para outros meios, como o ar e as águas superficiais e subterrâneas, podendo ser:

- a) físicas, constituídas, em geral, por camadas impermeabilizantes de argila ou outro material. São utilizadas em situações nas quais não existe a possibilidade de contato entre o solo contaminado e o aquífero freático.
- b) hidráulicas, a partir do rebaixamento do nível do freático, pelo bombeamento das águas subterrâneas em poços ou trincheiras drenantes.

O uso das plantas e árvores para controlar o fluxo da água subterrânea em profundidades rasas é considerado uma técnica de contenção hidráulica ou controle fitohidráulico. Esse sistema controla a migração dos contaminantes, em que as plantas absorvem a água do subsolo de tal forma que os contaminantes permanecem retidos.

Segundo o ITRC (2011), barreira reativa permeável é uma zona de tratamento permeável *in situ* contínua projetada para interceptar e remediar uma pluma de contaminante. Esses contaminantes podem ser tratados por meio de processos físicos, químicos ou biológicos. Como todo tratamento há vantagens e limitações na sua aplicação, conforme Quadro 3.

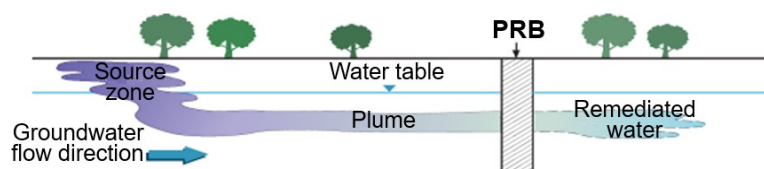
Quadro 3– Vantagens e limitações das PRB

Vantagens	Limitações
Redução da descarga de massa e aceleração a atenuação natural monitorada	Limites hidráulicos
Tratamento de uma vasta gama de contaminantes (orgânicos e inorgânicos)	O desempenho pode diminuir com o tempo
Baixo requisito de energia	Necessidade de infraestrutura
Eficácia de longo prazo	Limites de profundidade
Contenção da pluma enquanto a fonte está sendo remediada	Velocidades altas, da água subterrânea podem fazer com que o contaminante não tenha o tempo de residência adequado para ser tratado
Baixo custo de operação e manutenção	Velocidades baixas, da água subterrânea podem causar uma sobrelevação na pluma fazendo com que o contaminante passe pelos lados ou por baixo do sistema implantado
Sistema de tratamento passivo	Concentrações muito altas de contaminantes, podem fazer com que o tratamento seja insuficiente.
É possível a utilização da área em paralelo ao uso da técnica	Geralmente resultam em períodos muito longos para atingir o objetivo de remediação
Não há perda das águas subterrâneas	Se a pluma tem uma área muito extensa ou migrou verticalmente além de 35 metros de profundidade, os custos tornam-se inviáveis

Fonte: ITRC (2011); CETESB (2001); Frade (2015)

As barreiras podem ser implantadas em diversos tamanhos e formas, podendo ser barreiras contínuas afuniladas em portais. O funcionamento básico é sempre o mesmo (conforme Figura 7): a água subterrânea contaminada passa através de uma barreira permeável, instalada em subsuperfície, que contém um composto específico, com o objetivo de tratar, eliminar ou reduzir em uma forma menos nociva os contaminantes.

Figura 7 – Funcionamento básico da Barreira Reativa Permeável - PRB



Fonte: ITRC (2011)

Os materiais ou compostos mais usados nas barreiras, para tratamento dos contaminantes, incluem ferro zero-valente, metais reduzidos, calcáreo, agentes de sorção, agentes redutores e receptores biológicos de elétrons (CETESB, 2001).

A definição de longevidade da PRB é o tempo de desempenho esperado em termos de captura hidráulica, tempo de residência e reatividade, sem exigir grande manutenção ou substituição da mídia reativa. A longevidade calculada para o ZVI de vida útil teórica é de 80-400 anos e do *biowall* (substratos orgânicos) é 29 anos. A longevidade observada para as PRBs com ZVI são de 15 anos e para *Mulch biowall* mais de 8 anos de monitoramento. A longevidade das PRBs também foi observada com outros reagentes, como a Zeólita, por 11 anos e a apatita mais de 5 anos. Dentre os fatores que influenciam a longevidade da PRB estão a precipitação, passivação; massa e uniformidade, carregamento do contaminante e disponibilidade de substrato de carbono (ITRC, 2011).

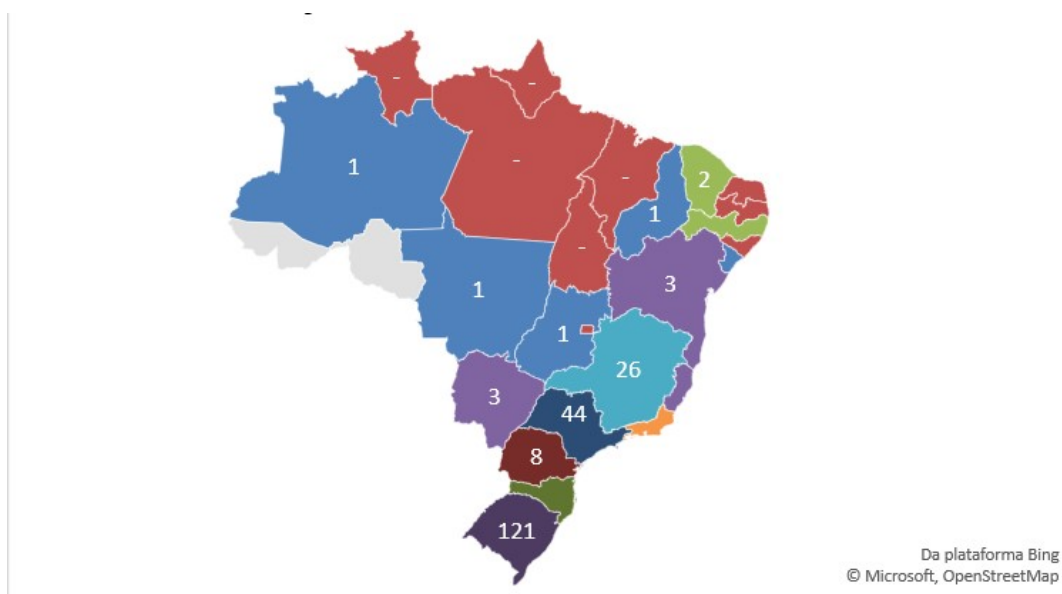
2.8 Matérias-primas disponíveis no Rio Grande do Sul para a produção do reagente remediador

Segundo a EPA (2022), a fabricação sustentável é aquela na qual o produto é fabricado por processos economicamente saudáveis, que busquem minimizar os impactos ambientais negativos além de conservarem a energia e os recursos naturais; e de acordo com o objetivo 12 - Consumo e produção responsáveis dos ODS, item 12.4 já mencionado anteriormente na presente pesquisa no item 1.5, o objetivo é realizar o manejo para todos os resíduos, ao longo do ciclo de vida, para minimizar seus impactos negativos; dessa forma, considerar o cenário atual e as matérias primas disponíveis na região do Rio Grande do Sul, para a produção do agente remediador é fundamental. Dessa forma foram avaliados a disponibilidade de resíduos de cutelaria contendo ferro metálico ou de zero valência e a biomassa de cascas de arroz.

2.8.1 Disponibilidade da matéria-prima ferro metálico - resíduo de desbaste da cutelaria

Segundo dados do Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA (2020) no ano de 2020 havia 239 empresas de cutelaria distribuídas pelo país. A maior concentração de cutelarias encontra-se no estado do Rio Grande do Sul, sendo 121 delas. Em segundo lugar está o estado de São Paulo com 44 cutelarias e Minas Gerais com 26, conforme mostra o gráfico da Figura 8.

Figura 8 – Distribuição das cutelarias no Brasil no ano de 2020



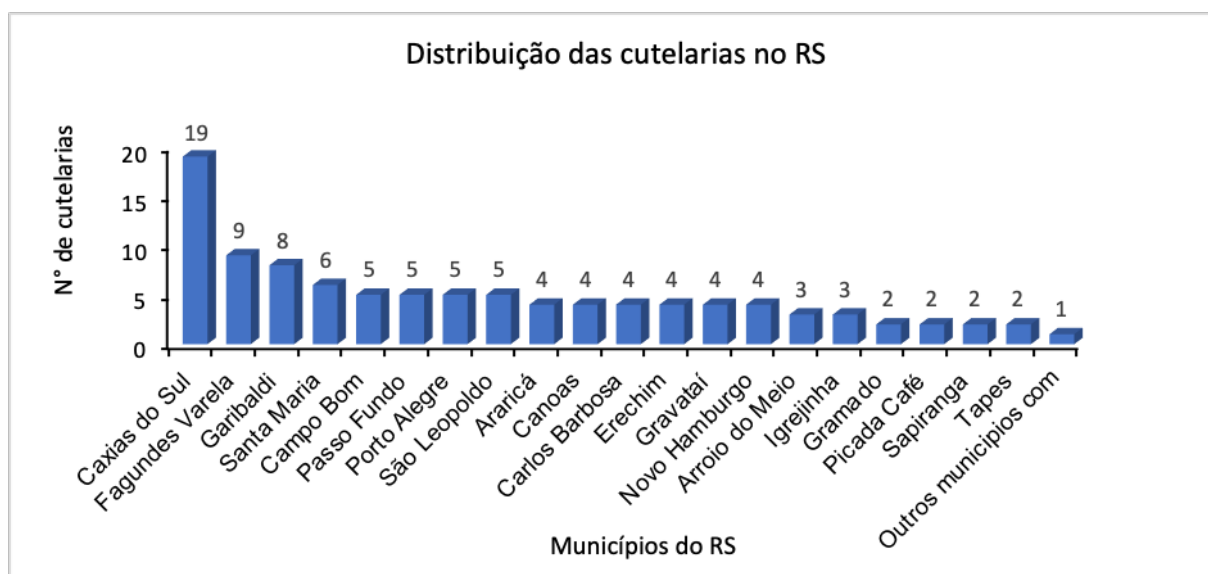
Fonte: Gráfico gerado pela autora com dados extraídos do IBGE – SIDRA (2020)

Segundo dados do PROLIST – indústria do IBGE Brasil, no ano de 2018 a produção de facas de mesa foi de 244.469 no ano de 2019 foi de 281.645 e no ano de 2020 foi de 177.343.

No Rio Grande do Sul, a maior proporção de cutelarias está no município de Caxias do Sul, com aproximadamente 19 das cutelarias do estado; seguidos de Fagundes Varela com 9 e Garibaldi com 8 cutelarias. São Leopoldo possui 5 cutelarias e Canoas 4 (IBGE – SIDRA, 2020), conforme apresenta o gráfico da Figura 9.

Os resíduos gerados durante o desbaste das lâminas na cutelaria apresentam grande potencial para síntese do ferro metálico, pois o elemento na sua composição química em maior contração é o ferro. Outros resíduos como os da metalurgia, possuem além do ferro, concentrações significativas em outros elementos como Cr, Mo e Co que agregam valor econômico para este resíduo, tornando mais interessante para a reciclagem nos processos de obtenção de ligas metálicas (LEAL, et al., 2021).

Figura 9 – Distribuição das cutelarias do RS por municípios em 2020



Fonte: Gráfico gerado pela autora com dados extraídos do IBGE – SIDRA (2020)

2.8.2 Disponibilidade da matéria-prima carbono – biomassa de casca de arroz

Segundo dados do Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA (2020), no ano de 2020 havia 955 beneficiadoras de arroz no Brasil. A maior concentração das beneficiadoras encontra-se no estado do Rio Grande do Sul, que tem 293 delas. Em segundo lugar estão os estados de Santa Catarina e São Paulo com 86 beneficiadoras, Paraná e Mato Grosso estão em terceiro e quarto lugar, com 72 e 70 beneficiadoras, respectivamente, conforme mostra o gráfico da Figura 10.

No estado do Rio Grande do Sul, a maior proporção de beneficiadoras de arroz são os municípios de Pelotas (38 beneficiadoras), São Borja (20 beneficiadoras), Uruguaiana (17 beneficiadoras), Santo Antônio da Patrulha (15 beneficiadoras), Santa Maria (14 beneficiadoras), Camaquã e Itaqui (10 beneficiadoras), Dom Pedrito (8 beneficiadoras), Eldorado e Tapes (7 beneficiadoras), Alegrete (6 beneficiadoras) e os municípios de Bagé, Barra do Ribeiro, Cachoeira do Sul, Restinga Seca Santa Vitória do Palmar, São Pedro do Sul (5 beneficiadoras).

Quadro 5 – Alternativas dadas pela FEPAM ao gerador para destinação de cascas de arroz e cinzas – no RS

Alternativas	Procedimento
01	Instalação de armazenamento temporário e posterior destinação final
02	Utilização no próprio processo industrial, como combustível em equipamentos de queima
03	Envio para unidades licenciadas de terceiros para serem utilizadas como: combustível; incorporação em solo agrícola; co-processamento em fornos de clínquer; disposição em aterros ou centrais de disposição final de resíduos;
04	Instalação de aterro próprio para disposição final
05	Instalação de uma unidade de compostagem
06	Incorporação em solo agrícola
07	Destinação para unidades licenciadas de terceiros para serem utilizadas como carga ou matéria-prima em outros processos industriais;
08	Propor novas tecnologias para a utilização dos resíduos

Fonte: FEPAM (2011)

Considerando as alternativas dadas pela FEPAM apresentadas no Quadro 5, na presente pesquisa seria o item 08, onde há a proposta de nova tecnologia para utilização desses resíduos.

2.9 Certificação de novos produtos para aplicação em áreas degradadas - IBAMA

Os remediadores, embora sejam um dos produtos essenciais para a remediação de áreas degradadas por contaminantes, se usados de forma inadequada podem tornar-se uma ameaça ao meio exposto, desequilibrando o ecossistema e agravando ainda mais o dano ambiental (GUIMARÃES, 2019). Sendo assim foram criadas normas e resoluções para que haja um controle maior em relação a esses remediadores.

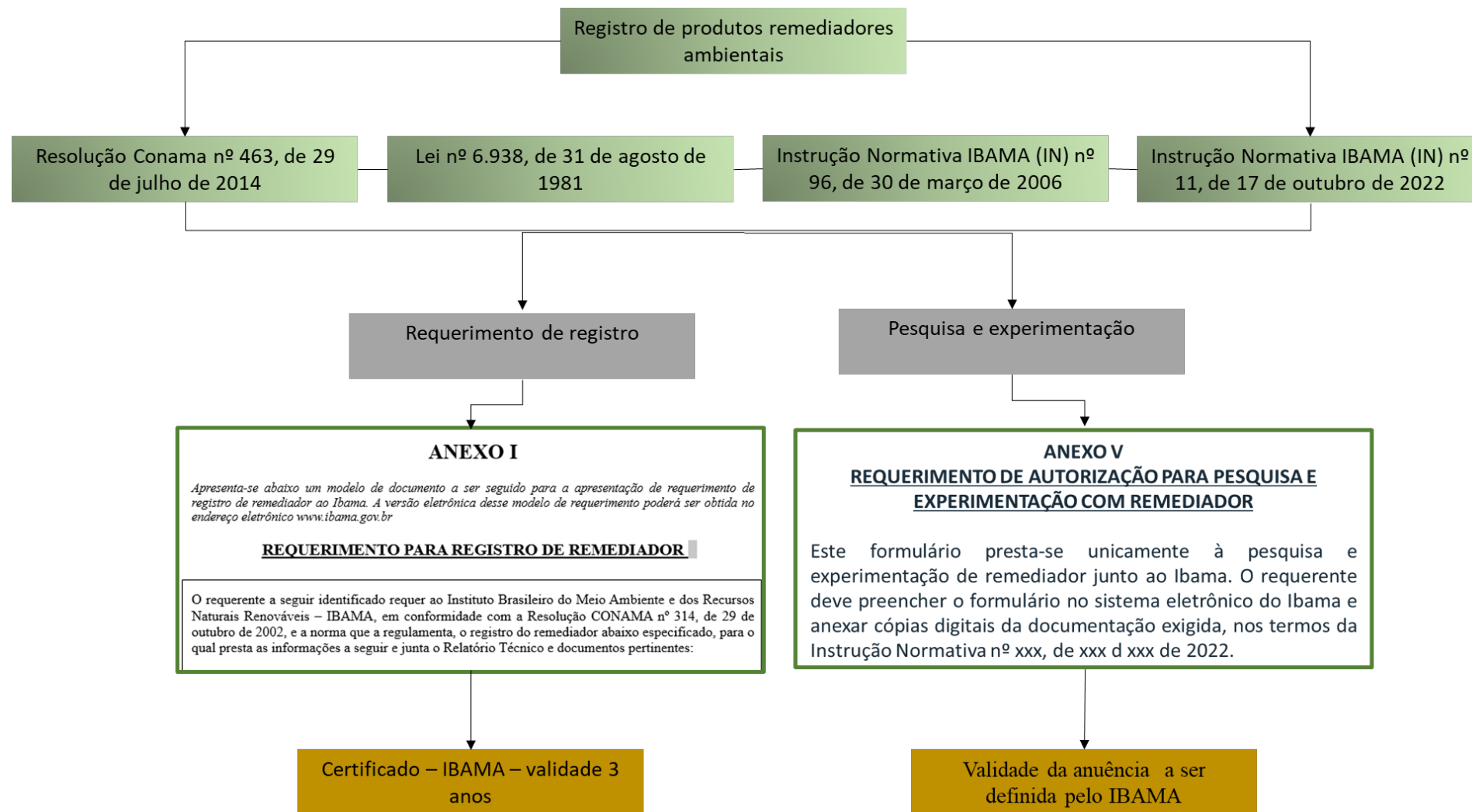
A Resolução Conama n° 463 de 29 de julho de 2014 (que revogou a Resolução CONAMA N° 314, de 29 de outubro de 2002), dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação, referindo-se ao termo remediador como:

“produtos ou agentes de processo físico, químico ou biológico destinados à recuperação de ambientes e ecossistemas contaminados e ao tratamento de efluentes e resíduos.”

A Instrução Normativa do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais - IBAMA nº 11, de 17 de outubro de 2022, estabelece exigências a serem adotadas para registro, renovação de registro e autorização para a realização de pesquisa e experimentação com produtos remediadores.

Para obtenção do registro de um produto remediador é necessário preencher o formulário de Requerimento de Registro de Remediador e o Relatório Técnico referente ao tipo de remediador; anexar todos os documentos, estudos e declarações exigidos na IN nº 11/2022, além de modelo de rótulo para aprovação, de acordo com o anexo V. Além de estarem em conformidade com a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 e a Instrução Normativa IBAMA nº 96, de 30 de março de 2006, conforme Figura 11.

Figura 11 – Fluxo para obtenção do registro de remediador



Fonte: Adaptado de IBAMA (2022)

De acordo com o Art. 6 da Instrução Normativa nº 11, de 17 de outubro de 2022 as pesquisas e experimentos com agentes remediadores, só poderão ser realizados mediante anuência prévia do IBAMA.

Um fator importante a ser destacado é que o inciso Art. 16 da Instrução Normativa nº 11, de 17 de outubro de 2022, preconiza que os ensaios e testes exigidos para receber o certificado de registro, só serão validados se realizados em laboratórios acreditados na ISO 17025 e monitorados pelo Instituto Nacional de Metrologia e Normalização - INMETRO, de acordo com os Princípios das Boas Práticas de Laboratórios – BPL.

Segundo o IBAMA (2022) há 78 registros de produtos remediadores com autorização para uso no Brasil atualmente, sendo 49 com indicação de uso como biorremediadores e 29 como remediador físico-químico. Os produtos registrados como remediadores físico-químico estão discriminados nos Quadros 6 e 7. Os ingredientes ativos dos remediadores físico-químico variam muito, desde extratos, carvão ativado, ferro zero valente a peróxido de hidrogênio. Dos 29 remediadores, 6 deles possuem na sua composição carvão e/ou ferro. Esses números reforçam a ideia de que os reagentes remediadores vêm sendo empregados em áreas degradadas no Brasil e que o novo produto desenvolvido nesse estudo teria área de aplicação e interesse comercial.

Quadro 6– Produtos físico-químico registrados no IBAMA com indicação de uso na remediação (continua)

Produto	País de fabricação	Ingredientes ativos	Indicação	Nº do Registro	Valid. do Registro
1	Brasil ²	Sulfato de Ferro Heptahidratado	Remediador	12321/20-24	15/01/2024
2	China	Persulfato de sódio	Remediador	23842/18-92	06/07/2024
3	Brasil ³	Peróxido de hidrogênio	Remediador	26924/19-70	07/07/2023
4	China	Persulfato de sódio	Remediador	26916/19-23	14/08/2023
5	China	Percarbonato de sódio	Remediador	4114/15-39	04/05/2025
6	China	Persulfato de sódio	Remediador	1231/16-21	04/05/2025
7	Brasil ⁴	Hidroxiapatita	Remediador	7034/10-21	13/07/2024
8	Brasil	Carvão Ativado	Remediador	855/22-70	19/07/2025
9	China	Dióxido de cálcio	Remediador	3541/16-81	14/01/2024
10	China	Persulfato de sódio	Remediador	3543/16-70	20/01/2024
11	Estados Unidos	Etil-hexanol propoxilado etoxilado	Remediador	5887/18-14	28/11/2022
12	China	Persulfato de sódio	Remediador	25979/20-04	02/09/2024
13	Brasil ⁵	Poliacrilato de sódio, poliacrilato de amônio e poliacrilamida	Remediador	5632/13-16	14/08/2023
14	Estados Unidos	Cera de abelhas filtrada	Remediador	9991/09-58	13/04/2024
15	Brasil ⁶	Peróxido de hidrogênio	Remediador	19899/21-92	19/04/2025
16	China	Persulfato de sódio	Remediador	21644/21-90	19/04/2025
17	Austrália	Lantânio	Remediador	475/12-63	21/05/2024
18	Itália	Bacillus subtilis	Remediador	9590/09-06	06/09/2024

² Tratamento de solos, aquíferos e estações de tratamentos de efluentes para destruição de compostos orgânicos tóxicos passíveis de oxidação química, oxidação de substâncias inorgânicas, Mn²⁺, As³⁺, Cr³⁺, No³⁻ e NH₃.

³ Tratamento de solos e/ou água subterrânea contaminados: compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis, pesticidas e hidrocarbonetos.

⁴ Aplicação de uso: Tratamento de efluentes industriais para adsorver zinco e cobre.

⁵ Tratamento de rejeito de bateladas de resíduos líquidos ou semissólidos de indústrias de amaciantes de roupas e de tintas. Destinado a absorver e encapsular as moléculas de água, retendo-as.

⁶ Tratamento de solos e/ou água subterrânea e águas residuais de processos industriais, contaminados por químicas de interesse: compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis, clorados (Tetracloroetano, Tricloroetano, Dicloroetano e Cloreto de vinila) e hidrocarbonetos (Benzeno, Tolueno; Etilbenzenos; Xilenos e policíclicos aromáticos).

Quadro 7 - Produtos físico-químico registrados no IBAMA com indicação de uso na remediação (Continua)

Produto	País de fabricação	Ingredientes ativos	Indicação	Nº do Registro	Valid. do Registro
19	Alemanha e Brasil ⁷	Serragem de Eucalyptus (90,3%), Polissiloxano (0,7%) e água (9,0%).	Remediador	2200/19-82	24/12/2023
20	Brasil ⁸	Pó de ferro	Remediador	11762/18-04	09/06/2025
21	Brasil ⁹	Pó de ferro	Remediador	15362/21-53	03/11/2024
22	Brasil ¹⁰	Ferro zero valente em microescala	Remediador	23298/18-89	16/07/2023
23	Estados Unidos	Hidróxido de sódio	Remediador	34265/19-45	13/04/2024
24	Estados Unidos	Persulfato de sódio	Remediador	4858/12-19	24/02/2023
25	Brasil ¹¹	Farelo de trigo ou arroz e pó de ferro	Remediador	275/11-20	22/06/2023
26	Brasil ¹²	Farelo de trigo ou arroz, pó de ferro e sulfato de potássio e magnésio	Remediador	268/11-28	22/06/2023
27	China	Persulfato de sódio	Remediador	24243/18-96	15/05/2023
28	Estados Unidos	Extrato de <i>Sacharomyces cerevisiae</i> livre de células	Remediador	3646/11-25	12/12/2022
29	Estados Unidos	Extrato de <i>Sacharomyces cerevisiae</i> livre de células	Remediador	3136/13-10	22/10/2024

⁷ Tratamento de vazamento de hidrocarbonetos em meios terrestres ou aquáticos.

⁸ Tratamento de solos e águas subterrâneas para degradação de etenos e etanos, clorados, cianetos, tetracloreto de carbono, clorofórmio, pesticidas, explosivos e metais redutíveis.

⁹ Tratamento de solos e água subterrânea contaminada, degradação de contaminantes em solos e águas subterrâneas contaminados, etenos e etanos clorados, cianetos, tetracloreto de carbono, clorofórmio, pesticidas, explosivos, metais redutíveis e compostos orgânicos.

¹⁰ Tratamento de tetracloreto de carbono, tricloroetano, dicloroetano, cloreto de vinila, tricloroetano, dicloroetano e tetracloreto de carbono.

¹¹ Tratamento *in situ* de solos e águas subterrâneas contaminados com etenos e etanos clorados, tetracloreto de carbono e seus derivados, pesticidas, explosivos orgânicos e metais redutíveis

¹² Tratamento *in situ* de solos e águas subterrâneas contaminados com etenos e etanos clorados, tetracloreto de carbono e seus derivados, pesticidas, explosivos orgânicos, metais redutíveis e cátions de metais imobilizados.

2.10 Patentes de produtos contendo ferro - remediação de áreas degradadas

Para a produção de um novo produto remediador, além de ter o registro no IBAMA, há a possibilidade de registro de patente. Com o registro de patente há o direito de impedir que terceiros possam reproduzir sem o consentimento dos inventores (INPI, 2022), para tanto é necessário fazer uma busca nas bases de dados para verificação se o produto já não foi registrado por outros inventores.

Na base de pesquisa do Instituto Nacional da Propriedade Industrial do Ministério da Economia – INPI, é possível buscar as patentes registradas no Brasil. Com as palavras chaves: “ferro”; e “remediação” em busca pelo resumo, foi possível obter 11 resultados de patentes:

Patente BR 102018071239-0 A2 apresenta um método de remediação de águas subterrâneas impactadas por íons metálicos, utilizando o ferro de zero valência. A invenção é baseada no preparo e aplicação de uma mistura redutora de partículas de ferro zero valente em micro ou nanopartículas estabilizadas com polímero natural polar em um meio aquoso. A mistura destina-se a aplicação em águas subterrâneas que foram impactadas por Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , F^- . O campo de invenção no qual a invenção está inserida é no de Tecnologias Verdes. Essa patente teve data de depósito em outubro de 2018 e publicação em abril de 2020. O inventor é de Brasília - Distrito Federal.

Patente BR 10 2019 024424 0 A2, da Universidade de São Paulo. A invenção refere-se a materiais compósitos de zeólita com nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro visando a remediação ambiental e tratamento para a remoção de contaminantes catiônicos presentes em águas residuais. O pedido foi realizado em novembro de 2019 e a publicação foi realizada em maio de 2021.

Patente BR 10 2016 012988 5 A2, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, em Minas Gerais. No qual apresenta um método para purificação de águas que foram contaminadas por As (V) e no aproveitamento desse As (V) na fabricação de materiais fotocatalíticos ativos. O depósito foi realizado em junho de 2016 e publicado em dezembro de 2017.

Patente BR 10 2016 010107 7 A2, da Universidade Federal de Sergipe. O método consiste na produção de um biossorvente, produzido com fibras de coco

nucífera, que possui comportamento magnetizado através do processo de incorporação de nanopartículas de magnetita, visando a remoção de crômio (VI) em efluentes industriais. O campo da invenção é de desenvolvimento de bioissorvente. O depósito foi realizado em maio de 2016 e publicado em novembro de 2017.

Patente BR 10 2017 001357 0, também da Universidade Federal de Sergipe. Consiste no processo de obtenção de materiais híbridos com propriedades magnéticas, usando íons de ferro reciclados dos resíduos da mineração e o polímero natural (MON) a orgânica. A invenção busca a remediação ambiental de efluentes industriais e como catalisador na redução de nitrocompostos a aminofenol.

Patente BR 11 2015 006277 6, solicitante HÖGANÄS AB do Sergipe. Consiste em um sistema de tratamento de efluentes, de resíduos e remediação de solo. Um tratamento com floculante polimérico natural extraído da semente de Moringa Oleífera, com pré ou pós-oxidação a base de ferro básico com valência de 3 a 5 para remover e/ou oxidar contaminantes em estações de tratamento de efluentes que tenham processo de floculação com decantação ou flotação. O depósito foi realizado em setembro de 2013 e a publicação ocorreu em julho de 2017, porém não há registro de anuidade desde junho de 2021.

Patente PI 0504197-0 B1, da Comissão Nacional de Energia Nuclear do Rio de Janeiro. Consiste no tratamento de efluentes aquosos, que foram contaminados por substâncias orgânicas, empregando minério de ferro como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante. O depósito ocorreu em agosto de 2005 e a publicação em outubro de 2007.

Patente PI 0200516-6, da Universidade Federal de Minas Gerais. A invenção consiste na preparação de compósitos magnéticos com alto poder de adsorção, tais como carvões ativados, óxidos de ferro e argilas, visando a remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas de efluentes aquosos e outros meios. Exemplo 1 dado pelos inventores é o compósito carvão ativado/óxido magnético de ferro, preparados nas proporções em massa 1:1, 2:1 e 3:1. Podendo ser aplicados em efluentes com pH 5 sem prejuízos a suas propriedades de magnetismo. Exemplo 2 de compósito dado escritos pelos inventores é a argila/óxido magnético de ferro, nas mesmas proporções de massas do compósito carvão ativado/óxido magnético de ferro. Exemplo 3 é do compósito vermiculita/óxido magnético de ferro na proporção de massa 1:1. O depósito foi realizado em janeiro de 2002 e a publicação foi realizada em outubro de 2003, porém não há registro de anuidade desde outubro de 2019.

Patente PI 9601686-8 B1, da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Consiste em um processo para remediação de efluentes oriundos da indústria papelreira, através de etapas consecutivas de precipitação de hidróxidos metálicos com Zn^2 , Fe^3 e Zr^4 e a irradiação da mistura utilizando uma fonte de luz UV permitindo significativos graus de redução em parâmetros como cor, fenóis e carbono orgânico total. O depósito ocorreu em maio de 1996 e a publicação ocorreu em março de 1998, porém não há registro de anuidade desde fevereiro de 2017.

Patente BR 10 2017 024601 9, da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. Consiste no processo de produção e uso de carvão ativado, produzido a partir de resíduos industriais e agroindustriais, e óxidos de ferro como adsorvente para a eliminação de contaminantes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso ou em efluentes gasosos. Pode ser aplicado ainda como suporte de catalisadores em reações químicas em aplicações ambientais e industriais. O depósito foi realizado em novembro de 2017 e a publicação em junho de 2019.

Patente BR 10 2012 022385 6, inventor de Ceará. Consiste em um sistema de tratamento de efluentes, de resíduos e remediação de solo através de tratamento com floculante polimérico natural através do extrato oriundo da semente de Moringa Oleífera, para remover contaminantes, através da quebra das moléculas dos contaminantes, como toxinas, pesticidas, corantes industriais, e hidrocarbonetos. O depósito ocorreu em setembro de 2012 e publicação em fevereiro de 2016, porém não há registro de anuidade desde junho de 2016.

2.11 Geração de efluentes gerados durante pesquisas científicas

Durante a pesquisa e desenvolvimento de um produto é quase que impossível não haver a geração de algum tipo de efluente líquido ou resíduo sólido, pois testes e análises precisam ser realizados. De acordo com Marinho et al. (2011) esses resíduos gerados em laboratórios durante pesquisas científicas, passaram a ser alvo de preocupação no Brasil a partir da década de 1990.

Na Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos a separação dos resíduos sólidos ocorre dentro da sede, em que resíduos não recicláveis são destinados ao aterro sanitário de RSU de São Leopoldo e os recicláveis após armazenamento temporário na central de Triagem e Armazenamento de Resíduo Sólido Industrial Classe IIA, é vendido para reciclagem. De acordo com o Relatório

de 2021 do Sistema de Gestão Ambiental da Unisinos – SGA no ano de 2021, na sede da Unisinos São Leopoldo, foram gerados 1.621 kg de resíduos classe I (perigosos) no setor químicos laboratoriais e administrativos e 2.849 litros de resíduo classe I em efluentes químicos laboratoriais.

O Núcleo de Caracterização de Materiais – NucMat instituído há 20 anos incentiva os próprios alunos, desenvolvedores das pesquisas a tratarem seus resíduos sempre que possível. Em 2007, uma das pesquisas foi publicada, no III Congresso Internacional de Alumínio, com o artigo sobre “Reciclagem de cavaco de alumínio contaminado oriundo de processos de usinagem” (FONTANA et al., 2007). Em 2010, a publicação de patente nº PI 0903170-7 no Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI, intitulada como “processo de limpeza de materiais metálicos ferrosos e não-ferrosos contaminados com fluídos de corte mineral”. No ano de 2010, ainda outra pesquisa foi publicada, no 65º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração - ABM – Internacional, com o artigo sobre “Gestão e recuperação de resíduos gerados em laboratórios de metalurgia” (MORAES et al., 2010).

A redução e tratamento dos resíduos, gerados durante as pesquisas científicas, nos laboratórios vai de encontro com a responsabilidade ambiental, economia de recursos, minimização de impactos ambientais negativos, aumento da segurança nos laboratórios e conformidade a legislação vigente dentro das diretrizes da norma ABNT ISO 14001 (GAUZA, 2018).

De acordo com Di Vitta et al. (2012), existem vários tratamentos que podem ser realizados no próprio laboratório, conforme apresenta o Quadro 8.

Quadro 8 – Exemplos de tratamentos de efluentes e resíduos no próprio laboratório

Resíduo ou efluente	Tratamento	Ex. de substância/soluções usada no tratamento
Ácidos e bases	Neutralização	ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico, ou de hidróxido de
Oxidantes	Redução	peróxidos e hipocloritos
Redutores	Oxidação	como sulfitos e bissulfitos
Cátions e ânions	Precipitação	na remoção de mercúrio pela adição de sulfeto.
Solventes orgânicos	Destilação	
Substâncias químicas	Degradação	reação de acetato de etila com hidróxido de sódio.
Agentes biológicos	Biodegradação	
Metais pesados	Adsorção	uso de carvão ativo ou biomassa
Íons em soluções aquosas	Toca iônica	

Fonte: Di Vitta et al. (2012)

Considerando que o objetivo da presente pesquisa é desenvolver um produto a partir de matérias primas consideradas resíduos pelos seus geradores, minimizando a geração de efluentes durante a pesquisa e tentando tratar o máximo possível dos efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados, foram tratados dois efluentes. O efluente de azul de metileno usado durante testes de adsorção e o efluente contendo ácido clorídrico usado durante testes de impregnação de ácidos ao biocarvão, para aumento dos sítios ativos.

3 METODOLOGIA

A pesquisa está inserida no Programa DAI – Doutorado Acadêmico em Inovação, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, aprovado na Chamada Pública CNPq Nº 23/2018 Programa Doutorado Acadêmico para Inovação – DAI, projeto: Estudo avançado de Remediação de áreas degradadas, cuja empresa parceira é a NewFields Brasil Consultoria Ambiental Ltda. O estudo foi realizado em uma empresa localizada no Rio Grande do Sul, na qual a NewFields presta serviço de consultoria ambiental.

3.1. Materiais

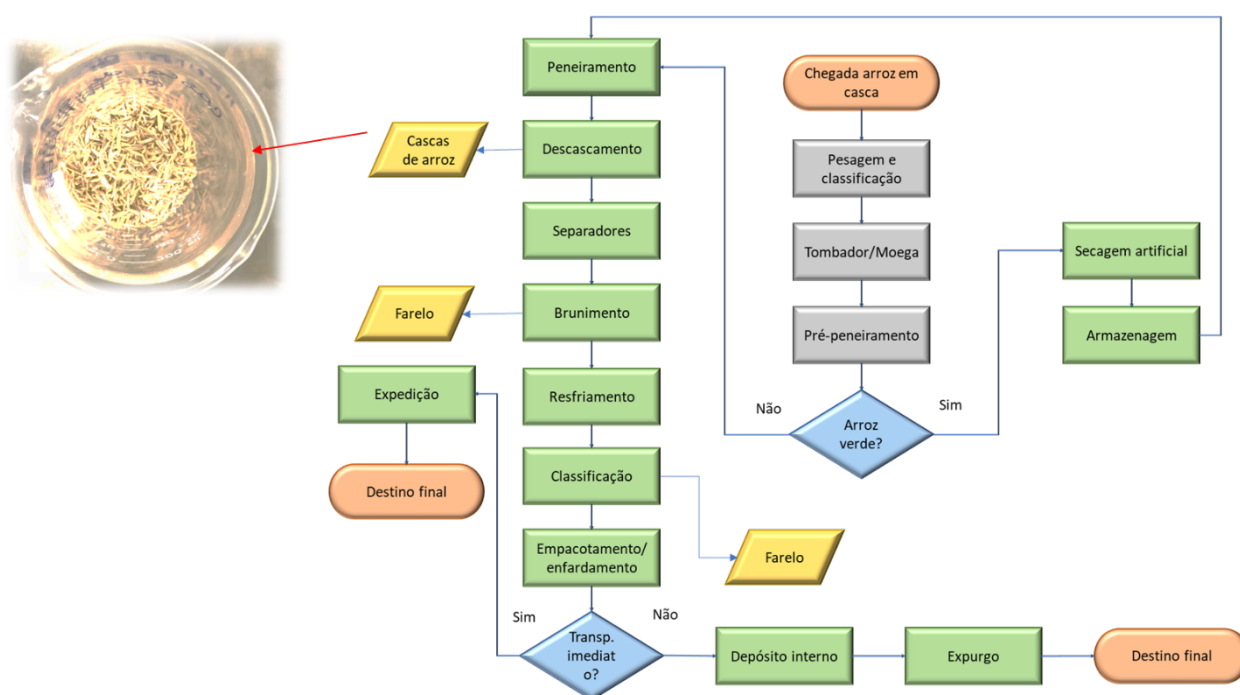
Os materiais usados neste trabalho e suas respectivas origens estão apresentados nos subitens abaixo.

Cascas de arroz *in natura*

As cascas de arroz *in natura*, para a transformação termoquímica da biomassa em biocarvão, foram recebidas de uma beneficiadora de grãos da cidade de Santo Antônio da Patrulha. A produção anual da empresa, de acordo com sua licença de operação é de 84.000 sacas de arroz.

De acordo com análise qualitativa de Fluorescência de Raios X, , essas cascas apresentam elemento majoritário o silício, com teor maior que 50 % e potássio, cálcio, alumínio, manganês, enxofre, ferro e zinco como elementos traços, com teores menores que 5 %.

Figura 12 – Fluxograma do processo de beneficiamento de arroz e obtenção das cascas de arroz *in natura* da empresa beneficiadora doadora



Fonte: Autora (2022)

Resíduo de desbaste de lâmina

Os resíduos de desbaste de lâminas para obtenção do ferro metálico ou ferro zero, foram doados pela Cutelaria Vargas Industria e Comercio de Artigos de Cutelaria Eireli, na cidade de Canoas. Os resíduos de desbaste de lâmina assim como outros resíduos gerados pela Cutelaria Vargas são recolhidos por empresa terceira. A coleta é realizada por prestadora de serviço de recolhimento e destinação de resíduos industriais e Resíduos Classe I - Perigoso. Esse serviço de transporte e destinação de resíduos acarreta custo financeiro para a empresa. Os custos para disposição dos resíduos são calculados por volume acondicionado em tambores. No ano de 2022 cada tambor de 200 litros custou R\$ 200,00.

De acordo com informações dadas pelo proprietário da Cutelaria Vargas, a produção mensal média é de 2000 facas. Segundo o proprietário, o volume de uma faca de 3 mm de espessura é de 25.544,91 mm³ e para a produção de uma faca o percentual de perdas na etapa de desbaste da lâmina é de 25,66%. Com base nas informações obtidas é possível calcular a geração de resíduos gerados pelo desbaste de lâmina na produção média de 2000 unidades, conforme Quadro 9.

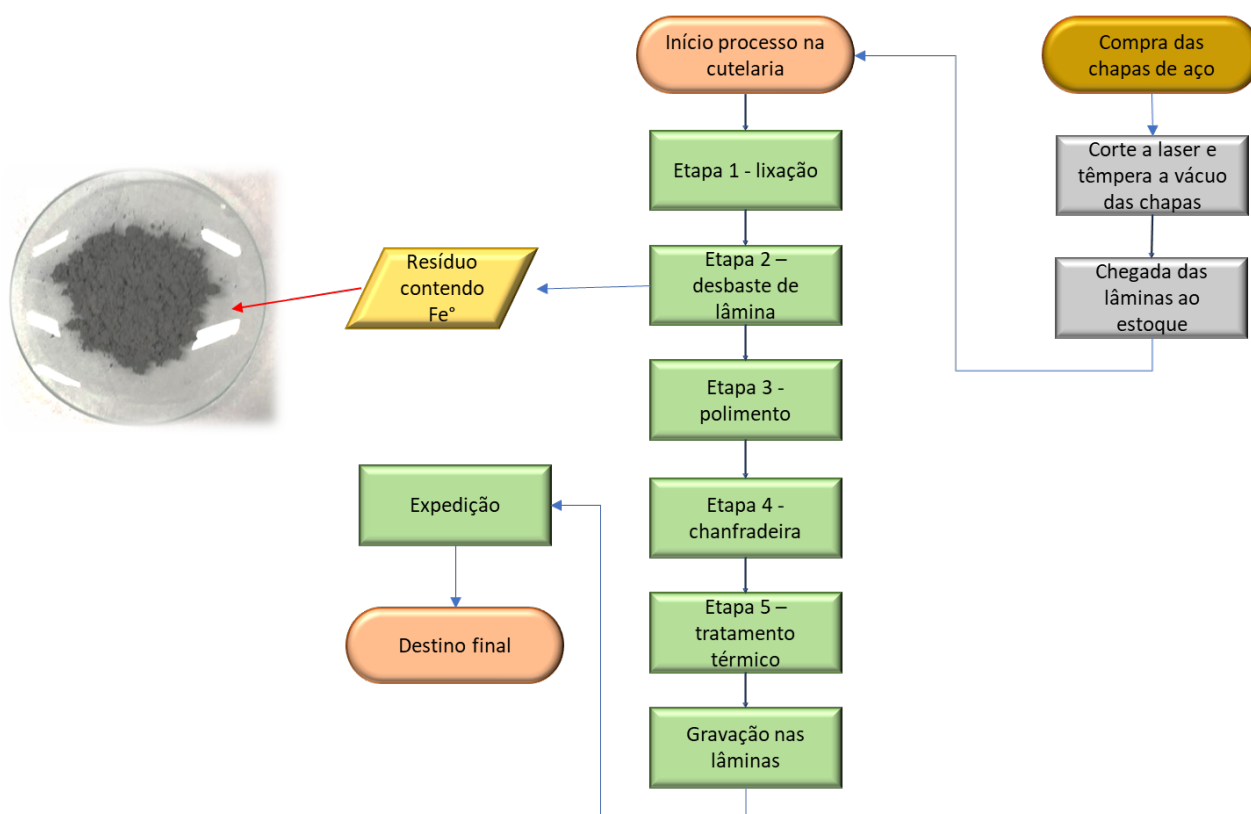
Quadro 9 – Memória de cálculo para resíduos de desbastes de lâmina na produção de facas

Produção média mensal de facas = 2000 unidades		
25.554,91 mm ³ x 2000 unidades	=	51.109.820 mm ³
25,66 % perda desbaste de 7663.473,0 mm ³	=	13.109.648 mm ³
13.109.648 mm ³ em litros no mês (resíduos de desbaste)	=	13,11 litros
Geração de resíduos de desbaste anual (litros)	=	13,11 x 12 = 157,32

Fonte: Autora com dados Cutelaria Vargas (2022)

A Figura 13 apresenta o fluxograma sucinto do processo de obtenção das facas na Cutelaria Vargas, bem como a etapa de desbaste de lâmina na qual são gerados os resíduos de desbaste.

Figura 13 – Fluxograma do processo de cutelaria e obtenção dos resíduos contendo Fe^o da empresa doadora



Fonte: Autora (2022)

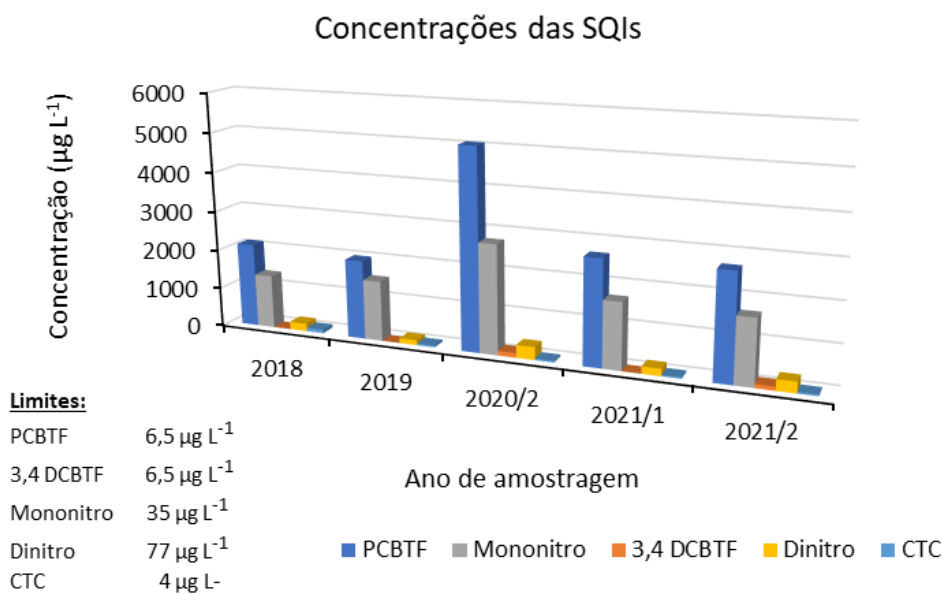
De acordo com análise semi-quantitativa de Fluorescência de Raios X, realizada no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia - itt Fossil - Unisinos no ano de 2021, os resíduos de desbaste de lâmina apresentam elemento majoritário o

ferro, com teor de 75% e outros elementos como magnésio, com 1,95 %; alumínio 2,67 %, cromo 1,15 %. A condutividade elétrica do resíduo de desgaste de lâmina é de $617,37 \mu\text{s cm}^{-1}$ (Autora 2022).

Amostras de água contaminada

As amostras de água contaminada, para a realização do teste de tratabilidade, foram extraídas de um poço de monitoramento, na área de estudo. As amostras foram coletadas pela NewFields, seguindo os procedimentos descritos pela Norma Brasileira NBR ABNT 15.847 de 21 de junho de 2010 – “Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga”. Esse poço apresenta concentrações acima dos limites permitidos de potabilidade para alguns dos compostos analisados, e por isso, esses compostos são considerados como substâncias químicas de interesse (SQIs), conforme apresenta o gráfico da Figura 14. Foram recebidos 10 litros da água.

Figura 14 – Concentrações dos SQIs no período de 2018 a 2021/2 no poço onde foi extraída a amostra de água



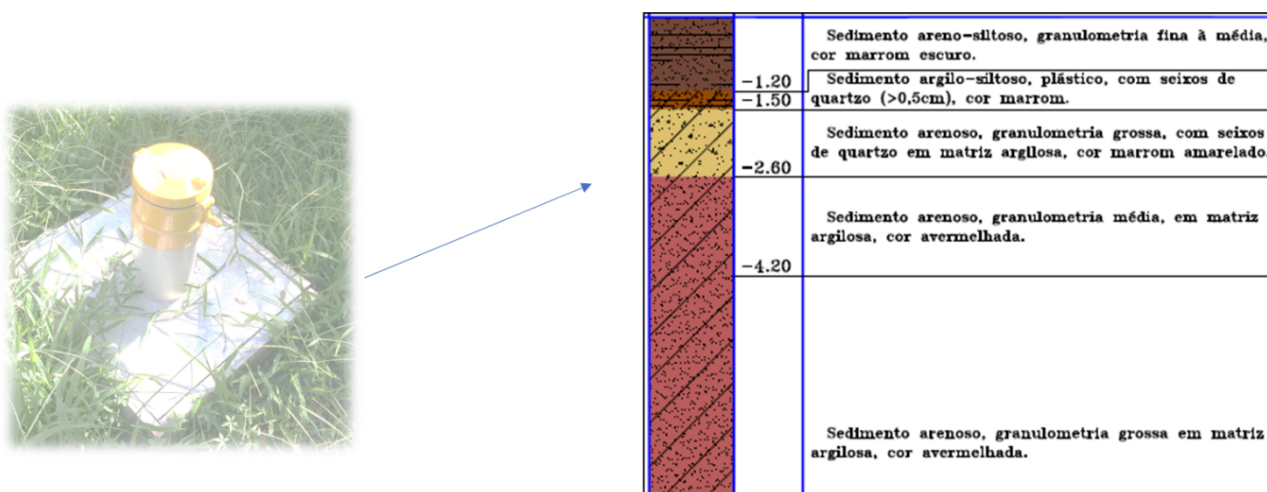
Fonte: Gráfico Autora (2022) com dados da empresa de estudo (2022)

Amostras de solos

As amostras de solo para os pré-testes e para o teste de tratabilidade foram disponibilizadas pelo geólogo responsável pelas perfurações na área de estudo, com o consentimento da empresa responsável pela área de estudo. A coleta seguiu os

procedimentos estabelecidos pela Norma Brasileira NBR ABNT 15.492 de 18 de junho de 2007 – “Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento”. Foram doados solos de 9 pontos, sendo cada um deles referente a profundidades distintas. Dessas 9 amostras foram escolhidas 4 para os pré-testes e 1 para o teste de tratabilidade. A escolha do solo para o teste foi em conjunto com a empresa parceira, considerando aquele com características semelhantes (em termos de profundidade) com o usado para o teste do reagente remediador comercial em laboratório externo. O solo escolhido foi o solo V com profundidades entre 1,20 e 4,30 metros. A quantidade de amostra tratada usada foi de aproximadamente 3.500 g. A descrição do solo de acordo com a profundidade pode ser visualizada na Figura 15.

Figura 15 – Perfil geológico do solo V



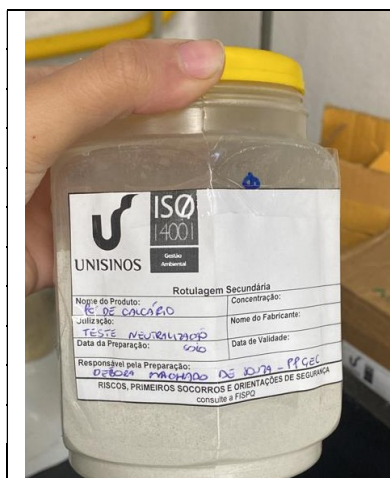
Fonte: NewFields (2022)

Amostra de calcário

A amostra de calcário foi doada pela coordenadora da engenharia agrônoma da Unisinos, professora Regina Modolo e seu orientando de mestrado Roger Ribeiro. A caracterização química da amostra pode ser visualizada no Quadro 10.

Quadro 10 – Composição química da amostra de calcário

Caracterização química (%)	
SiO ₂	12,59
Al ₂ O ₃	3,57
Fe ₂ O ₃	1,69
CaO	43,84
MgO	1,08
Na ₂ O	0,28
K ₂ O	0,63
SrO	0,12
MnO	0,06
P ₂ O ₅	0,12
TiO ₂	0,24

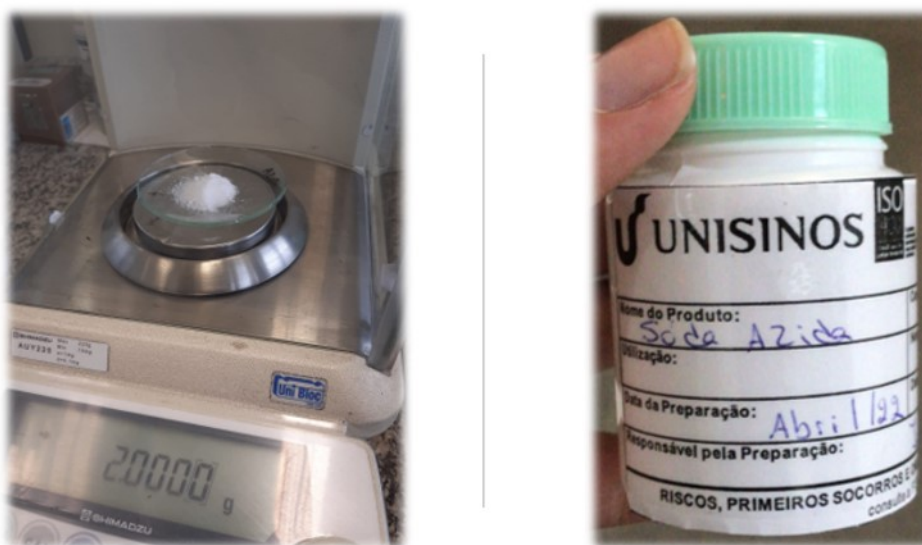


Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2022)

Amostra de azida de sódio

A amostra de azida de sódio (Figura 16) foi doada pelo Laboratório de Análise Ambiental – Unisinos, sob responsabilidade da Laboratorista de Apoio, Jalir Rabello. A azida de sódio, tem fórmula química N₃Na e peso molecular de 65,01 g mol⁻¹. Sua aplicação na presente pesquisa foi de biocida nas amostras de controle. Foram utilizados 2 gramas em cada frasco de amostra controle – frascos de 1 a 4.

Figura 16 – Amostra de azida de sódio



Fonte: Autora (2022)

Área de estudo

A área de estudo é uma área de preservação ambiental, medindo 9.943,409 m², que em sua porção central apresenta uma zona de banhado. A área de interesse é degradada por contaminação secundária das águas subterrâneas, por compostos orgânicos voláteis e semivoláteis. Encontra-se na parte sul da planta industrial, e a jusante da área de Estação de Tratamento Biológico - ETB. O entorno da área possui vegetação fechada, com espécies de plantas de diferentes tamanhos, o que impossibilita o acesso a ele. Não há poços de monitoramento dentro do banhado e sim no entorno dele.

Os resultados das análises de monitoramento da empresa sugerem que a fonte de contaminação dessa área tenha sido secundária, ou seja, através da água subterrânea impactada pelos compostos químicos das áreas produtivas da fábrica que migraram para a área de banhado. As fontes primárias podem ter sido decorrentes de vazamentos em linhas de produção, linhas de efluentes e tanques. As linhas de produção que possivelmente seriam fontes primárias de contaminação, como é o caso da planta que operava com a síntese de intermediários químicos, como PCBTF, além do ácido fluorídrico e cloro para a produção da trifluralina, foram desativadas. Outra fonte primária de contaminação poderia ter sido pelo transporte dos efluentes gerados nas plantas de fabricação, que no passado eram realizados em linhas enterradas desde a planta produtiva até a Estação de Tratamento Primário, porém esta linha foi desativada e hoje é realizada através de tubulações aéreas.

Atualmente as águas pluviais de toda a planta são enviadas para o tanque número I da ETB. Após tratamento às águas do tanque I são passadas para o tanque II onde são realizadas análises de monitoramento e se estiverem dentro dos padrões são enviadas para o corpo receptor conforme licença de operação expedida pela FEPAM. Os tanques III e IV são receptores dos efluentes gerados no processo de produção, um só para os efluentes de trifluralina.

Importante salientar, que atualmente não há registro de fontes de contaminação primária dentro das delimitações da empresa e nem na área de banhado. Mesmo não havendo fonte de contaminação primária no banhado a contaminação não apresenta características de estagnação, havendo variações nas concentrações dos contaminantes.

Substâncias Químicas de Interesse - SQIs

Foram escolhidos cinco compostos orgânicos, entre voláteis e semivoláteis, para serem objeto de estudo na presente pesquisa, conforme apresenta a Figura 17.

Figura 17 – Substâncias Químicas de Interesse (SQIs) utilizadas no estudo

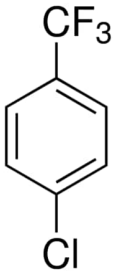
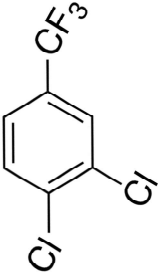
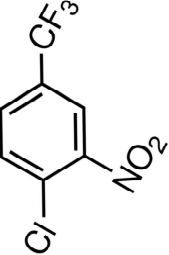
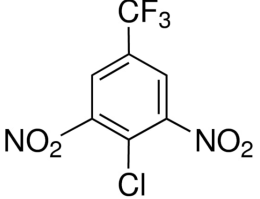
PCBTF	3,4 DBCTF	MONONITRO	DINITRO	TETRACLORETO DE CARBONO
I. Composto orgânico semivolátil;	I. Composto orgânico semivolátil.	I. Composto orgânico semivolátil.	I. Composto orgânico semivolátil.	I. Composto orgânico volátil.
II. Intermediário químico para a produção de herbicidas e pesticidas. Ex: Trifluralina.	II. Intermediário químico para produção de herbicidas e pesticidas.	II. Intermediário químico para a produção da trifluralina (herbicida);	II. Intermediário químico utilizado atualmente para produção da trifluralina e flumetralin.	II. Possível ingrediente químico para produção do herbicida 2,4-D-dimetilamina.
III. Desde 2011 o prédio de produção do PCBTF foi desativado.	III. Não há mais utilização do mesmo na fábrica.	III. Não há mais utilização do mesmo na fábrica.	III. O composto é importado da China, sendo recebido em isotanques e armazenado na área de depósitos;	III. Não há mais utilização do mesmo na fábrica.

As SQIs desse estudo foram definidas primeiramente pela empresa NewFields e posteriormente pela Unisinos e empresa parceira do projeto. A NewFields considera como Substâncias Químicas de Interesse, presentes nas águas subterrâneas do local, todas as substâncias cuja detecção máxima ultrapassem o valor de referência da Portaria do Ministério da Saúde n° 888, de 2021. Na ausência de valor orientador segundo essa norma, valores de referência são usados, seguindo a ordem de prioridade: Resolução CONAMA n° 420/2009; Decisão de Diretoria n° 125/2021/E da CETESB; e valores orientadores para água potável da USEPA de 18 de novembro de 2022 (NewFields, 2022).

O Quadro 11 apresenta algumas propriedades das SQIs, relevantes para a pesquisa e interpretação dos resultados encontrados.

Quadro 11 – Propriedades das Substâncias Químicas de Interesse (SQIs)

(continua)

Composto	Paraclorobenzotrifluoreto/ 4 clorobenzotrifluoreto	3,4 Diclorobenzotrifluoreto	3 Nitro 4 clorobenzotrifluoreto	4 cloro 3,5 dinitrobenzotrifluoreto	Tetracloro de carbono
Abreviação	PCBTF ⁽¹⁾	3,4-DCBTF ⁽¹⁾	Mononitro	Dinitro	CTC
Classificação	SCOV	SCOV	SCOV	SCOV	COV
N° CAS	98-56-6 ⁽¹⁾	328-84-7 ⁽¹⁾	121-17-5 ⁽¹⁾	393-75-9 ⁽¹⁾	56-23-5 ⁽¹⁾
Nome IUPAC	4-cloro- α,α,α -trifluoro-tolueno	3,4-dicloro- α,α,α -trifluoro-tolueno	4-cloro-3-nitro- α,α,α -trifluoro-tolueno	4-cloro-3,5-nitro- α,α,α -trifluoro-tolueno	tetraclorometano
Peso molecular (g mol ⁻¹)	180,55 ⁽¹⁾	215,0 ⁽¹⁾	225,55 ⁽¹⁾	270,55 ⁽¹⁾	153,83 ⁽¹⁾
Ponto de ebulição (°C)	138,5 ⁽¹⁾	173,5 ⁽¹⁾	222,0 ⁽¹⁾	>250 ⁽⁶⁾	76,5 ⁽¹⁾
Temperatura de ignição	600 °C	>500 °C		> 560 °C	> 982 °C
Densidade (g cm ⁻³)	1,34 ⁽¹⁾	1,478 ⁽¹⁾	1,542 ⁽¹⁾	1,6 ⁽¹⁾	1,58 ⁽¹⁾
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ @25°C)	84,5 ⁽¹⁾	15 ⁽¹⁾	Insolúvel ⁽¹⁾	50 ⁽⁶⁾	793 ⁽¹⁾
Log Kow	3,6 ⁽¹⁾	2,39 ⁽⁷⁾	3,42 ⁽⁴⁾	2,5 ⁽⁶⁾	2,83 ⁽¹⁾
Limite de concentração em águas subterrâneas (µg L ⁻¹)	6,5 ⁽²⁾	6,5 ⁽²⁾	35 ⁽¹²⁾	77 ⁽¹²⁾	4 ⁽³⁾
Fórmula molecular	C ₇ H ₄ ClF ₃ ⁽¹⁾	C ₇ H ₃ Cl ₂ F ₃ ⁽¹⁾	C ₇ H ₃ ClF ₃ NO ₂ ⁽¹⁾	C ₇ H ₂ ClF ₃ N ₂ O ₄ ⁽¹⁾	CCl ₄ ⁽¹⁾
Estrutura química					

(conclusão)

Composto	Paraclorobenzotrifluoreto/ 4 clorobenzotrifluoreto	3,4 Diclorobenzotrifluoreto	3 Nitro 4 clorobenzotrifluoreto	4 cloro 3,5 dinitrobenzotrifluoreto	Tetracloro de carbono
Aparência	Líquido incolor claro com um odor aromático ⁽¹⁾	Líquido incolor. Irritante e narcótico em altas concentrações ⁽¹⁾	Líquido incolor a escuro ⁽¹⁾	Aparece como cristais amarelos ⁽¹⁾	Clorado límpido, incolor ⁽¹⁾
Transformação ambiental - ar	Degrada por reação com produtos fotoquimicamente produzidos radicais hidroxila; Produto principal: 2-cloro-5-trifluorometilfenol ⁽⁸⁾	NE	NE	NE	NE
Meia vida – ar	67 dias ⁽⁸⁾	40 dias ⁽⁵⁾ a 200 dias ⁽¹⁾		252 dias ⁽¹¹⁾	1,8 a 18,3 anos ⁽⁹⁾
Transformação ambiental - água	Fotólise aquosa do produto de oxidação atmosférica primária, o - CTFP, produz ácido 3,4-dihidroxibenzoico ⁽⁸⁾	NE	NE	NE	NE
Meia vida de volatilização – água	4,0 horas p/ um rio (1 m prof., fluindo 1 m / s) 5,3 dias p/ um lago o (1 m prof. fluindo 0,5 m / seg) e 2,0 dias p/ um lago (2 m prof.) ⁽⁸⁾	Em um rio 4,3 h; um lago modelo 5,8 dias, uma lagoa de 2 m de profundidade cerca de 2,1 a 53 dias ⁽¹⁾	NE	NE	Lençol freático: 7 dias a 1 ano Água superficial: 6 meses a 1 ano ⁽⁹⁾
Transformação ambiental - solo	Com base na pressão de vapor mostrada acima, o potencial de volatilização do solo seco pode existir ⁽⁸⁾	NE	NE	NE	NE
Meia vida - solo	NE	NE	NE	NE	6 meses a 1 ano ⁽⁹⁾
Fator de bioconcentração (pH 1-10 @ 25 ° C)	249,88 ⁽⁸⁾	280 a 2.800 ⁽¹⁰⁾	NE	NE	NE

NE – não encontrado na literatura

Fonte: ¹Pubchem (2020); ²USEPA Tap Water (2022); ³Portaria de Consolidação nº5 Ministério da Saúde (2017); ⁴ EMD Millipore Corporation (2013); ⁵ Maul et al. (1999); ⁶ Merck KGaA (2010); ⁷ Lava et al. (2013); ⁸NTP (2009); ⁹Howard et al. (1991); ¹⁰Maná (2004); ¹¹Estatísticas da Suécia (2010), ¹² NewFields (2021)

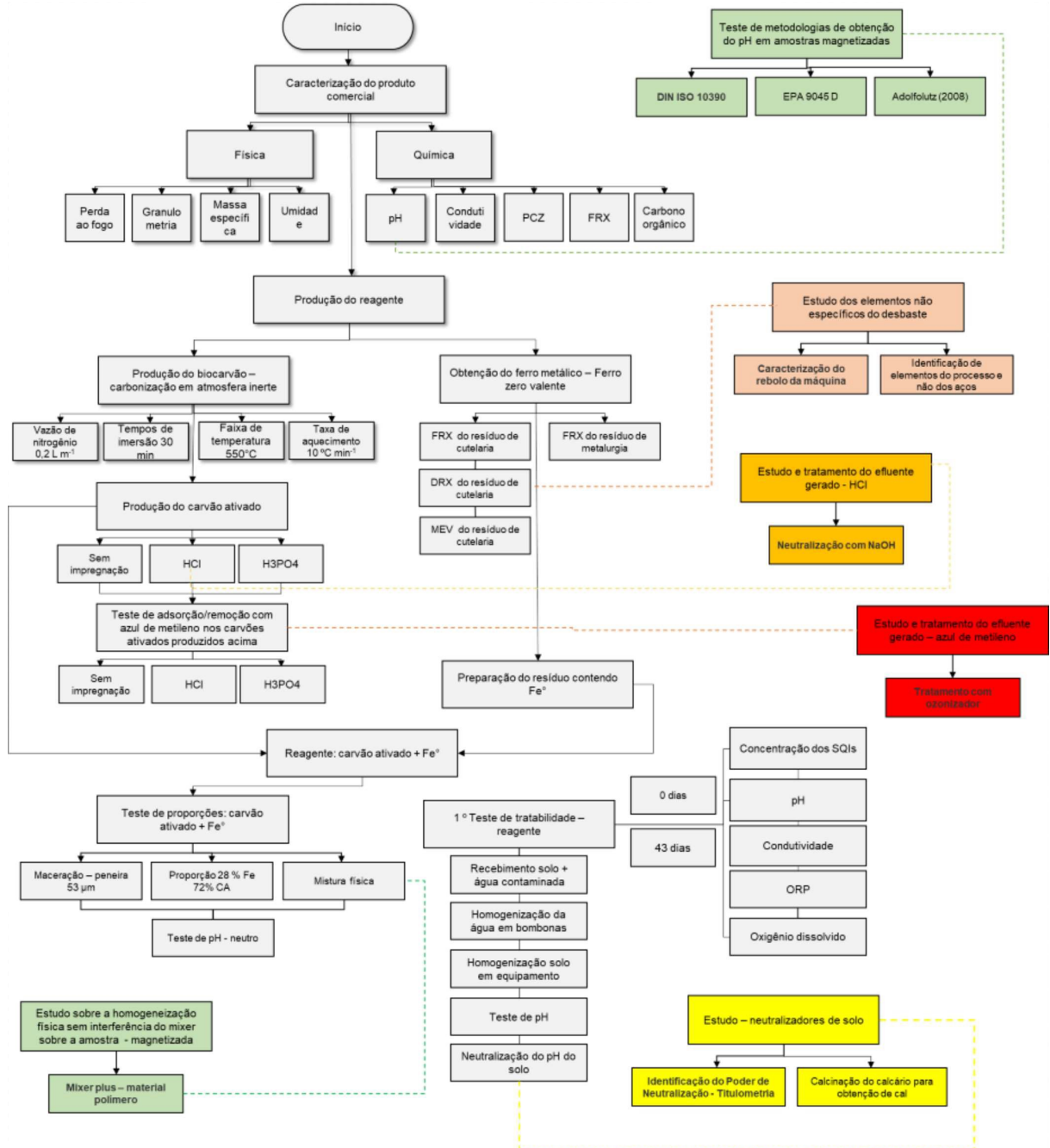
Programa Experimental do trabalho

O programa experimental para o desenvolvimento do trabalho está resumido e apresentado no fluxograma da Figura 18.

Foram realizadas cinco etapas:

- a) Etapa 1: Caracterização - Produto comercial;
- b) Etapa 2: Produção do reagente redutor;
- c) Etapa 3: Caracterização – Novo produto;
- d) Etapa 4: Tratamento dos efluentes gerados –
- e) Etapa 5: Estudo sucinto da viabilidade de transformação em produto comercial

Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho



Legenda

- Etapas I, II, III
- Teste pH – estudo das interferência amostras magnetizadas
- Estudo das interferências FRX - amostra resíduo de desbaste de lâmina
- Etapa IV
- Etapa IV
- Estudo para pré-testes de tratabilidade

3.1 ETAPA 1: Caracterização do produto comercial

A caracterização do produto comercial foi realizada com o objetivo de obter parâmetros para a produção de um novo produto/reagente. As análises, bem como metodologia/equipamentos estão descritas de forma sucinta no Quadro 12.

Quadro 12– Análises de caracterização do produto comercial

Parâmetro	Método/equipamento	Laboratório
Carbono orgânico total (COT)	Método de Walky-Black por via úmida	Química e Farmácia - Unisinos
Composição química elementar inorgânica	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, por energia dispersiva.	itt Oceaneon - Unisinos
Tamanho da partícula	Difração a laser	LCVMat - Unisinos
Volume dos poros	Barrett-Joyner-Halenda (BJH)	LCVMat - Unisinos
Massa específica	Picnômetro (gás hélio) Modelo AccuPyc II 1340	LCVMat - Unisinos
Potencial de Carga Zero (PCZ)	Experimento dos 11 pontos	Química e Farmácia; Alimentos – Unisinos
Potencial hidrogeniônico	pHmetro de bancada	Química e Farmácia - Unisinos
Condutividade elétrica	Condutímetro de bancada	Química e Farmácia - Unisinos
Teor de umidade	Método de estufa	LCVMat – Unisinos
Teor de ferro	Absorciométrica de Ferro como Complexo Fe-ofenantrolina	LCVMat e Ambiental - Unisinos

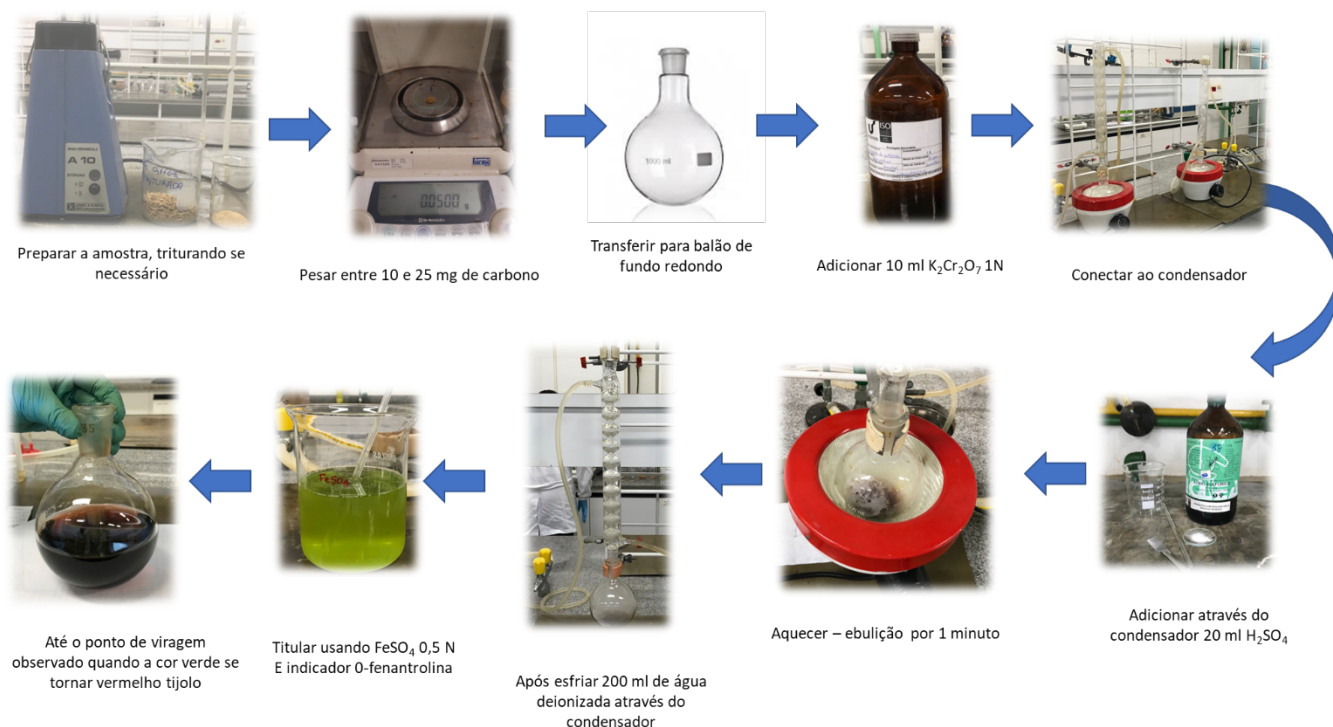
Fonte: Autora (2022)

Devido ao magnetismo identificado na amostra, a análise de difração a laser foi realizada após ser submetida a fluxo de 50%, dispersa em água 2 gts triton, irregular, IR 1.81 Ultra externo 100 W por 2 minutos e posteriormente ultra interno de 40 W 1200 segundos.

Carbono orgânico total pelo Método de Walky-Black por via úmida

O método consiste na oxidação do carbono orgânico presente na amostra, por via úmida, com $K_2Cr_2O_7$ 1 N em meio ácido. O aquecimento é conduzido sob refluxo para condensar os vapores, evitando a concentração das soluções reagentes e, impedindo a elevação da temperatura de ebulição, com isso minimiza-se a decomposição térmica do $K_2Cr_2O_7$ e o $K_2Cr_2O_7$ remanescente é determinado através de titulação com solução de $FeSO_4$ 0,5 N (conforme mostra a Figura 19). Conforme o método a amostra deve ser preparada previamente através de trituração.

Figura 19 – Fluxograma das etapas da análise de COT pelo Método Walky-Black



Fonte: Autora (2022)

Potencial de Carga Zero (PCZ)

O potencial de carga zero, assim como potencial zeta, são indicadores quanto a aglomeração e dispersão de partículas. Os óxidos de ferro e de alumínio tendem a possuir PCZ com valores mais elevados, do que quando comparados a caulinita e a matéria orgânica que apresentam baixos valores (RIBEIRO, 2011). Próximos ao PCZ há maior floculação. Em contrapartida, quanto maior o afastamento maior será a dispersão das partículas, que se repelem umas às outras superando as forças de Van Der Waals responsáveis por promover a agregação (USP, 2013). A identificação do ponto de carga zero auxilia o entendimento de agregação das partículas, podendo ainda, determinar se a estrutura está dispersa ou floculada (FARIAS, 2012). A agregação das partículas sob condições ambientais, pode afetar a mobilidade, toxicidade e atividade biológica, ocasionando risco ao ambiente (YIRSAW et al., 2016).

A análise foi realizada no laboratório de química e farmácia, utilizando o “experimento dos 11 pontos”, escrito por Regalbuto e Robles (2004). O método consiste em preparar uma mistura de 50 mg da amostra em 50 ml de solução aquosa (HCl e NaOH) em diferentes condições de pH, após 24 horas sob agitação

medir pH novamente. O PCZ é determinado através de gráfico, onde o pH final se mantém constante independentemente do inicial.

Teste de tratabilidade

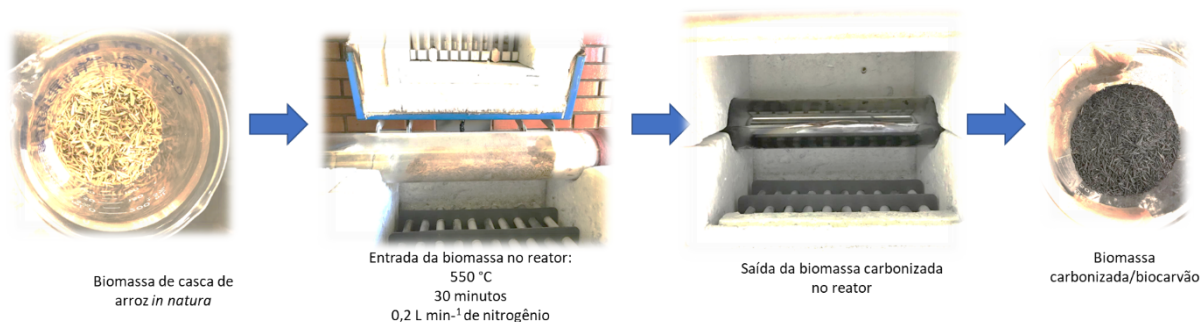
O teste de tratabilidade tem como o objetivo testar o efeito de tratabilidade do reagente no solo e água contaminados. No reagente remediador comercial o teste foi realizado em laboratório externo contratado pela empresa parceira. O resultado do teste foi compartilhado pela empresa parceira.

3.2 ETAPA 2: Desenvolvimento do produto/reagente

3.2.1 Produção do biocarvão

O biocarvão foi produzido por transformação termoquímica da biomassa de casca de arroz em material carbonizado, em atmosfera inerte, N_2 com vazão fixa, conforme Figura 20. As corridas para obtenção do biocarvão foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais - LCVMat da Unisinos.

Figura 20 – Transformação química da biomassa de casca de arroz em biocarvão



Fonte: Autora (2022)

As condições de operação do reator durante a carbonização são apresentadas na Tabela 1, as mesmas foram definidas baseadas nos resultados de estudos anteriores - dissertação de mestrado Souza (2019) e Tese de doutorado de Kappler (2021) com a mesma biomassa, além de artigos produzidos pelo grupo de pesquisa em biomassa, do NucMat, como os de Lima et al. (2022) artigo publicado na Revista Mix Sustentável e Souza et. al. (2023) artigo aceito na Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica.

Tabela 1 – Condições de operação do reator durante a carbonização

Temperatura	550 °C
Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	10
Rampa de aquecimento (min)	55
Tempo de imersão (min)	30
Tempo de residência (min)	
Vazão de nitrogênio (L min ⁻¹)	0,2

Fonte: Autora (2022)

3.2.2 Testes de adsorção

Para testar a adsorção e degradação dos contaminantes, foi realizada análise de adsorção azul de metileno. O corante azul de metileno é um composto orgânico solúvel em água, com massa molar de 319,85 g mol⁻¹ e fórmula molecular C₁₆H₁₈N₃S (VIEIRA, 2014) que entre suas diversas aplicações, pode ser usado como simulador de contaminante em teste de adsorção.

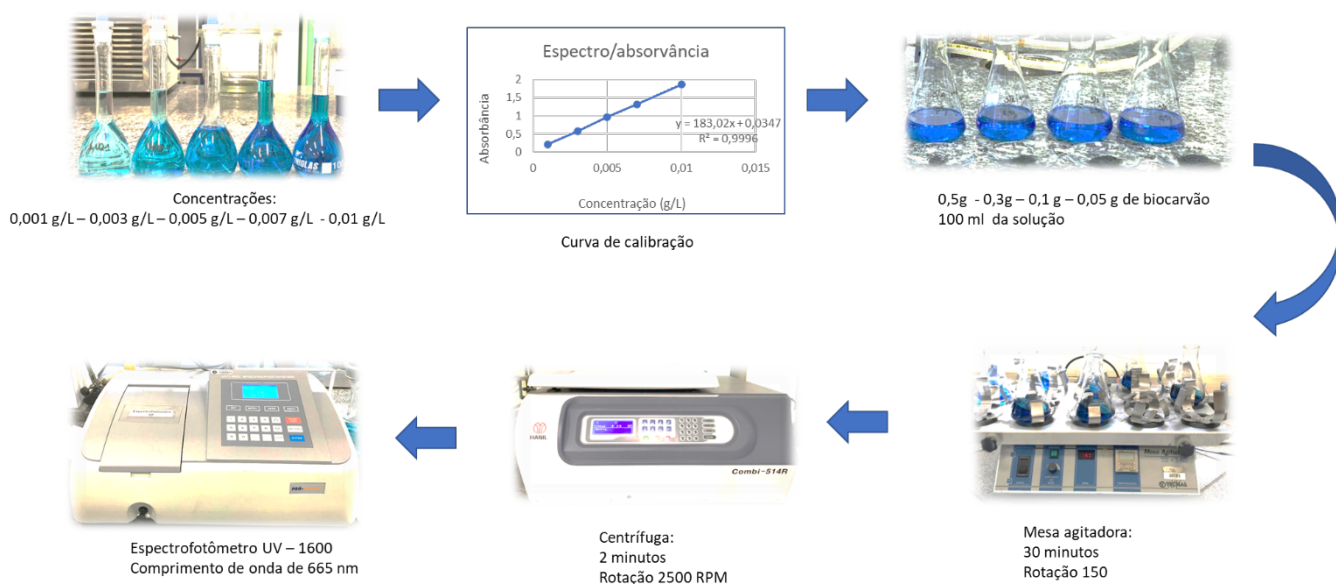
Foram realizados testes nas amostras de biocarvões e na amostra contendo ferro. Os testes foram realizados com granulometrias diferentes com o objetivo de identificar qual a melhor granulometria a ser usada. As granulometrias testadas foram: 53 µm, 75 µm, 106 µm e 150 µm. Também foram realizados testes de incorporação do biocarvão a ácidos para verificar se haveria o aumento da adsorção após a incorporação desses ácidos.

Teste de impregnação – os testes de impregnação foram realizados de acordo com os seguintes métodos:

- Biocarvão impregnado com ácido clorídrico 5% (v / v) na proporção de carbono para ácido de 1:10 (p / v) durante 24 horas. Sendo utilizado 2 gramas de biocarvão para 20 ml de ácido clorídrico. Após, foi filtrado e seco em forno a 110 ° C por 3 horas (HANUM et al., 2017).
- Biocarvão impregnado com H₃PO₄ concentrado (85%) por 24 horas. Sendo utilizado 1 grama de biocarvão e 40 ml de H₃PO₄ concentrado (85%). Em seguida, foi realizada filtração a vácuo e o material sólido foi lavado com água deionizada de forma abundante em temperatura ambiente para eliminar o excesso do ácido. Após a lavagem, o biocarvão foi seco em estufa a 50 °C por 12 h e armazenado (TEIXEIRA, 2020).

Teste de adsorção – Os testes foram realizados conforme fluxograma da Figura 21. Onde primeiro foi realizada a curva de calibração do azul de metileno e obtenção da equação de 1° ordem na qual foi usada posteriormente para a identificação da concentração final da amostra. A partir da solução aquosa de azul de metileno de $0,01 \text{ g l}^{-1}$ (solução-problema), foram preparadas soluções com concentração de $0,001 \text{ g l}^{-1}$, $0,003 \text{ g l}^{-1}$, $0,005 \text{ g l}^{-1}$, $0,007 \text{ g l}^{-1}$ e $0,005 \text{ g l}^{-1}$, fazendo as diluições necessárias com água destilada. Após foram medidas as absorvâncias e realizada a curva no Excel.

Figura 21– Teste de adsorção com o corante azul de metileno



Fonte: Autora (2022)

3.2.3 Obtenção do ferro zero valente ou metálico

O ferro zero valente ou metálico foi obtido em indústria de cutelaria, no resíduo gerado em máquina de desbaste de lâminas. A amostra ficou em estufa 24 horas a 105°C para retirada de umidade, posteriormente foi para o moinho de bolas e após agitador de peneiras. Foram utilizadas as amostras passantes na peneira de 53 micrômetros.

3.2.4 Homogeneização do biocarvão + o ferro metálico

A homogeneização para incorporação do biocarvão ao ferro metálico foi realizada de forma física sem adição de composto químico para evitar a geração de

efluentes líquidos. Foram realizados três testes de proporção com o ferro e o biocarvão, baseado no teor de carbono contido na amostra de biocarvão e no teor de ferro contido na amostra de resíduo de desbaste de lâmina. A definição de qual proporção usar foi feita pela análise de pH, sendo escolhida a proporção com pH mais próximo do neutro. O pH neutro no reagente é uma característica requerida pois ele deve manter o meio no qual será aplicado neutro ou o mais próximo possível. O procedimento, em escala laboratorial seguiu da seguinte forma:

- a) Mistura em misturador automático Mixer Plus Teprom de escala laboratorial, durante 5 minutos e rotação 5 (SOUZA CB, 2011) utilizando copo descartável, de polímero, com tampa. O tipo de homogeneizador foi escolhido considerando o recipiente no qual seria realizado a mistura, nesse caso, polímero, devido ao magnetismo presente na amostra contendo ferro;
- b) Análise de determinação do pH da mistura.

A homogeneização foi realizada no laboratório de química e farmácia da Unisinos.

3.2.5. Pré-testes - tratabilidade

Antes do teste de tratabilidade foram realizados pré-testes com solos e agente neutralizador:

- a) Calcário foi colocado em forno mufla a 900 °C durante 5 horas;
- b) Foi determinado a reatividade (RE) da cal - A reatividade (RE) ou taxa de finura é a determinação do seu tamanho da partícula. Um calcário de boa qualidade é aquele que apresenta maior proporção de partículas menores que 0,3 mm. A Portaria 03 de 12 de junho de 1998, do Ministério da Agricultura estabelece os valores mínimos de reatividade (RE) para calcários: 100% passante na peneira de 2,0 mm, 70% pela de 0,84 mm e 50% pela de 0,3 mm.
- c) Determinação do poder de neutralização – Onde 0,5 de cal foi adicionado a 50 ml de solução de HCl 0,5 M em Becker coberto por vidro de relógio. A solução foi fervida por 5 minutos e após esfriada transferida para balão volumétrico de 100 ml e completados com água deionizada. A mistura foi homogeneizada filtrada em papel filtro de porosidade média. Foram

extraídos 50 ml da solução filtrada e transferida para Erlenmeyer de 125 ml. Em seguida titulado com 3-5 gotas da solução de fenolftaleína e solução padronizada de NaOH 0,25 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma cor rosada do indicador. O poder de neutralização é obtido pela equação 3.1.

$$PN (\%) = 10(25 \times M_1) - (V_b \times M_2) / m \quad (3.1)$$

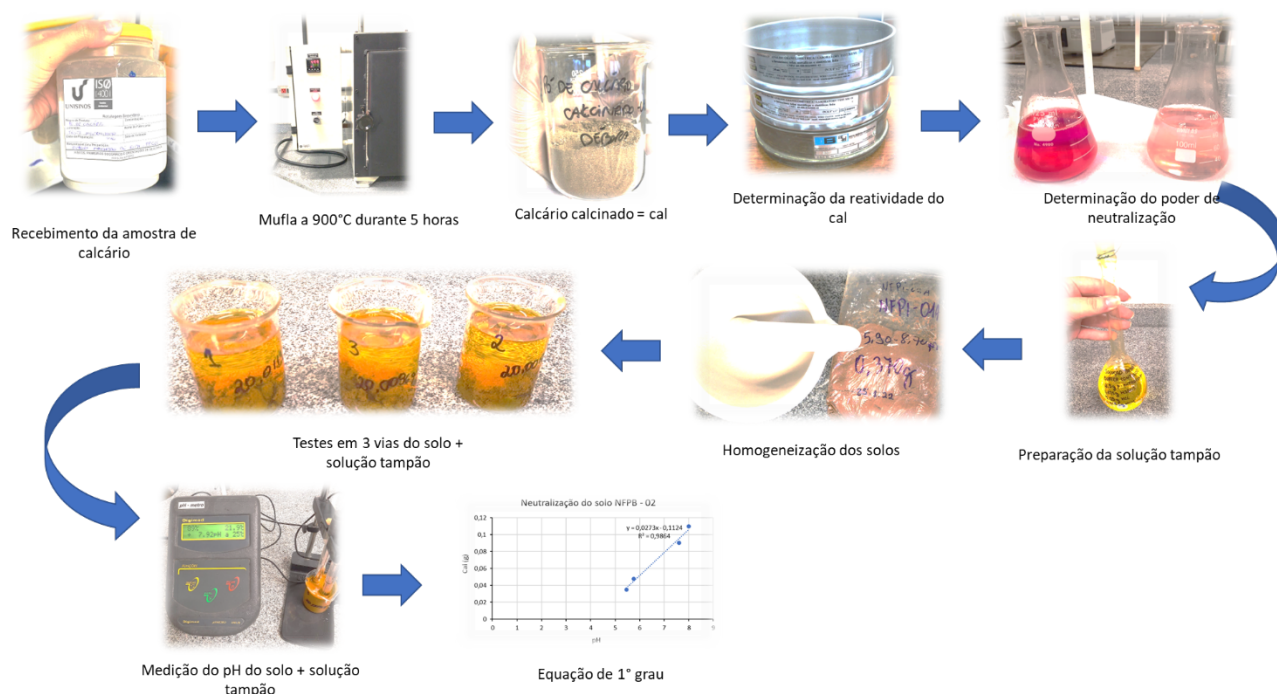
Onde: PN é o poder de neutralização em (%); M₁ a concentração da solução de HCl; M₂ concentração da solução de NaOH em (mol l⁻¹); V_b o volume da solução de NaOH gastos na titulação média em (mol l⁻¹); m a massa inicial da amostra em (g).

- d) Preparação do tampão p-nitrofenol de pH 8,0 ± 0,1 para determinar a necessidade de cal – Foram dissolvidos: 10 g de p-nitrofenol; 7,5 g de H₃BO₃; 37 g de KCl; 5,25 g de KOH. Adicionado em balão volumétrico de 1000 ml completando com água deionizada. A necessidade de cal é encontrada com a equação 3.2.

$$\text{Necessidade de cal (kg CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}) = (8,00 - \text{pH}) 5600 \quad (3.2)$$

- e) Os solos obtidos da área contaminada foram então medidos quanto ao seu potencial hidrogeniônico. Em solos ácidos foram realizados testes de neutralização.
- f) Posteriormente foi desenvolvido gráfico de Excel para identificar a equação linear de primeira ordem quanto a necessidade de cal/solo.

Figura 22 – Processo de pré-testes de neutralização do solo para uso posterior no teste de tratabilidade



Fonte: Autora (2022)

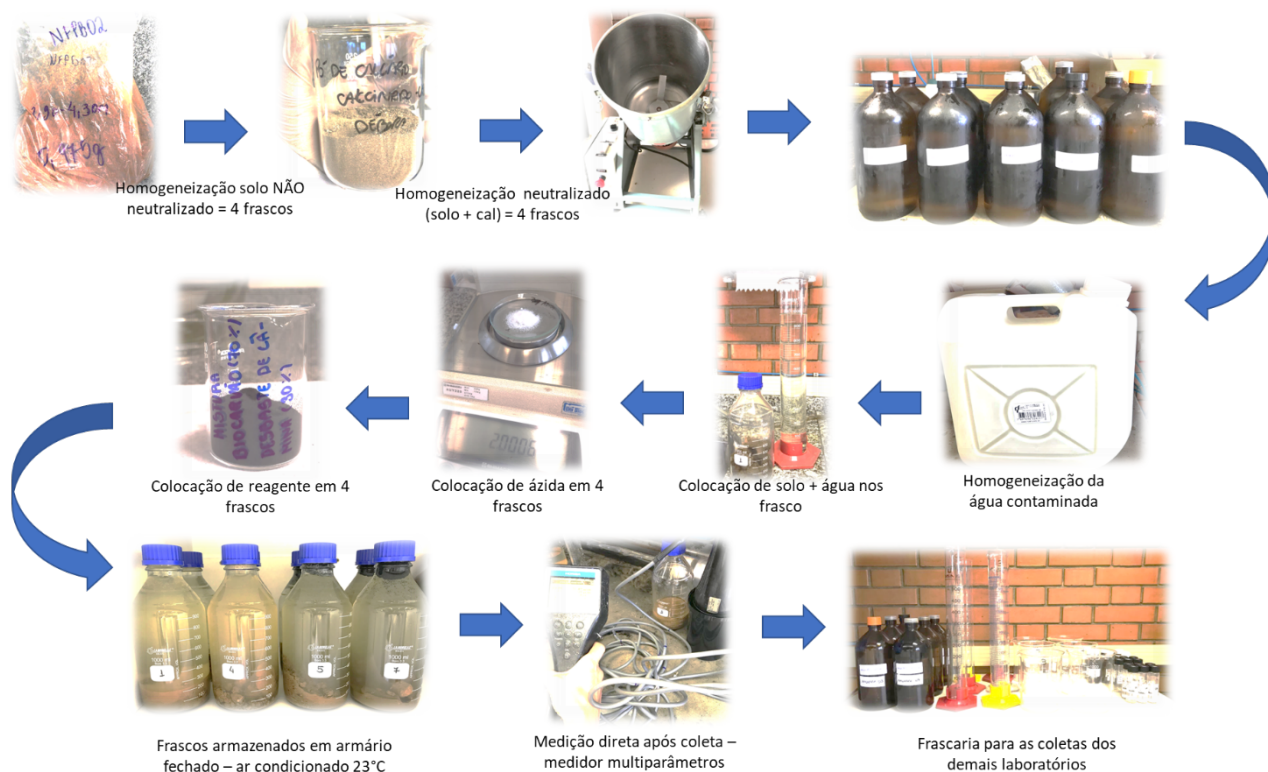
3.2.6 Teste de tratabilidade

O teste do efeito de tratabilidade, do reagente desenvolvido na água contaminada, foi realizado baseado no método adotado pelo laboratório Merieux NutriSciences (NewFields, 2021):

- Foram separados 8 frascos tipo Schott de 1000 ml cada. Adicionado 335 g do solo e 950 ml de água contaminada, ambos coletados na área de interesse.
- Em quatro dos 8 frascos foram adicionadas 2 gramas de azida de sódio e 4 frascos com 2,85 gramas de reagente produzido.
- Os frascos foram virados de cabeça para baixo diariamente, para misturar os sólidos e água subterrânea e aliviadas a pressão.
- Após 24 horas de início de testes foram retiradas amostras de 2 frascos sendo medidos parâmetros instantâneos e preparadas amostras para laboratórios externos.

- e) As amostras dos outros 6 frascos foram coletadas e medidas após 42 dias de início do teste.

Figura 23 – Esquema de como foi realizado o teste de tratabilidade



Fonte: Autora (2022)

O teste foi realizado no LCVMat, dentro de armário fechado sem a presença de luz e com temperatura na sala controlada em 23 °C com auxílio de condicionador de ar. Durante o teste foram estudadas e analisadas amostras de água e de solo. O Quadro 13 apresenta os parâmetros que foram analisados nas amostras de água. Nas amostras de solo foram analisados os elementos químicos inorgânicos através da análise qualitativa de FRX realizada no LCVMat.

Quadro 13 – Parâmetros analisados nas amostras de água durante o teste de tratabilidade

Parâmetro	Método	Local
Carbono orgânico total	Equip. multi N/C Series Fast and Reliable TOC-/TNb Analysis	Lab. Saneamento
Carbono inorgânico	Equip. multi N/C Series Fast and Reliable TOC-/TNb Analysis	Lab. Saneamento
Carbono total	Equip. multi N/C Series Fast and Reliable TOC-/TNb Analysis	Lab. Saneamento
Temperatura	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Oxigênio dissolvido	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Potencial hidrogeniônico	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Potencial de oxidação e redução	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Condutividade	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Sólidos totais dissolvidos	Equipamento Multiparâmetro Horiba	LCVMat
Substâncias químicas de interesse	Cromatógrafo	Lab. Da Empresa de estudo
Compostos orgânicos voláteis	Cromatógrafo	ALS
Ferro total	Método 3500-Fe B. Phenantrolina do Standard Methods APHA	LCVMat
Elementos químicos inorgânicos	Fluorescência de Raios X	LCVMat

Fonte: Autora (2022)

3.3 ETAPA 3: Caracterização do novo produto – reagente remediador

O produto desenvolvido na etapa anterior foi submetido às mesmas análises que o produto comercial. Os resultados encontrados no produto comercial serviram de base para a produção do novo produto, considerando que alguns testes apresentam diferenças dessa forma não podem ser comparados de forma exata.

3.4 ETAPA 4: Tratamento dos efluentes gerados

O efluente contendo azul de metileno foi tratado através de equipamento ozonizador Marca OZ. O princípio do equipamento é a transformação do oxigênio do ar atmosférico em O₃, através da quebra da molécula de oxigênio. São necessários 90 minutos no equipamento para tratar 250 mL de efluente contendo azul de metileno.

O efluente contendo HCl foi tratado com NaOH 1M.

3.5 ETAPA 5: Estudo da viabilidade de transformação em produto comercial

O estudo da viabilidade de transformação do produto produzido em escala laboratorial para escala comercial foi realizado de forma sucinta, considerando apenas os custos de produção.

Rendimento

O cálculo do rendimento biocarvão produzido a 550°C é realizado pela equação 3.3.

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{massa carbonizado} / \text{massa da biomassa}) \times 100 \quad (3.3)$$

Volume de nitrogênio e valor gasto

O volume gasto em uma corrida de carbonização da biomassa de cascas de arroz para biocarvão e o valor em reais são realizados pelas equações 3.4 e 3.5. O valor do cilindro de nitrogênio foi calculado com o preço de mercado no mês de novembro de 2022.

$$\text{Volume gasto (litros)} = \text{tempo total (min)} \times \text{vazão de nitrogênio (l min}^{-1}\text{)} \quad (3.4)$$

$$\text{Valor gasto (R\$)} = \text{volume gasto} \times \text{valor do cilindro} / \text{volume do cilindro} \quad (3.5)$$

Consumo energético e valor gasto

O consumo energético em uma corrida para carbonização de biomassa de casca de arroz *in natura* em biocarvão a 550° C e o valor em reais são calculados pelas equações 3.6 e 3.7. A tarifa de energia usada foi a convencional do mês de novembro de 2022 da Equatorial Energia.

$$\text{Consumo energético total (kWh)} = \text{Potência do reator (kW)} \times \text{tempo total (min)} \quad (3.6)$$

$$\text{Valor gasto (R\$)} = \text{consumo energético} \times \text{Tarifa Equatorial convencional} \quad (3.7)$$

Consumo energético da preparação das amostras e valor gasto

O consumo energético durante e valor gasto da preparação prévia da amostra de desbaste de lâmina no moinho de bolas + agitador magnético e a preparação prévia da amostra de biocarvão de cascas de arroz no moinho de bolas + agitador magnético são calculados pelas equações 3.8 e 3.9. A tarifa de energia usada foi a convencional do mês de novembro de 2022 da Equatorial Energia.

Consumo energético total (kWh) = (potência x tempo moinho) + (potência x tempo agitador) (3.8)

Valor gasto (R\$) – consumo energético x Tarifa Equatorial convencional (3.9)

Consumo mistura das amostras e valor gasto

O consumo energético durante a mistura física das amostras de desbaste de lâmina e de biocarvão de cascas de arroz em mixer de pequena escala e valor gasto com energia elétrica, são calculados pelas equações 3.10 e 3.11.

Consumo energético (kWh) = potência do equipamento x tempo (3.10)

Valor gasto (R\$) – consumo energético x Tarifa Equatorial convencional (3.11)

Custo com a logística das amostras

O custo de logística para o transporte das cascas de arroz, da cidade de Santo Antônio da Patrulha e do resíduo de desbaste da cidade de Canoas, ambos levados até a cidade de São Leopoldo são calculados pela equação 3.12. Preço da gasolina no mês de novembro em Santo Antônio da Patrulha.

Logística beneficiadora/Unisinos – quilômetros percorridos x valor da gasolina (3.12)

Custo total, em escala laboratorial para produção

O custo, em escala laboratorial, para produção (aproximado) de 50,5 gramas de reagente remediador é dado pela equação 3.13.

Custo total (R\$) = logística + energia elétrica + gás nitrogênio (3.13)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo.

4.1 Características do reagente remediador comercial

Os resultados obtidos durante a caracterização do reagente remediador comercial encontram-se a seguir. É importante ressaltar que eles servem apenas como base para desenvolvimento e produção do novo reagente. Os parâmetros para o desenvolvimento e produção do novo reagente foram baseados nos resultados de caracterização em conjunto com pesquisas em trabalhos realizados e levantamentos de matérias primas disponíveis próximos a região de interesse.

Condutividade, potencial hidrogeniônico, umidade, massa específica e Ponto de Carga Zero - PCZ

A condutividade encontrada no reagente remediador comercial foi de 969,60 us cm^{-1} (Tabela 2). A condutividade elétrica em reagentes remediadores está relacionada com o tipo de material ou biomassa utilizada na sua produção e com a fonte de obtenção do ferro zero valente ou ferro metálico. Em materiais contendo maior quantidade de elementos condutivos terá uma maior condutividade elétrica. A análise química elementar do reagente comercial identificou elementos condutivos, como ferro, zinco e níquel. A presença de teores desses elementos na amostra interfere diretamente no resultado da condutividade.

Tabela 2 - Resultados da análise de condutividade da amostra de reagente remediador comercial

	Massa (g)	Água deionizada (ml)	Condutividade (us cm^{-1})
1ª via	5	50	956,2
2ª via	5	50	959,0
3ª via	5	50	993,6
Estatística	Média (us cm^{-1})		969,6
	Desvio-padrão (us cm^{-1})		20,8
	Incerteza-padrão do Tipo A (us cm^{-1})		12,0
	Média + incerteza (us cm^{-1})		969,6 \pm 12,0

Fonte: Autora (2022)

O potencial hidrogeniônico do reagente remediador comercial apresentou média de três vias de pH 6,49 (Tabela 3) e o Ponto de Carga Zero em pH 7 (Figura 24). Esses resultados evidenciam, que além do reagente apresentar pH próximo a neutralidade ele possui o poder de neutralização do meio no qual é inserido, fazendo com que meios ácidos se tornem neutros ou próximo de neutros. Essa característica é de grande relevância, pois em meio ácido pode ocorrer a mobilidade de metais que podem estar concentrados no solo e venham atingir a água (RESENDE, 2002; BRITTES, 2017). A mobilidade se refere a processos químicos, os quais incluem interações químicas com o ambiente e a capacidade de movimentação (TAVARES, 2013) e alguns metais sofrem mobilidade em pH abaixo de 4, como é o caso do cobre, do zinco, manganês do cádmio, mercúrio, entre outros (SIEGEL, 2002).

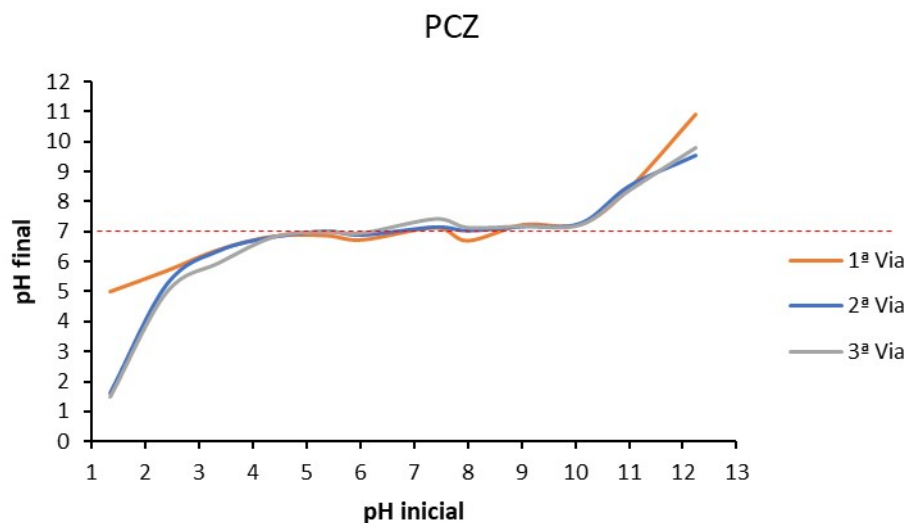
Tabela 3 - Resultados da análise de potencial hidrogeniônico da amostra de reagente remediador comercial

	Massa (g)	Água deionizada (ml)	Potencial hidrogeniônico (pH 0 a 14)
1ª via	3,8048	25	6,29
2ª via	3,7667	25	6,56
3ª via	3,9480	25	6,61
Estatística	Média (pH)		6,49
	Desvio padrão (pH)		0,17
	Incerteza-padrão do Tipo A (pH)		0,10
	Média + incerteza (pH)		6,49 ± 0,10

Fonte: Autora (2022)

A massa específica encontrada para a amostra do reagente remediador comercial foi de 1,94 g cm⁻³ desvio padrão 0,0013 e teor de umidade de 5,5 %. Essas propriedades interferem no comportamento físico do reagente, tanto no processo de agregação, assim como no processo de transporte das partículas.

Figura 24 – Três vias da análise de Ponto de Carga Zero do remediador comercial



Fonte: Autora (2022)

Composição química elementar – FRX e carbono orgânico total

O teor de carbono orgânico total médio, encontrado na amostra de reagente remediador comercial foi de 51,97 % (Tabela 4). A composição química elementar inorgânica do reagente comercial pode ser visualizada na Tabela 5. Elementos > 0,01% não foram adicionados no quadro. Salientando que não somam 100 % porque a análise de FRX lê de Na até Am e em alguns casos não é possível normalizar. A perda ao fogo teve um percentual de 52,52 %. Os elementos com teores mais significativos (acima de 1%) identificados foram o ferro, com 28,26 %, seguidos do potássio com 4,51 %, fósforo com 4,05 % e manganês 1,73%. Novamente aqui, a composição química elementar inorgânica do reagente remediador está relacionada com a origem do ferro e a origem da fonte de carbono.

Tabela 4 - Resultados da análise de carbono orgânico total da amostra de reagente remediador comercial – Método Walkey Black

Titulação:	Massa (g)	Volume gasto (mL) FeSO ₄	meq FeSO ₄	Carbono orgânico %
branco	0	16,8	8,4	-
1ª via	0,03916	9,7	4,85	51,29
2ª via	0,04096	8,4	4,2	55,22
3ª via	0,0442	8,8	4,4	49,41
Estatística	Média (%)			51,97
	Desvio padrão (%)			2,96
	Incerteza-padrão do Tipo A (%)			1,71
	Média + incerteza (%)			51,97 ± 1,71

Fonte: Autora (2022)

Tabela 5 - Composição química elementar inorgânica do reagente remediador comercial

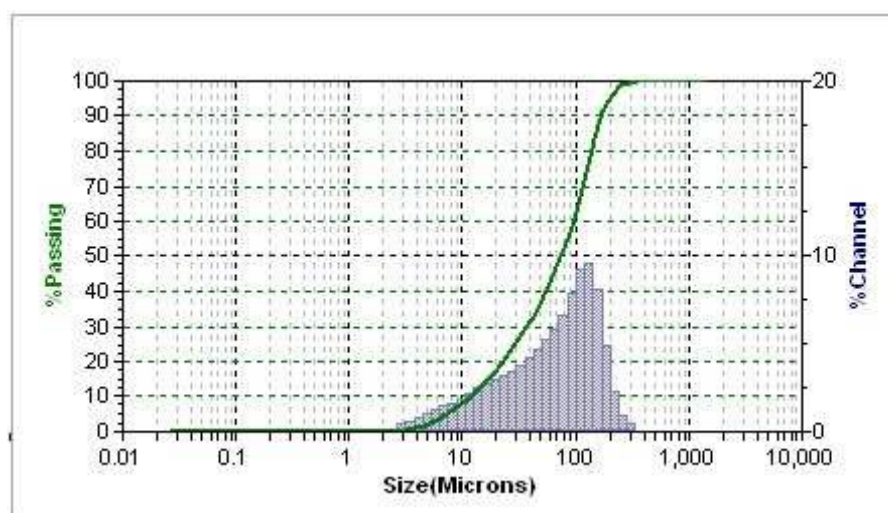
Elementos com maiores teores		Elementos com menores teores	
Elementos	% amostra	Elementos	% amostra
Fe	28,26	Si	0,37
K	4,51	S	0,33
P	4,05	Cl	0,25
Mg	1,73	Mn	0,19
		Eu	0,13
		Rb	0,07
		Cu	0,05
		Cr	0,04
		Zn	0,03
		Ni	0,02
		Pb	0,01
		Sn	0,01

Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação Autora (2022)

Distribuição granulométrica

De acordo com os resultados obtidos pela difração a laser, a amostra do reagente remediador comercial obteve um diâmetro médio de partículas de 80,95 μm (Figura 25). A porcentagem da distribuição foi: diâmetro médio de 10% passante com tamanho de partícula de 11,90 μm , de 50% passante com tamanho de partícula de 74,63 μm e 90% passante com tamanho de partícula de 170,4 μm . A amostra apresenta magnetismo, devido a presença de elementos como ferro e níquel, tende a aglomerar-se rapidamente através de forças de Van der Waals e também por atração magnética, formando partículas com diâmetros com variação de microns a vários milímetros (ARAÚJO, 2018).

Figura 25 – Histograma da distribuição granulométrica do reagente remediador comercial



Fonte: LCVMat Unisinos (2022)

Classificação dos poros

O reagente remediador comercial apresentou 100 % dos poros como mesoporos (Tabela 6). Segundo o International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (1971), o tamanho dos poros pode ser classificado como: microporos, poros de largura interna menor que 2 nm; os mesoporos, poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm e os macroporos, poros de largura interna maior que 50 nm. De acordo com Muranaka (2010), cada classificação de tamanho dos poros possui um papel diferente no mecanismo de adsorção e a capacidade de adsorção de um carvão ativado é desempenhada principalmente pelos seu microporos, que representam quase que a totalidade da superfície. Os mesoporos e macroporos são responsáveis pelas vias de passagem através dos microporos.

Tabela 6 – Distribuição dos poros da amostra de reagente remediador comercial

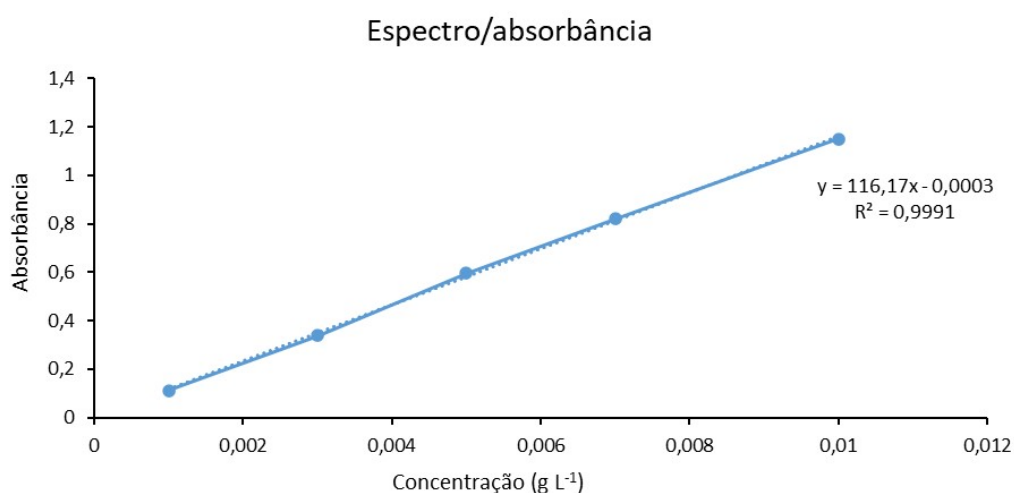
Classificação	Unidade	Volume (cm ³ /g)	% da amostra total
Microporos	0-2 nm	0,000000	0
Mesoporos	2-50 nm	0,000114	100
Macroporos	>50 nm	0,000000	0
	Total	0,000114	100

Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação e tabela Autora (2022)

Teste de adsorção – com azul de metileno

A eficiência do reagente remediador comercial na degradação de compostos orgânicos foi estudada com o uso do corante azul de metileno para caracterizar o processo de adsorção ou degradação dos compostos organoclorados. A remoção encontrada para o reagente remediador comercial teve resultado médio de 90,25 % (Tabela 7) no tempo de 30 minutos, com a massa de adsorvente de 0,5 gramas e concentração de azul de metileno de 0,01 g L⁻¹. A curva padrão do azul de metileno utilizada no teste de adsorção com o reagente remediador comercial pode ser visualizada na Figura 26, assim como a equação usada para encontrar a concentração final.

Figura 26 – Curva padrão do azul de metileno usado no teste de adsorção/degradação do reagente remediador comercial



Fonte: Autora (2022)

Tabela 7 – Teste de adsorção/degradação do reagente remediador comercial utilizando o azul de metileno como simulador de contaminante

	Massa (g)	Absorbância	Ci (g L ⁻¹)	Cf (g L ⁻¹)	% Remoção
1 ^a via	0,5	0,093	0,01	0,000803	91,97
2 ^a via	0,5	0,116	0,01	0,001001	89,99
3 ^a via	0,5	0,130	0,01	0,001122	88,78
Estatística	Média (%)				90,25
	Desvio Padrão (%)				1,61
	Incerteza-padrão do Tipo A (%)				0,93
	Média + incerteza (%)				90,25 ± 0,93

* Ci concentração inicial Cf concentração final

Fonte: Autora (2022)

Teste de tratabilidade

O teste de tratabilidade do produto comercial foi realizado em laboratório externo. Os resultados recebidos pela empresa parceira NewFields, podem ser vistos nos Quadros 14 a 18.

A média da concentração inicial do PCBTF nas amostras controle foi de 2869 μgL^{-1} . No final do teste, após 42 dias o PCBTF ainda apresentava concentração muito acima do limite permitido pela norma USEPA Tap Water (2021), de 6,5 μgL^{-1} , com média de 2145 μgL^{-1} . O aumento do PCBTF na amostra do 28º dia nas amostras de segunda e terceira via pode estar relacionado com a degradação do composto 3,4 DCBTF. É possível que o PCBTF possa ser um composto de degradação do 3,4 DCBTF. O percentual de degradação do PCBTF nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 72,92 % com amostra controle de 24 horas e 63,78 % com amostra controle de 42 dias (Quadro 14).

Quadro 14 – Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial - PCBTF

Amostra - PCBTF (μgL^{-1})							
	24 horas	14 dias		28 dias		42 dias	
	Controle	Controle	Produto	Controle	Produto	Controle	Produto
1ª via	2.859	2.655	1.883	1.483	1.456	1.944	936
2ª via	2.862	1.913	1.497	2.073	883	2.032	913
3ª via	2886	2.242	1.079	2.325	1.629	2.458	483
Média	2869	2.270	1.486	1.960	1.323	2.145	777
D.P.	15	372	402	432	390	275	255
Inc.P.	9	215	232	250	225	159	147
Média	2.869 \pm 9	2.270 \pm 215	1.486 \pm 232	1.960 \pm 250	1.323 \pm 225	2.145 \pm 159	777 \pm 147

*D.P. desvio padrão Inc.P. Incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Adaptado NewFields (2022) Estatística Autora (2022)

A média da concentração inicial do 3,4 DCBTF nas amostras controle foi de 61 μgL^{-1} . Após 42 dias de teste, o 3,4 DCBTF apresentou concentração abaixo do limite permitido pela norma USEPA (2022), que é de 6,5 μgL^{-1} , com média de 24,2 μgL^{-1} , o que mostra a eficiência do reagente remediador comercial para o composto. As amostras controle do 3,4 DCBTF após 42 dias apresentaram pequena atenuação natural com concentração de 34,2 μgL^{-1} . O percentual de degradação do 3,4 DCBTF nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 60,75 % com amostra controle de 24 horas e 29,53 % com amostra controle de 42 dias (Quadro 15).

Quadro 15 - Resultado teste de tratabilidade do produto comercial – 3,4 DCBTF

Amostra – 3,4 DCBTF (μgL^{-1})							
	24 horas	14 dias		28 dias		42 dias	
	Controle	Controle	Produto	Controle	Produto	Controle	Produto
1ª via	82,4	44,1	32,3	35	25	24,8	<24.1
2ª via	50,1	33,5	29,8	41,1	<24.1	35,9	<24.1
3ª via	51,8	39,1	<24.1	42,7	31,5	42	<24.1
Média	61,4	38,9	31,1	39,6	28,3	34,2	-
D.P.	18,2	5,3	1,8	4,1	4,6	8,7	-
Inc. Pad.	10,5	3,1	1,3	2,3	3,3	5,0	-
Média	61,4 \pm 10,5	38,9 \pm 3,1	31,1 \pm 1,3	39,6 \pm 2,3	28,3 \pm 3,3	34,2 \pm 5,0	-

*D.P. desvio padrão Inc.Pad. incerteza-padrão do Tipo A

Fonte: Adaptado NewFields (2022) Estatística Autora (2022)

A média da concentração inicial do mononitro nas amostras controle foi de 2032 μgL^{-1} . Após 42 dias de teste o mononitro ainda apresentava concentração acima do limite utilizado como referência pela NewFields, que é de 35,0 μgL^{-1} , concentração máxima aceitável mais restritiva para a área de interesse, informação disponibilizada pela empresa parceira) com média de 195 μgL^{-1} . As amostras controle do mononitro após 42 dias apresentaram pequena atenuação natural com concentração de 1551 μgL^{-1} . O percentual de degradação do mononitro nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 90,40% na amostra controle de 24 horas e 87,43 % na amostra controle de 42 dias (Quadro 16).

Quadro 16 - Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial – Mononitro

Amostra – Mononitro (μgL^{-1})							
	24 horas	14 dias		28 dias		42 dias	
	Controle	Controle	Produto	Controle	Produto	Controle	Produto
1ª via	2.084	1.644	430	1.411	247	1.378	248
2ª via	2.077	1.334	338	1.819	297	1.677	169
3ª via	1.936	1.943	400	1.742	280	1.599	167
Média	2032	1640	389	1657	275	1551	195
D.P.	84	305	47	217	25	155	46
Inc. Pad.	48	176	27	125	15	90	27
Média	2032 \pm 48	1640 \pm 176	389 \pm 27	1657 \pm 125	275 \pm 15	1551 \pm 90	195 \pm 27

*D.P. desvio padrão Inc.Pad. Incerteza-padrão do Tipo A

Fonte: Adaptado NewFields (2022) Estatística Autora (2022)

A média da concentração inicial do dinitro nas amostras controle foi de 257 μgL^{-1} . Após 42 dias de teste, o dinitro apresentou concentração média abaixo do do limite utilizado como referência pela Newfields, que é de 77,0 μgL^{-1} (concentração máxima aceitável mais restritiva para a área de interesse, informação disponibilizada pela empresa parceira) com valores abaixo de <15.4 μgL^{-1} , o que mostra a eficiência do reagente remediador comercial, para o composto. As amostras controle do dinitro após 42 dias apresentaram pequena atenuação natural com concentração de 160 μgL^{-1} . O percentual de degradação do dinitro nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 94,01 % na amostra controle de 24 horas e 90,38 % na amostra controle de 42 dias (Quadro 17).

Quadro 17 - Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial - Dinitro

Amostra – Dinitro (μgL^{-1})							
	24 horas	14 dias		28 dias		42 dias	
	Controle	Controle	Produto	Controle	Produto	Controle	Produto
1ª via	239	211	<15.4	163	<15.4	178	<15.4
2ª via	263	147	<15.4	228	<15.4	150	<15.4
3ª via	270	244	<15.4	186	<15.4	152	<15.4
Média	257	201	-	192	-	160	-
D.P.	16	49	-	33	-	16	-
Inc. Pad.	9	28	-	19	-	9	-
Média	257 \pm 9	201 \pm 28	-	192 \pm 19	-	160 \pm 9	-

*D.P. desvio padrão Inc.Pad. Incerteza-padrão do Tipo A

Fonte: Adaptado NewFields (2022) Estatística Autora (2022)

A média da concentração inicial do tetracloreto de carbono nas amostras controle foi de 23 μgL^{-1} . Após 42 dias de teste o Tetracloreto de carbono apresentou concentração abaixo do limite permitido pela Portaria de Consolidação nº5 Ministério da Saúde (2017) que é de 4 μgL^{-1} , com média de 2,3 μgL^{-1} , o que mostra a eficiência do reagente remediador comercial para o composto. As amostras controle do tetracloreto de carbono após 42 dias apresentaram pequena atenuação natural com concentração de 22,4 μgL^{-1} . O percentual de degradação do tetracloreto de carbono nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 94,01 % com amostra controle de 24 horas e 90,38 % com amostra controle de 42 dias (Quadro 18).

Quadro 18 – Resultado do teste de tratabilidade do produto comercial – Tetracloreto de carbono

Amostra – Tetracloreto de carbono (μgL^{-1})							
	24 horas	14 dias		28 dias		42 dias	
	Controle	Controle	Produto	Controle	Produto	Controle	Produto
1ª via	23,7	18,4	6,3	22,7	4,9	26,7	2,7
2ª via	23,3	16,6	7,1	19,1	3,9	20,1	2,2
3ª via	23,0	17,6	7,8	20,9	3,9	20,5	2,0
Média	23,3	17,5	7,1	20,9	4,2	22,4	2,3
D.P.	0,4	0,9	0,8	1,8	0,6	3,7	0,4
Inc. Pad.	0,2	0,5	0,4	1,0	0,3	2,1	0,2
Média	$23,3 \pm 0,2$	$17,5 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,4$	$20,9 \pm 1,0$	$4,2 \pm 0,3$	$22,4 \pm 2,1$	$2,3 \pm 0,2$

*D.P. desvio padrão Inc.Pad. Incerteza-padrão do Tipo A

Fonte: Adaptado NewFields (2022) Estatística Autora (2022)

Os percentuais de degradação dos compostos analisados no teste de tratabilidade do reagente comercial, foram calculados com a concentração média controle 24 horas (Quadro 19 – degradação 1) e concentração média controle de 42 dias (Quadro 19 – degradação 2). Ao se comparar as concentrações iniciais das amostras controle com as concentrações finais percebe-se que há uma atenuação natural, mesmo que pequena nos compostos (amostras controle) após 42 dias.

Quadro 19 – Degradação das SQIs após 42 dias de teste – produto comercial – degradação 1 – amostra controle 24 horas comparada a amostra reagente 42 dias – degradação 2 – amostra controle 42 dias comparada a amostra reagente 42 dias.

Parâmetro	24 horas	42 dias	42 dias	Reagente	
	Controle	Controle	Reagente	Degradação 1	Degradação 2
	(μgL^{-1})	(μgL^{-1})	(μgL^{-1})	%	%
Tetracloreto de carbono	23,3	22,4	2,3	90,13	89,73
PCBTF	2869	2145	777	72,92	63,78
3,4-DCBTF	61,4	34,2	24,1	60,75	29,53
Mononitro	2032	1551	195	90,40	87,43
Dinitro	257	160	15,4	94,01	90,38

* Considerando amostra controle 24 horas ** considerando amostra controle 42 dias

Fonte: Autora (2022) com dados da NewFields (2022)

4.2 Desenvolvimento do produto

A relação da mistura de resíduo de desbaste e biocarvão foi identificada após testes de misturas e posterior medição de pH. Foram realizados três testes de

proporção biocarvão/resíduo de desbaste em proporção de massa por massa: 77% para 23% de biocarvão e resíduo de desbaste, respectivamente; 72 % para 28%; e 70% para 30% (Tabela 8).

Tabela 8 – Testes de proporção biocarvão x resíduo de desbaste

Proporção		pH depois						
Biocarvão	Resíduo desbaste	via	via	via	Média	D.P.	Inc. Pad.	Média
(%)	(%)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	(pH)	(pH)	(pH)	(pH)
77	23	7,51	7,39	7,41	7,44	0,06	0,04	7,44 ± 0,04
72	28	7,90	7,81	7,81	7,84	0,05	0,03	7,84 ± 0,03
70	30	7,86	7,84	7,88	7,86	0,02	0,01	7,86 ± 0,01

* D.P. desvio padrão C.V. coeficiente de variação Inc. Pad. Incerteza-padrão Tipo A Fonte: Autora (2022)

As misturas escolhidas para o teste foram baseadas na proporção carbono e ferro do reagente comercial, identificadas na etapa de caracterização do produto comercial. Conforme identificado, durante a caracterização, o reagente comercial possui aproximadamente 28,26 % de ferro (resultado obtido em análise de FRX, no item 4.1) e 51,97% de carbono (resultado obtido em análise de carbono orgânico total, pelo método de Walky Black, no item 1.1). A amostra de biocarvão de casca de arroz, fonte de carbono no reagente produzido, não é composta de 100% de carbono, mas de aproximadamente 53%. A amostra de desbaste de lâmina, usada como fonte de ferro, também não é composta 100% de ferro, mas de aproximadamente 75 %. Posteriormente foram calculados a quantidade necessária de biocarvão (Tabela 9) e de resíduo de desbaste de lâmina (Tabela 10) para obtenção de 1 grama de carbono orgânico total e 1 grama de ferro.

Tabela 9 – Cálculo para identificar o percentual de carbono relativo a 1 grama de amostra de biocarvão de casca de arroz

Biocarvão de cascas de arroz 550 °C	Percentual carbono orgânico total
1 grama de amostra	53 %
X	100 %

$$X = 1,89 \text{ g}$$

Fonte: Autora (2022)

Tabela 10 – Cálculo para identificar o percentual de ferro relativo a 1 grama de amostra de resíduo de desbaste de lâmina

Resíduo de desbaste de lâmina	Percentual de ferro
1 grama de amostra	75 %
X	100 %

$$X = 1,33 \text{ g}$$

Fonte: Autora (2022)

A proporção escolhida foi a de 77 % de amostra de biocarvão e 23 % de amostra de desbaste de lâmina pois foi a que o pH atingiu mais próximo do neutro. O pH próximo ao neutro foi uma das propriedades identificadas no reagente comercial analisado, pH 6,49 assim como o ponto de carga zero em pH 7. A importância da neutralidade do reagente e seu poder de neutralização do meio no qual é inserido já foi comentada anteriormente no presente trabalho, no item de caracterização do reagente comercial. Em meio ácido pode ocorrer a mobilidade de metais que podem estar concentrados e atingir a água (RESENDE, 2002; BRITTES, 2017). Dessa forma o parâmetro pH foi escolhido como um dos fatores para a decisão da proporção ideal ferro x carbono para a produção do reagente.

4.3 Teste de bancada do produto

4.3.1 Pré-testes - neutralizador em amostras de solos da área contaminada

Quatro solos da área contaminada, objeto de estudo, foram analisados quanto ao seu pH, solo I, solo II, solo III e solo IV. Dos quatro, dois deles apresentaram pH neutro e dois pH ácidos. Nos dois solos com pH ácidos foram realizados testes de neutralização com adição de cal (Tabela 11 e 12). Os testes de neutralização serviram para ter uma quantidade de massa aproximada necessária para neutralizar 70 g de amostras de solo ácidas. Foram usados solos diferentes ao que foi utilizado no teste de neutralização devido à quantidade restrita de solo destinado ao teste de tratabilidade (solo v).

Tabela 11 – Solos analisados quanto ao pH – identificação dos solos com pH ácidos para realização dos pré-testes de neutralização

Id	pH antes						
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	Desvio	Inc. Pad.	Média
Solo I	7,06	6,00	6,35	6,47	0,54	0,31	6,47 ± 0,31
Solo II	2,47	4,86	4,97	4,10	1,41	0,82	4,10 ± 0,82
Solo III	7,89	7,82	7,9	7,87	0,04	0,03	7,87 ± 0,03
Solo IV	5,03	5,10	5,05	5,06	0,04	0,02	5,06 ± 0,02
Solo IV	5,03	5,10	5,05	5,06	0,04	0,02	5,06 ± 0,02

* Inc. Pad. | Incerteza-padrão Tipo A Fonte: Autora (2022)

Tabela 12 - Solos identificados na tabela anterior com pH ácidos e usados nos pré-testes de neutralização com cal

Id	solo	cal	pH depois						
			1 ^a via	2 ^a via	3 ^a via	Média	D.P.	Inc. Pad.	Média
Solo I	(g)	(g)	NR	NR	NR	-	-	-	-
Solo I	NR	NR	NR	NR	NR	-	-	-	-
Solo II	70,00	0,05	6,19	7,41	7,42	7,01	0,71	0,41	7,01 ± 0,41
Solo II	70,03	0,11	9,1	8,69	8,61	8,80	0,26	0,15	8,80 ± 0,15
Solo III	NR	NR	NR	NR	NR	-	-	-	-
Solo IV	70,47	0,03	5,45	7,84	5,81	6,37	1,29	0,74	6,37 ± 0,74
Solo IV	70,00	0,03	6,3	6,23	6,53	6,35	0,16	0,09	6,35 ± 0,09

**NR não realizado D.V. desvio padrão Inc. Pad. incerteza-padrão Tipo A Fonte: Autora (2022)

Posteriormente, foram realizados os testes de neutralização com o solo usado no teste de neutralização. Ao todo foram realizados quatro testes com o solo, utilizando massas diferentes de cal. As análises de determinação do pH foram realizadas antes (Tabela 13) e depois (Tabela 14) da neutralização do solo com a cal.

Tabela 13 – Análise de pH antes da neutralização solo V – usado no teste de tratabilidade

pH antes						
1 ^a	2 ^a	3 ^a via	Média	D.P.	Inc.	Média
4,64	5,37	5,26	5,09	0,39	0,23	5,09 ± 0,23

* D.P. desvio padrão C.V. coeficiente de variação Inc. Pad. incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Autora (2022)

Tabela 14 - Análise de pH após a neutralização solo V – usado no teste de tratabilidade

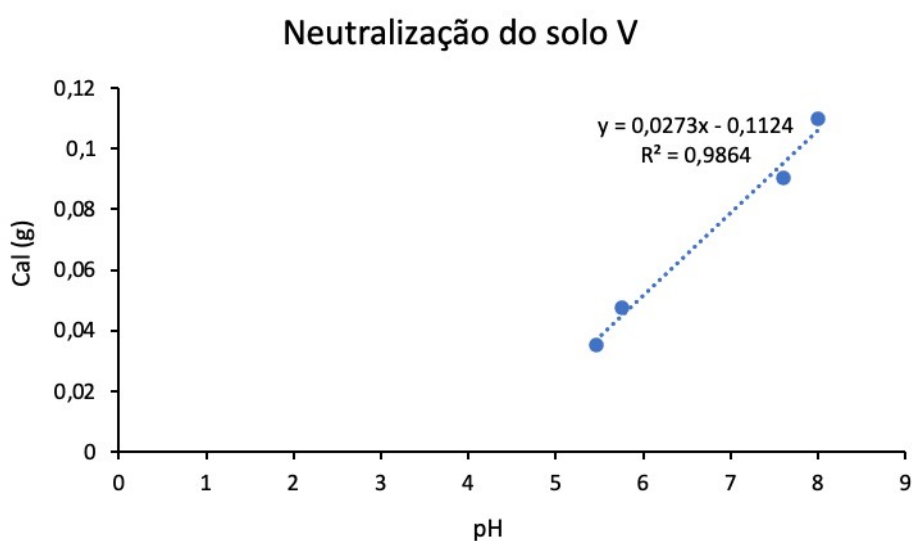
solo (g)	cal (g)	pH depois						
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	D.P.	Inc. Pad.	Média
70	0,03	5,12	5,63	5,64	5,46	0,30	0,17	5,46 ± 0,17
70	0,05	5,73	5,82	5,72	5,76	0,06	0,03	5,76 ± 0,03
70	0,09	8,13	7,71	7,51	7,78	0,32	0,18	7,78 ± 0,18
70	0,11	8,06	7,91	8,00	7,99	0,08	0,04	7,99 ± 0,04

* D.V. desvio padrão Inc. Pad. Incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Autora (2022)

Com os dados de quantidade de cal e pH (depois) dos quatro testes, foi obtida a equação linear de primeiro grau (Figura 27). A equação possibilitou chegar em uma relação solo x cal adequada para ser usada no teste de tratabilidade.

Figura 27 – Equação da reta obtida pelo gráfico de neutralização do solo V



Fonte: Autora (2022)

De acordo com a equação da reta obtida no gráfico da Figura 28, a quantidade necessária de cal em 70 gramas de solo é de 0,08 gramas de cal. A quantidade de solo neutralizado total necessária para o teste de tratabilidade é de 1600 gramas e 1,83 g de cal. O pH obtido após adição de 1,83 g de cal ainda ficou abaixo do neutro pH 6,35, portanto foram acrescentado 0,01 g em cada 70 gramas, somando 0,22 gramas em 1535 g de solo (Tabela 15). O resultado de pH ficou bem

próximo ao neutro pH 6,62 optou-se por não adicionar mais cal para não haver risco de o torná-lo solo básico.

Tabela 15 – Análise de pH antes da neutralização do solo V - teste de tratabilidade

pH antes						
1ª via	2ª via	3ª via	Média	D.P.	Inc. Pad.	Média
4,64	5,37	5,26	5,09	0,39	0,23	5,09 ± 0,23

* D.V. desvio padrão Inc. Pad. Incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Autora (2022)

Tabela 16 – Análise de pH após neutralização final do solo V - teste de tratabilidade

Solo (g)	Cal (g)	pH depois						Média
		1ª via	2ª via	3ª via	Média	D.P.	Inc. Pad.	
1600	1,83	6,47	6,28	6,30	6,35	0,10	0,06	6,35 ± 0,06
1535	1,9	6,39	6,73	6,75	6,62	0,20	0,12	6,62 ± 0,12

* D.V. desvio padrão Inc. Pad. Incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Autora (2022)

4.3.2 Teste de tratabilidade

Neste subitem serão apresentados os resultados encontrados nas análises de água e solo realizadas durante o teste de tratabilidade, que teve início no dia 25 de abril e foi finalizado no dia 7 de junho de 2022.

Análises realizadas na água durante o teste

Os parâmetros de potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, potencial de oxidação e redução, oxigênio dissolvido e sólidos dissolvidos totais, medidos com equipamento multiparâmetro no momento da coleta das amostras de água, encontram-se na Tabela 16.

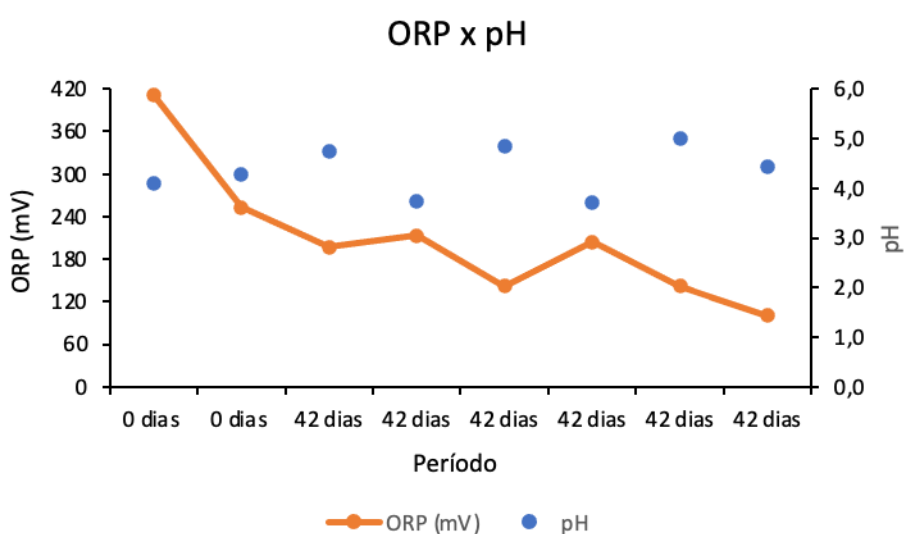
A temperatura da amostra durante o teste variou de 17,5 °C a 23,3 °C, as maiores temperaturas foram identificadas nas amostras de 24 horas, amostras controle, com azida sódica.

O potencial hidrogeniônico teve variação de pH 3,7 a pH 5,0 tendo o resultado mais alto na amostra com reagente após 42 dias. O pH é um indicador de que a decloração está ocorrendo. Durante as reações de decloração em meio aquoso,

com a oxidação do ferro zero valente ou metálico há produção de elétrons livres e íons de hidrogênio. Os íons de hidrogênio substituem os íons de cloro dos contaminantes, consumindo o excesso de elétrons no processo e liberando OH^- , o que por sua vez faz com que o pH do meio se eleve enquanto está ocorrendo a reação de degradação (Department of Environmental Protection de New Jersey, 2017). Isso explica as variações de pH encontrados nas amostras de água durante o teste de tratabilidade, a medida que os organoclorados estavam sendo degradados o pH foi subindo, após a degradação o mesmo se estabiliza. A maioria das águas subterrâneas tem pH entre 5,5 e 8,5 (FEITOSA et al., 2008).

O potencial de oxidação e redução variou de 100 mV a 412 mV; os valores mais elevados foram identificados nas amostras controle, de 24 horas e de 42 dias, indicando assim, as condições oxidantes do meio; nas amostras contendo o reagente foi observado declínio dos valores o que indica condições redutoras do meio (OLIVEIRA, 2013). Há uma relação entre pH e ORP de acordo com a duração do teste, 42 dias, o ORP inicia elevado e vai decrescendo ao longo do tempo, a medida que o pH vai aumentando (Figura 28). O comportamento sugere que esteja ocorrendo o processo de decloração redutiva. ORP mais elevados indicam meio oxidante e ORP mais reduzido, indica meio redutivo (FUCHUS, 2012).

Figura 28 – Gráfico da relação entre ORP e pH nas amostras de água durante o teste de tratabilidade



Fonte: Autora (2022)

A condutividade elétrica apresentou valores de 0,7 a 3,9 mS cm⁻¹, apresentando redução notável entre os frascos 5 e 8, todos nas amostras de 42 dias (Tabela 17). A redução da condutividade elétrica nas amostras de água acrescidas com o reagente remediador, reafirmaram a degradação dos compostos contendo cloro pois os íons de cloreto afetam diretamente os valores de condutividade elétrica (PEINADO-GUEVARA et al., 2012).

O oxigênio dissolvido apresentou teores de 14,6 a 31,4 mg L⁻¹. Os sólidos dissolvidos totais apresentaram resultados entre 0,44 e 2,48 g L⁻¹, com redução notável entre o 5° e 8° frasco todos com amostras de 42 dias (Tabela 17). De modo geral, o oxigênio dissolvido em águas subterrâneas é baixo, isso se deve ao fato do consumo do oxigênio por microrganismos e pelas reações de oxidação de alguns minerais como o ferro, enxofre e manganês.

Tabela 17 – Resultados das análises realizadas com equipamento multiparâmetros com amostras extraídas durante o teste de tratabilidade

Frasco	Identificação	Solo	Tempo (dias)	Data coleta e análise	Hora de coleta e análise	Quant. amostra	Temperatura (°C)	pH	ORP (mV)	Condutividade (mS/cm)	OD (mg/l)	TDS (g/l)
Frasco 1	controle	com neutralizador	1	26/abr	14:50	250	23,3	4,1	412	2,5	19,9	1,63
Frasco 2	controle	sem neutralizador	1	26/abr	14:30	250	23,1	4,3	253	2,6	20,2	1,68
Frasco 3	controle	com neutralizador	42	07/jun	14:00	250	17,5	4,7	197	3,9	31,4	2,48
Frasco 4	controle	sem neutralizador	42	07/jun	14:00	250	18,7	3,7	213	3,4	26,9	2,18
Frasco 5	reagente	com neutralizador	42	07/jun	14:00	250	19,0	4,9	142	0,9	15,0	0,60
Frasco 6	reagente	com neutralizador	42	07/jun	14:00	250	17,7	3,7	204	0,7	16,9	0,50
Frasco 7	reagente	sem neutralizador	42	07/jun	14:00	250	18,7	5,0	142	0,7	24,9	0,46
Frasco 8	reagente	sem neutralizador	42	07/jun	14:00	250	19,4	4,4	100	0,7	14,6	0,44

Fonte: Autora (2022)

O carbono orgânico total das amostras controle (frascos de 1 a 4) ficaram entre 1,46 mg L⁻¹ e 4,3 mg L⁻¹ com exceção da amostra do frasco 4 que apresentou valor muito acima dos demais 112,8 mg L⁻¹ sugerindo um erro (Tabela 18). Nas amostras dos frascos 5 e 7 contendo reagente remediados os valores foram de 6,48 e 5,87 mg L⁻¹, respectivamente, enquanto nas amostras dos frascos 6 e 8 também contendo reagente remediador os valores de carbono orgânico total foram de 26,65 mg L⁻¹ e 20,47 mg L⁻¹, respectivamente.

O teor de carbono inorgânico nas amostras de água analisadas durante o teste de tratabilidade ficaram entre 3,58 mg L⁻¹ e 13,83 mg L⁻¹ nas amostras controle

e entre 4,94 mg L⁻¹ e 22,67 mg L⁻¹ nas amostras com reagente remediador (Tabela 16).

Tabela 18 – Resultados de COT, CI e CT das amostras de água do teste de tratabilidade

Frasco	Identificação	Tempo (dias)	COT (mg L ⁻¹)	CI (mg L ⁻¹)	DP (mg L ⁻¹)	CT (mg L ⁻¹)	DP (mg L ⁻¹)
Frasco 1	controle	1	4,3	9,2	± 2,07	13,5	± 0,38
Frasco 2	controle	1	3,21	6,54	± 4,92	9,76	± 1,74
Frasco 3	controle	42	1,46	13,83	± 3,08	15,29	± 1,72
Frasco 4	controle	42	112,8	3,58	± 2,91	116,4	± 0,51
Frasco 5	reagente	42	6,48	22,67	± 0,08	29,15	± 0,63
Frasco 6	reagente	42	26,65	20,24	± 0,29	46,89	± 0,37
Frasco 7	reagente	42	5,87	6,87	± 0,71	12,74	± 1,72
Frasco 8	reagente	42	20,47	4,94	± 1,45	25,41	± 1,23

*DP desvio padrão; COT carbono orgânico total; CI carbono inorgânico

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental (2022)

Análise de Fluorescência de Raios X e análise de teor de ferro

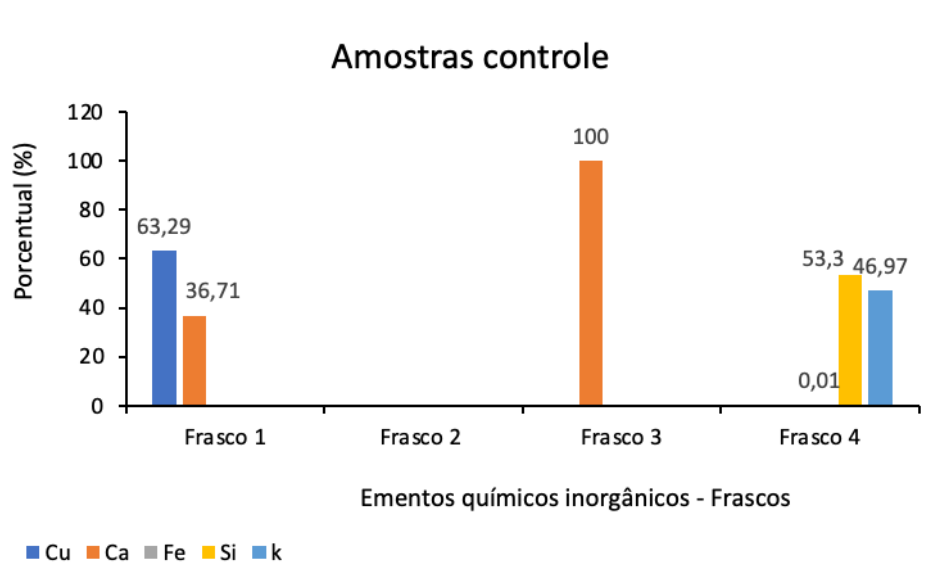
A análise de FRX foi realizada para identificação dos elementos químicos presentes na amostra, verificar possíveis interações dos elementos presentes uns com os outros, bem como com os compostos estudados. Os resultados de FRX também contribuíram para identificar a ausência de elementos como o cromo, que limitariam a aplicação do novo reagente remediador em águas.

A composição elementar dos frascos 1 ao 4, amostras controle, podem ser visualizadas no gráfico da Figura 29. A presença do Ca na amostra de água do frasco 1 e na amostra do frasco 3, provavelmente é originada do cal usado para a neutralização do solo nesse frasco, mais de 60% do cal é composto por CaO (UFPR, 2022) e o elemento Ca só foi identificado nos frascos nos quais o solo foi neutralizado com o cal. A Portaria 888/2021 não estabelece limites para o cálcio, porém estabelece a dureza da água total, em 300 mg L⁻¹. A dureza em águas é conferida por quatro principais compostos: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio, principal fonte a passagem pelo solo, onde ocorre a dissolução da rocha calcárea pelo gás carbônico da água (CETESB, 2017). Segundo Feitosa et al. (2018), em águas subterrâneas os teores encontrados para o potássio são inferiores a 10 mg L⁻¹, mais frequentemente entre valores de 1 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹ (CUSTÓDIO, 1983).

A presença de cobre identificada na amostra de água do frasco 1 não está associada ao solo, a azida e nem o cal pois ambos não apresentaram cobre na sua composição. Sua presença na amostra pode estar associada ao processo de fabricação de um dos produtos da empresa, no qual há a mistura do hidróxido de amônio com ácido fosforoso e sulfato de cobre, na presença de Ácido Etilenodiaminotetracético, ácido cítrico e água. Concentrações de cobre de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ são letais para trutas, carpas, bagres e outros. Acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ causam a morte de microrganismos e geram coloração em louças e sanitários. Acima de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ causam sabor amargo à água; em concentrações de 20 mg L^{-1} ou um teor total de 100 mg L^{-1} por dia na água pode lesões no fígado de seres humanos (CETESB, 2017). A Portaria 888 de 04 de maio de 2021 estabelece o limite máximo de 2 mg L^{-1} em águas potáveis (BRASIL, 2021).

O FRX da amostra é identificado por dispersão de energia, considerando a faixa de elementos químicos do elemento Na ao U (informação verbal)¹ o resultado não representa o porcentual sobre a amostra total e sim o valor representativo da parte inorgânica da amostra. Não foi realizado análise elementar na amostra na qual identificaria o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

Figura 29 – Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras dos frascos 1 ao 4 – controle

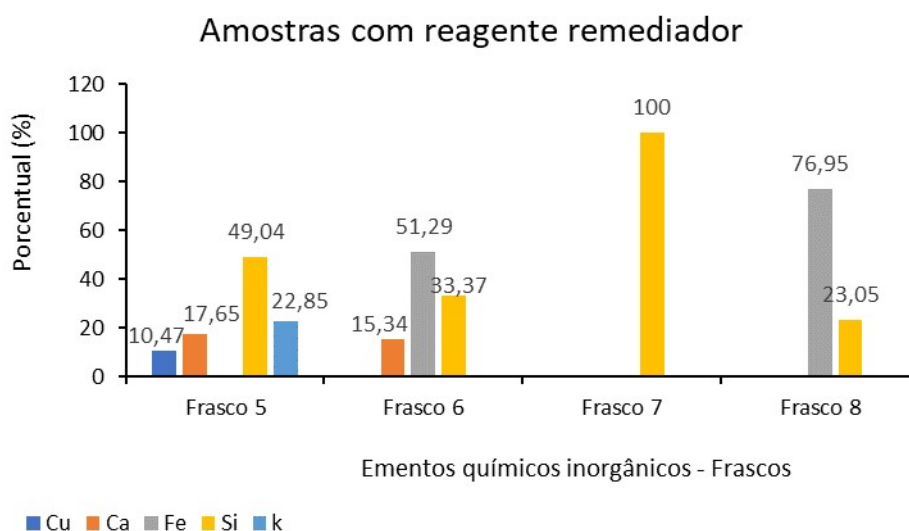


*No frasco 2 não foram identificados nenhum elemento químico inorgânico. No frasco 3 a amostra apresentou 100% de Si.

Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação e gráfico Autora (2022)

A Figura 30 trás a composição elementar das amostras de águas dos frascos 5 ao 8, nas quais tem aplicação do reagente remediador.

Figura 30 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras dos frascos 5 ao 8 – reagente remediador produzido



*No frasco 7 a amostra apresentou 100% de Si. No frasco 8 a amostra identificou a presença de Fe e Si.

Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação e gráfico Autora (2022)

A presença do silício, ferro e potássio podem ser justificadas pela presença dos elementos na composição química do reagente remediador produzido. A Portaria 888/2021 estabelece o limite de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para o teor de ferro porém os resultados de FRX são relativos apenas a parte inorgânica da amostra. Como o reagente remediador possui 23 % de resíduo de desgaste de lâmina, contendo ferro, identificar o teor de ferro referente a amostra total e se ele apresenta valores acima do limite estabelecido pela portaria possui grande relevância para a pesquisa. Nova análise foi realizada, somente para determinação do ferro (Determinação Absorciométrica de Ferro como Complexo Fe-ofenantrolina), na qual o valor é dado por mg L^{-1} e o valor expresso é relativo ao total da amostra. Os valores encontrados, para o frasco 6 que apresentou 51,29 % de ferro no FRX, foi de $0,1604 \text{ mg L}^{-1}$ e no frasco 8, que apresentou 76,95 % de ferro no FRX, foi de $0,1934 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 19). A curva padrão do ferro utilizada na determinação do teor de ferro pode ser visualizada na Figura 31, assim como a equação usada para encontrar a concentração final.

Com os resultados obtidos pode-se constatar que o ferro ficou abaixo do limite permitido na Portaria 888, de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Sugerindo então, que o resíduo de desgaste, utilizado como fonte de ferro zero valente no reagente redutor, se aplicado dentro desse percentual de 23 % atende os limites estabelecidos. A maior concentração de ferro nos frascos 6 e 8 indica que nessas amostras houve retenção do reagente remediador produzido por mais tempo.

Figura 31 – Curva padrão do ferro utilizada para determinação do teor de ferro nas amostras dos frascos 5 ao 8 do teste de tratabilidade do reagente remediador produzido

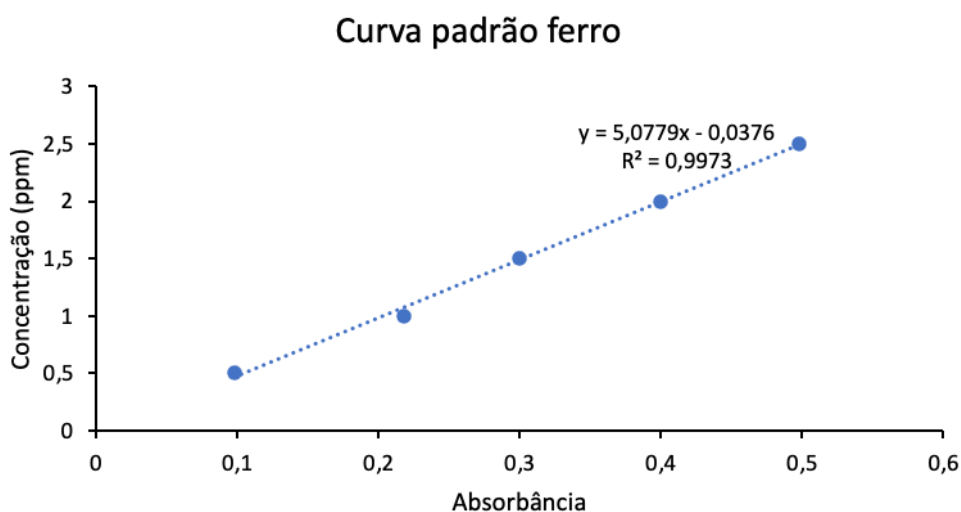


Tabela 19 - Determinação do teor de ferro nas amostras dos frascos 5 ao 8 do teste de tratabilidade do reagente remediador produzido

	1ª via (mg L^{-1})		2ª via (mg L^{-1})		Estatística (mg L^{-1})			Média
	Ci	Cf	Ci	Cf	Média	D.P.	Inc. Pad.	
frasco 5	0,012	0,0233	-	-	0,0233	-	-	0,0233
frasco 6	0,039	0,1604	-	-	0,1604	-	-	0,1604
frasco 7	0,036	0,1452	0,038	0,1554	0,1503	0,0072	0,1099	$0,1503 \pm 0,1099$
frasco 8	0,046	0,1960	0,045	0,1909	0,1935	0,0036	0,1350	$0,1935 \pm 0,1350$

*Ci concentração inicial, Cf concentração final D.V. desvio padrão Inc. Pad. Incerteza-padrão Tipo A

Fonte: Autora (2022)

Concentração das SQIs

O resultado das concentrações das SQIs presentes nas amostras de água coletadas durante o teste de tratabilidade estão apresentadas nos Quadros 21 ao 25.

As concentrações de PCBTF, durante o teste de tratabilidade foram reduzidas além do limite que era permitido pela norma da USEPA de $35 \mu\text{g L}^{-1}$ até 2021. A partir de 2021 esse limite foi reduzido para $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$, com a atualização da norma o valor identificado para as amostras de PCBTF ficaram acima da norma. As concentrações das amostras de controle de 24 horas apresentaram média de $867 \mu\text{g L}^{-1}$ (Quadro 20) e $1120 \mu\text{g L}^{-1}$ após 42 dias. Nas amostras com o reagente remediador produzido, a média das concentrações de 42 dias foram $36,7 \mu\text{g L}^{-1}$. O percentual de degradação do PCBTF nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 95,77 % com amostra controle de 24 horas e 96,72 % com amostra controle de 42 dias (Quadro 20).

Quadro 20 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – PCBTF

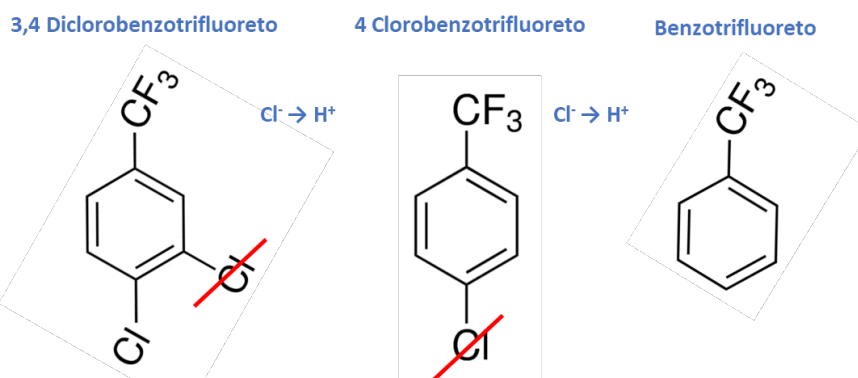
Amostra - PCBTF ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	24 horas	42 dias		
Amostra	Controle	Controle	Reagente (solo c/ neutralização)	Reagente (solo s/ neutralização)
1ª via	708	1212	47,9	49,4
2ª via	1025	1028	36,8	23,9
Média	867	1120	42,3	36,7
Desvio Padrão	224	130	7,8	18,0
Incerteza-padrão do Tipo A	159	92	5,5	12,8
Média	867 ± 159	1120 ± 92	$42,3 \pm 5,5$	$36,7 \pm 12,8$

Fonte: Análise realizada pelo laboratório da empresa de estudo (2022), estatística Autora (2022)

Uma das possíveis rotas de degradação dos compostos organoclorados é a substituição do hidrogênio pelo cloro (CUNHA, 2010). Há possibilidade que o PCBTF possa, além de ser intermediário químico para a trifluralina, ser um composto da degradação do 3,4 diclorobenzotrifluoreto (Figuras 32 e 33). Durante o teste de tratabilidade pode ter ocorrido a redução do 3,4 DCBTF para o 4 clorobenzotrifluoreto e posterior redução para benzotrifluoreto. Para um melhor detalhamento seria necessário analisar, durante o teste de tratabilidade, o composto benzotrifluoreto para obter a confirmação que a degradação dos compostos 3,4

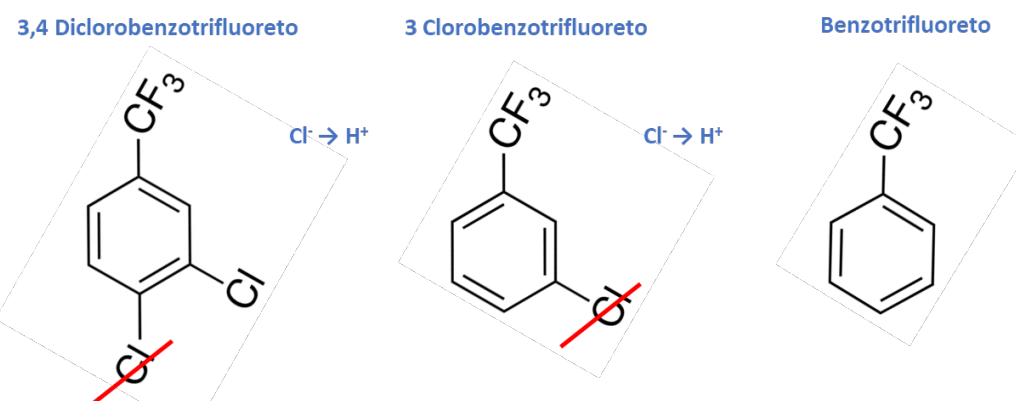
DCBTF e PCBTF foram totais ou se reduziram para benzotrifluoreto ou até mesmo compostos formados a partir da redução do benzotrifluoreto.

Figura 32 – Possível rota de degradação do 3,4 DCBTF - Rota 1



Fonte: Autora (2022)

Figura 33 - Possível rota de degradação do 3,4 DCBTF - Rota 2



Fonte: Autora (2022)

As concentrações de 3,4 DCBTF, durante o teste de tratabilidade foram reduzidas além do limite utilizado como referência pela NewFields, que é de $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (concentração máxima aceitável mais restritiva para a área de interesse, informação disponibilizada pela empresa parceira) - Quadro 21. A concentração média do inicial do 3,4 DCBTF de $22,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e após os 42 dias, a amostra com solo com neutralização apresentou $0,495 \mu\text{g L}^{-1}$ e sem neutralização $0,862 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras controle média tiveram uma pequena redução após 42 dias, de $22,6$ para $16,9 \mu\text{g L}^{-1}$. O percentual de degradação do 3,4 DCBTF nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 96,19 % com amostra controle de 24 horas e 94,68 % com a amostra controle de 42 dias (Quadro 25).

Quadro 21 - Resultado do teste de tratabilidade do remediador produzido 3,4 DCBTF

Amostra – 3,4 DCBTF (μgL^{-1})				
	24 horas	42 dias		
Amostra	Controle	Controle	Remediador (solo c/ neutralização)	Remediador (solo s/ neutralização)
1ª via	17,4	16,9	0,495	0,862
2ª via	27,7	15,4	<LOQ	<LOQ
Média	22,6	16,2	-	-
D.P.	7,3	1,1	-	-
Incerteza-padrão do Tipo A	5,2	0,7	-	-
Média	22,6 ± 5,2	16,2 ± 0,7	-	-

*LOQ limite de quantificação da amostra

Fonte: Análise realizada pelo laboratório da empresa de estudo (2022), estatística Autora (2022)

As concentrações de mononitro, após os 42 dias do teste de tratabilidade foram reduzidas além do limite utilizado como referência pela NewFields, que é de $35,0 \mu\text{gL}^{-1}$ (concentração máxima aceitável mais restritiva para a área de interesse, informação disponibilizada pela empresa parceira) (Quadro 22). A concentração média da amostra controle de mononitro de $814 \mu\text{gL}^{-1}$ e após os 42 dias, a amostra com solo com neutralização apresentou $10,03 \mu\text{gL}^{-1}$ e sem neutralização $3,63 \mu\text{gL}^{-1}$. A média das amostras controle após 42 dias foi $1030 \mu\text{gL}^{-1}$. O percentual de degradação do mononitro nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 99,55 % na amostra controle de 24 horas e 99,65 % na amostra controle de 42 dias (Quadro 25).

Quadro 22 - Resultado teste de tratabilidade do remediador produzido – Mononitro

Amostra – Mononitro (μgL^{-1})				
	24 horas	42 dias		
Amostra	Controle	Controle	Remediador (solo c/ neutralização)	Remediador (solo s/ neutralização)
1ª via	703	1.084	12,1	4,98
2ª via	924	975	7,95	2,27
Média	814	1.030	10,03	3,63
Desvio Padrão	156	77	2,93	1,92
Incerteza-padrão do Tipo A	111	55	2,08	1,36
Média	814 ± 111	1.030 ± 55	10,03 ± 2,08	3,63 ± 1,36

Fonte: Análise realizada pelo laboratório da empresa de estudo (2022), estatística Autora (2022)

Os teores de concentração do dinitro tanto nas amostras controle quanto nas amostras do reagente ficaram abaixo do Limite de Quantificação, não foram identificadas (Quadro 23).

Quadro 23 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – Dinitro

Amostra – Dinitro (μgL^{-1})				
	24 horas	42 dias		
	Controle	Controle	Remediador (solo c/ neutralização)	Remediador (solo s/ neutralização)
1ª via	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2ª via	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

*LOQ limite de quantificação da amostra

Fonte: Análise realizada pelo laboratório da empresa de estudo (2022), coleta, envio, interpretação e gráfico - Autora (2022)

As concentrações de tetracloreto de carbono, durante o teste de tratabilidade foram reduzidas além do limite permitido na Portaria de Consolidação nº5 Ministério da Saúde (2017) de $4 \mu\text{g L}^{-1}$ (Quadro 24). A média das concentrações das amostras controle de 24 horas foram $18 \mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias com o reagente remediador ficaram $<1,6 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras controle apresentaram leve atenuação natural de $18 \mu\text{g L}^{-1}$ para $12 \mu\text{g L}^{-1}$. O percentual de degradação do tetracloreto de carbono nas amostras de água após o teste de tratabilidade foi de 91,11 % com amostra controle de 24 horas e 86,67 % com amostra controle de 42 dias (Quadro 25).

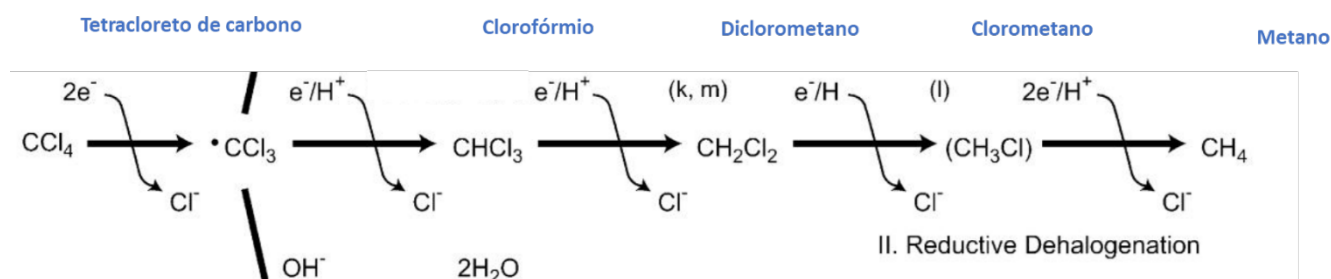
Quadro 24 - Resultado teste de tratabilidade do reagente produzido – Tetracloreto de carbono

Amostra – Tetracloreto de carbono (μgL^{-1})				
	24 horas	42 dias		
Amostra	Controle	Controle	Reagente (solo c/ neutralização)	Reagente (solo s/ neutralização)
1ª via	18	12	<1,6	<1,6
2ª via	17	11	<1,6	<1,6
Média	18	12	-	-
Desvio Padrão	1	1	-	-
Incerteza-padrão do Tipo A	1	1	-	-
Média	18 ± 1	12 ± 1	-	-

Fonte: Análise realizada pelo laboratório da empresa de estudo (2022), estatística Autora (2022)

A degradação do tetracloreto de carbono durante o teste pode ser explicada pela desalogenação redutiva, que ocorre tanto bióticos como abióticos. A degradação ocorre com a substituição do Cl^+ por H^+ (DAVIS et al. (2001) de forma que em cada substituição é originado um novo (Figura 34). O clorofórmio não estava entre as substâncias químicas de interesse, mas foi analisado com o intuito de avaliar a degradação do tetracloreto de carbono durante o teste. A concentração de clorofórmio nas amostras controle de 24 horas apresentaram 52 e 51 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 37 e 41 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras controle de 42 dias. Nas amostras com reagente remediador produzidos os resultados apresentaram valor $> 5 \mu\text{g L}^{-1}$. O diclorometano ou cloreto de metileno, segunda na rota de degradação do tetracloreto de carbono também não era uma das SQIs mas foi avaliada com o mesmo objetivo do clorofórmio. Não houve alteração detectável da presença do diclorometano em nenhuma das amostras, todas elas apresentaram valor $> 20 \mu\text{g L}^{-1}$. Talvez o valor tenha diminuído, degradando assim o tetracloreto de carbono, porém devido o limite de quantificação da amostra de $> 20 \mu\text{g L}^{-1}$ não foi possível identificar. Comparando os resultados dos teores do tetracloreto de carbono e do clorofórmio podemos sugerir que a degradação foi quase total, indo além do composto clorofórmio, corroborando com a ideia de que na presença do ferro há uma decloração redutiva acelerada no meio (CURTIS e REINHARD, 1994).

Figura 34 – Rota de degradação do tetracloreto de carbono



Fonte: Adaptada Davis et al. (2001)

Os percentuais de degradação dos compostos analisados no teste de tratabilidade do reagente produzidos, foram calculadas com a concentração média controle 24 horas (Quadro 26 – degradação 1) e concentração média controle 42 dias (Quadro 25 – degradação 2). Ao compararmos as concentrações iniciais das

amostras controle com as concentrações finais percebe-se que há uma atenuação natural, mesmo que pequena nos compostos (amostras controle) após 42 dias.

Quadro 25 – Degradação das SQIs após 42 dias de teste – reagente remediador produzido

Parâmetro	24 horas	42 dias	42 dias	Reagente	
	Controle	Controle	Reagente	Degradação 1	Degradação 2
	(μgL^{-1})	(μgL^{-1})	(μgL^{-1})	%	%
Tetracloroeto de carbono	18	12	1,6	91,11	86,67
PCBTF	867	1120	36,7	95,77	96,72
3,4-DCBTF	22,6	16,2	0,862	96,19	94,68
Mononitro	814	1030	3,63	99,55	99,65
Dinitro	-	-	-	-	-

* Considerando amostra controle 24 horas ** considerando amostra controle 42 dias

Fonte: Autora (2022)

Análises realizadas no solo após utilização no teste de tratabilidade

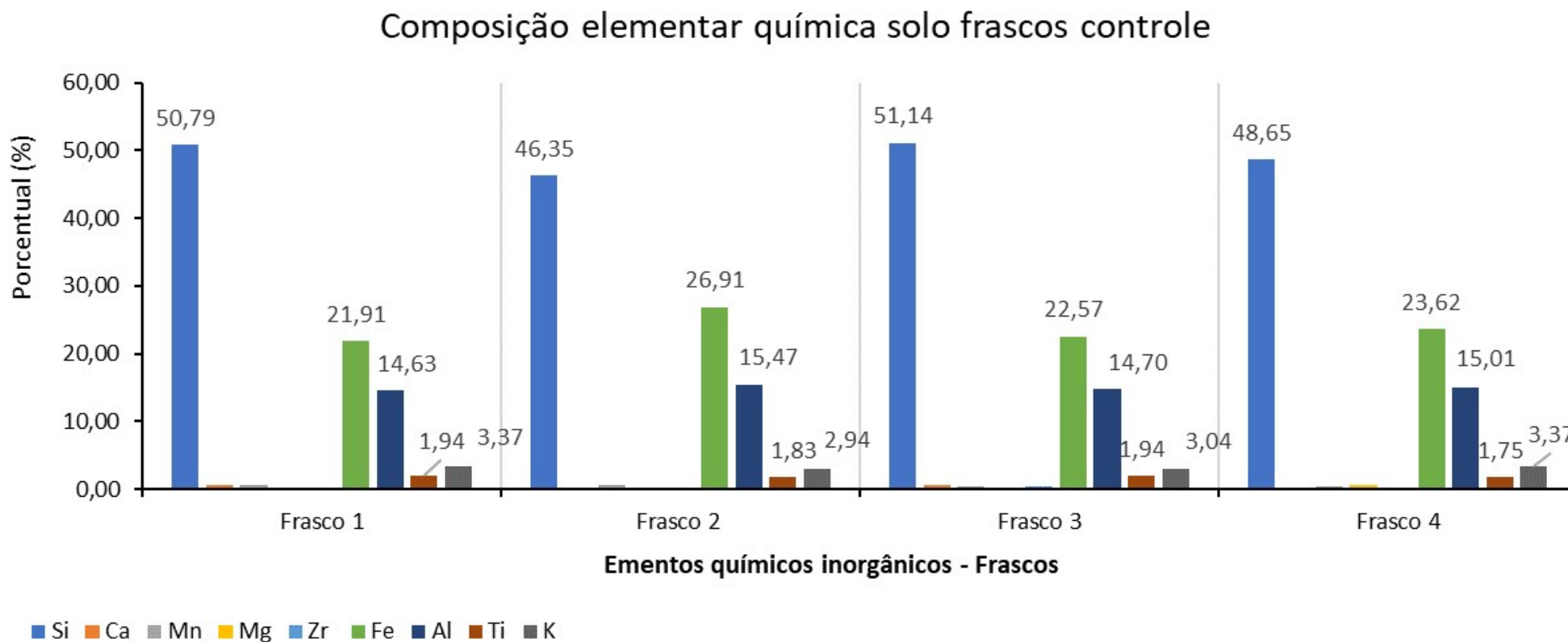
Os resultados de FRX das amostras de solo usadas no teste de tratabilidade não identificaram alteração significativa na composição elementar química inorgânica (Figura 35 e 36). Houve predominância do ferro, silício e alumínio, além de outros elementos como potássio e titânio. Segundo relatório da NewFields (2021) a concentração elevada de ferro no solo do site, pode estar associada ao background geoquímico natural do local, no qual possui origem aluvionar e é situado próximo a derrames basálticos da Formação Serra Geral. Os elementos silício, alumínio, ferro, cálcio, potássio, magnésio e titânio, presentes nas amostras de solo são elementos constituídos das rochas ígneas, produtos do intemperismo. Durante a formação dos solos, alguns elementos químicos são perdidos e outros sofrem concentração relativa, como o ferro e o silício que não removidos, e aumentam em sua concentração, assim como o titânio e manganês (RAIJ, 1983).

A Portaria da FEPAM n° 85 de 2014, estabelece valores de referência para nove elementos químicos (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg), encontrados naturalmente nos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Os solos são classificados em 5 grupos diferentes. O grupo para o solo amostrado, é o classificado como número 4, segundo orientação da empresa NewFields. O solo de classificação 4 é formado por rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da depressão periférica. Dos 9 elementos nos quais a portaria estabelece valores de referência o único presente nos solos amostrados durante o

teste de tratabilidade é o zinco. O valor de referência do zinco é de 29 mg kg⁻¹. Todos os 8 solos amostrados apresentaram 0,04% ou 0,36 mg kg⁻¹, portando estando dentro dos limites estabelecidos pela Portaria.

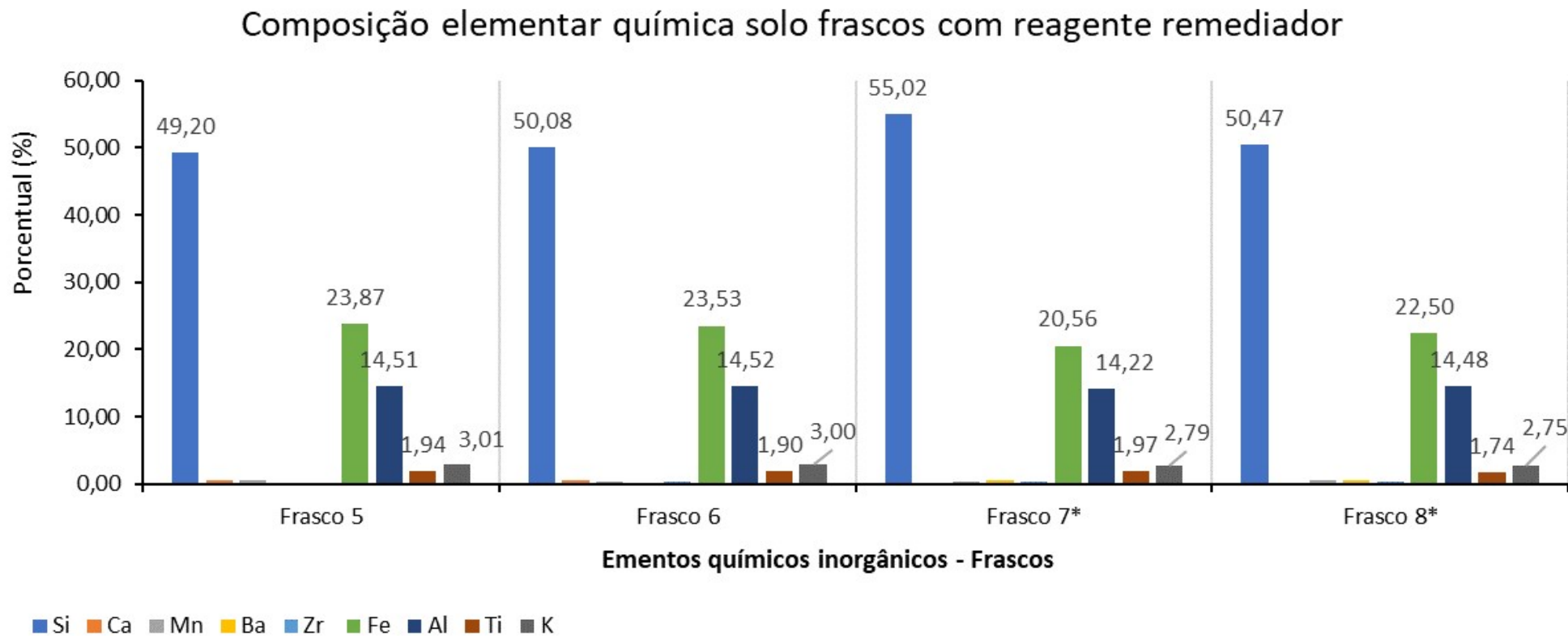
Não foram encontrados valores de referência para os demais elementos químicos identificados na análise de FRX nas amostras de solo. A Resolução CONAMA n° 420 de 28 de dezembro de 2009 e a CETESB também não estabelecem esses valores de referências.

Figura 35 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras de solos dos frascos 1 ao 4 – controle



Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação e gráfico Autora (2022)

Figura 36 - Comparação entre os elementos químicos inorgânicos identificados, através de análise de FRX , nas amostras de solos dos frascos 5 ao 8 com reagente remediador



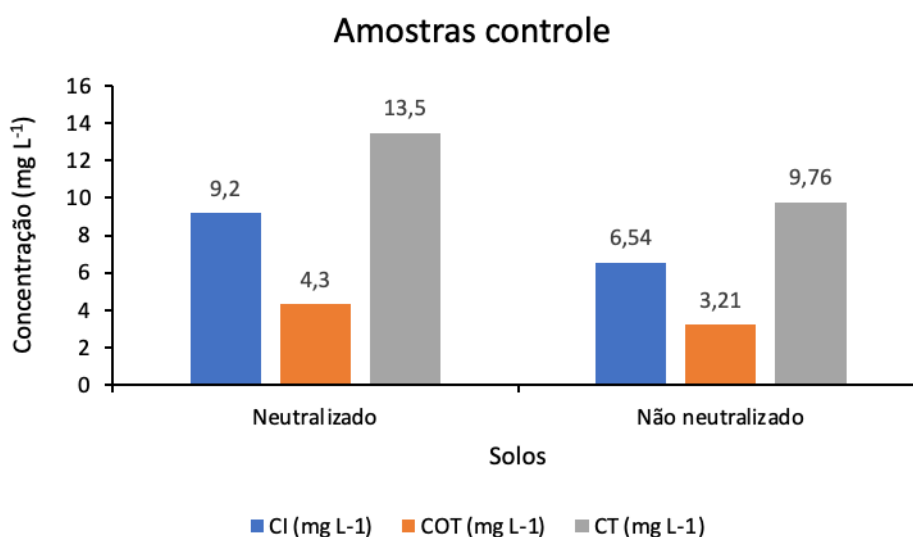
Fonte: Análise realizada pelo LCVMat (2022), interpretação e gráfico Autora (2022)

Solo neutralizado e não neutralizado - amostras de água obtidas durante o teste de tratabilidade

Diante dos resultados obtidos através dos parâmetros de oxigênio dissolvidos, condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico, sólidos dissolvidos e temperatura, não foi observado influência da neutralização no solo durante o teste.

No parâmetro carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total, as amostras de água, contendo solo neutralizado apresentaram maiores valores quando comparados com solo não neutralizado (Figura 37). Nas amostras de água, controle 24 horas, a concentração de carbono inorgânico nas amostras com solo neutralizado foi de 9,2 mg L⁻¹ enquanto nas amostras com solo não neutralizado 6,54 mg L⁻¹ resultando em uma diferença de 2,66 mg L⁻¹. O carbono orgânico total, em amostras de água com solos neutralizados a diferença foi de 1,09 mg L⁻¹, 4,3 mg L⁻¹ nas amostras de água com o solo neutralizado e 3,21 mg L⁻¹ nas amostras de água com solo não neutralizado.

Figura 37 – Gráfico das amostras controle 24 horas – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado – comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total

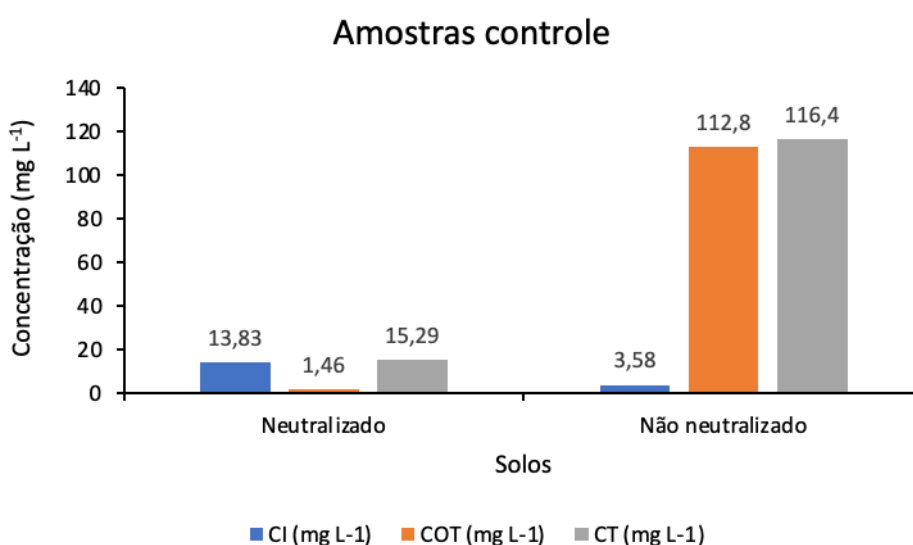


Fonte: Análise realizada pelo laboratório de Saneamento Ambiental Unisinos (2022), coleta, envio da amostra, interpretação e gráfico - Autora (2022)

Nas amostras de água, controle 42 dias (Figura 38), a concentração de carbono inorgânico nas amostras contendo solo neutralizado 13,83 mg L⁻¹ enquanto nas amostras contendo solo não neutralizado 3,58 mg L⁻¹ resultando em uma

diferença de 10,25 mg L⁻¹. Para o carbono orgânico total, em amostras de água contendo solos neutralizados a diferença é de 111,34 mg L⁻¹, 1,46 mg L⁻¹ nas amostras de água com o solo neutralizado e 112,8 mg L⁻¹ nas amostras de água com solo não neutralizado.

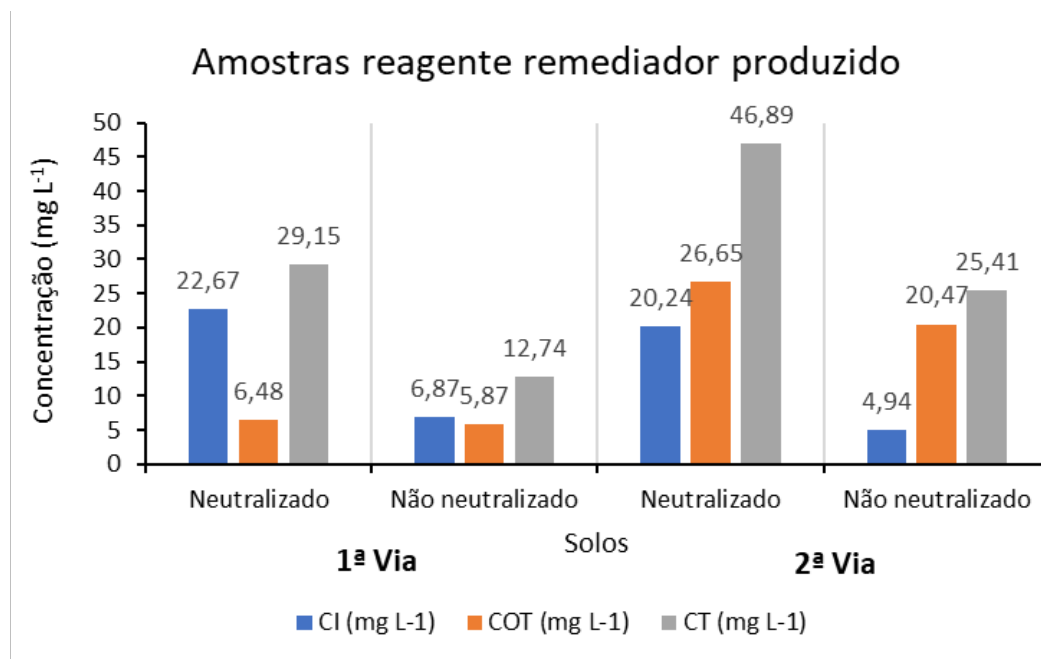
Figura 38 - Gráfico das amostras controle 42 dias – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado - comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total



Fonte: Análise realizada pelo laboratório de Saneamento Ambiental Unisinos (2022), coleta, envio da amostra, interpretação e gráfico - Autora (2022)

A Figura 39 apresenta o gráfico das amostras com reagente remediador, após 42 dias nas vias 1 e 2 em solos neutralizados e solos não neutralizados, e. Após 42 dias, as amostras de água nas vias 1 e 2, contendo o reagente e solo neutralizados apresentaram concentrações de carbono inorgânicos de 22,67 mg L⁻¹ e 20,24 mg L⁻¹ enquanto nas amostras de água contendo reagente e solo não neutralizado as concentrações foram de 6,87 mg L⁻¹ e 4,94 mg L⁻¹. As concentrações de carbono orgânico nas amostras de água em solos neutralizados foram de 6,48 mg L⁻¹ e 26,65 mg L⁻¹ enquanto nas amostras de água contendo solo não neutralizado as concentrações foram de 5,87 mg L⁻¹ e 20,47 mg L⁻¹.

Figura 39 - Gráfico das amostras remediador produzido 42 dias – amostras de água contendo solo neutralizado e solo não neutralizado – 1ª e 2ª via comparação entre os parâmetros carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total



Fonte: Análise realizada pelo laboratório de Saneamento Ambiental Unisinos (2022), coleta, envio da amostra, interpretação e gráfico - Autora (2022)

É possível observar através dos gráficos das Figuras 37, 38 e 39 que as concentrações de carbono orgânico total e carbono inorgânico nas amostras de águas em solos neutralizados são maiores do que as amostras de águas contendo solo não neutralizado. Os resultados sugerem que os parâmetros carbono orgânico total e carbono inorgânico sofrem influência do neutralizador do solo.

4.4 Caracterização do novo produto/reagente remediador

Condutividade, potencial hidrogeniônico, umidade e Ponto de Carga Zero - PCZ

A condutividade encontrada no reagente remediador produzido foi de 454,9 us cm⁻¹ (Tabela 20). O valor de condutividade baixo, se comparado com o reagente comercial (969,6 us cm⁻¹), pode ser justificado pela baixa condutividade elétrica do biocarvão de cascas de arroz. A condutividade elétrica do biocarvão de cascas de arroz produzido na temperatura de pirólise de 550 °C é de 109,9 us/cm (STROHER et al., 2020 resultado encontrado com a mesma biomassa) e a condutividade do resíduo de desbaste de lâmina é de 617,37 us/cm. Como o reagente é produzido por

aproximadamente 77 % de biocarvão e 23 % de resíduo de desbaste o resultado se justifica.

Tabela 20 - Resultados da análise de condutividade da amostra de reagente remediador produzido

	Massa (g)	Água deionizada (ml)	Condutividade (us cm ⁻¹)
1ª via	5	50	473,4
2ª via	5	50	436,3
3ª via	5	50	461,8
Estatística	Média (us cm ⁻¹)		454,9
	Desvio padrão (us cm ⁻¹)		26,2
	Incerteza-padrão do Tipo A (us cm ⁻¹)		18,6
	Média (us cm ⁻¹)		454,9 ± 18,6

Fonte: Autora (2022)

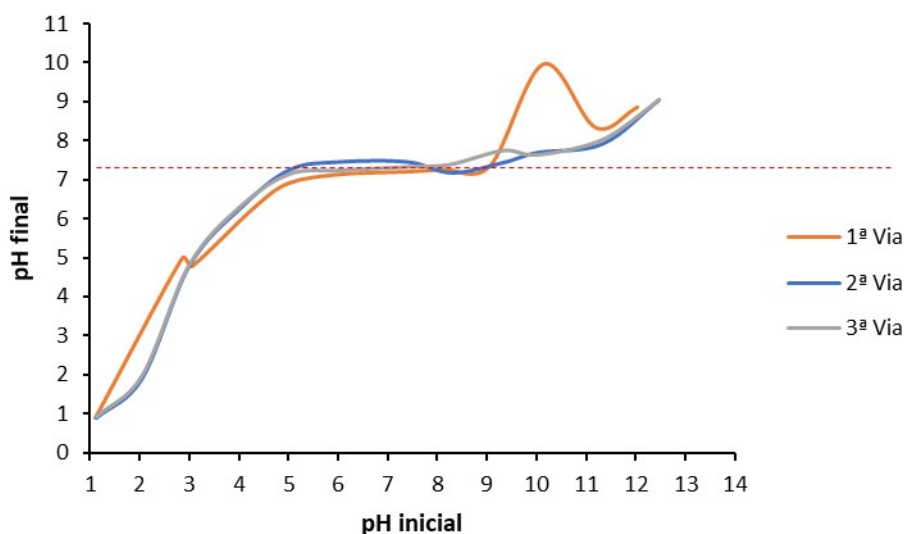
O potencial hidrogeniônico do reagente remediador produzido apresentou média de três vias de pH 7,44 (Tabela 21) e o Ponto de Carga Zero em pH 7 e 7,5 (Figura 40). Esse resultado evidencia, portanto, que assim como no reagente comercial, o reagente remediador produzido é neutro e possui o poder de neutralização do meio no qual é inserido, fazendo com que meios ácidos se tornem neutros ou próximo de neutros.

Tabela 21 - Resultados da análise de potencial hidrogeniônico da amostra de reagente remediador produzido

Via	Massa (g)	Água deionizada (ml)	Potencial hidrogeniônico (pH 0 a 14)
1ª	3,0369	25	7,51
2ª	2,7816	25	7,39
3ª	2,8556	25	7,41
Estatística	Média (pH)		7,44
	Desvio padrão (pH)		0,06
	Incerteza-padrão do Tipo A (pH)		0,04
	Média (pH)		7,44 ± 0,04

Fonte: Autora (2022)

Figura 40 - Três vias da análise de Ponto de Carga Zero do remediador produzido



Fonte: Autora (2022)

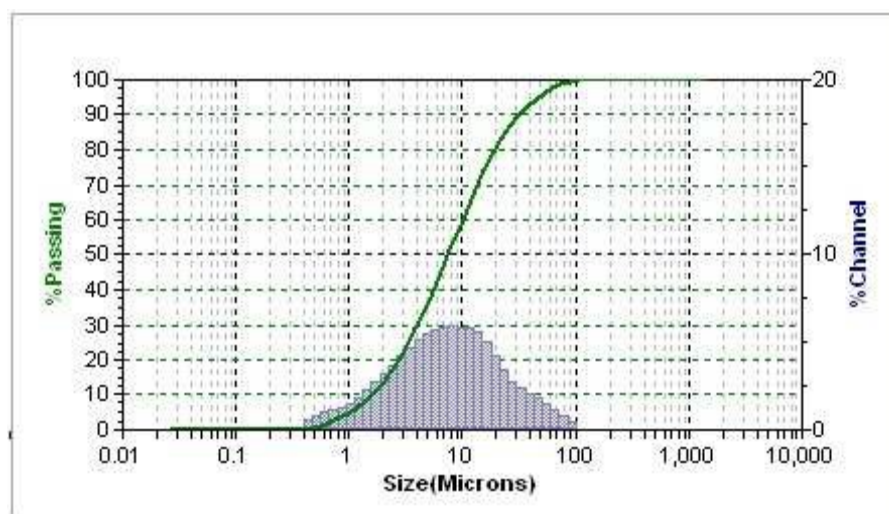
O teor de umidade do reagente produzido foi de 2,12 %. A massa específica 2,0023 g cm⁻³ desvio padrão 0,0068, resultado semelhante ao do reagente remediador comercial de 1,94 g cm⁻³.

Granulometria

De acordo com os resultados obtidos pela difração a laser, a amostra do reagente remediador produzido obteve um diâmetro médio de partículas de 10,73 µm, conforme gráfico da Figura 42. A porcentagem da distribuição foi: diâmetro médio de 10% passante com tamanho de partícula de 1,58 µm, de 50% passante com tamanho de partícula de 7,51 µm e 90% passante com tamanho de partícula de 31,53 µm.

A amostra foi submetida a fluxo 10%, Fluxo 10% e ultra externo 100W 5 min. Os critérios de preparação das amostras foram determinados pelas laboratoristas de acordo com as características intrínsecas das amostras.

Figura 41 - Distribuição granulométrica do reagente remediador produzido



Fonte: LCVMat (2022)

Classificação dos poros

A amostra de reagente remediador produzido apresentou distribuição de poros com 3% em microporos, 53 % de mesoporos e 44 % macroporos (Tabela 22). Nos carvões ativados os microporos são responsáveis pela capacidade de adsorção, já os mesoporos e macroporos desempenham o papel de vias de passagens através do microporos (MURANAKA, 2010).

Tabela 22 – Distribuição dos poros do novo reagente remediador

Classificação	Unidade	Volume (cm ³ /g)	% da amostra total
Microporos	0-2 nm	0,000270	3
Mesoporos	2-50 nm	0,004889	53
Macroporos	>50 nm	0,003985	44
	Total	0,009144	100

Fonte: Análise de BJH realizada pelo LCVMat, interpretação e tabela Autora (2022)

Carbono orgânico total e composição química elementar

O teor de carbono orgânico total identificado na amostra de reagente remediador produzido foi de 41,17 % (Tabela 23). O resultado do carbono orgânico total está coerente com a fonte de carbono utilizada no reagente e a proporção de massa aplicada. O biocarvão de cascas de arroz produzido na temperatura de 550 °C possui aproximadamente 53,3 % de carbono orgânico. Nos testes de tratabilidade com aplicação do reagente produzido foram aplicados a proporção de 77 % de biocarvão (2,19 g) da massa total do reagente 2,85 g. O carbono presente na amostra tem como objetivo adsorver as moléculas dos contaminantes bem como

carregar o ferro para que seja realizada a degradação dos contaminantes (MACKENZIE et. al., 2012), além de servir como catalisador caso ocorra a terceira rota de degradação do Ferro, a hidrogenólise conduzida usando o hidrogênio da forma de gás H₂.

Tabela 23 – Resultados da análise de carbono orgânico total da amostra de reagente remediador produzido – Método Walkey Black

Titulação:	Massa (g)	Volume gasto (mL) FeSO ₄	meq FeSO ₄	Carbono orgânico %
branco	0	19,2	9,6	-
1ª via	0,0675	6,4	3,2	39,29
2ª via	0,0676	4,8	2,4	43,85
3ª via	0,0676	6,0	3,0	40,38
Estatística	Média (%)			41,17
	Desvio padrão (%)			2,38
	Incerteza-padrão do Tipo A (%)			1,37
	Média (%)			41,17 ± 1,37

Fonte: Autora (2022)

O elemento com maior percentual na composição química elementar inorgânica da amostra de reagente produzido é o ferro, com aproximadamente 27,54 % seguido do silício com 18,68 % (Quadro 26). A perda ao fogo foi de 51,25 %. O fato dos dois elementos com maiores percentuais presentes na amostra, serem o ferro e o silício sugerem que em meio aquoso, na presença de contaminantes organoclorados, os dois estejam atuando em conjunto, como uma combinação de elementos. Portanto, o alto teor de degradação ou descontaminação dos contaminantes durante o teste de tratabilidade do reagente remediador pode estar vinculado aos elementos majoritários da composição química, ferro e silício. As combinações entre elementos têm sido exploradas para remediação ambiental. O princípio de atuação da combinação de elementos é baseado na utilização de um metal, que será consumido para promover a degradação do contaminante, e outro elemento associado, que agirá parceiro catalítico e não consumido (GEIGER, 2009), fazendo com aumente a cinética da reação de óxido-redução e favorecendo a obtenção de melhores taxas de degradação (IPT, 2014).

Quadro 26 – Composição química elementar do reagente remediador produzido

Elementos	%	Massa em 2.850 mg*
Fe	27,54	785
Si	18,68	533
K	1,40	40
Al	1,21	35
Cr	1,15	33
Ca	0,54	15
Mn	0,29	8
Tm	0,18	5
P	0,17	5
S	0,07	2

*Massa do produto usada para remediar 950 ml de água

Fonte: Autora (2022)

Os outros elementos com percentual significativo identificados na amostra do reagente remediador produzido foram o potássio com 1,40%, alumínio 1,21%, cromo 1,15% e cálcio 0,54%. O elemento químico túlio (Tm) não foi identificado na amostra de biocarvão de cascas de arroz nem na amostra de resíduo de desbaste de lâmina. A presença dele no reagente remediador produzido pode estar associada a algum tipo de contaminação da amostra. As principais aplicações do túlio são para uso em tubos de raio X, em equipamentos de microondas e em ligas metálicas (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2022). O fato de o lítio ser encontrado em ligas metálicas sugere que a possível contaminação esteja presente na amostra de desbaste de lâmina.

4.5 Memória de cálculo – custos de produção em escala laboratorial

Em uma corrida de pirólise, são utilizados aproximadamente 94,693 gramas de biomassa de casca de arroz *in natura* para obtenção de 37,774 gramas de biocarvão. Rendimento de 39,06 % (Quadro 27).

Quadro 27 – Memória de cálculo - cálculo do rendimento do biocarvão produzido a 550°C

Rendimento (%) = (massa carbonizado / massa da biomassa) x 100
Rendimento (%) = (37,774 g / 94,693 g) x 100
Rendimento (%) = 39,06

Fonte: Autora (2022)

A vazão de nitrogênio utilizada durante a corrida é de $0,2 \text{ l min}^{-1}$, o volume gasto em uma corrida de 170 minutos de residência é $0,034 \text{ m}^3$ (Quadro 28).

Quadro 28– Memória de cálculo do valor gasto em nitrogênio durante uma corrida de carbonização

Tempo da rampa de aquecimento (min)	53
Tempo de imersão (min)	30
Tempo de resfriamento até atingir 100°C	87
Tempo total (min)	170
Volume gasto (litros)	$170 \text{ minutos} \times 0,2 \text{ L min}^{-1} = 34$
Volume gasto (m^3)	0,034
Valor gasto (R\$)	$0,034 \text{ m}^3 \times 1200,00^* / 9 \text{ m}^3 = \text{R\$ } 4,53$

*Valor do cilindro de 9 m^3

Fonte: Autora (2022)

O custo energético em uma corrida para carbonização de biomassa de casca de arroz *in natura* em biocarvão a 550°C com rampa de aquecimento de 53 minutos e tempo de imersão de 30 minutos, são de $5,8 \text{ kWh}$ (Quadro 29).

Quadro 29 – Memória de cálculo do custo energético durante uma corrida de carbonização

Potência do forno/reator (kW)	4
Tempo rampa de aquecimento (min)	53
Tempo de imersão (min)	30
Consumo energético total (kWh)	$4 \text{ kW} \times 1,45 \text{ h} = 5,8$
Tarifa Equatorial convencional (R\$/kWh)	0,87890
Valor energético (R\$)	$5,8 \text{ kWh} \times 0,87890 \text{ R\$/kWh} = 5,10$

* Tarifa comercial no mês de novembro de 2022 equatorial energia Fonte: Autora (2022)

O custo energético durante a preparação prévia da amostra de desbaste de lâmina no moinho de bolas + agitador magnético e a preparação prévia da amostra de biocarvão de cascas de arroz no moinho de bolas + agitador magnético é de $0,325 \text{ kWh}$ para cada uma das amostras (Quadro 30), totalizando $0,650 \text{ kWh}$ para as duas amostras.

Quadro 30 – Memória de cálculo do custo energético da preparação das amostras no moinho de bolas + agitador magnético – amostra de uma corrida

Potência do moinho de bolas (kW)	0,25
Tempo de utilização (min)	60
Consumo energético moinho de bolas (kWh)	$0,25 \text{ kW} \times 1 \text{ h} = 0,25$
Potência do moinho de bolas (kW)	0,3
Tempo de utilização (min)	15
Consumo energético agitador (kWh)	$0,3 \text{ kW} \times 0,25 \text{ h} = 0,075$
Consumo energético total (kWh)	$0,25 \text{ kWh} + 0,075 \text{ kWh} = 0,325$
Tarifa Equatorial convencional (R\$/kWh)	0,87890
Valor energético (R\$)	$0,325 \text{ kWh} \times 0,87890 \text{ R\$/kWh} = 0,28$

* Tarifa comercial no mês de novembro de 2022 equatorial energia Fonte: Autora (2022)

O custo energético durante a mistura física das amostras de desbaste de lâmina e de biocarvão de cascas de arroz em mixer de pequena escala durante 5 minutos na rotação 5 é de 0,00029 kWh (Quadro 31). O mixer de pequena escala possui 12 recipientes os quais podem ser utilizados ao mesmo tempo. Para o reagente é utilizado no máximo 17 gramas em cada recipiente para melhor homogeneização da mistura.

Quadro 31 – Memória de cálculo do custo energético da mistura física das amostras para reagente de 1 corrida

Potência do misturador mixer (kW)	0,00352
Tempo de utilização (min)	5
Consumo energético do mixer (kWh)	$0,00352 \text{ kW} \times 0,08 \text{ h} = 0,00029$
Tarifa Equatorial convencional (R\$/kWh)	0,87890
Valor energético (R\$)	$0,00029 \text{ kWh} \times 0,87890 \text{ R\$/kWh} = 0,0025$

* Tarifa comercial no mês de novembro de 2022 equatorial energia Fonte: Autora (2022)

O custo de logística aproximado para o transporte de 1 saca de cascas de arroz é de R\$ 83,00. Preço da gasolina do mês de outubro de 2022 na cidade de Santo Antônio da Patrulha. Carro Ford/Fiesta modelo class, 10 quilômetros por litro. Trajeto de ida e volta da cidade de Santo Antônio da Patrulha, onde está localizada a beneficiadora até a Unisinos 170 km. O custo de logística para uma corrida é de R\$ 0,16 (Quadro 32).

Quadro 32 – Memória de cálculo custo de logística da amostra de casca de arroz in natura da cidade de Santo Antônio da Patrulha para São Leopoldo na Unisinos.

Massa da saca cheia de casca de arroz (kg)	50
Massa da saca cheia de casca de arroz (g)	50.000
Densidade da casca in natura (g cm ⁻³)	1,3155
Volume da saca cheia de casca de arroz (g cm ⁻³)	= 50.000 / 1,3155 = 38008
Massa de casca de arroz in natura (aproximado) 1 corrida (g)	95
Volume de casca de arroz in natura (aproximado) 1 corrida (cm ⁻³)	= 95 / 1,3155 = 72,22
Porcentual de cascas de 1 corrida em 1 saca de cascas de arroz (%)	=72,22 *100/ 380008 = 0,19
Logística beneficiadora/Unisinos – biomassa (km)	170
Gasolina - Preço Médio (R\$ por litro)*	4,91
Eficiência Ford Fiesta 10 km por litro	= 170 / 10 = 17
Valor gasto de gasolina para logística de 1 saca de cascas in natura	= 17 * 4,91 = 83,00
Valor gasto de gasolina referente 1 corrida (R\$ por litro)	= 83 * 0,19% = 0,16

* Preço da gasolina no mês de novembro em Santo Antônio da Patrulha Fonte: Autora (2022)

O custo de logística aproximado para o transporte de 5 kg de amostra de resíduo de desbaste é de R\$ 33,00. Preço da gasolina do mês de outubro de 2022 na cidade de Santo Antônio da Patrulha. Carro Ford/Fiesta modelo class, 10 quilômetros por litro. Trajeto de ida e volta da cidade de Canoas, onde está localizada a cutelaria até a Unisinos 33 km. O custo de logística para uma corrida é de R\$ 0,027 (Quadro 33).

Quadro 33 - Memória de cálculo custo de logística da amostra de resíduo de desbaste da cidade de Canoas para São Leopoldo na Unisinos.

Massa de uma bombona (kg)	5
Massa de uma bombona cheia (g)	5.000
Massa biocarvão gerado (aproximado) em 1 corrida (g)	38
Massa necessária de resíduo de desbaste - gerado 1 corrida (cm ⁻³)	= 38*23/100 = 8,74
Porcentual de cascas de 1 corrida em 1 saca de cascas de arroz (%)	=8,74 *100/ 5000 = 0,17
Logística cutelaria Canoas/Unisinos – (km)	33
Gasolina - Preço Médio (R\$ por litro)	4,91
Eficiência Ford Fiesta 10 km por litro	= 33 / 10 = 3,3
Valor gasto de gasolina para logística de 1 saca de cascas in natura	= 3,3 * 4,91 = 16,20
Valor gasto de gasolina referente 1 corrida (R\$ por litro)	= 16,20 * 0,17 = 0,027

* Preço da gasolina no mês de novembro em Santo Antônio da Patrulha Fonte: Autora (2022)

O custo em escala laboratorial para produção (aproximado) de 50,5 gramas de reagente remediador é de R\$ 10,40 (Quadro 34) em outubro de 2022. Não foram considerados para o cálculo custos com a limpeza dos materiais e eventuais outros materiais. Para produção de 1 kg de reagente remediador, em escala laboratorial seria gasto o valor (aproximado) de R\$ 206,00.

Quadro 34 – Memória de cálculo dos custos totais para a produção de **50,5 g** de reagente remediador em escala laboratorial

Etapas		R\$
Logística beneficiadora/Unisinos - biomassa	Gasolina - Preço Médio (R\$) 4,91	0,16
Logística cutelaria/Unisinos - resíduo desbaste	Gasolina - Preço Médio (R\$) 4,91	0,03
Carbonização	Energia elétrica	5,10
Carbonização	Gás Nitrogênio	4,53
Preparação amostras	Energia elétrica	0,56
Mistura física das amostras	Energia elétrica	0,0025
	Total	10,38

* Considerando ida e volta – veículo com eficiência de 10 litros por quilômetro

Fonte: Autora (2022)

4.6 Reagente comercial e reagente produzido – comparativo

A comparação de resultados entre o reagente comercial e o reagente produzido (Quadro 35) teve como objetivo proporcionar embasamento para a produção futura do reagente remediador, salientando que, as composições químicas de ambos os produtos são diferentes. Os principais parâmetros para comparação são o teor de ferro, teor de carbono, pH, ponto de carga zero, porcentual de degradação identificado pelo teste de adsorção e teste de tratabilidade. Os demais parâmetros servem para a discussão dos resultados, para identificar características nas quais possam elevar ou diminuir o potencial de degradação do reagente remediador produzido.

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que alguns parâmetros se assemelham, como o teor de ferro, teor de adsorção, a massa específica e ponto de carga zero. Os parâmetros que mais se diferem são a distribuição dos poros, no reagente comercial 100% de mesoporos, e no reagente produzido, composição praticamente dividida entre mesoporos (53%) e macroporos (44%). Condutividade, 969,6 $\mu\text{s cm}^{-1}$ no reagente comercial e 457,17 $\mu\text{s cm}^{-1}$ no reagente produzido. A diferença na condutividade dos reagentes não parece intervir

nos demais parâmetros. Diâmetro médio dos poros, reagente comercial 80,95 μm e reagente produzido 10,73 μm . A diferença nos resultados da condutividade e tamanho dos poros pode ser justificada pelo material usado como fonte de carbono e o material usado como fonte de ferro, que apresentaram composição elementar química diferente. Quanto ao diâmetro médio das partículas, os resultados sugerem que no produto comercial não foi realizado a etapa de pré-tratamento, no moinho de bolas para redução das partículas. O pré-tratamento e a redução das partículas favorecem o aumento do número de sítio ativos de superfície, contribuindo para um melhor desempenho da capacidade de adsorção dos contaminantes (HAJJAJI et al., 2016). O menor tamanho das partículas, no reagente remediador produzido em relação ao reagente remediador comercial corrobora com seu maior percentual de degradação.

Quadro 35 – Comparação de parâmetros do reagente comercial e reagente produzido

Parâmetro	Produto produzido	Produto comercial
Carbono orgânico total	41,17%	51,98 %
Diâmetro médio	10,73 μm	80,95 μm
Microporos 0-2 nm	3 %	0 %
Mesoporos 2-50 nm	53 %	100 %
Macroporos > 50 nm	44 %	0 %
Potencial hidrogeniônico	pH 7,44	pH 6,49
Condutividade	457,17 $\mu\text{s cm}^{-1}$	969,6 $\mu\text{s cm}^{-1}$
Teor de umidade	3,79 %	5,5 %
Massa específica	2,0023g/cm ³	1,9444g/cm ³
Teor de adsorção	92 %	90%
Teor de ferro	27,54%	28,26%
Ponto de carga zero	7 e 7,5	7

Fonte: Autora (2022)

A comparação de resultados entre o reagente comercial e o reagente produzido durante o teste de tratabilidade tem como objetivo proporcionar embasamento para uma possível produção efetiva do reagente remediador. Salienta-se que os testes de tratabilidade utilizando os dois produtos foram realizados em laboratórios diferentes. O teste com o produto comercial foi realizado em laboratório acreditado externo e o teste com o reagente produzido neste trabalho foi realizado no LCVMat pela autora da pesquisa. Optou-se por não repetir o teste de tratabilidade do reagente remediador comercial na Unisinos, devido a limitação

quanto as análises de quantificação das concentrações dos organoclorados. Quanto ao teste de tratabilidade do reagente remediador produzido, optou-se pela sua realização no LCVMat devido a dois fatores: o alto custo do teste e para manter o sigilo de um produto com possível potencial de patente. Outro ponto importante para ressaltar nos testes foi a relação água/solo. No reagente remediador comercial a relação foi de 1 / 2,98 (m / v). No reagente remediador produzido, devido a condições operacionais, a relação água/solo foi de 1/ 2,83 (m / v), logo teve uma diferença em volume de água de 50 ml entre os dois. As compensações relativas da diferença das relações encontram-se nos Quadros 36, 37, 38 e 39. As compensações relativas foram realizadas para que os resultados obtidos no teste de tratabilidade, do reagente remediador produzido, estejam em equivalência com os resultados obtidos para o reagente remediador comercial.

As concentrações iniciais médias do PCBTF utilizadas no teste de tratabilidade do reagente comercial eram bem mais elevadas que a do reagente remediador produzido. No teste com o reagente comercial as amostras controle apresentaram em 24 horas $2869 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que com reagente comercial após 42 dias as concentrações observadas foram de $777 \mu\text{g L}^{-1}$. A degradação média de 72,92 % considerando amostra controle de 24 horas e 63,78 % com amostras controle de 42 dias (Quadro 36).

No reagente remediador produzido as concentrações iniciais do 4 clorobenzotrifluoreto eram bem menores que a do reagente comercial (Figura 42). Concentrações iniciais média $867 \mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias, $36,7 \mu\text{g L}^{-1}$. A degradação média de 95,77 % considerando amostra controle de 24 horas e 96,72 % com amostras controle de 42 dias.

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do 4 clorobenzotrifluoreto, com 50 ml a menos de água contaminada que a do teste de tratabilidade do reagente comercial, é de 90,98 % considerando amostra controle 24 horas e 91,89 % com amostra controle 42 dias. A degradação do reagente comercial e do produzido, para o composto PCBTF é bastante semelhante. A degradação do reagente remediador produzido, após a compensação relativa (degradação 3 e 4) é de 18,06 % a 28 % respectivamente a mais que o reagente remediador comercial.

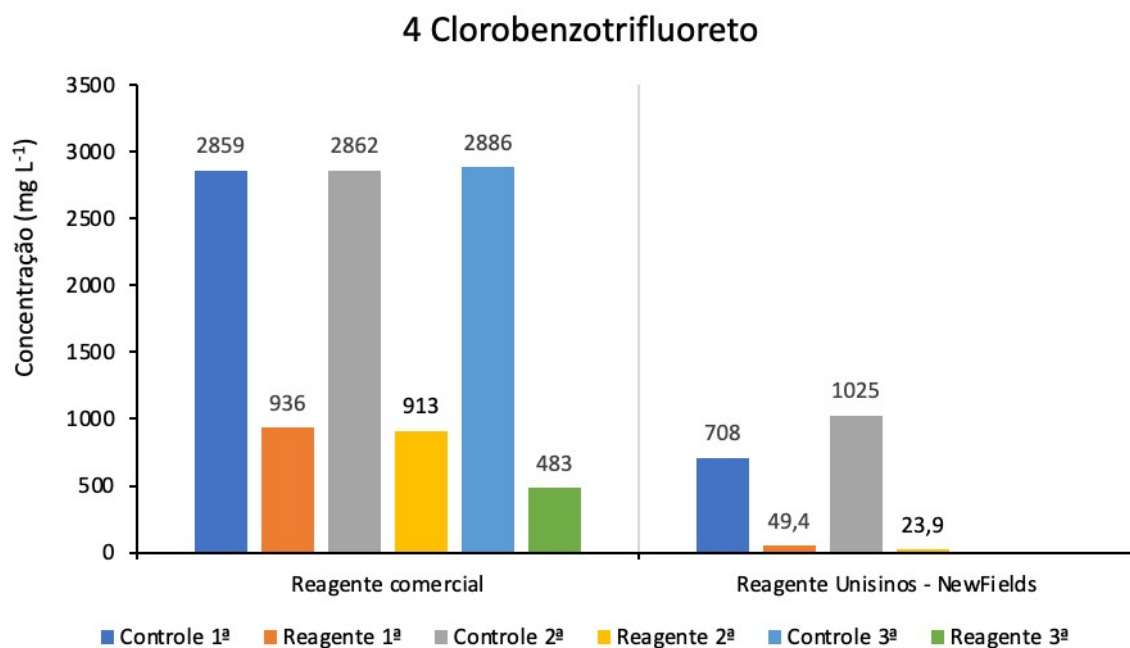
Quadro 36 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido - PCBTF

	Comercial	Produzido	Diferença
Média concentração inicial - controle 24 horas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2869	867	2002
Média concentração – controle 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2415	1120	1295
Média concentração final – reagente 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	777	36,7	740,3
Degradação 1 (%)	72,92	95,77	22,85
Degradação 2 (%)	63,78	94,68	30,9
Degradação 3 (%)	72,92	90,98	18,06
Degradação 4 (%)	63,78	91,89	28,11

* 1 degradação considerando o controle 24 horas; 2 degradação considerando o controle 42 dias; 3 degradação controle 24 horas referente a 1000 ml de água; 4 degradação controle 42 dias referente a 1000 ml de água.

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

Figura 42 – Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 4 clorobenzotrifluoreto



Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

No 3,4 DCBTF, as amostras controle do reagente comercial apresentaram concentração média de $61,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em 24 horas e após 42 dias, com reagente comercial, apresentaram concentração média de $34,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 43).

Degradação média de 60,75 % considerando amostra controle de 24 horas e 29,53 % com amostras controle de 42 dias (Quadro 37).

No reagente remediador produzido, as concentrações médias das amostras controle iniciais foram de 22,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias com reagente remediador, 0,862 $\mu\text{g L}^{-1}$. A degradação média de 96,19 % considerando amostra controle de 24 horas e 94,68 % com amostras controle de 42 dias.

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do 3,4 DCBTF com 50 ml a menos de água contaminada que a do teste de tratabilidade do reagente comercial, é de 91,38 % considerando amostra controle 24 horas e 89,95 % com amostra controle 42 dias. A maior degradação é do reagente produzido, com 30,63 % a 60,42 % a mais.

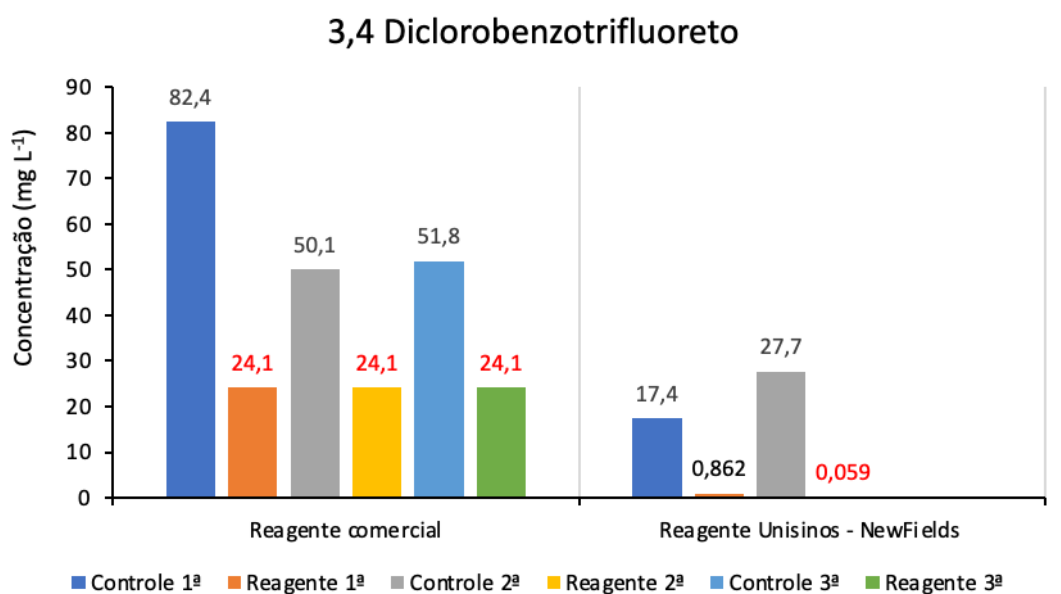
Quadro 37 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – 3,4 DCBTF

	Comercial	Produzido	Diferença
Média concentração inicial - controle 24 horas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	61,4	22,6	38,8
Média concentração – controle 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	34,2	16,2	18
Média concentração final – reagente 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	24,1	0,86	23,24
Degradação 1 (%)	60,75	96,19	35,44
Degradação 2 (%)	29,53	94,68	65,15
Degradação 3 (%)	60,75	91,38	30,63
Degradação 4 (%)	29,53	89,95	60,42

* 1 degradação considerando o controle 24 horas; 2 degradação considerando o controle 42 dias; 3 degradação controle 24 horas referente a 1000 ml de água; 4 degradação controle 42 dias referente a 1000 ml de água.

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

Figura 43 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 3,4 diclorobenzotrifluoreto



*Valores em vermelho no reagente comercial, significam que o valor ficou abaixo <24,1. Valores em vermelho no reagente Unisinos – NewFields significam valores abaixo do limite de quantificação

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

As amostras controle utilizadas no teste de tratabilidade do reagente comercial apresentavam concentrações de 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto (mononitro) mais elevadas das que foram utilizadas no teste de tratabilidade do reagente remediador produzido (Figura 44). As concentrações iniciais com média 2032 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias apresentaram concentrações de 195 $\mu\text{g L}^{-1}$. Degradação média de 90,40 % considerando amostra controle de 24 horas e 87,43 % com amostras controle de 42 dias (Quadro 38).

No reagente remediador produzido as concentrações iniciais do 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto eram bem menores que a do reagente comercial. As concentrações iniciais, média 814 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após os 42 dias 3,63 $\mu\text{g L}^{-1}$. Degradação média de 99,55 % considerando amostra controle de 24 horas e 99,65 % com amostras controle de 42 dias.

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto, ao consideremos 50 ml a menos de água contaminada que a

do teste de tratabilidade do reagente comercial, ficaria: degradação média de 94,58 % considerando amostra controle de 24 horas e 94,67 % com amostras controle de 42 dias. A degradação do reagente comercial e do produzido, para o composto 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto é bastante semelhante com uma margem de 4 a 7 % a mais para o reagente produzido.

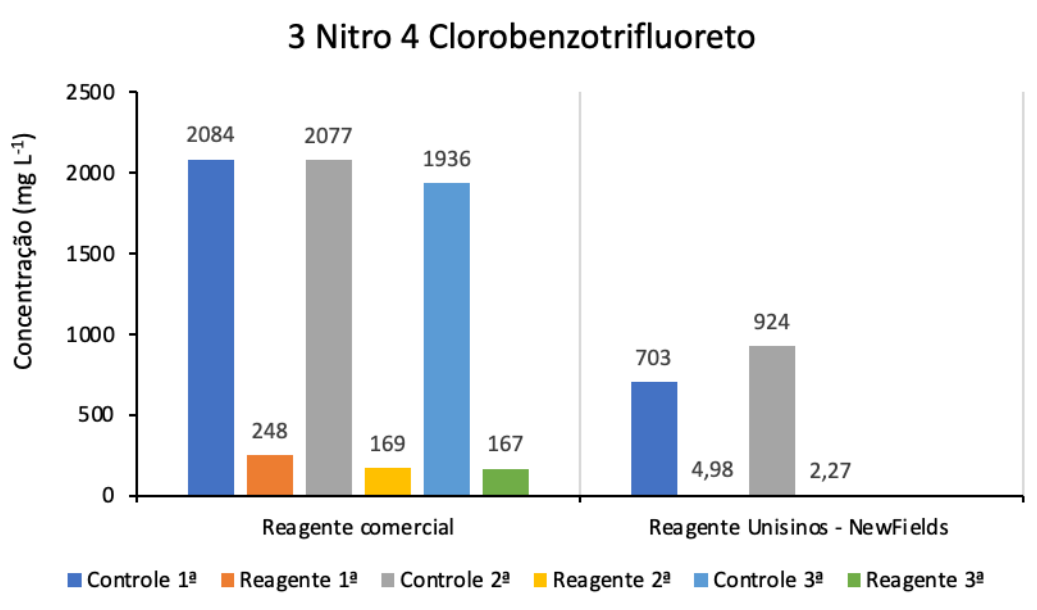
Quadro 38 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto

	Comercial	Produzido	Diferença
Média concentração inicial - controle 24 horas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2032	814	1218
Média concentração – controle 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1551	1030	521
Média concentração final – reagente 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	195	3,63	191,37
Degradação 1 (%)	90,40	99,55	9,15
Degradação 2 (%)	87,43	99,65	12,22
Degradação 3 (%)	90,40	94,58	4,18
Degradação 4 (%)	87,43	94,67	7,24

* 1 degradação considerando o controle 24 horas; 2 degradação considerando o controle 42 dias; 3 degradação controle 24 horas referente a 1000 ml de água; 4 degradação controle 42 dias referente a 1000 ml de água.

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

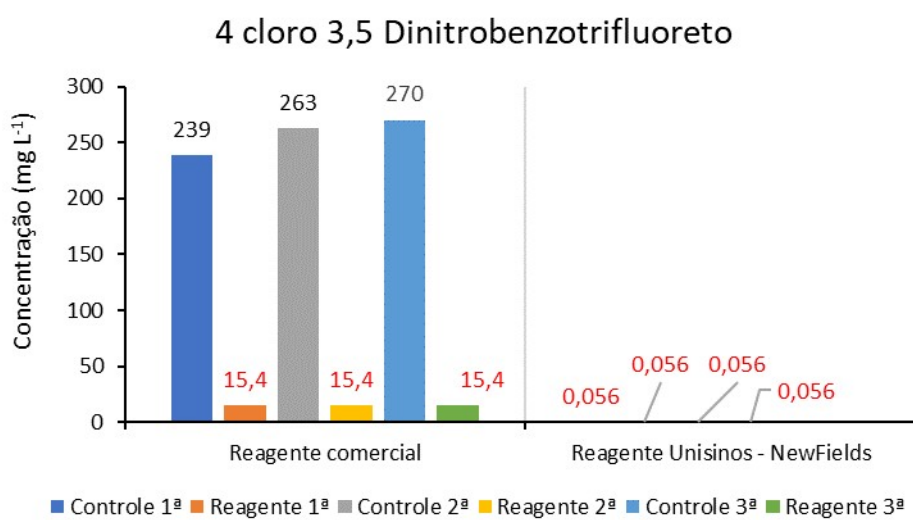
Figura 44 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 3 nitro 4 clorobenzotrifluoreto



Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

No composto 4 cloro 3,5 dinitroclorobenzotrifluoreto não é possível fazer uma comparação entre os dois reagentes pois a amostra de água utilizada no teste de tratabilidade do reagente remediador produzido não apresentou concentrações maiores que o limite de quantificação alcançado pelo laboratório (Figura 45).

Figura 45 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 4 cloro 3,5 dinitrobenzotrifluoreto



*Valores em vermelho no reagente comercial, significam que o valor ficou abaixo <15,4. Valores em vermelho no reagente Unisinos – NewFields significam valores abaixo do limite de quantificação

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

As concentrações iniciais utilizadas no teste de tratabilidade do reagente remediador comercial para o tetracloreto de carbono ficaram entre 23,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias 2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 46). Degradação média de 90,13 % considerando amostra controle de 24 horas e 89,73 % com amostras controle de 42 dias.

No reagente remediador produzido, as concentrações iniciais do tetracloreto de carbono 18 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após 42 dias, as concentrações foram <1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Degradação média de 91,11 % considerando amostra controle de 24 horas e 86,67 % com amostras controle de 42 dias (Quadro 39).

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do tetracloreto de carbono, ao consideremos 50 ml a menos de água contaminada que

a do teste de tratabilidade do reagente comercial, ficaria: degradação média de 86,56 % considerando amostra controle de 24 horas e 82,33 % com amostras controle de 42 dias. A degradação do reagente comercial e do produzido, para o composto tetracloreto de carbono é bastante semelhante com uma margem de 4 a 7,4 % a mais para o reagente comercial.

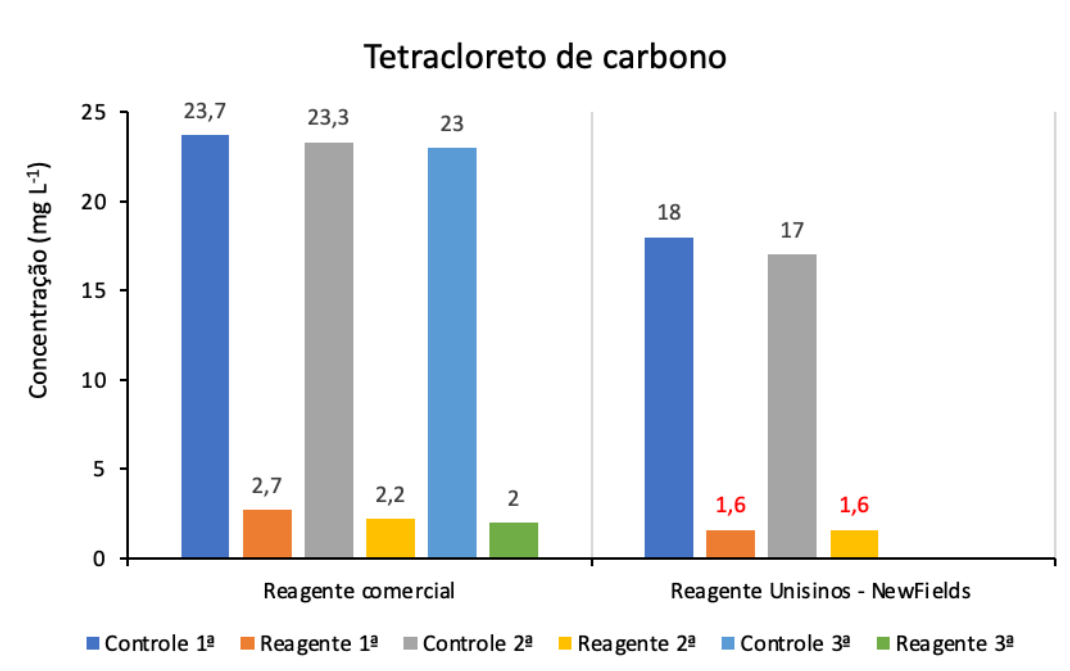
Quadro 39 – Comparação entre o percentual de degradação do reagente comercial com o reagente produzido – tetracloreto de carbono

	Comercial	Produzido	Diferença
Média concentração inicial - controle 24 horas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	23,3	18	5,3
Média concentração – controle 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	22,4	12	10,4
Média concentração final – reagente 42 dias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,3	1,6	0,7
Degradação 1 (%)	90,13	91,11	0,98
Degradação 2 (%)	89,73	86,67	3,06
Degradação 3 (%)	90,13	86,56	3,57
Degradação 4 (%)	89,73	82,33	7,4

* 1 degradação considerando o controle 24 horas; 2 degradação considerando o controle 42 dias; 3 degradação controle 24 horas referente a 1000 ml de água; 4 degradação controle 42 dias referente a 1000 ml de água.

Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

Figura 46 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – Tetracloreto de carbono



* Valores em vermelho no reagente Unisinos – NewFields significam valores abaixo do limite de quantificação.

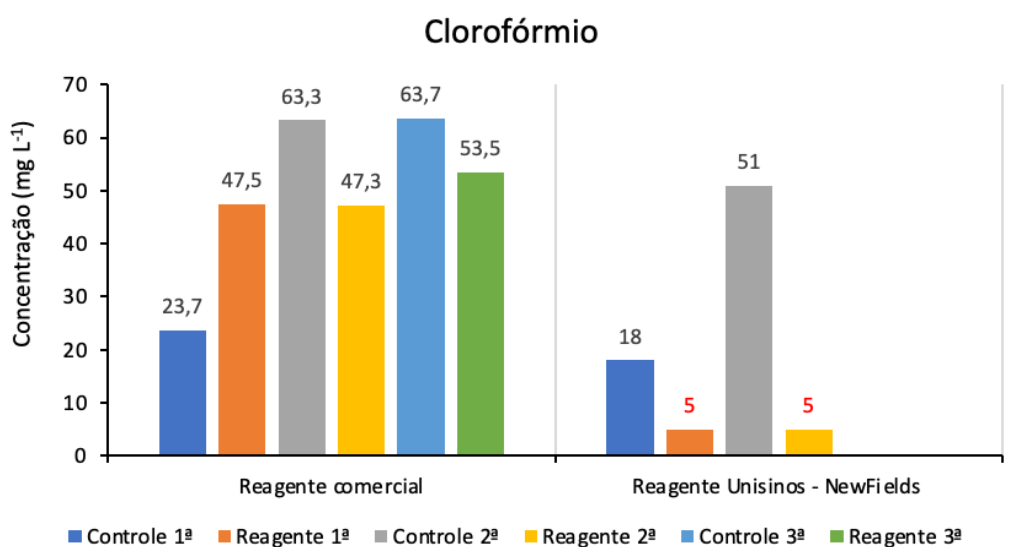
Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

As concentrações iniciais utilizadas no teste de tratabilidade do reagente remediador comercial para clorofórmio ficaram entre $62,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e $63,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e ao final e ao final do teste, após 42 dias apresentaram concentrações entre $47,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $53,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 47) obtendo um percentual de degradação aproximado de 24,4 % considerando a amostra controle de 24 horas.

No reagente remediador produzido as concentrações iniciais do clorofórmio ficaram entre $51 \mu\text{g L}^{-1}$ e $52 \mu\text{g L}^{-1}$ e ao final do teste, após 42 dias, as concentrações foram $<5 \mu\text{g L}^{-1}$. A degradação ficou entre 90,4 % e 92,2 % (1ª e 2ª via em amostra de água em solo neutralizado) e 90,2 % (1ª e 2ª via em amostra de água em solo sem neutralização) considerando a amostra controle de 24 horas.

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do clorofórmio, ao consideremos 50 ml a menos de água contaminada que a do teste de tratabilidade do reagente comercial, ficaria: 85,9 % e 87,5 % (em amostras contendo solo neutralizado) e 85,7 % (em amostras contendo solo não neutralizado). O reagente produzido apresenta maior degradação ao composto clorofórmio que o reagente comercial que teve degradação 24,4 %.

Figura 47 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – Clorofórmio



*Valores em vermelho no reagente Unisinos - NewFields significam <5 .

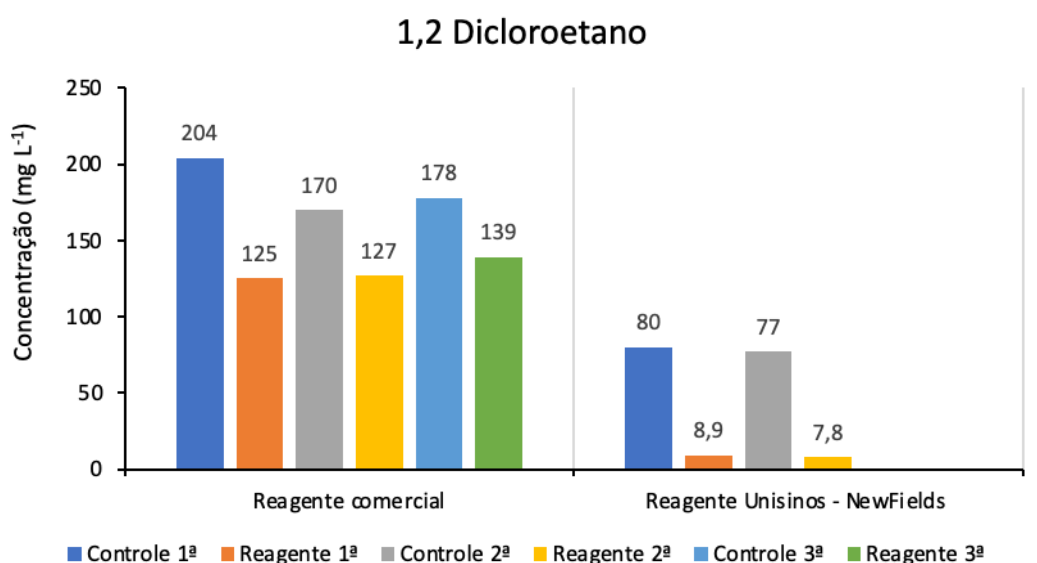
Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

As amostras controle utilizadas no teste de tratabilidade do reagente comercial apresentavam concentrações de 1,2 dicloroetano, iniciais entre $170 \mu\text{g L}^{-1}$ e $204 \mu\text{g L}^{-1}$ e ao final e ao final do teste, após 42 dias apresentaram concentrações de $125 \mu\text{g L}^{-1}$ e $139 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando a amostra controle de 24 horas (Figura 48).

No reagente remediador produzido as concentrações iniciais do 1,2 dicloroetano eram bem menores que a do reagente comercial (Figura 49). As concentrações iniciais ficaram entre $77 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80 \mu\text{g L}^{-1}$ e após os 42 dias $7,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $8,9 \mu\text{g L}^{-1}$. A degradação ficou entre 91,5 % e 93,5 % (1ª e 2ª via em amostra de água em solo neutralizado) e 88,4 % e 89,9 % (1ª e 2ª via em amostra de água em solo sem neutralização) considerando a amostra controle de 24 horas.

A quantidade de água nos testes de tratabilidade do reagente comercial e no reagente produzido foram diferentes, a comparação da degradação deve ser feita de forma relativa para que os resultados sejam mais coerentes. A degradação do 1,2 dicloroetano, ao consideremos 50 ml a menos de água contaminada que a do teste de tratabilidade do reagente comercial, ficaria: 86,9 % e 88,8 % (em amostras contendo solo neutralizado) e 84 % e 85,4 % (em amostras contendo solo não neutralizado). Ainda assim, o reagente produzido apresenta maior degradação ao composto 1,2 dicloroetano que o reagente comercial que teve degradação máxima de 9,3%.

Figura 48 - Comparação entre resultados de degradação entre os reagentes comercial x Unisinos – 1,2 Dicloroetano

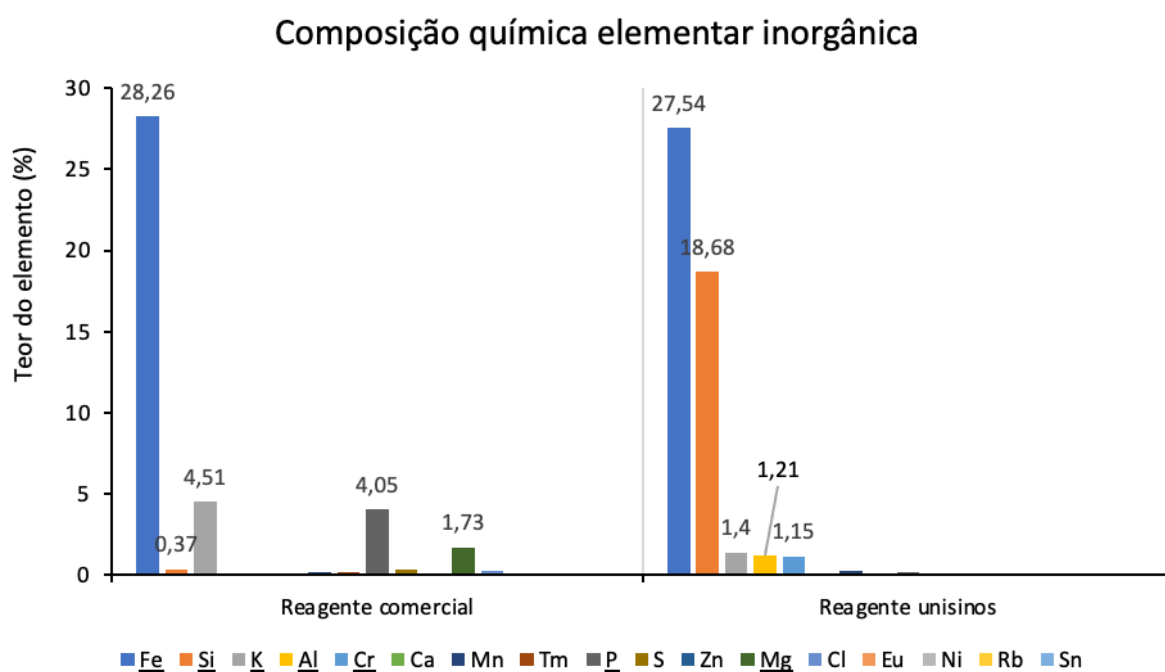


Fonte: Dados do reagente comercial Adaptado NewFields (2022); dados do reagente Unisinos x NewFields Autora (2022)

Os melhores percentuais de degradação do reagente remediador produzido, quando comparados ao produto comercial podem ser justificados por sua composição elementar química inorgânica, na qual o reagente remediador produzido é beneficiado pela combinação Fe/Si. Na combinação Fe/Si em meio aquoso, mencionada anteriormente, são utilizadas as propriedades de ambos os elementos para remediar os contaminantes, prolongando assim o efeito de degradação. Em meio aquoso, após a oxidação do ferro o hidrogênio da água é consumido pelo processo de de cloração redutiva, fazendo com que eleve pH, diminuindo assim o processo de oxidação do ferro, porém com a presença do silício os íons de hidróxido são reativados, reduzindo novamente o pH e possibilitando a oxidação das partículas de ferro ao longo do tempo (DOONG et al., 2003; GEIGER, 2009).

Na comparação da composição química elementar do reagente remediador comercial com a do reagente produzido (Figura 49) é possível observar que o silício está presente em um percentual menor, 0,37% enquanto no reagente produzido o teor de silício é de 18,68 %.

Figura 49 – Comparação elementar química entre os reagentes remediadores comercial e produzido



Fonte: Autora (2022)

CONCLUSÕES

No que se refere ao objetivo geral, o reagente remediador produzido obteve resultados positivos quanto a degradação dos compostos. A degradação média obtida em teste de escala laboratorial foi de aproximadamente 90% dos organoclorados presentes nas amostras de água estudada, atingindo o objetivo geral da pesquisa.

Quanto à comparação das propriedades de um reagente comercial com as do reagente remediador produzido, foram identificadas algumas semelhanças. O teor de ferro no reagente produzido foi de 27,54% e o reagente comercial 28,56. O teor de adsorção do reagente produzido foi de 92% e o reagente comercial 90%. A massa específica do reagente produzido foi de 2,0023 g cm⁻³ e a do reagente comercial 1,9444 g cm⁻³. O ponto de carga zero do reagente produzido ficou entre pH 7 e 7,5 e do reagente comercial pH 7. A semelhança identificada entre as propriedades dos reagentes atenderam aos objetivos específicos “a” e “c” da pesquisa.

Em relação a produção de um reagente remediador mais sustentável, na busca de minimizar a geração de efluentes, foi observado a sua viabilidade. Através de pequenas alterações de processos químicos em físicos, como na obtenção da mistura ferro e carbono, os resultados foram positivos corroborando com o objetivo “b” da pesquisa.

Quanto ao objetivo específico “d”, efluentes gerados durante testes de eficiência do reagente remediador produzido, foram gerados 88,8 litros de efluente contendo o corante azul de metileno e 6,3 litros de efluente contendo HCl, receberam tratamento e posterior descarte.

Em síntese, a pesquisa atingiu o objetivo da proposta de Doutorado Acadêmico em Inovação – DAI no quesito “grau de inovação e potencial de impacto dos resultados”:

- a) Impacto ambiental: ao aplicar o biocarvão obtido a partir de cascas de arroz em águas subterrâneas, há a devolução do material rico em carbono ao ambiente, contribuindo para o fechamento do seu ciclo biogênico;

- a) Impacto econômico: ao valorizar matérias primas consideradas resíduos industriais há forte impacto para as empresas geradoras e seus passivos;
- b) Impacto social: ao melhorar a qualidade da água, com a degradação dos contaminantes, há a contribuição o ODS nº 6 da ONU. Ao buscar o manejo ambientalmente saudável dos resíduos, há contribuição com o ODS nº 12 da ONU. A diminuição da exploração excessiva de recursos naturais como matéria-prima substituída por matéria considerada resíduo industrial também reflete impacto benéfico direto a sociedade.

Ao avaliar os resultados obtidos, ao longo da pesquisa, é possível concluir que o reagente remediador produzido tem potencial para produção em escala industrial. Conclui-se ainda, que o nível de maturação da pesquisa está entre TRL 4 e 5, ou seja, fase de testes de aplicação e validação para que o mesmo alcance um nível de viabilidade e possa seguir para um futuro teste *in situ*.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No sentido de avançar nos estudos e ter maior confiabilidade dos resultados obtidos, sugere-se:

- a) avaliar, durante o teste de tratabilidade, nas amostras de água, os compostos químicos: clorofórmio, diclorometano, clorometano e metano para identificar melhor o nível de degradação do tetracloreto de carbono;
- b) avaliar, durante o teste de tratabilidade, nas amostras de água, os compostos 3 clorobenzotrifluoreto e o benzotrifluoreto, compostos de degradação do 3,4 diclorobenzotrifluoreto;
- c) realizar novo teste de tratabilidade, com amostragem a cada sete dias para verificar o comportamento do reagente em intervalo de tempo menor;
- d) testar massas do reagente em água contaminada, em testes de tratabilidade, com o objetivo de otimizar a relação água contaminada/reagente;
- e) aplicar o teste em outras substâncias organoclorados para verificar a amplitude de degradação do reagente;
- f) ampliar as análises das SQIs para o solo também, usados durante o teste de tratabilidade para verificação de possível deslocação do composto presente na água para o solo;
- g) realizar teste de colunas para identificação do método de aplicação na barreira reativa, em forma de pasta misturada em água ou somente sólida;
- h) realizar teste *in situ*.
- i) realizar Avaliação de Ciclo de Vida - ACV do processo de forma comparativa entre o reagente comercial e reagente proposto.
- j) testar a ação combinada do ferro com o silício durante a degradação dos contaminantes;
- k) identificar a saturação do carbono orgânico e do ferro de zero valência, presentes do reagente remediador produzido;
- l) realizar testes ecotoxicológicos das amostras de água que tiveram seus contaminantes degradados, durante o teste de tratabilidade, pelo reagente remediador produzido;

- m) analisar as amostras de solos, que tiveram seus contaminantes degradados durante o teste de tratabilidade, quanto as concentrações das SQIs.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Caderno de recursos hídricos: Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Cuidando das águas. Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Brasília, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Conjuntura Brasil. Recursos hídricos. Informe anual. Brasília, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Hidrologia conceitos básicos. Oficina de capacitação do Progestão. Brasília, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – Conjuntura dos Recursos hídricos do Brasil. Brasília, 2021.

ALVES, Obede Rodrigues; et al. Biotecnologias de remediação de solos contaminados com agroquímicos. Agrarian Academy, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.3, n.05; p.28, 2016.

ARAÚJO, Gracieli Xavier. Aplicação De Ferro Zero Valente Imobilizado Em Carvão Ativado Para O Tratamento De Água Residuária Com Cromo Hexavalente Remanescente. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná, 2018.

ARDISSON, J.D. et al. Processo de tratamento de efluentes aquosos com contaminantes orgânicos utilizando catalisadores a base de minério de ferro e peróxido de hidrogênio. Depositante: Comissão Nacional de Energia Nuclear. Patente: PI 0504197-0 B1. Outubro de 2007.

BRADY, Nyle C. e WEIL, Ray R. Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos. 3ª ed. Bookman, 2013.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas...” Brasília, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 463, de 29 de julho de 2014. “Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação” Brasília, 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 03 de outubro de 2017. 2017.

BRASIL. SISTEMA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – SISNAMA. Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981. “Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.” Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Instrução Normativa nº 4, de 13 de abril de 2011. “Estabelece procedimentos para elaboração de Projeto de Recuperação de Área Degradada...”. Acesso em 26 de fevereiro de 2021.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Instrução Normativa nº 11, de 17 de outubro de 2022. “Estabelece os procedimentos e exigências a serem adotados para efeito de anuência prévia para a realização de pesquisa e experimentação, registro e renovação de registro de produtos remediadores”. Acesso em 10 de fevereiro de 2022.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Instrução Normativa nº 96, de 30 de março de 2006. “Estabelece que as pessoas físicas e jurídicas descritas no anexo 1 desta instrução normativa são obrigadas ao registro no cadastro técnico federal de instrumentos de defesa ambiental”. Acesso em 26 de fevereiro de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 10.375, de 26 de maio de 2020. “Institui o Programa Nacional de Bioinsumos e o Conselho Estratégico do Programa Nacional de Bioinsumos.” Brasília, 2020.

BRITTES, Bruna Regina. Mobilidade dos metais Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e sedimentos do arroio João Correa, proveniente de área de disposição irregular de resíduos. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2017.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA da Esalq/USP, em parceria com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil – CNA. PIB do agronegócio brasileiro. Piracicaba, SP, 2022.

CHRISTOFFOLETI, Pedro Jacob; LÓPEZ-OVEJERO, Ramiro Fernando. Comportamento dos herbicidas Aplicados ao solo na cultura da Cana-de-açúcar. Piracicaba, São Paulo, 2008.

CLEARY, Robert W. Águas subterrâneas. Associação brasileira de recursos hídricos. Flórida, 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. 2.ed. São Paulo : CETESB, 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. São Paulo : CETESB, 2017.

COSTA, A.W.M.C. e SOUZA, R.R. Produção de biossorvente magnetizado a base de biopolímeros do tipo polissacarídeo, para remoção de cromo (vi) de efluentes industriais. Depositante: Universidade Federal do Sergipe. Patente: BR 10 2016 010107 7 A2. Novembro de 2017.

CUNHA, G.C. et al. Reciclagem dos resíduos da mineração de ferro e utilização na síntese de materiais híbridos magnéticos: uso adsorptivo e catalítico. Depositante: Universidade Federal do Sergipe. Patente: BR 10 2017 001357 0 A2. Agosto de 2018.

CURTIS, Gary P. e REINHARD, Martin. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid. Environ. Sci. Technol. 28. 1994.

CUSTÓDIO E LIAMAS, 1983 apud FEITOSA, F. A. C. Hidrologia: conceitos e aplicações – organização e coordenação científica Fernando A. C. Feitosa et al. 3 ed. rev. E ampl.. Rio de Janeiro: CRM: LABHID, 2008.

DAVIS, Mackenzie L.; MASTEN, Susan J. Princípios de Engenharia Ambiental. 3 ed. Porto Alegre: AMG Editora Ltda, 2016.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION DE NEW JERSEY. Site Remediation and Waste Management Program. In Situ Remediation: Design Considerations and Performance Monitoring Technical Guidance Document. New Jersey, 2017.

DI VITTA, P. B. Gerenciamento de resíduos químicos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa: Procedimentos gerais. Curso de curta duração - Setor Técnico e Tratamento de Resíduos, Instituto de Química da USP. São Paulo, 2012.

DOONG, Ruey-An, et al. Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene by Zerovalent Silicon-Iron Reductants. Environ. Sci. Technol. 2003.

EMD MILLIPORE CORPORATION. Material Safety Data Sheet 4-Chloro-3-nitrobenzotrifluoride. United States of America, 2013.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Clu-in. Technology Innovation and Field Services Division Staff Directory. Activated Carbon-Based Technology for In Situ Remediation Overview. Washington, DC, 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Remediation Technology Descriptions for Cleaning Up Contaminated Sites. Washington, DC, 2022.

ESTATÍSTICAS DA SUÉCIA. Influxo doméstico de substâncias perigosas. Unidade de contas ambientais e recursos naturais. Estocolmo, 2010.

EUROPEN ENVIRONMENT AGENCY. Glossário do EEE: Organoclorados. 2017. Acesso em: 29 de 08 de 2022. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/organochlorines>.

FARIAS, Wisley Moreira. Processos Evolutivos de Intemperismo Químico e Sua Ação no Comportamento Hidromecânico de Solos do Planalto Central. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília, 2012.

FEITOSA, Fernando A.C. Hidrologia: Conceitos e aplicações. 3 ed. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008.

FLORES, Araceli Verônica; et al. Organoclorados: Um problema de saúde pública. Revista Ambiente & Sociedade, volume VII, nº 2, 2004.

FONTANA, W.A. et al. Processo de limpeza de materiais metálicos ferrosos e não-ferrosos contaminados com fluídos de corte mineral. Depositante: Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Patente: PI 0903170-7 B1. Dezembro de 2010.

FRADE, Paulo Ricardo. Utilização da lama de aciaria em um sistema de barreiras reativas permeáveis para remoção de Cr(VI) de águas subterrâneas. Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 2015.

FREEZE, Allan R.; CHERRY, John A. Águas subterrâneas. São Paulo: Everton de Oliveira, 2017.

FU, Fenglian; DIONYSIOU, Dionysios D.; LIU, Hong. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. Journal of Hazardous Materials 267, 2014.

FUCHS, Cléia Regina. Classificação da qualidade da água do Córrego Lanoso, Uberaba. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal, 2012.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER – FEPAM. Diretriz Técnica nº 002/2011 – DIRTEC. “Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do Processo de queima da casca. 2011.

GAUZA, Olga Regina. Gerenciamento de resíduos sólidos em laboratórios de química : caso de uma instituição de ensino superior Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba, 2018.

GEIGER, C. L.; CARVALHO-KNIGHTON, K. M.; NOVAES-CARD, S.; MALONEY, P.; DEVOR, R. Review of environmental applications of nanoscale and microscale reactive metal particles. In: GEIGER, C. L.; CARVALHO-KNIGHTON, K. M. (Ed). Environmental applications of nanoscale and microscale reactive metal particles. Washington, DC: American Chemical Society, 2009.

GENARO, Daniele Tokunaga. Relatório de atividades Departamento de Hidrologia. Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas : RIMAS. Rio de Janeiro, CPRM, 2021.

GUIMARÃES, Maurício Ferreira. Remediadores ambientais: registro e controle. Linked in – Palestrante e Professor, consultor socioambiental, técnico e comercial. Publicado em 05 de agosto de 2019.

HAJJAJI, W.; PULLAR, R.C.; LABRINCHA, J.A.; ROCHA, F. Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. Appl. Clay Sci., 126:197-206, 2016

HANUM, F.; BANI, O. and WIRANI, L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 180, 2017.

HENN, Caroline. Seleção de linhagens de basidiomicetos resistentes aos herbicidas Atrazina e diurom – produção de enzimas ligninolíticas e degradação dos compostos. Dissertação (Programa de Pós Graduação, nível Mestrado, em Microbiologia). Universidade Estadual Paulista – Unesp. São Paulo, 2009.

HOWARD, P.H.; BOETHLING, R.S.; JARVIS, W.F.; MEYLAN, W.M.; MICHALENKO, E.M. Handbook of environmental degradation rates. Chelsea: Lewis Publishers, 1991
MANA. Material Safety Data Sheet. 3,4-dichlorobenzotrifluoride. New York, 2017.

IBGE. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Levantamento Sistemático da produção agrícola. 2020. Disponível em:< <https://sidra.ibge.gov.br/home/ipca15/brasil> Acesso em novembro 2022.

IBGE. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Cadastro Central de Empresas. 2020. Disponível em:< <https://sidra.ibge.gov.br/home/ipca15/brasil> Acesso em novembro 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas / organizadores Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengá Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano . 1. ed. rev.- São Paulo: BNDES, 2014.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL – INPI. Consulta base de dados patentes. Disponível em: < <https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/LoginController?action=login>. Acesso em novembro de 2022.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DE ARROZ – IRGA. Boletim de resultados da safra 2021/22 em terras baixas: arroz irrigado e soja. 2022.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL - ITRC. 2011. Permeable Reactive Barrier: Technology Update. PRB-5. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, PRB: Technology Update Team. 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 1972, 31, 577. (Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry) on page 585.

ISO FAR. Ficha de Informações Químicas de Segurança de Produtos Químicos – FISPq. 2013.

KAPPLER, Genyr; MORAES, Carlos Alberto Mendes; TARELHO, Luís António da Cruz; SOUZA, Débora Machado; MODOLO, Regina Célia Espinosa; BREHM, Feliciane Andrade; CÚRIA, Ana; HAUSCHILD, Tailane. Valorisation of Brazilian's agribusiness residues: Establishing a circular value chain via the production of biochar. 27TH European Biomass Conference & Exhibition. Portugal, 2019.

KAPPLER, Genyr. Valorização de agrorresíduos por meio da pirólise na produção de biochar. Tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. Maio de 2021.

LABSYNTH. Ficha de Informações Químicas de Segurança de Produtos Químicos – FISPq. 2016.

LAGO, R.M. et al. Processo de preparação de adsorventes à base de aglomerados de partículas magnéticas de óxidos de ferro para aplicações ambientais e industriais, materiais adsorventes magnéticos, e, método de tratamento de água para a adsorção de compostos orgânicos alifáticos ou aromáticos, de cátions metálicos, de radionuclídeos e de ânions. Depositante: Universidade Federal de Minas Gerais. Patente: PI 0200516-6 B1. Outubro de 2003.

LARSSON, Per-olof; et al. Pó, composição de pó, método para uso do mesmo e uso do pó e da composição de pó. Depositante: Höganäs AB. Patente: BR 11 2015 006277 6 A2. Julho de 2017.

LAVA, Roberto; et al. Determination of benzotrifluoride derivative compounds in groundwater. *Analytica Chimica Acta* 804, 2013.

LEAL, Natália R.; SOUZA, Débora M.; PERALTA, Mayron G.S.; ANDRADAS, Sthéfany M.; MORAES, Carlos A.M. Obtenção do ferro metálico a partir da síntese de resíduos industriais. XXVIII Mostra de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2021.

LIMA, K.C.; SOUZA, D.M.; KAPPLER, G.; MODOLO, R.C.E.; e MORAES, C.A.M. In natura and carbonized coconut fiber characterization from pyrolysis process. *Mix Sustentável Florianópolis*, v.8, n.4, p.27-38, 2022.

LUZ, Érisen Cardoso. Utilização de ferro zero e argila organofílica para remoção de organoclorados de águas contaminadas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2011.

MACHADO, Ênio L. e MARTINS, Ayrton F. Ozonização no pré- tratamento de efluentes da produção do herbicida trifluralina. Revista Engenharia Ambiental e Sanitária. V 9 n°2, 2004.

MACHADO, José Luiz Flores. Projeto Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul : relatório final / José Luiz Flores Machado; Marcos Alexandre de Freitas. - Porto Alegre: CPRM, 2005.

MACKENZIE, K.; HILDEBRAND, H.; KOPINKE, F.D. Nano-Catalysts and Colloidal Suspensions of Carbo-Iron for Environmental Application. NSTI-Nanotech. V 2, 2007.

MACKENZIE, K.; et al. Carbo-Iron e An Fe/AC composite e As alternative to nano-iron for groundwater treatment. Water Research 46. 2012.

MAGALHÃES, F. et al. Produção de carvão ativado utilizando óxido de ferro como agente ativante. Depositante: Universidade Federal de Lavras. Patente: BR 10 2017 024601 9 A2. Junho de 2019.

MANA. OXISOL. Material Safety Data Sheet. 3,4-DCBTF, 3,4-dichlorobenzotrifluoride. 2004.

MANFRON, Sidiane; THOMÉ, Antonio; CECCHIMA, Iziquiel; REDDY Krishna R. Aplicação de nanopartículas de ferro zero-valente (nFeZ) na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas: uma revisão. **Quim. Nova**, Vol. 43, No. 5, 623-631, 2020.

MANAHAN, Stanley E. Química Ambiental. 9ª ed. Bookman, 2013.

MARINHO, Claudio Cardoso, et al. Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do laboratório de limnologia da UFRJ. Eclética Química. v 36, n 2, 2011.

MATHESON, Leah J. and TRATNYEK, Paul G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. Environ. Sel. Technol. 1994.

MAUL, James J. et al. Benzotrifluoride and Derivatives: Useful Solvents for Organic Synthesis and Fluorous Synthesis. Topics in Current Chemistry, Vol. 206 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.

MERCK KGAA. Material Safety Data Sheet. 4-Chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride. Germany, 2010.

NEWFIELDS. Anexo VI – laudos laboratoriais dos parâmetros geotécnicos. Sistemas Online de Licenciamento Ambiental – SOL, 2021.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Águas subterrâneas: Um recurso a ser conhecido e protegido. Brasília, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBINETE – MMA. Informativo: Brasil avança na agenda de proteção da camada de ozônio. Notícia publicada em 20 de janeiro de 2020. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/informma/item/15683-brasil->

avan%C3%A7a-na-agenda-de-prote%C3%A7%C3%A3o-da-camada-de-oz%C3%B4nio.html

MIRLEAN, Nicolai; MACHADO, Maria Isabel; OSINALDI, Guillermo Martinez; DEMOLINER, Adriana; BAISCH, Paulo. O impacto industrial na composição química das águas subterrâneas com enfoque de Consumo humano Rio Grande, RS). **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 5, 788-791, 2005

MOLIN, Josephine et al. In Situ Remediation of PCE at a Site With Clayey Lithology and a Significant Smear Zone. Wiley Periodicals, Inc. 2010.

MOLIN, Josephine et. Long term evaluation of an EHC injection permeable reactive barrier in a sulfate rich, high flow aquifer. Remediation. Wiley Periodicals, Inc. 2019.

MORAES, Carlos Alberto Mendes; ZEZZI, Thiago Soares ; VEREZ, Rodrigo Brau ; SIMON, Luisa ; SILVA, Jonas Tiago Martins da ; CALHEIRO, Daiane . Gestão e recuperação de resíduos gerados em laboratórios de metalurgia. In: 65° Congresso da ABM - Internacional, 2010, Rio de Janeiro. Anais do 65o Congresso Internacional da ABM. São Paulo: ABM, 2010. v. 1. p. 3518-3527.

MUEGGE, John. An Assessment of Zero Valence Iron Permeable Reactive Barrier Projects In California. Califórnia, 2008.

MURANAKA, Cinthia Tiemi. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM – NTP. Chemical Information Profile for 1-Chloro-4-(trifluoromethyl)benzene [CAS No. 98-56-6]. Research Triangle Park, NC, 2009.

NEWFIELDS. Relatório de Monitoramento de Águas Subterrâneas, primeiro semestre de 2021. Março, 2022.

NOGUEIRA, Helton Pereira. Compósitos de grânulos de zeólita decorados com nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro para remoção e recuperação de amônio e cátions metálicos. Depositante: Universidade de São Paulo. Patente: BR 10 2019 024424 0 A2. Maio de 2021.

NURO, Aurel., Introductory Chapter: 'Organochlorine', in A. Nuro (ed.), Organochlorine, IntechOpen, London, 2018. 10.5772/intechopen.81271.

Oliveira, Everton de. Hidrogeologia Ambiental : Contaminação de Solo e Águas Subterrâneas / Everton de Oliveira. São Paulo, SP, 2016.

OLIVEIRA, Daniele P.; SOUZA, Débora M.; MORAES, Carlos A.M. Tratamento dos efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados durante o projeto de pesquisa de desenvolvimento de solução tecnológica ecoeficiente para remediação de áreas degradadas. XXIX Mostra Científica e Tecnológica Unisinos. Edição online, 2022.

OLIVEIRA, Tatiane Xavier de. Uso de nanopartículas de ferro para remediação de águas subterrâneas contaminadas por tricloroetano. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Tecnologias do Estado de São Paulo. São Paulo, 2013.

PEALE, James G.D.; MUELLER, James; MOLIN, Josephine. Successful ISCR Enhanced Bioremediation of a TCE DNAPL Source Utilizing EHC[®] and KB-1. Remediation Summer, 2010.

PEINADO-GUEVARA, Héctor; GREEN-RUÍZ, Carlos; Herrera-Barrientos, Jaime; Escolero-Fuentes, Oscar; Delgado-Rodríguez, Omar; Belmonte-Jiménez, Salvador; e María Ladrón de Guevara, María L. Relação entre concentração de cloreto e condutividade elétrica em águas subterrâneas e sua estimativa a partir de sondagens elétricas verticais (VESs) em Guasave, Sinaloa, México. Ciênc. Faturamento Agr. vol.39 no.1 Santiago, 2012. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-16202012000100020>

PORTAL SÃO FRANCISCO. Túlio. Utilização. Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/tulio> 19 dez de 2022.

PUBCHEM. 4-Chlorobenzotrifluoride. 2020. Disponível em:< <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7394>. Acesso em janeiro de 2022.

QIU, Muqing; et al. Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. Biochar. 2022. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>

QUIMIDROL. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPq. Carvão Ativado. 2011.

RAIJ, Bernardo Van. Avaliação da fertilidade do solo. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 1981.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illionis: Chicago, 2004.

RESENDE, Alvaro Vilela de. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002.

RIBEIRO, Bruno Teixeira. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

RIBEIRO, F.R.C.; MODOLO, R.C.E.; KULAKOWSKI, M.P.; BREHM, F.A.; MORAES, C.A.M.; FERREIRA, V.M.; MESQUITA, E.F.T.; DE AZEVEDO, A.R.G.; MONTEIRO, S.N. Production of Belite Based Clinker from Ornamental Stone Processing Sludge and Calcium Carbonate Sludge with Lower CO₂ Emissions. **Materials** 2022, 15, 2352. <https://doi.org/10.3390/ma15072352>

RIO GRANDE DO SUL. Decreto nº 42.047, de 26 de dezembro de 2002. “Regulamenta disposições da Lei nº 10.350, de 30 de dezembro de 1994, com alterações, relativas ao gerenciamento e à conservação das águas subterrâneas e dos aquíferos no Estado do Rio Grande do Sul”. Porto Alegre, 2002.

RIO GRANDE DO SUL. Instrução Normativa SEAPDR n° 05 de julho de 2019. “estabelece o Termo de Conhecimento de Risco e de Responsabilidade o qual deverá figurar no campo observações da receita agrônômica que prescrever a aplicação de produtos agrotóxicos hormonais.” Porto Alegre, 2019.

RIO GRANDE DO SUL. Portaria n° 85 de 05 de setembro de 2014. “Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul..” Porto Alegre, 2014.

RODRIGUES, Jairo Lisboa; et al. Processo para remoção de as (v) de águas contaminadas e sua utilização como precursor na fabricação de materiais fotocatalíticos ativos. Depositante: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Patente: BR 10 2016 012988 5 A2. Dezembro de 2017.

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE SP. Teoria e Prática em Recuperação de Áreas Degradadas: Plantando a semente de um mundo melhor. São Paulo, 2004.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – SGB. Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas – RIMAS. Brasil, 2022. Disponível em: http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php

SCIENCE COMMUNICATION UNIT, UNIVERSITY OF THE WEST OF ENGLAND, BRISTOL (2013). Science for Environment Policy In-depth Report: Soil Contamination: Impacts on Human Health. Report produced for the European Commission DG Environment, September 2013. Disponível em: <http://ec.europa.eu/science-environment-policy>

SIEGEL, Frederic R. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Berlin, Springer, 2002.

SILVA, Janice. Estudo da eficiência e aplicabilidade e carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2009.

SISTEMA DE GESTÃO AMBIENTAL UNISINOS – SGA. Relatório anual sistema de gestão ambiental. Unisinos, São Leopoldo, 2021.

SOCIETY FOR ECOLOGICAL RESTORATION (SER) INTERNATIONAL, Grupo de Trabalho sobre Ciência e Política. 2004. Princípios da SER International sobre a restauração ecológica.

SOLO AMBIENTAL. Projetos, consultoria, topografia, meio ambiente e poços de monitoramento. Perfil construtivo e litológico. RS, 2022.

SOUZA, C.B. Avaliação da capacidade de homogeneização do misturador Mixer Plus com a utilização de cianocobalamina e amido. Porto Alegre: PUC – RS, 2011.

SOUZA, Carolina Carvalho; et al. Estudo de propriedades físico-químicas na avaliação da adsorção em biocarvão produzido com folhas de amendoeira-da-praia. Eng Sanit Ambient, v.26 n.1, 2021.

SOUZA, Débora Machado de. Avaliação das propriedades do biocarvão obtido por carbonização a partir de cascas de arroz, visando sua aplicação em solos. Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, São Leopoldo, 2019.

SOUZA, D. M.; MODOLO, R. C. E. ; SANTOS, E. C. A. ; SILVA, J. L. ; SACHETTI, F. A. ; KAPPLER, G. ; BREHM, F. A. ; MORAES, C. A. M. . Evaluation of the properties of biochar obtained from rice husk for its application in agricultural soils. Revista Aidis de Ingeniería Y Ciencias Ambientales, 2023.

SWIFT, Dana; et al. Remediating TCE-Contaminated Groundwater in Low-Permeability Media Using Hydraulic Fracturing to Emplace Zero-Valent Iron/Organic Carbon Amendment. Remediation Spring. 2012

STROHER, B. ; SOUZA, D. M. ; KAPPLER, G. ; Moraes, Carlos Alberto Mendes . Influência da temperatura de pirólise no ph, condutividade e ctc nos produtos da pirólise de agro resíduos. In: 11 Forum Internacional de Resíduos Sólidos, 2020, Porto Alegre - edição online. 2020: Anais do 11º Forum Internacional de Resíduos Sólidos, 2020.

TAVARES, Sílvio R.L. Remediação de solos e águas contaminadas. Conceitos básicos & fundamentos. Clube dos autores: Rio de Janeiro, 2013a.

TAVARES, Sílvio Roberto de Lucena. Fitorremediação em solo e água de áreas UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. Estabilidade coloidal. São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.usp.br/massa/2013/qfl2452/pdf/EstabilidadeColoidal.pdf>.

TEIXEIRA, Josué da Luz. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

TRUCHLAEFF, Cláudio. Processo de tratamento de efluentes e água contaminadas toxinas, pesticidas, fenóis e contaminantes orgânicos, com aplicação de oxidação com moléculas de ferro em conjunto com extratos de semente de moringa oleífera e outros polímeros. Depositante: Cláudio Truclaeef. Patente: BR 10 2012 022385 6 A2. Fevereiro de 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Seminar Publication. Wellhead Protection: A Guide for Small Communities. Chapter 3. Washington, DC 1993. EPA/625/R-93/002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Nanotechnology for site remediation: fact sheet. Washington, DC.: USEPA, 2008. (EPA 542-F-08-009).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2021. Regional Screening Levels – Generic Tables. 2021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2017. Regional Screening Levels - Generic Tables. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-june-2017>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Regional Regional Screening Levels (RSLs) - What's New. November 18, 2022. Tap Water Disponível em: < <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-whats-new>.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR. Servidor de pastas. Óxido de cálcio. Paraná, 2022. Disponível em:< https://docs.ufpr.br/~gazda/oxi_ca.htm.

YIRSAW, Biruck D.; MEGHARAJ Mallavarapu; CHEN Zuliang; NAIDU, Ravi. Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. Journal of Environmental Sciences 44. 88 – 98, 2016.

YOGUI, Gilvan Takeshi. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica). Dissertação (Mestrado em Ciência, área de Oceanografia Química e Geologia) . Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

WESCHLER, C. J.; NAZAROFF, W. W., Semivolatile Organic Compounds in Indoor Environments, Atmos. Environ. 2008, 42, 9018-9040.

VAZ, Silvio Jr. Método de remediação de águas subterrâneas impactadas por íons metálicos utilizando ferro zero-valente. Depositante: Silvio Vaz Jr. Patente: BR 10 2018 071239 0 A2. Abril de 2020.

VIEIRA, Gabriela Bonfanti. Uso de nanopartículas de ferro zero-valente na remediação de solos contaminados: degradação redutiva do azul de metileno. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Santa Catarina, 2014.

VOGEL, Maria; et al. Combined chemical and microbiological degradation of tetrachloroethene during the application of Carbo-Iron at a contaminated field site. Science of the Total Environment, v. 628–629, p. 1027–1036, 2018.

ZAMORA, P.G.P. et al. Processo de precipitação-irradiação para remediação de efluentes de indústrias papeleiras. Depositante: Universidade Estadual de Campinas. Patente: PI 9601686-8 B1. Março de 1998.

APÊNDICE A - EFLUENTES TRATADOS DURANTE A PESQUISA

Durante a pesquisa foram tratados 6,3 litros de efluente contendo HCl, utilizado em testes de ativação do biocarvão, com 60 ml de NaOH e 88,8 litros de efluente contendo o corante azul de metileno, gerados em testes de adsorção e degradação, em 74 horas de tratamento no equipamento ozonizador. A potência do equipamento é de 13 W e o custo energético do tratamento total foi de aproximadamente 52,72 kWh (Quadro 40). O impacto ambiental do consumo energético é menor que o impacto do descarte do efluente, o mesmo pode causar danos nas condições bióticas aquáticas, alterando a quantidade da luz na água e impedindo a entrada de luz solar, influenciando diretamente nas atividades fotossintéticas da região contaminada (Oliveira et al., 2022). De acordo com a Ficha de Segurança de Produto – FISPq, do azul de metileno, a ecotoxicidade LC50 em espécies de peixe *Pimephales promelas* é de 45 ml por litro no período de exposição de 96 horas (Labsynthem, 2016). A toxicidade em daphnias e outros invertebrados aquáticos é de 2.260 mg/L no período de exposição de 48h (Isofar, 2013). O potencial de bioacumulação do corante azul de metileno é de 5,85 (Isofar, 2013) o que significa que o mesmo é extremamente lipofílico, tendo sua acumulação em ambientes aquáticos e terrestres (Christoffoleti et al., 2008).

Quadro 40 – Memorial de cálculo - custo energético do tratamento do efluente contendo azul de metileno

Potência do ozonizador (kW)	0,013
Tempo de tratamento total (h)	74
Consumo energético total (kWh)	0,013 kW x 74 h = 52,72
Tarifa Equatorial convencional (R\$/kWh)	0,87890*
Valor (R\$)	52,72 kWh x 0,87890 R\$/kWh = 46,34

* Tarifa comercial no mês de novembro de 2022 equatorial energia Fonte: Autora (2022)