

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

MATEUS XAVIER DE LIMA

**ANÁLISE DO TRANSPORTE DE CARBOXIMETILCELULOSE DE  
SÓDIO (CMC-Na) E NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-  
VALENTE (nZVI) ESTABILIZADAS EM CMC-Na EM MEIO  
POROSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2015

MATEUS XAVIER DE LIMA

**ANÁLISE DO TRANSPORTE DE CARBOXIMETILCELULOSE DE  
SÓDIO (CMC-Na) E NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-  
VALENTE (nZVI) ESTABILIZADAS EM CMC-Na EM MEIO  
POROSO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Ambiental do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eudes José Arantes

CAMPO MOURÃO

2015



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### ANÁLISE DO TRANSPORTE DE CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO (CMC-Na) E NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE (nZVI) ESTABILIZADAS EM CMC-Na EM MEIO POROSO

por

MATEUS XAVIER DE LIMA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 13 de fevereiro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dr. Eudes José Arantes

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristine Kreutz

---

Prof. Dr. Rafael Montaninhi Soares de Oliveira

*"O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do  
Curso de Engenharia Ambiental"*

*Dedico este trabalho à Deus, aos meus pais,  
Antonio e Eli, e aos meus irmãos, Arielli  
e Marco Antonio, meus eternos amores,  
pilares e ajudadores.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por sua infinita bondade ao me permitir entrar neste curso, seu amor infindo que me salva diariamente da tentação de desistir, sua misericórdia que me manteve em pé e com forças para prosseguir e sua paz que me acalma, mesmo nos momentos mais conturbados que passei, mas passaram.

Depois do meu Pai celeste, devo agradecer aos grandes responsáveis por mais essa conquista: Antonio Pereira de Lima e Eli Xavier de Lima. Desconheço amor no mundo que seja maior que o de vocês por mim. Sou extremamente grato por ter pais que são tão maravilhosos quanto os meus são. São a imagem que abraço, que sigo e me inspiro, além de serem os grandes apoiadores das minhas conquistas, independente dos empecilhos que apareçam no caminho. Obrigado por me amarem exatamente como sou, sentimento esse que, mesmo que não devesse ser, é considerado por mim um privilégio.

Aos meus irmãos, Arielli e Marco Antonio, meus grandes percussores da vida, meu mais sincero agradecimento. Não fosse vocês viverem, virem à minha frente e me mostrarem que é possível sonhar e viver, eu não teria ousado sonhar ou me arriscar tanto. Muito obrigado por todos os momentos em que me salvaram, seja com um telefonema ou me mostrando que vocês estão aqui, sempre. Amo vocês, demais!

Gostaria de agradecer ainda tanto às minhas famílias de sangue, família Lima e família Xavier, quanto à minha mais maravilhosa família adotiva, minha eterna família Amaral. Vocês sempre me inspiraram confiança e me fizeram sentir amado por todo este percurso.

Aos amigos, família que nos escolhe e que escolhemos de volta, devo agradecer imensa e infinitamente. Não citarei nomes, por mais que vocês saibam que estão sempre em meu coração. Mas saibam que sou grato tanto aos meus amigos de infância que sonharam esse sonho comigo desde os tempos do ensino fundamental, depois ensino médio, até entrarmos todos nesse ensino superior.

Além destes, existem os amigos que a gente faz durante o caminho, estes amigos que nos encontram logo no primeiro dia ou que se mostram com os

passar das semanas, anos, ciclos... mas se mostram. Amigos que participaram da minha vida pré-intercâmbio e os que me acolheram tão fraternalmente na fase pós-intercâmbio. Não sei o que seria de mim em Campo Mourão sem vocês, crianças cheias de blá blá blá, mas com um coração tão gigante e com tantas experiências para compartilhar que sei o quanto me transformaram e me deram forças nessa reta final. Meu mais sincero agradecimento.

Aos amigos que fiz durante a experiência mais incrível e intensa da minha vida: I never thought saudade could be so painful, eh. Meu eterno obrigado pelo carinho, pelos melhores 16 meses da minha vida, pela melhor festa “surpresa” que já tive e por me deixar carregar um pouco de vocês dentro de mim para todo o sempre. Nunca serão esquecidos, nunca serão descartados. I will do otherwise, I will keep you all inside of my heart and mind so you will be forever alive within my soul, even if both of them die for love makes undying souls.

Mais que merecidamente, agradeço aos meus professores, mestres e doutores que com muita paciência e zelo me ensinaram que a universidade é uma oficina de aprendizado sim, mas vai muito além disso, torna-se oficina de amigos. Meu obrigado por todo o conhecimento compartilhado, todo carinho e atenção demonstrados e pela amizade que cresceu.

Quero agradecer por fim, mas entre os mais importantes agradecimentos, ao Prof. Dr. Eudes José Arantes por ter aceitado a difícil missão que é me orientar. Agradeço pelo suporte, paciência e atenção que teve comigo, além de todo o conhecimento compartilhado e incentivo para continuar meus estudos.

Muito obrigado a todos e que Deus possa lhes retribuir tudo o que me deram, pois tudo o que sou hoje tem um pouco de todos. Com muito carinho, recebam meus agradecimentos.

*“O Senhor guardará a tua entrada e a tua  
saída, desde agora e para sempre.”*

Salmos 121:8

## RESUMO

LIMA, Mateus X. **Análise do transporte de carboximetilcelulose de sódios (CMC-Na) e nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) estabilizadas em CMC-Na em meio poroso.** 2015. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Um estudo experimental foi conduzido para avaliar as características do transporte de carboximetilcelulose sódica (CMC-Na) e nanopartículas zero-valentes de ferro (nZVI) estabilizadas em CMC-Na em meio poroso. Os experimentos foram conduzidos em uma caixa de areia saturada com água desaerada, tendo as seguintes dimensões 0,55 m x 0,45 m x 0,0014 m. Os experimentos de transporte foram realizados primeiramente com o corante LGB para a caracterização do meio e posteriormente com CMC-Na, para caracterizar o transporte deste polímero. Os transportes de CMC-Na foram realizados em duas concentrações: 0,2% e 0,8% (m/v). Ainda, o transporte das nZVI foi realizado utilizando logo após a síntese tendo CMC-Na como estabilizador à 0,8% (m/v). As soluções foram injetadas por duas formas: injeção lateral e injeção pontual, esta última simulando uma injeção *in situ*. O transporte de LGB mostrou a heterogeneidade do meio, mostrando a formação de camadas no mesmo. Com o transporte de CMC-Na, foi constatado a interferência da viscosidade e massa específica no fluxo das soluções, fenômeno reafirmado com o transporte das nZVI. Ainda, constatou-se retenção e deposição de nZVI ao meio, durante o transporte, tendo uma recuperação de massa na saída de 31,2%. Pode-se também constatar o tempo de residência sendo significativamente afetado pela viscosidade das soluções. Os ensaios hidrodinâmicos mostraram que modelos uniparamétricos representam de forma eficaz os dados experimentais encontrados, apresentando quase todos os casos correlações acima de 0,8. Contudo, o melhor modelo apresentado foi o de grande dispersão, pois possuiu correlação acima de 0,8 com todos os experimentos realizados.

**Palavras-chave:** Nanoremediação; Ensaio hidrodinâmico; Caixa de Areia.



## ABSTRACT

LIMA, Mateus X. **Sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na) and) and CMC-Na stabilized nano-scale zero-valent iron (nZVI) transport analysis in porous media**. 2015. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

An experimental study was conducted to evaluate sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na) and CMC-Na stabilized nano-scale zero-valent iron (nZVI) transport characteristics in porous media. Experiments were performed in a water-saturated sandbox with the following dimensions (0.55 m x 0.45 m x 0.0014 m). The transport tests were firstly conducted using LGB dye to characterize the media; then, CMC-Na was used to characterize the polymer transport through the media. The tests using CMC-Na were performed using two different concentrations: 0.2 % and 0.8 % (w/v). Furthermore, fresh nZVI was used to accomplish the transport using CMC-Na 0.8 % (w/v) as a stabilizer. The solutions were injected by two means: continuous lateral inlet injection and point injection, the last one simulating *in situ* injection methods. LGB transport showed heterogeneity in the sandbox packing, indicating layering effect. Through CMC-Na transport, it was possible to find that viscosity and specific gravity interfered in the solution flow; additionally, this phenomenon was reassured with nZVI transport. Moreover, it was possible to note the attaching and deposition in the media during the transport, leading to a mass recovery of 31.2 % of the total mass injected. It was also found that the mean residence time is affected by viscosity of the solutions. The hydrodynamic tests showed that Levenspiel's dispersion models efficiently represent the acquired experimental data, showing for almost all experiments correlations superior to 0.8. However, the best presented model was big dispersion for its correlation was greater than 0.8 for all performed experiments

**Key-words:** Nanoremediation; Hydrodynamic tests; Sandbox.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visualização do meio poroso do aparato experimental.....	18
Figura 2 - Visualização do transporte 2D de LGB, CMC-Na e nZVI no aparato experimental (a) experimento 6 - Pulso de LGB; (b) experimento 2 - CMC-Na/LGB Pulso da mistura; (c) experimento 9 - Injeção pontual e pulso de LGB; (d) experimento 8 - Injeção pontual de CMC-Na e pulso de LGB; (e) experimento 11 - Injeção pontual de nZVI estabilizado em CMC-Na. ...	28
Figura 3 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 1 com amostras das saídas combinadas. ....	31
Figura 4 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 4 com amostras das saídas combinadas. ....	31
Figura 5 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 5 com amostras das saídas combinadas. ....	32
Figura 6 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 7 com amostras das saídas separadas. ....	32
Figura 7 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 2 com amostras das saídas combinadas. ....	34
Figura 8 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de LGB para experimento número 3 com amostras das saídas combinadas. ....	34
Figura 9 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de CMC-Na para experimento número 7 com amostras das saídas combinadas.....	35
Figura 10 - Exemplo de descontaminação de solo e água subterrânea por injeção de nanopartículas. ....	36
Figura 11 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de CMC para experimento número 10 com amostras das saídas separadas. ....	37
Figura 12 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de CMC para experimento número 10 com amostras das saídas separadas. ....	38
Figura 13 - Curva de Concentração com concentrações normalizadas C/C0 de Ferro Total para experimento número 11 com amostras das saídas separadas.....	39
Figura 14 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 1. ....	42
Figura 15 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 4. ....	43
Figura 16 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 5. ....	43
Figura 17 - Média das curvas de DTR obtidas experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 7.....	44
Figura 18 - Curva de DTR obtida experimentalmente com CMC-Na ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 2. ....	45
Figura 19 - Curva de DTR obtida experimentalmente com CMC-Na ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 3. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos experimentos realizados, suas configurações experimentais e as análises realizadas. ....	23
Tabela 2 - Modelos teóricos de dispersão utilizados. ....	26
Tabela 3 - Parâmetros de vazão média e tempo de residência para os experimentos de transporte. ....	40
Tabela 4 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos uniparamétricos segundo Levenspiel (2000). ....	42
Tabela 5 - Correlações entre os dados experimentais e os modelos uniparamétricos de Levenspiel (2000). ....	46

## LISTA DE SIGLAS

CMC-Na	Carboximetilcelulose de sódio
GD	Grande Dispersão
LGB	Lissamine™ Green B
N-CSTR	Tanques de mistura completa em série
nZVI	Nanopartículas de ferro zero-valente
PD	Pequena Dispersão

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
4.1 Aparato Experimental do Meio Poroso .....	18
4.2 SOLUÇÕES .....	19
4.2.1 Lissamine™ Grenn B .....	19
4.2.2 Carboximetilcelulose de sódio .....	20
4.3 Experimentos de Transporte .....	22
4.4 Testes Hidráulicos .....	24
4.6 Análise do Momento Temporal.....	24
4.7 Ensaio Hidrodinâmico .....	25
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
5.1 Análise Visual do Transporte.....	27
5.2 Curvas de Concentração.....	30
5.2.1 Experimentos com Injeção Lateral .....	30
5.2.1.1 Experimento com o LGB .....	31
5.2.1.2 Experimento com CMC-Na.....	35
5.2.2 Experimentos com Injeção Pontual .....	36
5.2.2.1 Experimento com CMC-Na.....	37
5.2.2.1 Experimento com nZVI .....	38
5.3 Testes Hidráulicos e Análise do Momento Temporal .....	39
5.4 Ensaio Hidrodinâmico .....	41
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Águas subterrâneas e subsuperficiais podem ser contaminadas por uma grande variedade de fontes de poluição. Compostos tóxicos e perigosos para o ambiente podem ser introduzidos pelo substrato ou pela infiltração de águas superficiais no mesmo. Quando ocorrem através do solo, materiais sólidos são dissolvidos na água e percolam até atingir o lençol freático ou águas subsuperficiais. Os líquidos, no entanto, podem alcançar águas subterrâneas livremente ou em soluções aquosas (VAN DER PERK, 2007).

A contaminação de águas subterrâneas se deu em grande parte por solventes clorados; componentes estes que foram amplamente utilizados no século XX para a limpeza a seco de maquinários, roupas e partes de eletrônicos, sendo também utilizados na indústria de produtos químicos (MCCARTY, 2010). Tais poluentes podem ser evidenciados em ambientes próximos às regiões onde ocorreu a contaminação à partir de análises de tecidos vegetais da flora local (VROBLESKY et al., 1999). Além disso, muitos componentes tóxicos presentes na água podem ser transportados juntamente com a água subsuperficial aumentando assim a zona de contaminação e dificultando a remediação e tratamento das mesmas.

Devido às dificuldades de tratamento, métodos de nanoremediação têm sido estudados desde a década passada, testando diferentes nanomateriais e poluentes passíveis de serem reduzidos, pois alguns nanomateriais se mostraram eficazes para esses processos de oxirredução. Adicionalmente, estes materiais possuem propriedades que os tornam altamente desejáveis para aplicações *in situ*, tais como; injeções diretas na zona de contaminação e possível alta mobilidade através do meio subterrâneo (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009).

Muitos estudos têm mostrado que a utilização de nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) são promissoras na remediação de contaminantes orgânicos clorados, tais como diclorometano (DC), percloroetano (PCE), 1,1,1-tricloroetano (TCA), e tricloroetano (TCE), através de reações de oxirredução (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009; LIU; PHENRAT; LOWRY, 2007; MUELLER et al., 2012). Ainda, a nZVI têm se mostrado capaz de imobilizar alguns metais pesados

presentes na subsuperfície. No entanto, experimentos para sintetizar nZVI mostraram a formação de agregados em formatos de correntes assim que as nanopartículas eram sintetizadas. Consequentemente, há uma possível redução na mobilidade de nZVI em meios porosos devido à deposição e agregação aos materiais do aquífero (SUN et al., 2006).

Para evitar que haja agregação e deposição dessas partículas, o que resultaria em uma menor eficiência na remediação, polímeros como ácido carboxílico e carboximetilcelulose sódica (CMC-Na) têm sido testados e usados de forma efetiva como estabilizadores de nZVI (MUELLER et al., 2012; JOHNSON et al., 2013). Esses estabilizadores mantêm as nanopartículas em suspensão por mais tempo, também evitando o contato entre as mesmas. Como uma vantagem extra, em determinadas concentrações, os polímeros estabilizadores podem aumentar a reatividade do nZVI com os contaminantes clorados.

Mesmo que a CMC-Na tenha mostrado resultados eficazes como estabilizador da nZVI, a entrega da nZVI estabilizada em CMC-Na às zonas contaminadas ainda é um problema para efetivas remediações *in situ*. Isso se deve principalmente devido às dinâmicas complexas e de difícil monitoramento encontrados em aquíferos confinados. Adicionalmente, não existem muitos estudos com a nZVI estabilizada em CMC-Na para remediações *in situ*. Portanto, fazem-se necessários maiores estudos sobre o transporte das nanopartículas e também do polímero, e seus comportamentos para que se tenha um melhor entendimento da eficácia de remediações *in situ* para esses remediadores.

Com isso, estudos laboratoriais de transporte bidimensional em meio poroso da nZVI e CMC-Na foram realizados na Universidade de Toronto em Ontário, Canadá. Já os ensaios e aplicação dos modelos hidrodinâmicos propostos por Levenspiel (2002) foram efetuados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar o comportamento do transporte bidimensional de CMC-Na e nZVI estabilizado em CMC-Na em meio poroso para um experimento realizado em escala laboratorial.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o meio poroso bidimensional em escala laboratorial através da utilização de LGB.

Observar os efeitos da viscosidade e massa específica no transporte de CMC-Na e nZVI estabilizado com CMC-Na.

Realizar medições de vazão média para cada experimento de transporte.

Promover análises de momento temporal, mais especificamente tempo de retenção e recuperação de massa, para os experimentos de transporte.

Realizar estudos do comportamento hidrodinâmico e aplicar os modelos de pequena dispersão (PD), grande dispersão (GD) e tanques de mistura completa em série (N-CSTR).



### 3 REVISÃO DE LITERATURA

A contaminação de águas subterrâneas é um tema intensivo de estudo sendo importante a compreensão de todos os processos envolvidos. Mais especificamente, como a contaminação ocorre, quais os principais contaminantes e as suas formas de mitigação. Os contaminantes podem ser introduzidos na subsuperfície através do solo ou de águas superficiais contaminadas que infiltram o solo. Os contaminantes dissolvidos podem percolar com a água enquanto os sólidos têm a capacidade de se infiltrar no solo livremente através dos poros do solo até atingir a água (VAN DER PERK, 2007).

Compostos clorados são importantes e preocupantes contaminantes quando sua presença é evidenciada em ambientes aquáticos, principalmente em águas subterrâneas destinadas prioritariamente à dessedentação (MCCARTY, 2010). Adicionalmente, eles oferecem perigo à biota presente, tanto vegetal quanto animal (VROBLESKY et al., 1999). McCarty (2010) aponta em seu estudo que tais compostos são provenientes principalmente do uso de solventes depois da Primeira Guerra Mundial na indústria química de manufatura de químicos orgânicos sintéticos.

Ainda, houve o denso uso de solventes para limpeza a seco, substituindo a gasolina, anteriormente utilizada para esse propósito (YANG; LEE, 2012). Além disso, esses hidrocarbonetos foram e são extensivamente usados na agricultura em pesticidas. Como consequência, contaminações dos corpos hídricos e do solo têm aumentado e se difundido por todo o mundo (VAN DER PERK, 2007).

Um dos problemas agravantes sobre essas contaminações é o espalhamento para as áreas circunvizinhas às áreas contaminadas. Compostos como o tricloroetano (TCE) e cis-dicloroetano (DC) foram encontrados em troncos de árvores que cresciam em áreas próximas às zonas de contaminação (VROBLESKY et al., 2004). Por este motivo, medidas mitigatórias devem ser aplicadas e novos métodos eficazes de remediação têm sido estudados e desenvolvidos, como a nanoremediação (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009; KUIDEN, 2010; RAJAN, 2011; THAGHZADEH et al., 2013). Kuiden (2010) define nanoremediação *in situ* como sendo a aplicação de nanomateriais reativos com

o objetivo de transformar e detoxificar poluentes em determinado sítio contaminado. Esse método de tratamento é altamente viável devido ao seu relativo baixo custo, se comparado aos métodos tradicionais como barreiras filtrantes ou tratamento *ex situ*, e à alta eficiência de nanomateriais em converter compostos tóxicos em compostos menos perigosos e menos tóxicos (KUIDEN, 2010; THAGHZADEH et al., 2013).

Métodos de nanoremediação têm mostrado grande potencial na remediação de grandes áreas. Isso se deve principalmente devido à maior área de contato de nanomateriais, provocando um menor tempo da redução remediadora. Outra grande vantagem é que não há a necessidade de retirada dos poluentes para tratamento externo (RAJAN, 2011). Ainda, devido ao seu tamanho, esses materiais possuem a capacidade de permear espaços muito pequenos na subsuperfície podendo também ser transportados a longas distâncias com uma distribuição mais abrangente, o que é um empecilho para macro partículas (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009).

Dentre os nanomateriais, o que tem sido considerado mais promissor em estudos recentes é a nanopartícula zero-valente de ferro (*nanoscale zerovalent iron* – nZVI). Muitos estudos têm apontado a sua capacidade em uma descloração completa de hidrocarbonetos clorados (WANG; ZHANG, 1997; ELLIOT; ZHANG, 2005). Elliot e Zhang (2005) mostraram em seu trabalho que nZVI foi capaz de desclorar TCE, DC e CT contidos em amostras de águas subterrâneas para um teste de bancada. Para testes em campo, os resultados foram de acordo com os obtidos em laboratório conseguindo alcançar eficiências de até 96,5% para TCE.

Similarmente, Wang e Zhang (1997) reportaram a completa descloração de TCE dentro de 15 min e sem a produção de bioproductos na solução. Contudo, etano, eteno, propano e outros hidrocarbonetos foram detectados na câmara superior ao líquido. Liu et al. (2005) registraram reduções de 87,4% para TCE dentro de ambientes saturados com eficiências das nanopartículas sendo 92%.

Juntamente com a remediação de TCE e DCE, PCE também foi encontrado passível de ser reduzido através do uso de nZVI. Além destes, nZVI se mostrou eficaz no que diz respeito não somente à oxirredução de contaminantes mas também na imobilização de partículas metálicas presentes no aquífero (MULLER, 2012).

Apesar de todas essas vantagens, há ainda problemáticas sobre a remediação *in situ* através do uso de nZVI. Um dos maiores problemas é a mobilidade das nanopartículas através do meio devido à rápida e fácil agregação dessas partículas. Como resultado, as partículas adquirem tamanhos maiores causando assim uma diminuição da mobilidade pelos poros (SALEH et al., 2005; SUN et al., 2006).

Uma das explicações para esse fenômeno são as fortes forças magnéticas atrativas que as partículas de nZVI possuem (PETOSA et al., 2010). Essas partículas agregam rapidamente formando micro agregados e posteriormente se ligam formando agregados em forma de corrente (PHENRAT et al., 2007; SUN et al., 2006). Como consequência, as propriedades hidráulicas do meio e a dispersão de agente remediador podem ser afetadas devido à colmatação (PHENRAT et al., 2007).

Tentando solucionar esse problema e também manter as partículas em suspensão por períodos mais duradouros, houve a necessidade de estudar métodos eficazes de estabilização da nZVI. Uma das alternativas encontradas por Jiemvarangkul, Zhang e Lien (2011) foi através do uso de polieletrólitos baseados em diferentes polímeros como poliestireno, polietileno e polipropileno.

A adição de polímeros na síntese tem sido estudada desde a década de 2000 (HE; ZHAO; PAUL, 2010; OOSTROM et al., 2007). Ácido poliacrílico (PAA) é um exemplo de polímero que se mostrou altamente eficiente como um estabilizador. A concentração ótima de PAA é de 6 g.L<sup>-1</sup>, evidenciando uma altamente móvel e reativa alternativa para remediação em meios porosos e subterrâneos (OOSTROM et al., 2007).

Uma alternativa mais inovadora e simplificada de adição de polímeros é apontada por Chrysochoou, McGuire e Dahal (2012) sugerindo um estabilizante baseado em polifenóis extraídos de chá verde.

O uso de carboximetilcelulose (CMC) como estabilizador também tem se mostrado eficiente nesse sentido, mantendo as partículas em suspensão por períodos que excedem 48 horas (SAKULCHAINCAROEN; O'CARROL; HERRERA, 2010). Além do mais, nZVI estabilizado em CMC tem se mostrado até 17 vezes mais rápido nas reações com TCE, se comparado com nZVI puro (HE et al., 2007). A adição desse polímero tem sido eficaz por se fixar à superfície da partícula de ferro enquanto são formadas durante a síntese de produção da

mesma. Como resultado, as forças repulsivas e um impedimento estérico são originados, o que torna as partículas estáveis (HE; ZHAO, 2007; HE et al., 2009; SAKULCHAINCAROEN et al., 2010).

Estudos recentes sugerem que CMC seja uma das melhores alternativas para que a estabilização seja efetiva (HE et al., 2009; WANG; SHANG, 1997). Isso se deve principalmente pelos experimentos também indicarem uma maior mobilidade em meios porosos quando comparado com outras aplicações de polímeros (HE et al., 2009). Zhang (1997) indicou em seu estudo que houve um aumento significativo na reatividade durante a oxirredução dos contaminantes quando há a presença de CMC no nZVI.

Contudo, observa-se a importância do papel que esse polímero tem enquanto estabilizador das nanopartículas de ferro e o estudo do transporte dessa solução no meio poroso subterrâneo. Isso se dá devido à dificuldade em controlar e entender a dinâmica da entrega desses agentes remediadores às zonas desejadas para tratamento.

Estudos realizados com o transporte de nZVI mesmo já estabilizado provam a dificuldade desta dinâmica de controle e ainda de compreender a influência dos diferentes estabilizadores ou do meio para um transporte mais eficiente (JIEMVARANGKUL; ZHANG; LIEN, 2011; CHRYSOCHOU; MCGUIRE; DAHAL, 2012)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Aparato Experimental do Meio Poroso

Os experimentos de transportes bidimensionais em meios porosos foram executados utilizando uma caixa com paredes de vidro e construída em escala laboratorial. Essa caixa possui comprimento de 0,55 m, altura de 0,45 m e espessura de 0,014 m. As paredes de vidro foram seladas com uma camada de borracha e outra de cola de silicone.

Existem três pontos de entrada conectados por uma câmara contínua na parte interna do aparato. Esta é formada por uma tela de aço inoxidável alocada com um espaçamento de dois milímetros a partir da lateral de entrada. Foram construídas três saídas individuais que podem ser conectadas na parte externa ou mantidas separadas (Figura 1). Nas saídas também houve a necessidade de se instalar telas visando impedir que grãos de areia bloqueiem os tubos.

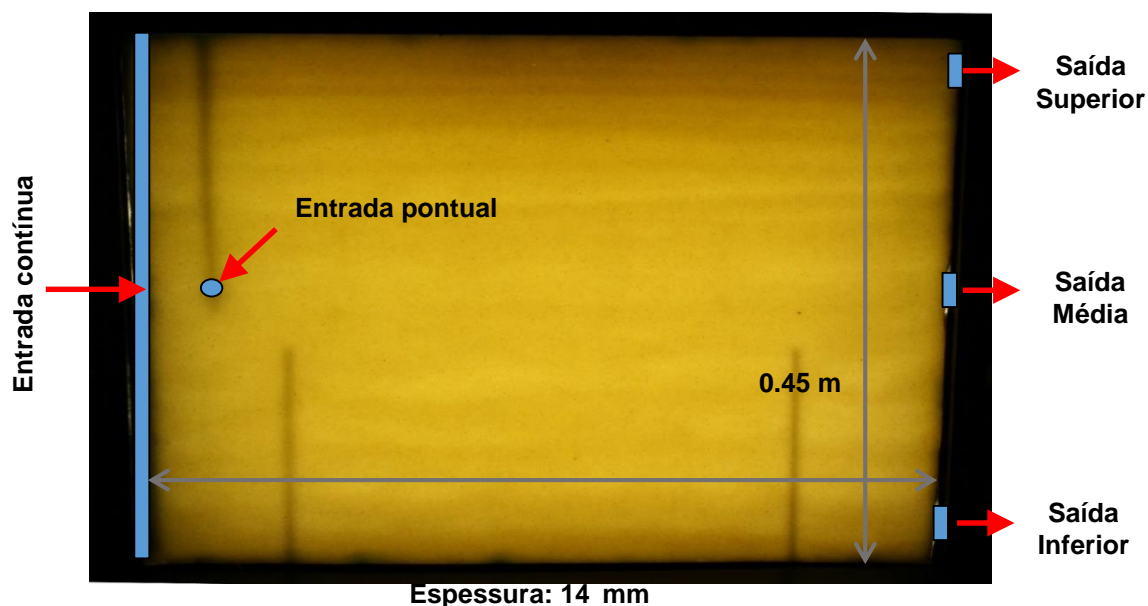


Figura 1 - Visualização do meio poroso do aparato experimental  
Fontes: Autoria própria.

A caixa foi preenchida uniformemente com areia saturada com água destilada desaerada, evitando assim a formação de bolhas de ar no meio. Como resultado, a densidade do enchimento obtida foi de  $1710 \text{ kg.m}^{-3}$  e uma porosidade de 0,35. Através de testes hidráulicos determinou-se a permeabilidade intrínseca do meio poroso, sendo esta de  $1,01 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ .

Uma fonte de luz foi utilizada na parte anterior da caixa de areia e uma câmera fotográfica no lado oposto contida em uma câmara escura, para uma melhor visualização do experimento. Uma bomba peristáltica foi utilizada para impulsionar água e demais soluções a serem utilizadas dentro do meio poroso através de tubos feitos de PTFE.

Foi instalado um piezômetro no ponto da conexão da bomba com a caixa de areia que foi dividida em três entradas para determinação da pressão de injeção. Também havia um piezômetro conectado ao interior da caixa para a manutenção da pressão durante os experimentos, principalmente por questões de segurança, e outro conectado ao tubo ligado as três válvulas de saída. Outro tubo de PTFE foi conectado da bomba aos containers de água ou de soluções a serem utilizadas.

A utilização deste modelo baseia-se nas recomendações de Bear (1972) que descreve a caixa de areia como sendo uma representação verdadeira de um meio poroso natural em escala reduzida.

## 4.2 SOLUÇÕES

### 4.2.1 Lissamine™ Grenn B

Lissamine™ Grenn B (LGB) é um corante não conservativo produzido pela indústria Sigma-Aldrich e utilizado para caracterização de meios porosos por sua dispersividade e homogeneidade. Este possui fórmula química  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaO}_7\text{S}_2$  e peso molecular  $572.62 \text{ g.mol}^{-1}$ . Para o preparo das soluções, que possuíam uma concentração final de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , utilizou-se água destilada desaerada.

As amostras de LGB foram analisadas com métodos colorimétricos através da utilização do espectrofotômetro. Para tal, houve a elaboração de uma curva de calibração feita a partir de concentrações variando entre 0,2 mg.L<sup>-1</sup> e 20 mg.L<sup>-1</sup>. A curva foi elaborada através de análises de absorvância das amostras e o gráfico plotado era em função da absorvância pela concentração. O comprimento de onda utilizado para a análise de absorvância é de 630 nm. Antes de cada leitura, fez-se uso de água Milli-Q como referência de amostra branco.

#### 4.2.2 Carboximetilcelulose de sódio

Carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na), produzido e distribuído por Sigma-Aldrich, é um polímero que possui peso molecular de 90000 g.mol<sup>-1</sup> e foi utilizado juntamente com água destilada desaerada para a preparação das soluções. As concentrações utilizadas no experimento foram 2000 mg.L<sup>-1</sup> e 8000 mg.L<sup>-1</sup>. Através de medições, a viscosidade dessas soluções foram determinadas, sendo 1.8 cp e 3.9 cp, respectivamente. Como esse polímero possui uma baixa solubilidade em água, houve a necessidade da utilização de um agitador magnético com tempos variando entre 4 e 12 horas para as concentrações supracitadas.

As análises das amostras de CMC-Na foram realizadas utilizando a concentração de Carbono Orgânico Total (COT). Esse valor total pode ser determinado através da conversão de ligações orgânicas de carbono em dióxido de carbono. Para tal, ocorreu a acidificação das amostras com ácido sulfúrico concentrado até atingir pH de 2,0 ou inferior. As amostras então foram purgadas com gás nitrogênio para a remoção do carbono inorgânico. Logo após, ocorre a oxidação das amostras com o uso de persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) em uma autoclave com temperaturas variando entre 116°C e 130°C. Finalmente, o CO<sub>2</sub> produzido é quantificado por um espectrômetro infravermelho não-dispersivo.

#### 4.2.3 Nanopartículas Zero-valente de Ferro

A síntese das nanopartículas zero-valente de ferro (nZVI) foi realizada em ambiente anaeróbio, pois o contato deste com o ar resulta em uma rápida oxidação, tornando o mesmo inativo e inutilizável. O método utilizado para a síntese foi de titulação com borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) em sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). No início, adicionou-se água destilada e a solução de CMC-Na ( $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ambas purgadas com gás nitrogênio para que fosse desoxigenada e simulasse as condições de aquíferos confinados anaeróbicos.

Posteriormente, ocorreu a adição da solução de sulfato ferroso heptahidratado e a solução final foi colocada em um agitador mecânico. A formação das nanopartículas se deram durante a adição, gota-a-gota, do borohidreto de sódio e isso ocorre devido à redução do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo íon  $\text{BH}_4^-$ , numa proporção 2:1. Contudo, a adição de borohidreto de sódio foi feita em excesso, ou seja, o dobro do necessário em uma proporção 1:1 para que todos os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  reagissem com os íons  $\text{BH}_4^-$ . A concentração final desejada foi de  $1000 \text{ mg}$  de nZVI. $\text{L}^{-1}$  de solução.

Após a finalização das adições dos reagentes, houve ainda a mistura mecânica por cerca de 20 minutos para ocorrência das reações de redução. O frasco de vidro contendo a solução de nZVI foi então selado para que não entrasse em contato com o ar antes da retirada da câmara anaeróbica.

Não houve a possibilidade de análise direta de nZVI para o experimento efetuado pois as amostras foram coletadas em ambiente aeróbio, ou seja, as partículas oxidam. Respeitando esse fato, o método de leitura de absorvância para Ferro Oxidado Total (FOT) foi utilizado através de um espectrofotômetro. Para tal, as amostras foram oxidadas com ar comprimido por aproximadamente cinco minutos cada. O comprimento de onda utilizado foi de 310 nm para este fim.



### 4.3 Experimentos de Transporte

Previamente aos dias de experimento, a caixa de areia foi lavada com água destilada desaerada por um período de quatro a dez dias, aproximadamente oito horas por dia. No dia do experimento, a bomba peristáltica era ligada por aproximadamente 30 minutos prévios à injeção e coleta de amostras da condição inicial.

Antes do início das injeções, amostras das soluções eram coletadas para análise da concentração inicial ( $C_0$ ). A bomba foi ajustada com as configurações de  $7,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e os tempos de injeção variaram conforme a necessidade e objetivo de cada experimento (Tabela 1). Para todos os experimentos com apenas injeção lateral, o tempo de injeção foi de 41 minutos. No entanto, para os experimentos de injeção pontual, esses tempos variaram conforme a progressão visual de cada traçador injetado. Portanto, as durações foram de 20 minutos para injeção pontual de LGB, seguidos de 100 minutos de injeção lateral de LGB; 30 minutos para injeção pontual de CMC-Na, devido à sua maior dificuldade de visualização e transporte; 10 minutos para o experimento com nZVI. O tempo do nZVI foi selecionado menor que o dos outros traçadores pois como já era esperado que seu transporte fosse mais lento no interior da caixa, fez-se então uso de menores quantidades de solução para que o experimento pudesse ser realizado totalmente no mesmo dia.

Para todos os experimentos as soluções eram preparadas no dia, exceto por soluções de CMC-Na que eram preparadas no dia anterior e deixadas para dissolução no agitador durante a noite.

As amostras foram coletadas de duas formas: através das três saídas individuais ou combinadas. Originalmente, as coletas foram realizadas de forma combinada, contudo, visando observar se havia saída preferencial para os traçadores e buscar uma constatação analítica, além da visual, para alguns experimentos a coleta se deu separadamente (Tabela 1). A lavagem do meio se dava posteriormente com durações entre 290 e 590 minutos.

Para o experimento utilizando nZVI, o meio deveria estar também totalmente anaeróbio. Portanto era necessário que houvesse a desoxigenação da água através do uso de gás Nitrogênio.

As amostras dos experimentos foram coletadas com frequências variando entre dois e trinta minutos, dependendo do tipo de solução, injeção e progresso de enxágue. A análise fotográfica seguia o mesmo padrão, sendo tiradas em intervalos variando entre um e trinta minutos com a câmera digital acoplada em um tripé.

Os tempos de coleta, dependendo do tipo de solução, foram baseados nos primeiros experimentos realizados onde observou-se que não era necessário manter um tempo de coleta constante ao longo do experimento. Variou-se os o tempo de coleta, pois o tempo entre a inserção dos traçadores e início de sua saída era de no mínimo 1h e 30 min. Um resumo de todos os experimentos é a presentado na Tabela 1.

**Tabela 1 - Resumo dos experimentos realizados, suas configurações experimentais e as análises realizadas.**

Ensaio	Traçador	Concentração (mg/L)	Amostragem	Tempo de Injeção (min)	Tempo total do experimento (min)	Tipo de Análise
1	LGB	20	Combinada	41	450	UV-Spec
2	LGB + CMC-Na	20 + 2000	Combinada	41	450	UV-Spec
3	LGB + CMC-Na	20 + 2000	Combinada	41	450	UV-Spec
4	LGB	20	Combinada	41	360	UV-Spec
5	LGB	20	Combinada	41	350	UV-Spec
6	CMC-Na	2000	Combinada	41	600	COT
7	LGB	20	Separada	41	350	UV-Spec
8	CMC-Na	8000	Separada	30	540	COT
9	LGB	20	Separada	20+100	450	UV-Spec
10	CMC-Na	8000	Separada	30	600	COT
11	CMC-Na + nZVI	8000 + 1000	Combinada	10	600	FOT

**Fonte: Aatoria própria.**

#### 4.4 Testes Hidráulicos

Os testes hidráulicos foram executados previamente à cada experimento para a determinação da permeabilidade e descarga específica do meio para os dois pulsos utilizados. Para o cálculo da vazão, coletava-se o efluente por um minuto utilizando uma proveta de 10 mL, assim a vazão era mensurada em milímetros por minuto. Adicionalmente, também foram realizados aferimentos das pressões tanto no ponto de injeção quanto de descarga para se observar quaisquer possíveis diferenças. A permeabilidade ( $k$ ) e a descarga específica ( $v$ ) foram determinadas utilizando as seguintes equações:

$$Q = \frac{-kA (P_f - P_i)}{\mu L}$$

$$v = \frac{Q}{A}$$

Onde:  $Q$  é a vazão ou descarga total ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k$  é a permeabilidade ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $A$  é a área da seção transversal ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  é a viscosidade da água ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $P_f$  é a pressão final ( $\text{Pa}$ ),  $P_i$  é a pressão inicial ( $\text{Pa}$ ),  $L$  é o comprimento ( $\text{m}$ ), e  $v$  é a descarga específica ( $\text{m/s}$ ).

#### 4.6 Análise do Momento Temporal

Análises do Momento Temporal foram executadas através dos dados de entrada e saída obtidos nas curvas de concentração. Essas análises foram realizadas com o objetivo de determinar o tempo de residência dos traçadores no meio poroso e a massa recuperada no efluente. O tempo de residência ( $t_m$ ) foi determinado utilizando a diferença entre os centroides de saída das curvas de concentração e entrada do pulso. Determinou-se a massa recuperada ( $M_r$ ) através do balanço de massa entre a entrada e a saída do aparato experimental. As seguintes equações foram utilizadas:

$$t_m = \frac{\int_0^t C(t)tdt}{\int_0^t C(t)dt} - \frac{T_p}{2}$$

$$M_r = \frac{\int_0^t QC(t)dt}{QC_0T_p}$$

Onde  $C(t)$  é a concentração do traçador no efluente no tempo  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo (min),  $T_p$  é a duração da injeção tipo pulso (min),  $Q$  é a vazão da água ( $\text{mL.min}^{-1}$ ), e  $C_0$  é a concentração inicial do traçador ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

#### 4.7 Ensaios Hidrodinâmicos

Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados a partir dos dados dos experimentos de transporte, baseando-se nas curvas experimentais obtidas a partir da variação da concentração ao longo do tempo.

Seguindo a metodologia proposta por Levenspiel (2000), tais curvas foram normalizadas, resultando em curvas de distribuição do tempo de residência hidráulica ( $E_\theta$ ) em função do tempo adimensional ( $\theta$ ). Após a normalização, calculou-se a variância ( $\sigma^2_\theta$ ) para cada ensaio realizado.

O cálculo da variância ocorre para determinação do número de dispersão ( $D/uL$ ) para modelos de dispersão e do parâmetro  $N$ , número de reatores de mistura completa, para utilização nos modelos de tanques de mistura completa em série (N-CSTR).

Com os dados obtidos, pode-se realizar o ajuste das curvas experimentais através dos modelos de pequena dispersão (PD), grande dispersão (GD) e de mistura completa em série (N-CSTR), como são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Modelos teóricos de dispersão utilizados.**

Modelo	Parâmetro	Equação
Pequena Dispersão	$\sigma^2\theta = 2\left(\frac{D}{uL}\right)$	$E_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{D}{uL}\right)}\right]$
Grande Dispersão	$\sigma_{\theta,ta}^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2$	$E_{\theta,ta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}\right]$
N-CSTR	$N = \frac{1}{\sigma^2\theta} = \frac{\bar{\theta}_h^2}{\sigma^2}$	$E_\theta = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta}$

Fonte: Adaptado, Levenspiel (2000).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Análise Visual do Transporte

Dentre os experimentos realizados (Tabela 1), os experimentos de 1 a 7 foram realizados com injeção lateral, enquanto os experimentos de 8 a 11 foram através de injeção pontual.

Para os experimentos 7 e 2, onde os traçadores são, respectivamente, LGB e uma mistura de LGB e CMC-Na, o tempo de alimentação tipo pulso foi de 41 minutos. Já nos experimentos com injeção pontual, as alimentações de LGB, CMC-Na e nZVI estabilizado em CMC-Na tiveram duração de 25 minutos, 30 minutos e 10 minutos, respectivamente.

No experimento 7 (Figura 2a), observa-se uma uniformidade inicial que se perturba durante o transporte através do meio. Ocorre uma formação dedilhada, tanto na coluna para experimentos de pulso, quanto no experimento com injeção pontual (Figura 2c). Ainda, o traçador se distribui quase que igualmente entre as três saídas: superior, média e inferior. Tal distribuição reproduz o que teoricamente Bear (1972) afirmou quando diz que a dispersão macroscópica de um traçador distribui-se de forma aumentativa no meio a partir do ponto de injeção.

No entanto, quando comparado ao experimento onde o polímero CMC-Na é misturado à LGB (Figura 2b), essa formação dedilhada durante o transporte é notada muito mais evidentemente. Isso pode ter ocorrido principalmente devido à viscosidade do polímero, o que facilita a retenção no meio, dificultando seu transporte.

Quando LGB foi inserido, através de injeção pontual, no experimento 9, ocorreu uma dispersão uniformemente pelo meio, ocorrendo apenas formação dedilhada durante o transporte, similarmente ao experimento com injeção de pulso contínuo. Evidencia-se, assim, a heterogeneidade do meio e a formação de camadas no *packing* durante o processo de preenchimento da célula de vidro com areia de sílica.



Figura 2 - Visualização do transporte 2D de LGB, CMC-Na e nZVI no aparato experimental (a) experimento 7 - Pulso de LGB; (b) experimento 2 - CMC-Na/LGB Pulso da mistura; (c) experimento 9 - Injeção pontual e pulso de LGB; (d) experimento 10 - Injeção pontual de CMC-Na e pulso de LGB; (e) experimento 11 - Injeção pontual de nZVI estabilizado em CMC-Na.

Fonte: Autoria própria.

No experimento 8, onde o polímero é inserido sem mistura com LGB, não foi observada a formação em forma de círculo, apresentadas na injeção pontual de LGB sozinho (Figura 2c, 10 min) e nZVI/CMC-Na (Figura 2e, 10 min), devido à sua propriedade incolor. Por isso, no experimento 10, fez-se uso da aplicação

de LGB durante a lavagem do meio. Com o movimento desse indicador ao redor da zona onde encontra-se CMC, torna-se perceptível então o posicionamento e dimensão de CMC-Na no meio.

Outra observação identificada é a forma como o corante LGB se difunde através de CMC-Na (Figura 2d), considerando assim que ele represente comportamento similar à água, podendo se difundir em CMC-Na em experimentos *in situ*. Tal difusão pode acarretar na diluição da solução de CMC-Na, diminuindo sua resistência ao transporte pelo meio.

A diluição de CMC-Na seria uma possível problemática com o transporte de nZVI, quando estabilizado, pois pode ocorrer do agente estabilizante se diluir tanto que sua concentração seja considerada insignificante. Isto levaria as partículas de ferro a se depositarem, agregarem ou sedimentarem como ocorre em transportes puros de nZVI (SUN; CAO; ZHANG; SUN et al., 2006).

Com questão à direção da movimentação, apesar da saída preferencial para CMC-Na ser a saída média, majoritariamente, pode ser identificado um movimento de CMC-Na em direção à parte inferior do aparato experimental, o que não ocorre com o círculo formado apenas quando há a alimentação pontual de LGB. Esse mesmo movimento descendente é observado no transporte de nZVI (Figura 2e) na direção inferior, indicando o efeito da massa específica no transporte, aliada à força gravitacional.

No transporte das nanopartículas (Figura 2e), pode-se notar nitidamente que formação de uma pluma originada no ponto de injeção até os pontos de saída. Este efeito é consequência da retenção das partículas ao meio poroso, mesmo que estabilizadas em CMC-Na. Tal retenção é observada por experimentos com outras formas de estabilizantes, como polifenóis extraídos de chá verde (JIEMVARANGKUL; ZHANG; LIEN, 2011) e polieletrólitos (CHRYSOCHOO; MCGUIRE; DAHAL, 2012).

Ainda, observa-se, mesmo que sutilmente, uma pequena camada vertical de partículas sendo transportada fora da solução principal de nZVI (Figura 2e, 30 minutos e 120 minutos). Essa camada menor é resultante de uma porção que se espalhou pela entrada lateral quando a formação original da pluma atingiu essa região. Por estar menos concentrada e ser uma porção pequena, ela é mais facilmente transportada através do meio deixando pouco ou nenhum resíduo visível agregado ao meio.



A distribuição diferenciada entre os traçadores deve-se principalmente à sua viscosidade e massa específica. Segundo Bear (1972) a viscosidade, aliada à velocidade de distribuição em cada poro e grão, pode afetar a distribuição do domínio tanto em magnitude quanto direção.

Já quanto ao transporte com tendência descendente, este se justifica devido à diferença entre a massa específica das soluções do fluido que escoam, aliadas a força gravitacional, não permitem que elas se movam para a saída superior até entrar em contato com a parede da saída, quando as soluções se espalham ao longo da mesma.

## 5.2 Curvas de Concentração.

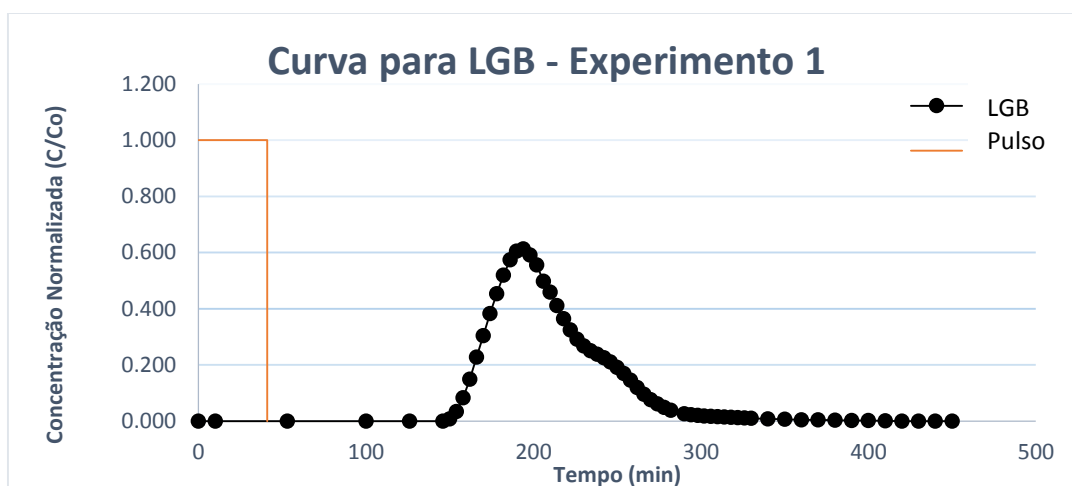
A partir das análises das amostras obtidas em cada experimento, foram elaborados gráficos de distribuição normalizada em concentração da amostra sobre a concentração inicial ( $C/C_0$ ) e o tempo de coleta. Apenas as concentrações foram normalizadas para que fosse possível uma melhor comparação entre as curvas experimentais obtidas, facilitando assim a análise do transporte de cada traçador. Todos os gráficos apresentados a seguir seguiram este padrão.

### 5.2.1 Experimentos com Injeção Lateral

Os experimentos de 1 a 7, de injeção lateral, visaram uma melhor caracterização do meio quanto à sua homogeneidade ou heterogeneidade e a comparação entre os transportes de LGB e CMC-Na, além dos efeitos da mistura destes traçadores. No entanto, a mistura foi avaliada apenas para as concentrações de LGB por dificuldades durante o desenvolvimento do projeto com a análise de CMC-Na. Com isso, as figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 representam análises de LGB (experimentos 1, 4, 5, 7, 2 e 3, respectivamente) e a figura 9 é a curva gerada para CMC-Na (experimentos 6).

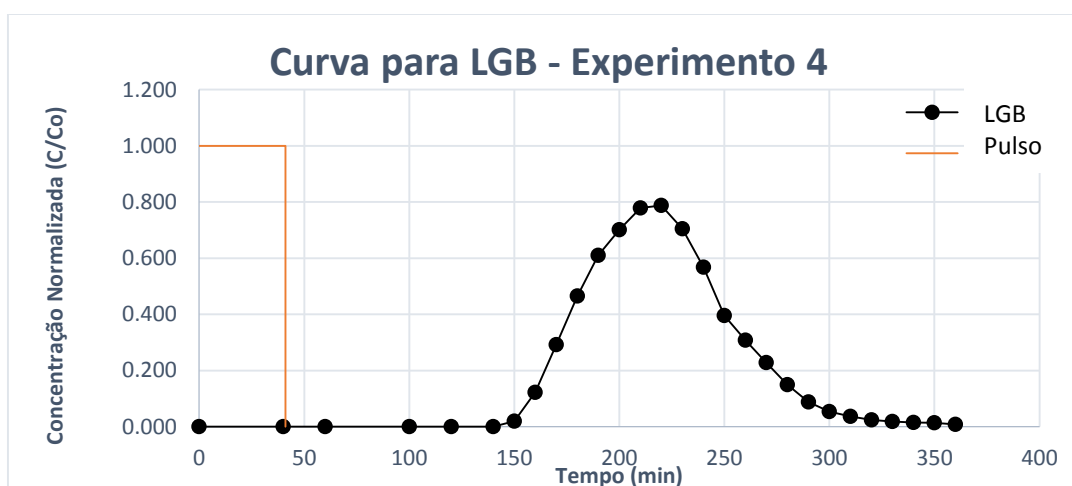
### 5.2.1.1 Experimento com o LGB

As curvas encontradas para LGB, quando plotadas utilizando a concentração normalizada  $C/C_0$ , reproduziram formatos similares seguindo tendências de aumento e decréscimo uniformes (Figuras 3, 4, 5 e 6).



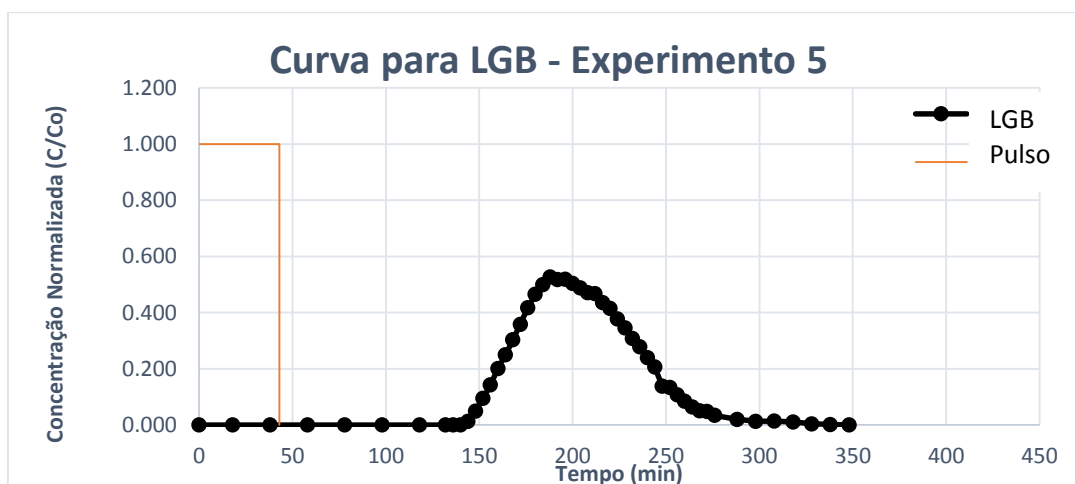
**Figura 3 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 1 com amostras das saídas combinadas.**

Fonte: Autoria própria.



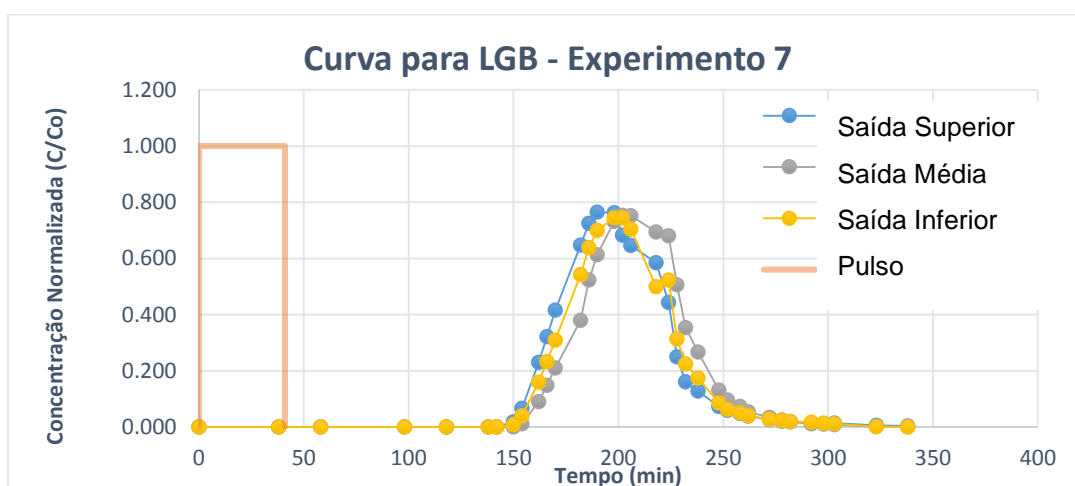
**Figura 4 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 4 com amostras das saídas combinadas.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 5 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 5 com amostras das saídas combinadas.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 6 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 7 com amostras das saídas separadas.**

Fonte: Autoria própria.

Através dos gráficos gerados, nota-se que em todos os experimentos os picos de concentração ocorreram por volta de 200 min a partir do início da injeção do traçador (Figuras 3, 4, 5 e 6). Embora as amostras tenham sido coletadas combinadas ou separadamente, o tempo de alimentação contínua foi o mesmo, 41 minutos. Esse tempo foi estipulado visando o preenchimento de aproximadamente um quarto do volume total da caixa de areia. Desta forma, o

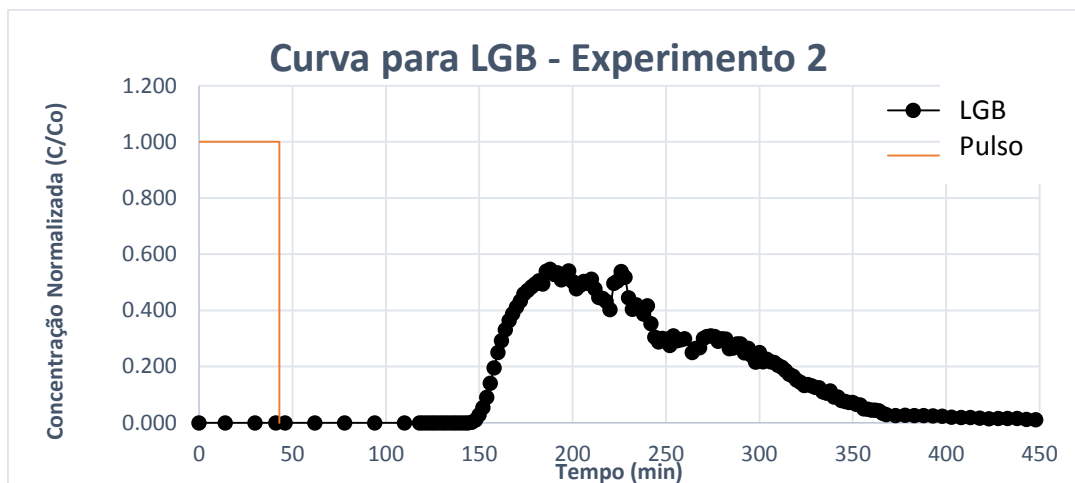
objetivo era observar o tempo que o traçador levava para sair completamente do meio.

Os picos de concentrações, apesar da similaridade dos quatro experimentos, ficam mais próximos entre os experimentos 1 e 5, 4 e 7. Os valores máximos normalizados encontrados para o primeiro par de experimentos com resultados semelhantes foram de 0,613 e 0,527, respectivamente.

Em todos os casos, aproximadamente após 340 minutos de experimento, as concentrações das amostras foram inferiores à  $1.39 \times 10^{-1} \text{ mg.L}^{-1}$ . A partir daí, estabeleceu-se que os experimentos similares com transporte apenas de LGB não precisam ter mais de 350 minutos.

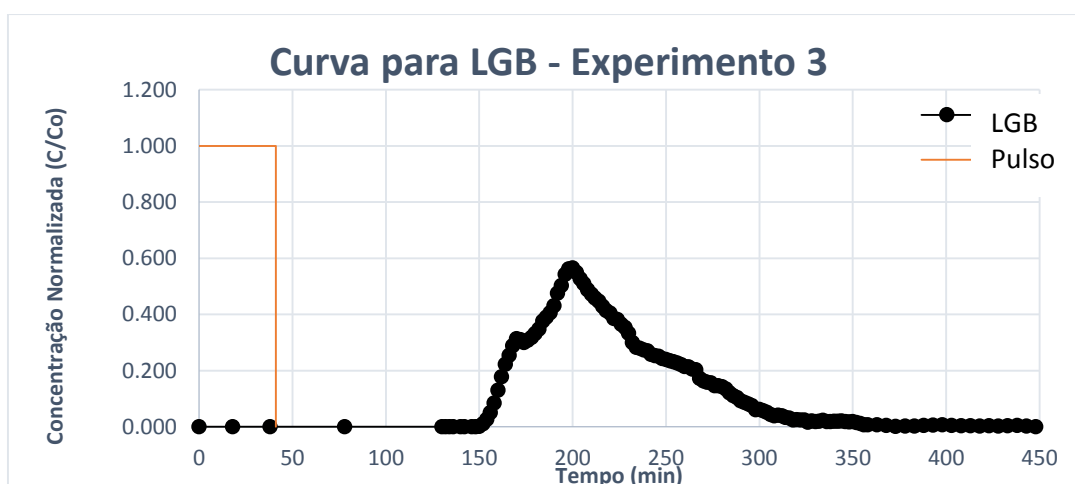
No experimento 7 (Figura 6), onde as amostras foram coletadas separadamente entre as três saídas existentes, pode-se observar uma relativa uniformidade de distribuição entre as concentrações. Os valores normalizados dos picos foram próximos, sendo 0,765 para a saída superior, 0,753 para a média e 0,746 para a inferior, todos sendo em torno de 200 minutos. Este fato serve como base analítica para a análise visual da figura 2, apenas se diferenciando levemente devido aos efeitos de formação de camadas no meio, que podem diferenciar o transporte em cada parte do meio.

Diferentemente de uma distribuição contínua e possibilidade de um gráfico com curvas suaves, como acontece no transporte de LGB sozinho, a mistura LGB-CMC-Na promove variações nos picos de concentração de LGB. Tal variação pode ser verificada claramente na Figura 7 e mais suscintamente, mesmo que verificável, no gráfico exposto na Figura 8.



**Figura 7 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 2 com amostras das saídas combinadas.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Em ambas figuras (Figuras 7 e 8) é possível observar que o pico de concentração máxima ocorre por volta dos 200 minutos, similar aos experimentos com transporte do corante sem o polímero. Mesmo possuindo um formato diferenciado no tocante à concavidade e convexidade, os tempos de aumento de concentrações se dá por volta de 150 minutos. Também nota-se que ambas as curvas apresentam fecho de cauda, mesmo que uma mais oscilante (Figura 7) e outra mais uniforme (Figura 8).



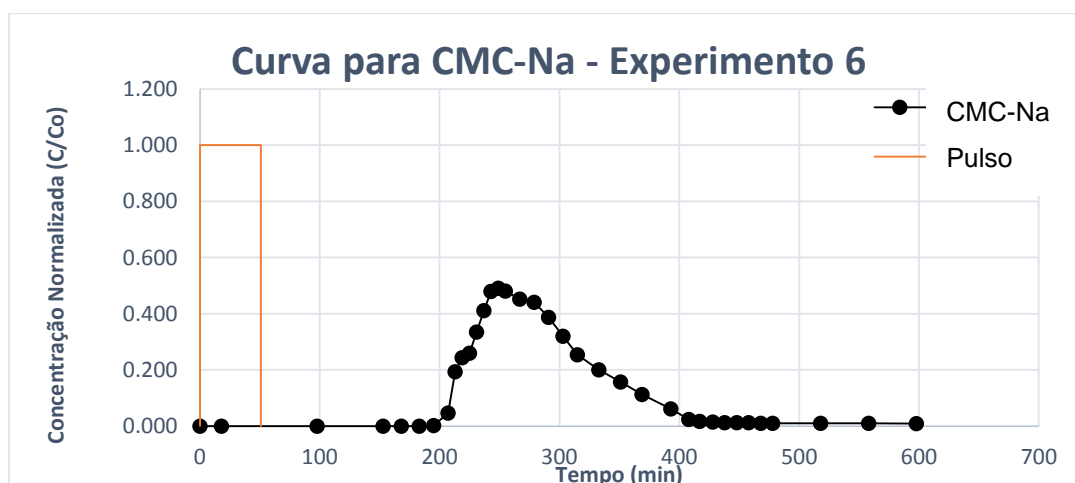
**Figura 8 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de LGB para experimento número 3 com amostras das saídas combinadas.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Tais picos podem ter sido promovidos devido a maior dificuldade de mobilidade de CMC-Na no meio por sua viscosidade e massa específica, que são maiores que a da água. De qualquer forma, em ambos os experimentos as concentrações ficaram significativamente próximas de zero após os 350 minutos, apontando uma maior dificuldade de transporte.

Os valores máximos de pico para as concentrações normalizadas se assemelharam aos dos experimentos 1 e 5, atingindo 0,547 e 0,562 para os experimentos 2 e 3, respectivamente

### 5.2.1.2 Experimento com CMC-Na

Apenas um experimento com injeção lateral foi realizado para o transporte do polímero CMC-Na sem mistura, buscando comparar a curva de concentração com a obtida através das análises de LGB no transporte da mistura. Comparando a curva obtida através da análise de Carbono Orgânico Total (Figura 9) com as duas obtidas dos experimentos com mistura, observa-se que houve uma diferença temporal entre os transportes de CMC-Na e LGB.



**Figura 9 - Curva de Concentração normalizada C/C0 de CMC-Na para experimento número 6 com amostras das saídas combinadas.**

Fonte: Autoria própria.

A primeira diferença é notada com o início do aumento das concentrações de CMC-Na a partir de 200 minutos, enquanto que pra LGB esse crescimento ocorreu a partir de 150 minutos. Já o pico de CMC-Na ocorreu no tempo 249 com uma concentração normalizada de 0,490. Conseqüentemente, as concentrações obtidas atingem valores muito próximos a zero após 400 min, tempo posterior ao de LGB quando presente na mistura.

### 5.2.2 Experimentos com Injeção Pontual

Os experimentos de 8 a 11, com injeção pontual, tiveram a finalidade de reproduzir a forma de alimentação existente em casos de remediação *in situ*, visto que a mesma é realizada através de um poço que bombeia o agente remediador no aquífero (Figura 10). Com isso, mesmo tendo-se realizado experimentos pontuais com LGB, eles foram utilizados somente para uma comparação visual do transporte através do meio. Já CMC-Na e nZVI foram analisados analiticamente com curvas de Concentração geradas através das concentrações normalizadas ( $C/C_0$ ) em relação ao tempo experimental.

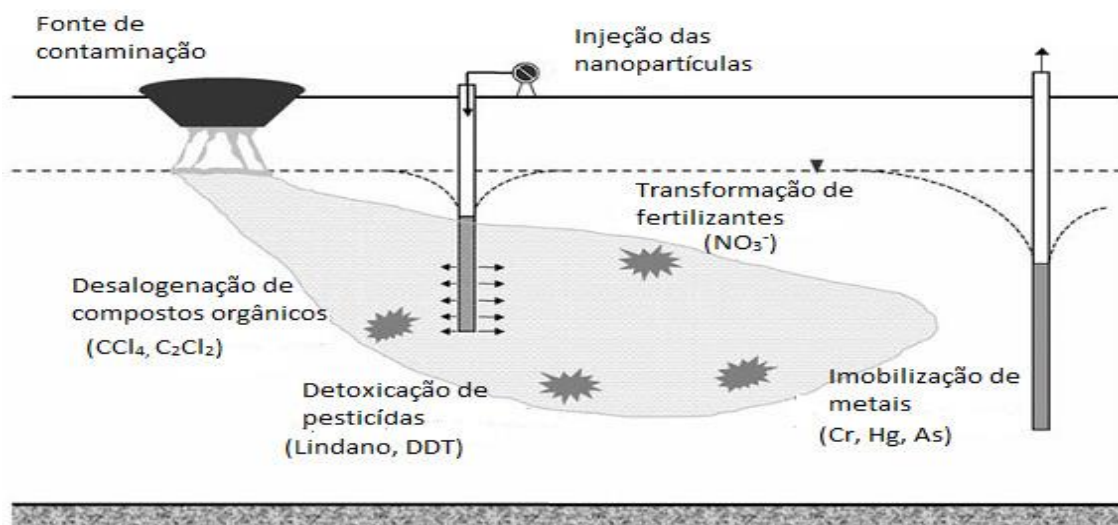


Figura 10 - Exemplo de descontaminação de solo e água subterrânea por injeção de nanopartículas.

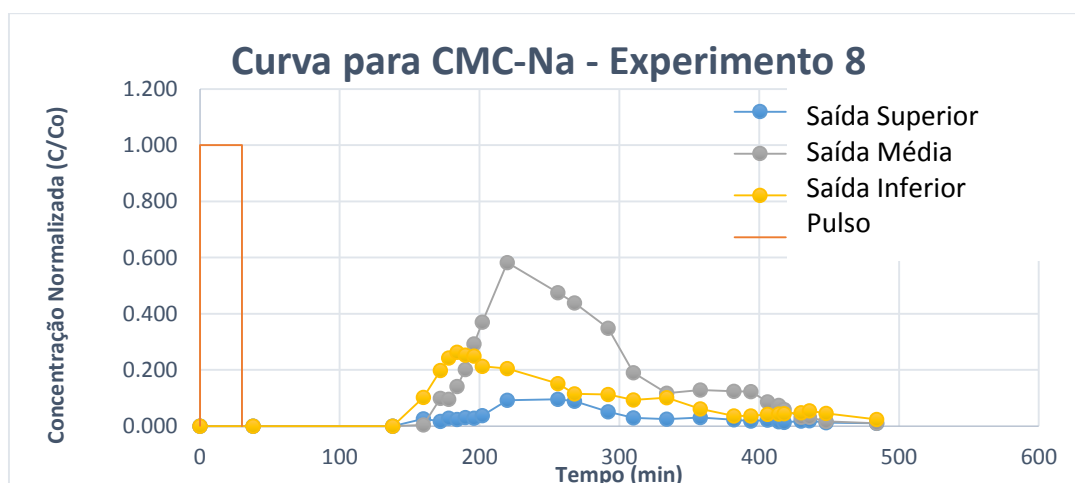
Fonte: SACCOCCIO; ZEITUNE; MORAES (2010)

### 5.2.2.1 Experimento com CMC-Na

Dois experimentos foram realizados em situações similares para CMC-Na: um com injeção pontual do polímero seguido de injeção lateral de LGB e posteriormente água, e outro apenas com a injeção pontual de CMC. No entanto, as análises de concentração foram feitas apenas para CMC-Na, visto que LGB foi injetado apenas para uma localização visual já que CMC-Na é incolor.

Para estes experimentos, as coletas das amostras foram feitas separadamente nas três saídas objetivando verificar quais as saídas preferenciais para o polímero ou se ele se distribuía igualmente entre elas.

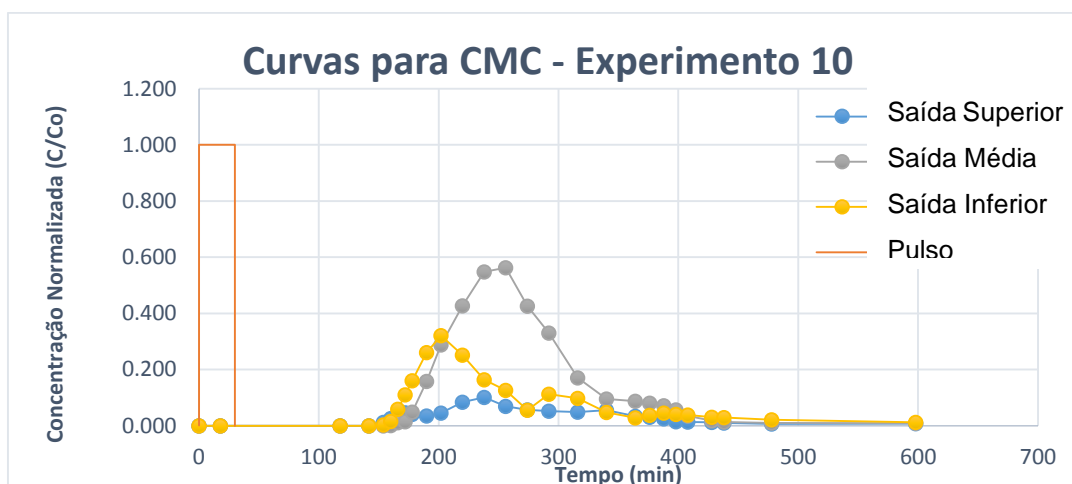
Analisando as curvas obtidas para CMC-Na no experimento 8 (Figura 11), o primeiro fato a ser observado é uma maior concentração do polímero passando pela saída média, possuindo um pico normalizado de 0,581 enquanto os picos para a saída superior e inferior foram, respectivamente, 0,095 e 0,253. Similarmente, as curvas do experimento 10 (Figura 12) revelam o mesmo padrão de distribuição de concentrações ao longo do tempo e das saídas, obtendo-se um pico de 0,563 na saída média, 0,321 na saída inferior e 0,101 na saída superior.



**Figura 11 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de CMC para experimento número 8 com amostras das saídas separadas.**

Fonte: Autoria própria.





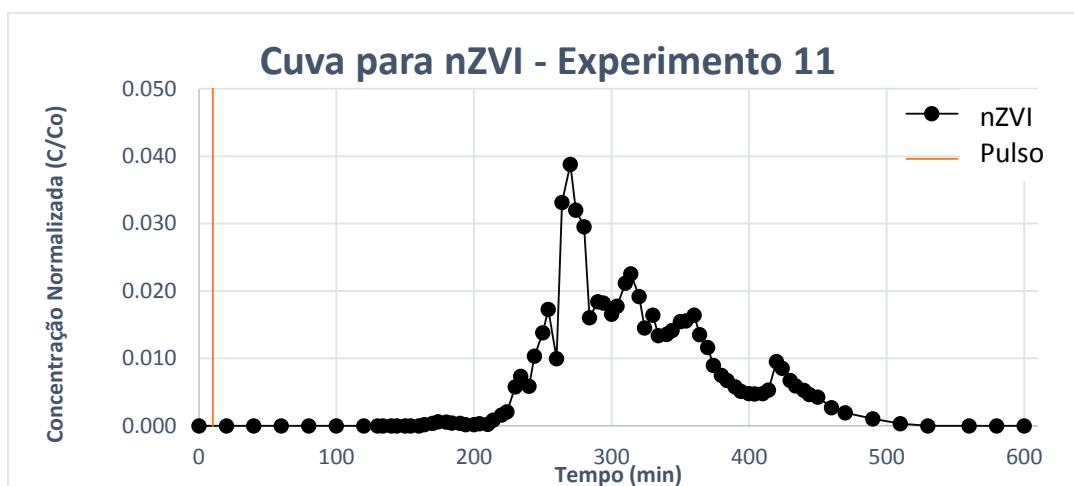
**Figura 12 - Curva de Concentração normalizada  $C/C_0$  de CMC para experimento número 10 com amostras das saídas separadas.**

Fonte: Autoria própria.

#### 5.2.2.1 Experimento com nZVI

Para o transporte de nZVI apenas um experimento foi realizado, devido à complexidade do experimento. Contudo, foi possível elaborar uma curva de Concentração com as concentrações normalizadas encontradas durante o experimento 11 (Figura 13). De todos os experimentos, foi a curva com o formato mais irregular e com o menor pico, sendo este de 0,039, aos 270 minutos de experimento, se aproximando dos picos encontrados para experimentos realizados neste trabalho onde somente o polímero foi transportado.

Pode-se notar irregularidades na curva, com leves aumentos e diminuições durante o tempo em que as amostras eram coletadas, o que traduz um transporte mais dificultado quando comparado ao transporte do polímero, que também possui certa irregularidade.



**Figura 13 - Curva de Concentração com concentrações normalizadas C/C0 de Ferro Total para experimento número 11 com amostras das saídas separadas.**  
 Fonte: Autoria própria.

Kocur, O'Carroll e Sleep (2013) observaram em seu experimento com transporte de nZVI a  $1\text{g.L}^{-1}$  e CMC 0,8% (m/v) unidimensional em uma coluna preenchida com areia um pico normalizado de 0,9 em relação ao volume de poro, para um experimento com duração de 4800 minutos. Segundo os autores, os picos tendem a aumentar com a maior duração do experimento, devido à acumulação de partículas que pode forçar a saída das já presentes no meio.

### 5.3 Testes Hidráulicos e Análise do Momento Temporal

Com as medições de volume de efluente lançado por determinado tempo de coleta e também utilizando as equações de Darcy, determinou-se as vazões médias, tempo de residências, como pode ser visualizado na tabela 3, e recuperação de massa.

**Tabela 3 - Parâmetros de vazão média e tempo de residência para os experimentos de transporte.**

Experimento	Traçador	Vazão média (mL.min <sup>-1</sup> )	Tempo de residência (h)
1	LGB	7.4	3,1
2	LGB + CMC-Na	7.4	3,6
3	LGB + CMC-Na	7.3	3,4
4	LGB	7.4	3,3
5	LGB	7.4	3,1
6	CMC-Na	7.3	4,4
7	LGB	7.3	2,6
8	CMC-Na	7.4	4,2
9	LGB	7.4	2,5
10	CMC-Na	7.4	4,4
11	CMC-Na + nZVI	7.5	5,2

**Fonte: Autoria própria.**

Os valores de recuperação de massa ficaram acima de 95% para todos os experimentos de LGB realizados. O mesmo ocorreu para os experimentos com CMC-Na, onde a recuperação de massa também foi próxima de 100%. No entanto, para o transporte de nZVI o valor de massa recuperada foi pouco superior a 30%, mais precisamente 31,2%, sendo bem menor que os obtidos para LGB e CMC-Na.

Esta baixa recuperação de massa é também apresentada em outros estudos com transporte de nZVI estabilizado ou puro. Jiemvarangkul, Zhang e Lien (2011) obtiveram uma recuperação de massa de aproximadamente 43% de nZVI para um experimento realizado em uma coluna de vidro preenchida com quartzo.

Já Chrysochoou, McGuire e Dahal (2012) conseguiram uma recuperação de massa entre 62% e 73% para o transporte de nZVI, preparado com estabilizador à base de chá verde, em meio poroso de sílica pura e coberta com hidróxido de alumínio.

Ambos os trabalhos apresentam como justificativa a quantidade de ferro que fica retido ao meio, devido à capacidade de agregação que as partículas possuem. Mesmo através da utilização de estabilizadores como eletrólitos ou

polímeros, as partículas ainda formam coágulos que vão tornando maiores e impedindo sua passagem pelo meio.

Pode-se ainda observar que os tempos de retenção para LGB são os menores dentre os experimentos, variando entre 2,47 horas e 3,26 horas. Contudo, nos experimentos onde LGB está associado à CMC-Na, esse tempo aumenta um pouco, sendo o valor máximo de 3,61 horas. Isso pode-se dar devido à maior dificuldade de transporte de CMC-Na, visto que em experimentos onde somente sua concentração é analisada, os tempos de retenção variam entre 4,24 horas e 4,43 horas. Como esperado, o maior tempo de retenção foi para o experimento com nZVI, sendo este de 5,23 horas provavelmente devido à viscosidade e massa específica da solução.

#### 5.4 Ensaio Hidrodinâmicos

Através dos dados obtidos experimentalmente, foi possível realizar o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos uniparamétricos de Levenspiel (2000) para Grande Dispersão, Pequena Dispersão e Reatores de Mistura Completa em Série. Os ajustes foram realizados apenas para as curvas provenientes dos experimentos de injeção lateral devido à complexidade para os experimentos com injeção pontual.

Os valores obtidos dos parâmetros número de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), número de dispersão ( $D/uL$ ), DTR real, DTR teórico, ajustados aos modelos matemáticos teóricos são apresentados na Tabela 4.

A partir do ajuste uniparamétrico pode-se obter valores entre 35 e 64 reatores de mistura completa em série (N-CSTR) para os ensaios realizados similarmente para Lissamine<sup>TM</sup> Green B. Já para os ensaios utilizando Carboximetilcelulose Sódica o número de reatores ficou entre 19 e 26.

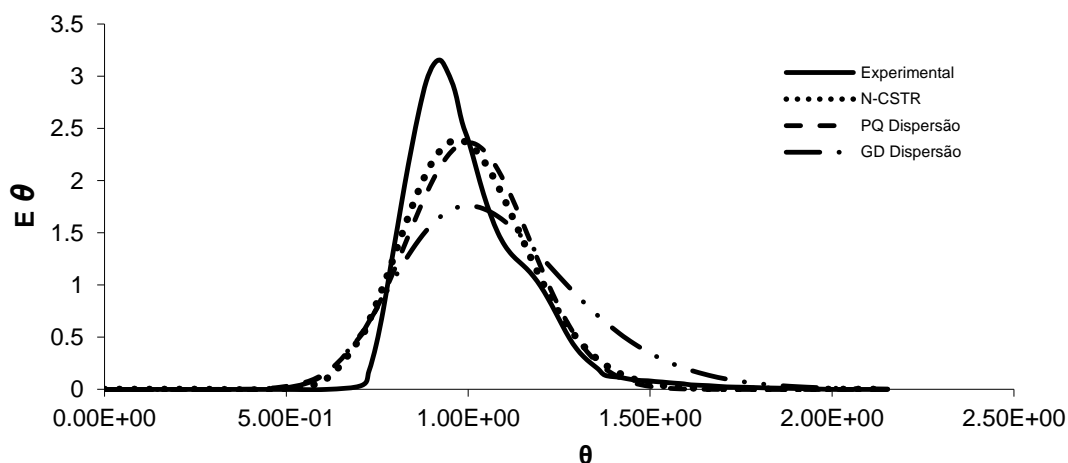
**Tabela 4 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos uniparamétricos segundo Levenspiel (2000).**

Ensaio	N-CSTR	D/uL (PD)	D/uL (GD)	dU/L	DTR <sub>1</sub> (h)	DTR <sub>2</sub> (h)
1	35	0,014	0,026	0,0122	3,4	3,1
2	19	0,026	0,056	0,0255	4,0	3,6
3	26	0,019	0,008	0,0039	3,1	3,4
4	52	0,009	0,019	0,0093	3,6	3,3
5	64	0,008	0,019	0,0093	3,4	3,1
6	37	0,013	0,015	0,0071	3,4	3,4

Fonte: Autoria própria.

Os números de dispersão para os experimentos com LGB encontrados foram entre 0,008 e 0,014 para dispersão de pequena intensidade, enquanto que para grande intensidade foram 0,015 e 0,026. Já para ensaios com o polímero, estes números foram diferentes, sendo entre 0,019 e 0,026 para pequena intensidade e 0,008 e 0,056 para grande intensidade.

As curvas de Distribuição do Tempo de Residência (DTR) obtidas com o ajuste dos dados experimentais para os ensaios de LGB realizados na caixa de areia são apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17.



**Figura 14 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 1.**

Fonte: Autoria própria.

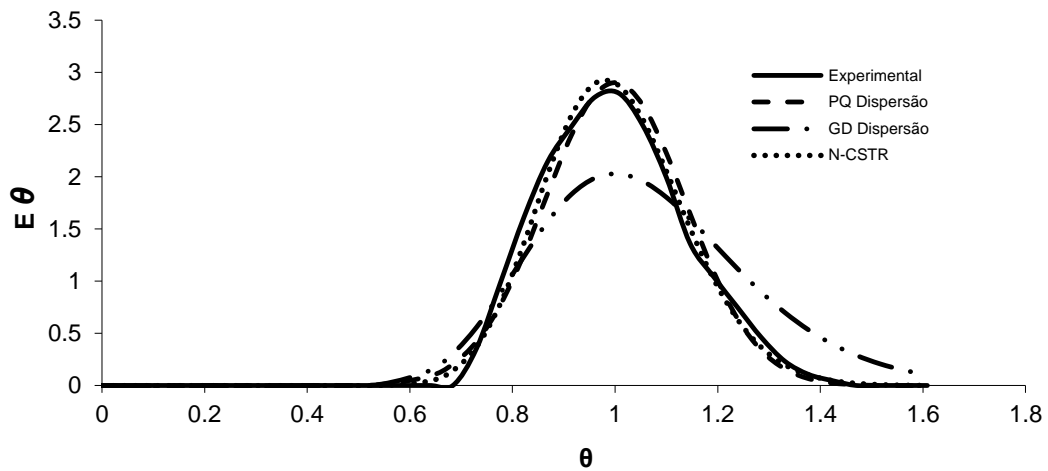


Figura 15 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 4.  
Fonte: Autoria própria.

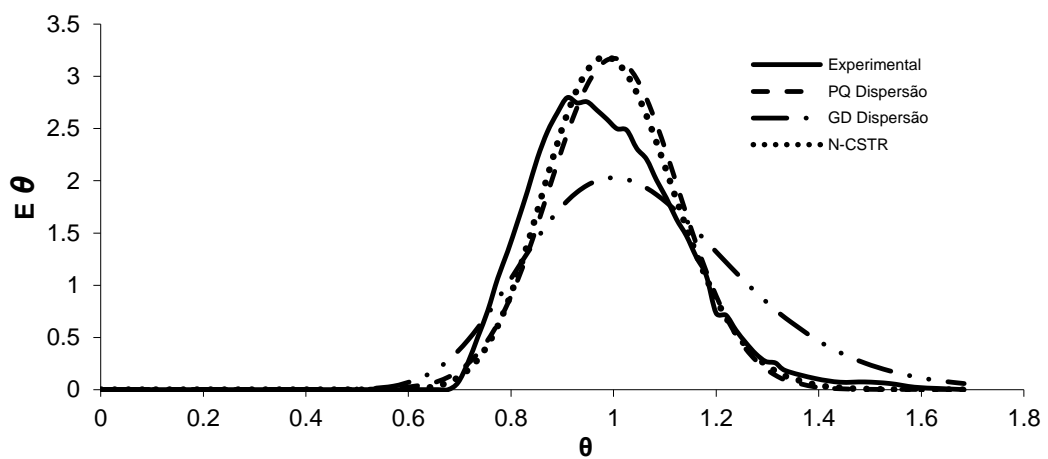
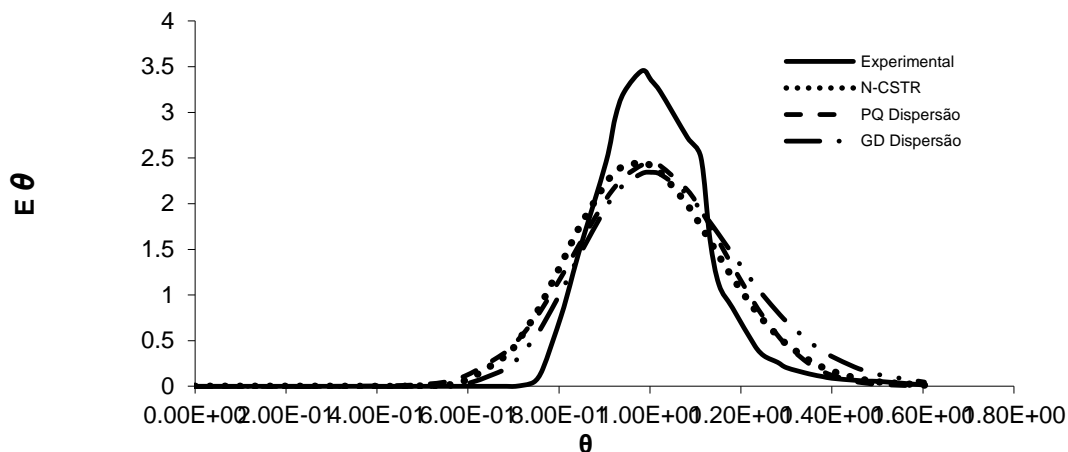


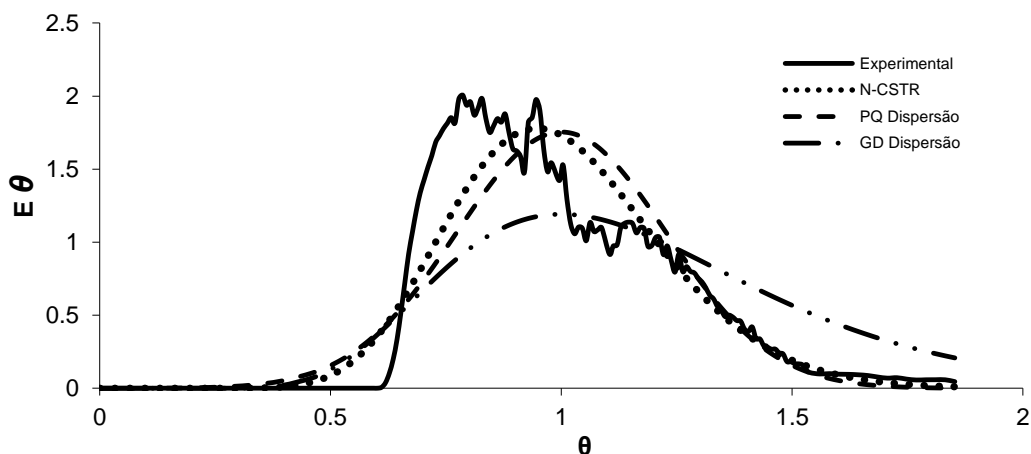
Figura 16 - Curva de DTR obtida experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 5.  
Fonte: Autoria própria.



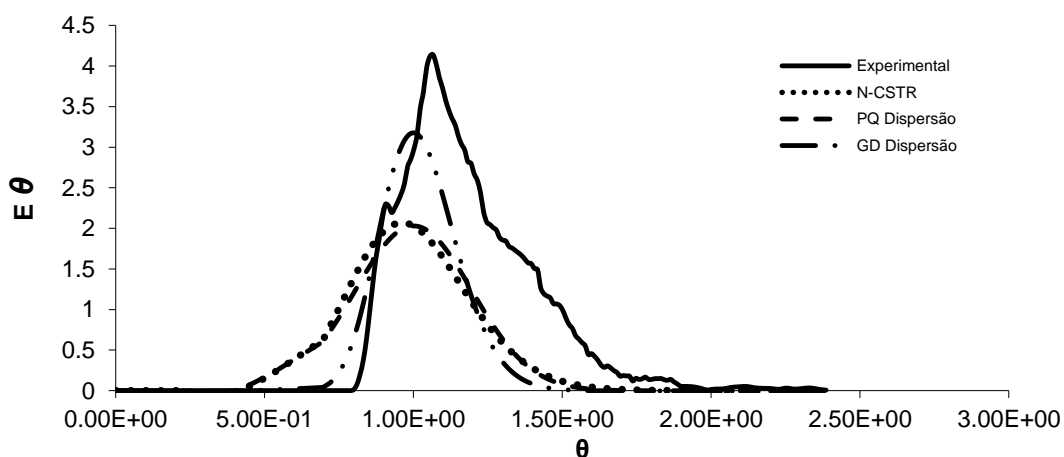
**Figura 17 - Média das curvas de DTR obtidas experimentalmente com LGB ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 7.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Comparando as curvas obtidas experimentalmente com as corrigidas através dos modelos uniparamétricos, pode-se observar que apenas para o experimento 1 e 4, a melhor aproximação se deu com o modelo N-CSTR, apresentando correlação de 0,956 e 0,996. Para os experimentos 5 e 7 o modelo que mais se aproximou visualmente foi o de Pequena Dispersão. Contudo, apenas o experimento 7 apresentou maior correlação para esse modelo, sendo respectivamente 0,951 com o modelo de pequena intensidade. No experimento 5 a maior correlação foi com o modelo de Grande Dispersão, sendo 0,985. Mesmo com essas maiores correlações, em todos os modelos as correlações foram altas, possuindo todos os valores acima de 0,878.

Para os ensaios de transporte de CMC-Na, As curvas de Distribuição do Tempo de Residência (DTR) obtidas com o ajuste dos dados experimentais realizados na caixa de areia são apresentados nas Figuras 18 19.



**Figura 18 - Curva de DTR obtida experimentalmente com CMC-Na ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 2.**  
**Fonte: Autoria própria.**



**Figura 19 - Curva de DTR obtida experimentalmente com CMC-Na ao longo do tempo nas amostras de efluente da caixa de areia para experimento 3.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Mesmo sendo um experimento sob condições similares, nota-se que os ajustes uniparamétricos para cada curva experimental foi melhor representada por modelos diferentes. Para o experimento 2, o modelo que melhor ajustou os dados foi o N-CSTR, apresentando uma correlação de 0,907. Já para o experimento 3, o modelo mais apropriado foi o de Grande Dispersão, expondo a correlação de 0,874.

Ainda para o experimento 2, fica evidente um fenômeno intitulado “efeito de cauda”, também encontrado em ambientes como reatores UASB



(CARVALHO et al.; 2008) e RAHLF (DENARDI; ZAIAT; FORESTI, 1997). De acordo com Levenspiel (2000), a ausência deste efeito de cauda ou “cauda longa” significa a ausência de curtos-circuitos hidráulicos, bem como a difusão dos traçadores em zonas mortas.

Para todos os experimentos, mesmo havendo uma maior correlação entre os dados experimentais e um modelo uniparamétricos específico, todos os modelos utilizados, pequena dispersão, grande dispersão e tanques em série, conseguiram representar significativamente de acordo com as correlações encontradas (Tabela 5).

**Tabela 5 - Correlações entre os dados experimentais e os modelos uniparamétricos de Levenspiel (2000).**

Experimento	Correlação		
	N-CSTR	Pequena Dispersão	Grande Dispersão
1	0,956	0,927	0,878
2	0,907	0,847	0,809
3	0,642	0,786	0,874
4	0,996	0,990	0,956
5	0,965	0,955	0,985
7	0,949	0,951	0,943

Fonte: Autoria própria.

A única exceção constatada foi no experimento 3, onde os modelos de tanques em série e pequena dispersão obtiveram correlação inferior à 0,8, não ocorrendo em nenhum outro experimento.

De forma geral, o que pode-se observar em basicamente todas as aproximações dos modelos uniparamétricos em relação à curva experimental é que as curvas geradas são mais simétricas. Ainda, os gráficos apresentam uma curvatura com poucas oscilações, seguindo uma tendência de aumento e diminuição nas concentrações uniforme. Pode-se também ser constatado uma quase ausência de efeito de cauda, o que não ocorre com as curvas experimentais.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados, pode-se concluir primeiramente que as metodologias abordadas promoveram um alcance dos objetivos propostos. Com o uso de LGB, foi possível caracterizar o meio poroso como heterogêneo e identificar as camadas formadas durante a montagem do aparato experimental. Além disso, verificou-se os efeitos dessas camadas nos transportes das soluções através do meio, tornando-o mais difícil.

Quanto à viscosidade, foi notado um real efeito de maior aderência ao meio e maior resistência ao transporte em soluções mais viscosas. Ainda, percebeu-se que a massa específica pode influenciar o transporte tanto de CMC-Na quanto de nZVI, fazendo com que eles se direcionem para o fundo do aparato experimental. Isto indica que em situações reais, as soluções tendam a migrar para as partes mais profundas dos aquíferos.

As medições de vazão indicaram que independente das soluções transportadas e suas propriedades, não houve muita alteração na vazão média entre os experimentos, visto que a mesma ficou em torno de  $7,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Já a análise de recuperação de massa mostrou a grande diferença entre a tendência que as nanopartículas têm de se reter ao meio, mesmo estabilizadas, quando comparadas com LGB e CMC-Na, como já era esperado. Ainda, conclui-se que a viscosidade e massa específica são fatores que interferem no transporte das soluções, visto que quanto maiores essas variáveis são, maior o tempo de retenção.

Quanto à aplicação dos modelos uniparamétricos de Levespiel (2000), todos os modelos conseguiram uma aproximação com alta correlação com os dados experimentais, exceto no experimento 8 onde os modelos de tanques em série e pequena dispersão obtiveram correlação inferior a 0,8. Contudo, recomenda-se a utilização do modelo de grande dispersão, visto que esse se mostrou satisfatório para todos os experimentos por apresentar correlação superior a 0,8 em todos os casos.

## REFERENCIAS

BEAR, Jacob. Dynamic of fluids in porous media. **New York American Elsevier**, ed. 1, New York, 1972.

BENNETT, Petter; HE, Feng; ZHAO, Dongye; AIKEN, Brian; FELDMAN, Lester. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer, **Journal of Contaminant Hydrology**, v.116, n. 1-4, p. 35-46, jul. 2010.

CARVALHO, Karina Q. de; SALGADO, Monique T.; PASSIG, Fernando H.; PIRES, Eduardo C. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, abr./jun. 2008.

CHRYSOCHOOU, Maria; MCGUIRE, Megan; DAHAL, Geeta. Transport characteristics of green-tea nano-scale zero valent iron as a function of soil mineralogy. **Chemical Engineering Transactions**, v. 28, p. 121-126, 2012.

DENARDI, Ivana R.; ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio. Respostas do reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF) nos ensaios hidrodinâmicos com diferentes traçadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 1997, Foz do Iguaçu. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes97/respuesta.pdf>>. Acesso em: 31 jan. 2015.

ELLIOTT, Daniel. W.; ZHANG; Wei-xiang, Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater treatment, **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 24, p. 4922-4926, nov. 2005.

HE, Feng; ZHAO, Dongye. Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticle by Use of Carboxymethyl Cellulose Sabilizers, **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 17, p. 6216-6221, ago.2007.

HE, Feng; ZHAO, Dongye; PAUL, Chris. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2360-2370, abr. 2010.

HE, Feng; ZHAO, Dongye; LIU, Juncheng; ROBERTS, Christopher. B. Stabilization of Fe-Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethene in Soil and Groundwater, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 1, p. 29-34, nov. 2007.

HE, Feng; ZHANG, Man; QIAN, Tianwei; ZHAO, Dongye. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.334, n. 1, p.96-102, jun. 2009.

JIEMVARANGKUL, Pijit; ZHANG, Wei-xian; LIEN, Hsing-Lung. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron(nZVI) in porous media. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 482-491, jun. 2011.

JOHNSON, Richard L.; NURMI, James. T.; JOHNSON, Graham. S. O.; FAN, Dimin; JOHNSON, Reid L. O.; SHI, Zhengeng; SALTER-BLANC, Alexandra. J.; TRATNYEK, Paul. G.; LOWRY, Gregory V. Field-Scale Transport and Transformation of Carboxymethyl Cellulose-Stabilized Nano Zero-Valent Iron, **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 1573-1580, jan. 2013.

KARN, Barbara; KUIKEN, Todd; OTTO, Martha. Nanotechnology and *in Situ* Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks, **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 12, p. 1813-1831, dez. 2009.

KROL, Magdalena M.; OLENIUK, Andrew J.; KOCUR, Chris M., SLEEP, Brent E.; BENNETT, Petter; XIONG, Zhong; O'CARROLL, Denis. M. A Field-Validated Model for In Situ Transport of Polymer-Stabilized nZVI and Implications for Subsurface Injection, **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 13, p. 7332-7340, mai. 2013.

KUIDEN, Todd. Cleaning up contaminated waste sites: Is nanotechnology the answer?, **Nano Today**, v. 5, n.1, p. 6-8, fev. 2010.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda, p. 563, 2000.

LIU, Yuegiang; MAJETICH, Sara A.; TILTON, Robert D.; SHOLL, David S.; LOWRY, Gregory V. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties, **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 5, p. 1338-1345, jan. 2005.

LIU, Yueqiang; PHENRAT, Tanapon; LOWRY, Gregory V. Effect of TCE Concentration and Dissolved Groundwater Solutes on NZVI-Promoted TCE Dechlorination and H<sub>2</sub> Evolution, **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 22, p. 7881-7887, out. 2007.

MCCARTY, P. Groundwater Contamination by Chlorinated Solvents: History, Remediation Technologies and Strategies. In: **In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes**, Arlington, VA, USA: Springer. pp. 1-23, 2010.

MULLER, Nicolle C.; BRAUN, Jürgen; BRUNS, Johannes; ČERNÍK, Miroslav; RISSING, Peter; RICKERBY, David; NOWACK, Bernd. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 550-558, fev. 2012.

OOSTROM, M.; WIETSMA, T. W.; COVER, M. A.; VERMEUL, V. R. Zero-Valent Iron emplacement in Permeable Porous Media Using Polymer Addition, **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 27, n.1, p.122-130, fev. 2007.

PETOSA, Adamo R.; JAISI, Deb P.; QUEVEDO, Ivan R.; ELIMELECH, Menachem; TUFENKJI, Nathalie. Aggregations and Deposition of Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions, **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 14, p.6532-6549, ago. 2010.

PHENRAT, Tanapon; SALEH, Navid; SIRK, Kevin; TILTON, Robert D.; LOWRY, Gregory V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalen Iron Dispersions, **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 284-290, dez. 2007.

RAJAN, C. S. Nanotechnology in Groundwater Remediation, **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 2, n. 3, p.182-187, jun. 2011.

SACCOCCIO, Eduardo M.; ZEITUNE, Camila P. M.; MORAES, Sandra L. Nanotecnologia e o meio ambiente: Nanopartículas metálicas no tratamento de águas e solos contaminados por organoclorados. **II Simpósio Paulista de Nanotecnologia**. Bauru, 2010.

SALEH, Navid; PHENRAT, Tanapon; SIRK, Kevin; DUFOUR, Bruno; OK, Jeongbin; SARBU, Traian; MATYJASZEWSKI, Krzysztof; TILTON, Robert D.; LOWRY, Gregory V. Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron

Nanoparticles to the Oil/Water Interface, **Nano Letters**, v. 5, n. 12, p. 2489-2494, nov. 2005.

SAKULCHAINCHAROEN, Nataphan; O'CARROLL, Denis M.; HERRERA, Jose E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 118, n. 3-4, p. 117-127, nov. 2010.

SUN, Yuang-Pang; LI, Xiao-qin; CAO, Jiasheng; ZHANG, Wei-xian; WANG, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 120, n. 1-3, p. 47-56, jun. 2006.

THAGHIZADEH, Maryam; KEBRIA, Daryoush Y.; DARVISH, Golamreza; KOOTENAEI, Farshad G. The Use of Nano Zero Valent Iron in Remediation of Contaminated Soil and Groundwater, **International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences**, v. 1, n. 7, p. 152-157, mai. 2013.

VAN DER PERK, M. **Soil and Water Contamination: from molecular to catchment scale**. p. 59-61, 2007

VROBLESKY, Don A.; NIETCH, Christopher T.; MORRIS, James T. Chlorinate ethenes from Groundwater in Tree Trunks, **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 510-515, 1999.

WANG, Chuan-Bao; ZHANG, Wei-xian. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs, **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 7, p. 2154-2156, jun. 1997.

YANG, Jae-Ha; LEE, Kang-Kun. Location plume sources of multiple chlorinated contaminants in groundwater by analyzing seasonal hydrological responses in an industrial complex, Wonju, Korea, **Geoscience Journal**, v. 16, n. 3, p. 301-311, set. 2012.