

UTILIZAÇÃO DE FERRO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA  
CONTAMINADA POR CROMO HEXAVALENTE

Priscila Mendes Zidan

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. José Farias de Oliveira, D. Sc.

---

Prof. Achilles Junqueira B. Dutra, D. Sc.

---

Dr. Vicente Paulo de Souza , D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
SETEMBRO DE 2007

ZIDAN, PRISCILA MENDES

Utilização de ferro na remediação de água subterrânea contaminada por cromo hexavalente [Rio de Janeiro] 2007

XII, 57 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Remediação de água subterrânea
2. Contaminação por Cr (VI)
3. Nanopartículas de ferro

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“O conhecimento nos faz responsáveis.”

Ernesto Che Guevara

À minha família, ao Luiz Paulo e a todos aqueles que, com muita dificuldade, conseguem subir um degrau na escada de sua formação profissional.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Vanda e Ronaldo, por sempre estarem ao meu lado e por me apoiarem em projetos que inicialmente parecem “arriscados”. Às minhas irmãs, Melissa e Paloma, pelo carinho e por nossas conversas de atualidades familiares.

Ao Luiz Paulo, por compreender minhas preocupações e meus momentos de ausência. Por me acompanhar nos sábados ensolarados de experimentos no laboratório.

Ao Prof. Farias, por ter aceitado o desafio de me orientar em tempo parcial, pela confiança no meu trabalho e pela transmissão de sua experiência profissional e de vida.

À Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu SA (CTR), em especial à Adriana Felipetto, por permitir que eu me ausentasse da empresa para desenvolver esse trabalho. Aos meus colegas da CTR, em especial à Brizza, por me auxiliar nos momentos de curtíssimo tempo.

Aos colegas de laboratório: Jean Louzada, João Augusto pelas contribuições e em especial à Mariana Brum e Milena Souza, pelas conversas, apoio e contribuições. À Aline e Thiago pelo apoio na realização dos testes de tamanho de partículas e de potencial zeta.

Ao Wallace, por sua dedicação e seriedade na realização dos ensaios de laboratório. Por seu profissionalismo, amizade, e por ter aceitado o desafio do intenso trabalho de três meses.

À minha família e amigos, por desejarem que eu finalizasse este trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## UTILIZAÇÃO DE FERRO NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA POR CROMO HEXAVALENTE

Priscila Mendes Zidan

Setembro/2007

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudos recentes têm demonstrado que é cada dia maior o número de áreas contaminadas, identificadas pelos órgãos de controle ambiental do país. A alteração da qualidade do solo e das águas pela presença de Cr (VI) vem se tornando um tema de preocupação. Este elemento apresenta elevada solubilidade em meio aquoso e toxicidade reconhecida.

Diversos autores têm abordado a aplicação de nanopartículas de ferro no tratamento de solos e águas subterrâneas contaminados por diversas classes de poluentes. Porém, poucos estudos foram desenvolvidos sobre a utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas ou solos contaminados por Cr (VI).

No presente trabalho estudou-se a influência do pH, tempo de contato, da concentração de nanopartículas e das condições de estocagem das mesmas na redução do Cr (VI) pelo ferro metálico. A determinação do potencial zeta de partículas micrométricas de ferro em função do pH contribuiu também para uma melhor interpretação dos resultados.

Para menores valores de pH e maiores concentrações de nanopartículas observou-se uma maior eficiência na redução do Cr (VI). O controle do tempo de contato revelou-se também fundamental. O estudo das condições de estocagem das nanopartículas mostrou que a oxidação das mesmas é uma variável importante e que deve ser levada em consideração nos processos de remediação. Os resultados do potencial zeta indicaram que a maior facilidade de redução do Cr (VI) na faixa ácida de pH é devida à carga positiva do ferro metálico nessas condições.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

UTILIZATION OF IRON IN THE REMEDIATION OF GROUNDWATER  
POLLUTED BY HEXAVALENT CHROMIUM

Priscila Mendes Zidan

September/2007

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Recent studies have demonstrated that the number of polluted areas, identified by Brazilian national environmental agencies is increasing. The contamination of soil or groundwater by Cr (VI) has become a matter of concern. This element is toxic and soluble in water.

Several authors have dealt with the application of iron nanoparticles in the treatment of soil and groundwater polluted by different kinds of pollutants. However, few studies have been developed on the use of iron nanoparticles in the remediation of groundwater or soil polluted by Cr (VI).

In the present work studies on the influence of pH, time of contact, concentration of nanoparticles and storage conditions of iron particles have been carried out. The zeta potential studies as a function of pH helped to understand the obtained results.

These results indicate that, for smaller pH values and higher concentrations of nanoparticles the greater is the efficiency of Cr (VI) reduction. Time control is important in the process. The study on the conditions of storage of nanoparticles showed that their oxidation is an important variable that must be taken into considerations in the processes. The results of potential zeta did confirm that the reduction of Cr (VI) by iron nanoparticles in acid conditions is enhanced.

## INDICE

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 .....	5
REVISÃO DE LITERATURA .....	6
2.1 – Contaminação de solos e águas subterrâneas .....	6
2.2 – Contaminação por Cr (VI) .....	10
2.2.1 – Utilização e produção de cromo .....	10
2.2.2 – Estados de oxidação e riscos à saúde.....	11
2.2.3 – Equilíbrio químico do cromo em solução.....	11
2.3 – Remediação ambiental ... ..	13
2.3.1 – Técnicas de remediação de solo e água subterrânea .....	15
2.3.2 – Remediação de Cr (VI) .....	16
2.3.3 – Utilização de ferro na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas.....	17
2.3.3.1 – Aspectos gerais .....	17
2.3.3.2 – Utilização de ferro em solos contaminados por Cr (VI) .....	19
CAPÍTULO 3.. ..	23
MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1 – Materiais .....	23
3.1.1- Vidrarias, reagentes e soluções.....	23
3.1.2 – Equipamentos .....	24
3.2 – Métodos .....	25
3.2.1- Preparação das nanopartículas de ferro.....	25
3.2.2 – Caracterização das nanopartículas.....	26
3.2.3 – Ensaio preliminares de padronização do método da difenilcarbazida ...	27
3.2.4 – Ensaio de redução .....	28
3.2.4.1 – Variação do pH .....	29
3.2.4.2 – Variação do tempo de reação.....	29
3.2.4.3 – Variação da massa de ferro utilizada em relação ao poluente .....	29
3.2.4.4 – Variação da concentração das nanopartículas e do tempo de reação.....	30
3.2.4.5 – Variação da condição de estocagem das nanopartículas .....	30

3.2.5 – Potencial zeta das partículas de ferro .....	31
CAPÍTULO 4. ....	33
RESULTADOS.....	33
4.1 – Preparação e caracterização das nanopartículas de ferro.....	33
4.2 – Ensaios preliminares de padronização do método da difenilcarbazida .....	34
4.3 - Ensaios de redução do cromo hexavalente.....	35
4.3.1 – Efeito da variação do pH .....	35
4.3.2 – Efeito da variação do tempo de reação.....	37
4.3.3 – Efeito da variação da massa de ferro utilizada em relação ao poluente...	38
4.3.4 – Efeito da concentração das partículas de ferro e do tempo de contato. ....	39
4.3.5 – Efeito das condições de estocagem das nanopartículas.....	40
4.4 – Potencial zeta das partículas de ferro.....	41
CAPÍTULO 5 .....	44
DISCUSSÃO.....	44
CAPÍTULO 6 .....	49
CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Total de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até maio de 2006 (CETESB, 2007).....	2
Figura 1.2. Principais grupos de poluentes identificados nas áreas contaminadas do Estado de São Paulo, cadastradas até maio de 2006 (CETESB, 2007).....	4
Figura 2.1. Contaminação do solo devido à disposição inadequada de resíduos sólidos, acarretando contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CETESB, 2001a).....	6
Figura 2.2. Corte esquemático do projeto do aterro sanitário de uma Central de Tratamento de Resíduos em Nova Iguaçu, localizado no estado do Rio de Janeiro (CTR, 2004).....	8
Figura 2.3. Áreas contaminadas por diferentes metais, identificadas em 1996 nos Estados Unidos (EPA, 2000).....	10
Figura 2.4. Distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH (EPA, 1994).....	13
Figura 2.5. Unidade de tratamento de água subterrânea, utilizando a técnica de bombeamento e tratamento para minimizar o risco de contaminação da população vizinha àquela área contaminada (LLNL, 2007).....	15
Figura 2.6. Principais técnicas de remediação empregadas no estado de São Paulo, até maio de 2006 (CETESB, 2007).....	16
Figura 2.7. Tratamento por barreiras reativas permeáveis para a remoção da contaminação por metais na água subterrânea (MULLIGAN <i>et al.</i> , 2001).....	18
Figura 2.8. Diagrama esquemático do modelo de redução do Cr (VI), sugerido por CAO e ZHANG (2006), pelas nanopartículas de ferro.....	21

Figura 3.1. Sistema utilizado na síntese de nanopartículas de ferro (SUN <i>et al.</i> , 2006).....	26
Figura 4.1. Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas a partir de solução de cloreto férrico (0,05 mol/L), com utilização de borohidreto de sódio (0,2 mol/L), pH=3,0, na temperatura de 10°C, com agitação de 900 rpm por um período de 15 minutos.....	33
Figura 4.2 Curva de absorvância do Cr (VI), em função de sua concentração na solução, em pH=2,5, para um comprimento de onda de 540 nm. ....	34
Figura 4.3 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se as mesmas condições de agitação por um período de 2 horas, na ausência (■) e na presença (◆) de partículas nanométricas de ferro (10 g/L).....	35
Figura 4.4 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se partículas nanométricas de ferro (10 g/L) para dois diferentes tempos de contato: (◆): 2 horas e (■): 3 horas. ....	36
Figura 4.5 Redução de Cr (VI) em função do tempo de reação, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se partículas nanométricas de ferro (10 g/L) mantidas sob agitação, em dois diferentes valores de pH: (◆): pH=5,0 e (■): pH=7,0.....	37
Figura 4.6 Redução de Cr (VI) em função da concentração das partículas nanométricas de ferro, partindo-se de uma solução de Cr (VI) a 125 mg/L, em pH=5,0 e sob agitação para dois diferentes tempos de contato: (◆): 2 h e (■): 72 h.....	38
Figura 4.7 Redução de Cr (VI) em função do tempo, partindo-se de 125 mg/L e pH=5,0, sob agitação, na presença de partículas de ferro, em duas concentrações diferentes: (◆) 10 g/L e (■) 60 g/L.....	39
Figura 4.8 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de solução a 122 mg/L, sob agitação, pelo período de 2 h, na presença de partículas nanométricas de ferro, em concentração de 10 g/L, conservadas sob diferentes condições experimentais: (◆) em dessecador e (■) em álcool etílico.....	41

Figura 4.9 Variação do potencial zeta de partículas micrométricas (10  $\mu\text{m}$ ) de ferro (0,4 g/L), adicionadas a uma solução de KCl ( $10^{-3}$  mol/L), em função do pH do meio.....42

Figura 5.1 Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: I): nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); II): nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; III): nucleação múltipla “Ostwald Ripening” (COUTO, 2006).....44

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

A água é um recurso natural fundamental à existência da humanidade. O consumo humano desse recurso, entretanto, restringe-se a fontes de água doce que se tornam cada dia mais escassas. Por esse motivo, muitas campanhas de conscientização da população têm surgido, no sentido de despertar o interesse para essa questão relevante.

Nos últimos anos tornou-se expressiva a quantidade de áreas contaminadas identificadas nos centros urbanos. Em geral, as fontes de contaminação são decorrentes de despejos industriais e domésticos ou de vazamento de tanques subterrâneos em postos de combustível. E uma das grandes conseqüências da contaminação de solos é a poluição das águas subterrâneas.

A alteração da qualidade das águas dos rios ou sua contaminação é também motivo de preocupação para os órgãos reguladores e fiscalizadores de meio ambiente, os quais já estabeleceram limites de concentração para descarte de uma série de poluentes. De acordo com a Resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 17 de março de 2005, valores para o descarte de diferentes poluentes foram estabelecidos, constituindo-se esta Resolução uma evolução da anterior nº 20 do mesmo Conselho, a qual havia sido definida em 1986.

Em virtude da dificuldade técnica em se identificar a contaminação de solos e águas subterrâneas, somente nos últimos anos vem se tornando expressivo o número de áreas consideradas degradadas no país. A partir da intensificação da fiscalização e das exigências de licenciamento ambiental para diversos empreendimentos poluidores, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), agência ambiental do

estado de São Paulo, registrou um crescimento de 450% no número de áreas contaminadas cadastradas entre os anos de 2002 e 2006, conforme apresenta a Figura 1.1. Acredita-se, entretanto, que o número de áreas contaminadas seja hoje ainda muito maior no próprio estado.

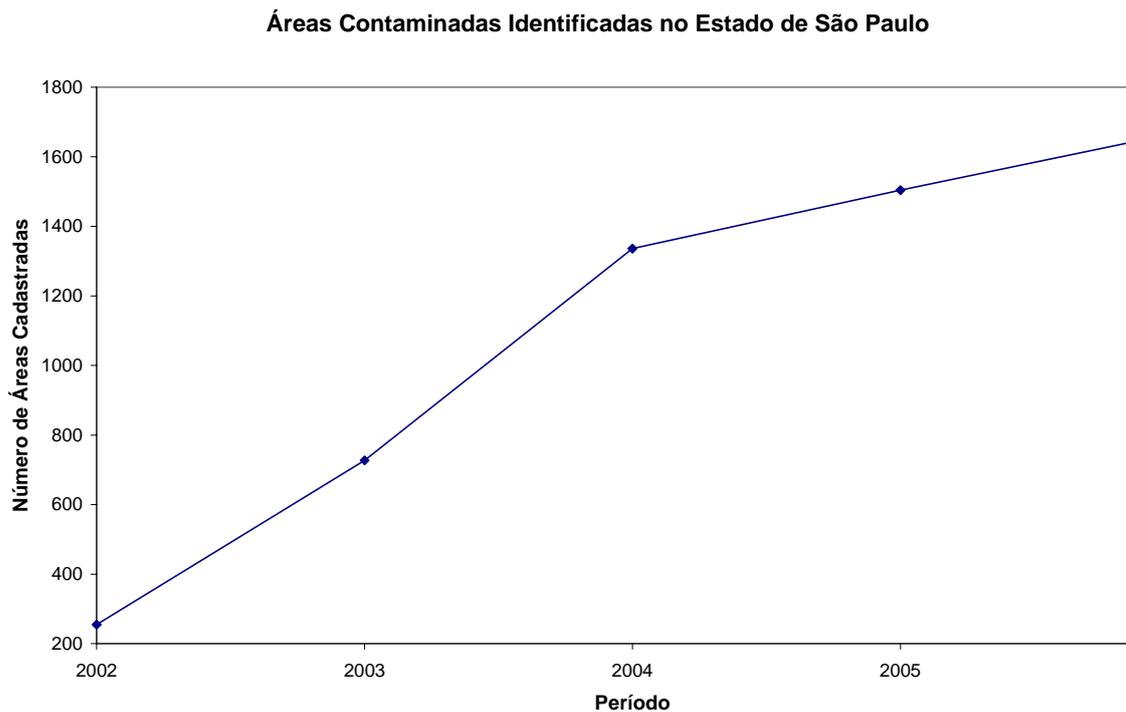


Fig. 1.1 – Total de áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até maio de 2006 (CETESB, 2007).

Dentre os compostos poluentes comumente encontrados nas águas subterrâneas dos Estados Unidos, destacam-se os pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos de petróleo (BAIRD, 2002). Tais produtos químicos são geralmente identificados próximos das áreas onde foram produzidos ou acumulados no passado, em decorrência da ausência de normas ou leis de controle da poluição.

A contaminação dos solos ou águas subterrâneas por metais pesados, no estado de São Paulo, representa cerca de 7% do número total de áreas cadastradas, conforme apresenta a Figura 1.2. Dentre os principais metais contaminantes, chumbo, cádmio, arsênio e cromo estão incluídos entre os mais relevantes.

O cromo ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 100 mg/kg (CETESB, 2001b), sendo muito maior seu teor nos minérios. Seu uso primário é metalúrgico, na produção de ligas usadas em aço inoxidável e outros produtos especializados. Os minérios de cromo são também convertidos em dicromato de sódio e depois usados na manufatura de ácido crômico, pigmentos e agentes tânicos para couro.

Segundo YAO (1999), no mundo inteiro, cerca de 80% das fontes antrópicas de cromo provém de aplicações metalúrgicas. Nos Estados Unidos, o cromo é o segundo poluente inorgânico mais comum dentre aqueles encontrados nas águas subterrâneas, sendo precedido somente pelo chumbo (YAO, 1999).

A ocorrência natural do cromo é no estado trivalente, no qual nenhuma característica de toxicidade foi relatada previamente. Valores extremamente baixos de solubilidade em água e a pequena reatividade resultam em inexpressiva mobilidade do elemento em condições naturais (BARNHART, 1997). O cromo hexavalente, na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$ , apresenta, porém, elevadas toxicidade (YAO, 1995), solubilidade e reatividade em meio aquoso (ZHANG, 2005).

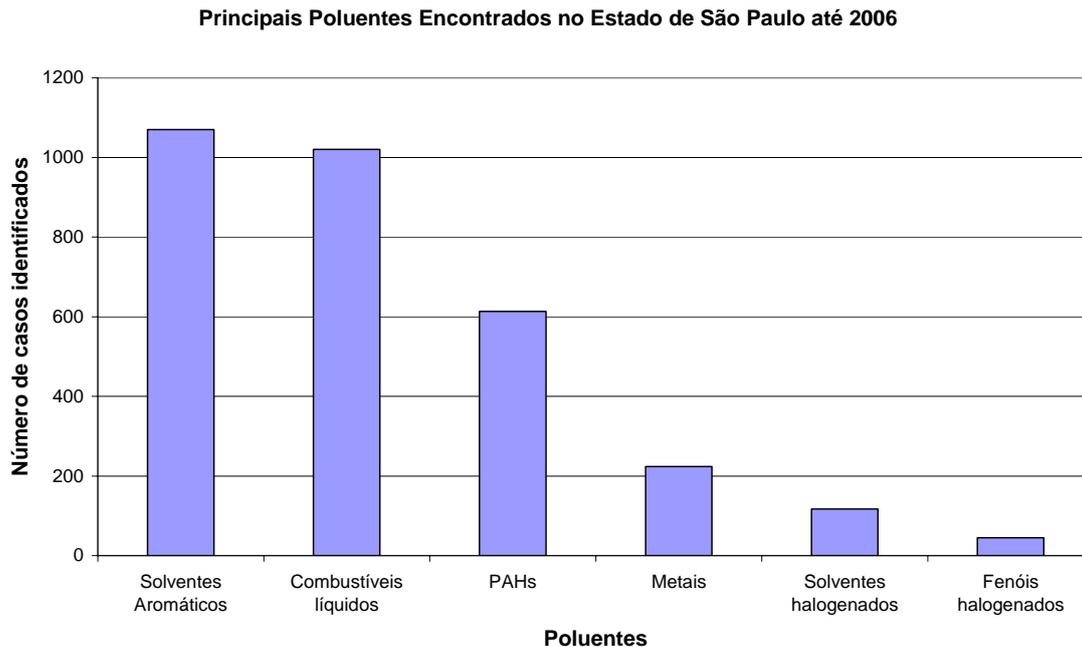


Fig. 1.2 – Principais grupos de poluentes identificados nas áreas contaminadas do Estado de São Paulo, cadastradas até maio de 2006 (CETESB, 2007).

No Estado de São Paulo, em 2001, uma lista de valores de referência para solo e águas subterrâneas foi estabelecida. Naquela lista, três tipos de limites de contaminação foram definidos para o solo: referência, intervenção e alerta<sup>1</sup>. Para o cromo, os valores de referência e de alerta são respectivamente 50 mg/kg e 75 mg/kg de solo, embora, como foi mencionado anteriormente a concentração média na crosta terrestre seja de 100 mg/kg.

No Brasil, o limite de tolerância na água potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004) para o cromo total é de 0,05 mg/L, valor também recomendado pela Organização

<sup>1</sup> Referência - Nível em que o solo ou a água subterrânea são considerados “limpos”.

Alerta - Nível de concentração intermediária, entre alerta e intervenção. Nesta faixa de concentração do poluente, recomenda-se a realização de investigação detalhada do cenário com vistas a uma avaliação da alteração da qualidade do solo ou da água identificados.

Intervenção - Limite de concentração do poluente no solo ou a água subterrânea, acima do qual há riscos à saúde humana e, por isso torna-se necessária uma intervenção com vistas a um processo de remediação. (CETESB, 2007)

Mundial de Saúde. Entretanto, em casos de contaminação de água subterrânea, os valores de concentração encontrados geralmente são bem superiores e, assim, o que irá nortear a definição dos limites finais aceitáveis para um processo de remediação será um estudo de análise de risco.

Em virtude do elevado custo envolvido nos processos de remediação de solo e águas contaminadas, a possibilidade de redução da toxicidade dos contaminantes ou minimização da mobilidade dos mesmos torna-se uma alternativa bastante interessante.

Neste sentido, o surgimento de novas técnicas de remediação, que minimizem o potencial de poluição de uma área contaminada a um custo de implantação mais baixo e com elevada eficiência, tendem a ser mais aceitos. Frente a esta realidade verifica-se a necessidade de se intensificarem os estudos nesse sentido, tendo em vista que o país encontra-se em fase de identificação crescente de novas áreas contaminadas por procedimentos indevidos do passado.

Diversos trabalhos publicados recentemente sugerem a utilização de partículas nanométricas de ferro para o tratamento de poluentes orgânicos diversos (SOUZA, 2007; ZHANG *et al*, 1998; LIEN e ZHANG, 2001; ELLIOTT e ZHANG, 2001). Em alguns estudos, sugere-se a utilização desta mesma técnica para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com cromo hexavalente (CAO e ZHANG, 2006; FENG *et al*, 2005). Entretanto, ainda é restrito o número de trabalhos publicados e, conseqüentemente, as informações relativas aos fatores que influenciam o controle do processo. É neste contexto que o presente trabalho tem por objetivo estudar alguns fatores operacionais que podem interferir na eficiência da remediação de águas subterrâneas contaminadas por cromo hexavalente.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Contaminação de solos e águas subterrâneas

O Decreto n.º 28.687/82, art. 72 define que a poluição do solo e do subsolo consiste na deposição, disposição, descarga, infiltração, acumulação, injeção ou enterramento no solo ou no subsolo de substâncias ou produtos poluentes, em estado sólido, líquido ou gasoso.

Uma das sérias conseqüências da contaminação do solo é a poluição das águas subterrâneas e, de forma associada, das águas dos rios e mares, conforme ilustra a Figura 2.1.

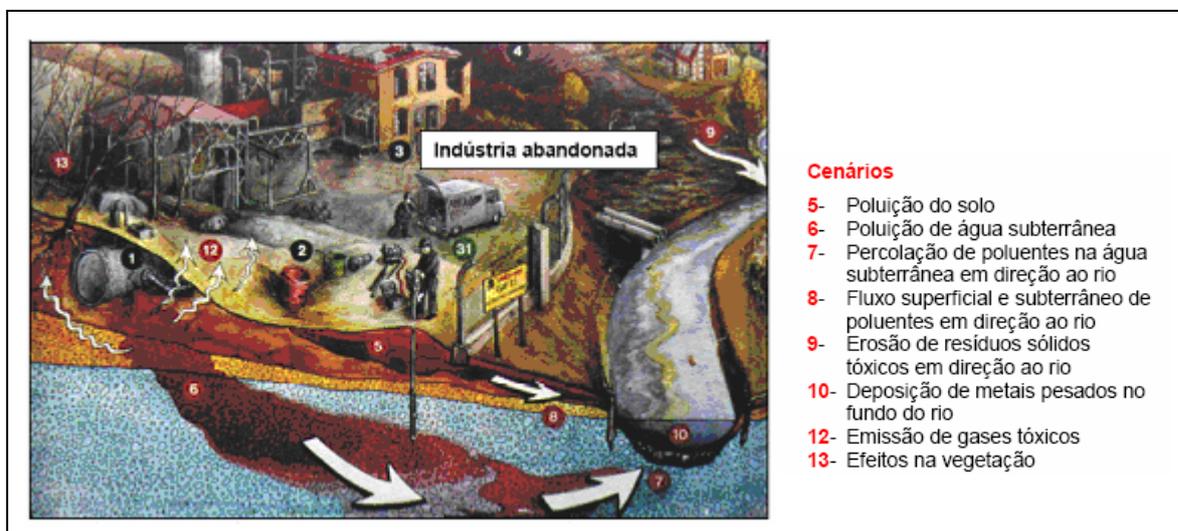


Fig. 2.1 – Contaminação do solo devido à disposição inadequada de resíduos sólidos, acarretando contaminação das águas subterrâneas e superficiais (CETESB, 2001a).

O solo atua como um filtro natural para as camadas mais inferiores, imobilizando grande parte dos poluentes. No entanto, sua capacidade é limitada e assim, a migração da poluição através das águas subterrâneas pode ocorrer.

Em função das características do solo, a água se infiltra com maior ou menor velocidade, atravessando a zona não saturada e atingindo a saturada posteriormente. A água subterrânea propriamente dita encontra-se nessa última zona, onde poros e espaços vazios do solo estão completamente preenchidos por água (CETESB, 2001a). Por esse motivo, alterações da qualidade do solo poderão ocasionar efeitos também nas águas subterrâneas, as quais, em função de sua mobilidade tendem a transferir a contaminação para áreas mais distantes. Este fenômeno é motivo de grande preocupação, uma vez que os recursos hídricos utilizados para abastecimento humano podem se tornar impróprios para consumo.

Antes da década de 80, a poluição de solos ou águas subterrâneas não era considerada uma questão relevante, alvo de preocupação para o mundo (BAIRD, 2002). Nesse período, as práticas de gerenciamento de resíduos não contemplavam a correta disposição dos mesmos. Muitos eram os casos conhecidos de indústrias que enterravam resíduos em sua própria área. Em tempos não muito remotos, foram até mesmo conhecidos casos de disposição direta em solo de rejeitos radioativos na antiga União Soviética.

Com o início da identificação dos primeiros casos de contaminação de pessoas devido à ingestão de águas contaminadas, foram-se desenvolvendo as boas práticas no gerenciamento de resíduos. No setor nuclear, o mesmo foi acontecendo.

Nos anos 90, com o advento dos sistemas de gestão ambiental e o conceito de melhoria contínua nos processos, novas alternativas mais seguras de disposição de resíduos foram surgindo. Hoje modernos aterros para disposição de resíduos industriais

perigosos podem ser encontrados próximos aos grandes centros geradores, inclusive no Brasil. A Figura 2.2 apresenta o corte esquemático de um projeto atual de aterro sanitário, o qual contempla a utilização de dupla camada de impermeabilização, minimizando assim os riscos de contaminação da água subterrânea.

Nos últimos 10 anos, outro tipo de fonte de contaminação foi detectado, os tanques subterrâneos de combustível, instalados em postos de abastecimento. Tais tanques de armazenamento, extremamente utilizados nas grandes cidades, foram construídos no passado com material de baixa resistência à corrosão. Além disso, nenhuma camada de impermeabilização era implantada, de modo a permitir que vazamentos fossem contidos. O resultado desse cenário foi a contaminação de águas subterrâneas e solos por hidrocarbonetos de petróleo, os quais estão sendo identificados em número crescente pelos órgãos ambientais, conforme apresentado no capítulo anterior deste estudo.



Fig. 2.2 – Corte esquemático do projeto do aterro sanitário de uma Central de Tratamento de Resíduos em Nova Iguaçu, localizado no estado do Rio de Janeiro (CTR, 2004).

Nas áreas rurais, a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo não é significativa. Entretanto, outras fontes são alvo de grande preocupação: o uso inadequado de pesticidas, herbicidas e agrotóxicos. Recentes campanhas de conscientização para a destinação adequada de embalagens desse tipo de produto devem reduzir os riscos de maiores graus de contaminação no futuro.

A contaminação de solos e águas subterrâneas também pode ser identificada nas áreas próximas às indústrias de mineração. Estas operam na exploração de minerais diversos e parte deles é constituída de metais pesados, danosos à saúde humana e ao meio ambiente. A disposição inadequada de rejeitos de processos de extração mineral ocasiona a lixiviação de poluentes, os quais são responsáveis pela alteração da qualidade do solo e águas subterrâneas.

Nesse cenário da indústria de mineração, foram detectados alguns casos relevantes de contaminação de solo por cromo hexavalente. Resíduos de cromita e outros minerais foram identificados como fontes de contaminação e hoje representam uma preocupação, principalmente, para os países desenvolvidos. Os dados apresentados pela EPA (2000), nos Estados Unidos, em 1996, confirmam essa informação. Em uma lista com 1000 áreas contaminadas, com risco significativo à saúde, cerca de 40% apresentaram contaminação por metais. De acordo com esse mesmo estudo, o segundo maior poluente metálico encontrado nos EUA é o Cr (VI), conforme representado na Figura 2.3.

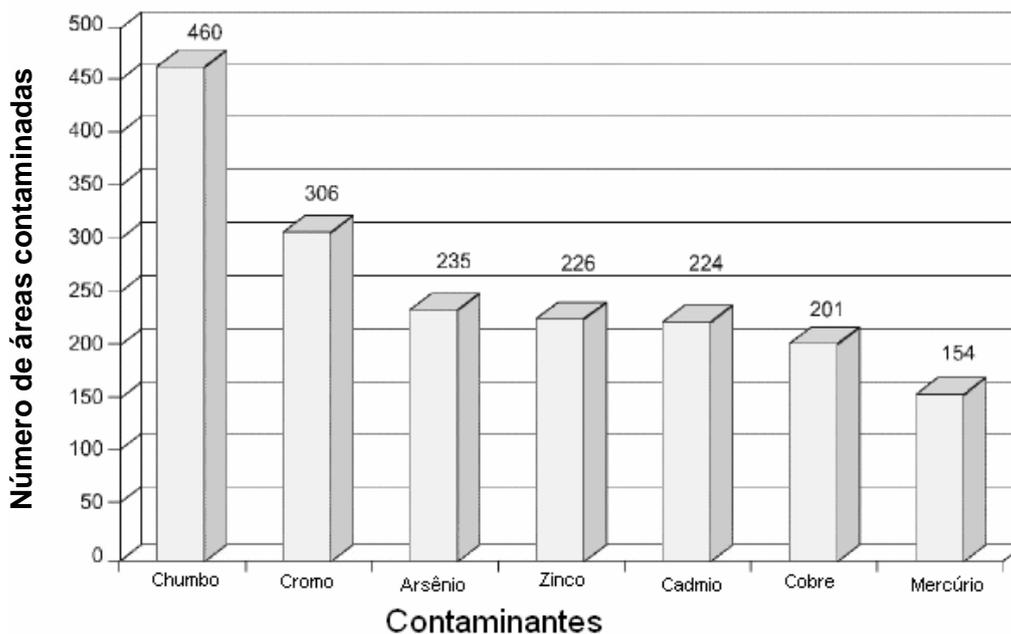


Fig. 2.3 – Áreas contaminadas por diferentes metais, identificadas em 1996 nos Estados Unidos (EPA, 2000).

## 2.2 – Contaminação por Cr (VI)

### 2.2.1 – A utilização e produção de cromo

A utilização de cromo está associada a uma série de processos diferentes: produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, produção de corantes e catalisadores, na indústria de material refratário, no curtimento de couros, na preservação da madeira, etc. (CAO e ZHANG, 2006).

De acordo com dados recentes, o Brasil é praticamente o único produtor de cromo no continente americano. Porém, sua participação no mercado mundial ainda é modesta, representando cerca de 0,4% das reservas, sendo esta concentração distribuída entre os estados da Bahia (90,8%), Amapá (7,2%) e Minas Gerais (2,0%). As reservas mundiais de cromo, no ano de 2004, somaram 1,8 bilhão de toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

contido, das quais 40,4% estão distribuídas entre o Cazaquistão (26,1%), África do Sul (11,1%) e Índia (3,2%), segundo dados do DRM (2007).

Em 2004, a produção brasileira de cromita, foi de 594 mil toneladas, equivalentes a 253 mil toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, com um acréscimo de 63% em relação a 2003 (DRM, 2007).

### **2.2.2 – Estados de oxidação e riscos à saúde**

O cromo existe em diferentes estados de oxidação, desde + 6 a + 2, sendo somente encontrados no meio ambiente, os estados de oxidação +3 e + 6. O Cr (III) é relativamente estável e apresenta uma solubilidade em água menor do que  $10^{-5}$  mol/L (CAO e ZHANG, 2006). O Cromo hexavalente, por sua vez, apresenta alta reatividade e solubilidade em água, tendo por este motivo significativa mobilidade em meio aquoso.

Em sua forma trivalente, o cromo aparentemente não é tóxico, mas representa um nutriente essencial para os seres humanos (KELLER e CHERNICHARO, 1997). Porém, o Cr (VI) é altamente cancerígeno e mutagênico (GOCHFELD, 1991). Sua característica de solubilidade em água potencializa os riscos de disseminação de sua contaminação na água subterrânea.

No Brasil, o limite de tolerância na água potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004) para o cromo total é de 0,05 mg/L, valor também recomendado pela Organização Mundial de Saúde.

### **2.2.3 – Equilíbrio químico do cromo em solução**

O Cr (VI) pode existir sob várias formas em solução aquosa, dependendo das características da solução e seu pH:

- a)  $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$  – ácido crômico
- b)  $\text{HCrO}_4^-$  - dicromato (íon monomérico)
- c)  $\text{CrO}_4^{-2}$  - cromato
- d)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  – dicromato (íon dimérico)

O íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) é resultado da polimerização do íon dicromato monomérico ( $\text{HCrO}_4^-$ ), conforme apresentado na reação abaixo:



As reações de dissociação do ácido crômico estão representadas nas equações (2) e (3) abaixo:



A concentração relativa dos íons acima apresentados, em uma solução ou água contaminada, depende do pH do meio e da concentração de Cr (VI). A Figura 2.5 ilustra a distribuição das espécies formadas a partir do Cr (VI).

O  $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$  somente é encontrado em solução quando o valor do pH é muito baixo. O  $\text{CrO}_4^{-2}$  é o íon dominante em valores de pH superiores a 6,5. Abaixo disso, o  $\text{HCrO}_4^-$  é preponderante para concentrações baixas de Cr (VI), conforme apresentado na Figura 2.4. O  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  é a espécie dominante, em valores de pH menores que 6,5, quando a concentração de Cr (VI) é superior a 30 mmol/L (EPA, 1994).

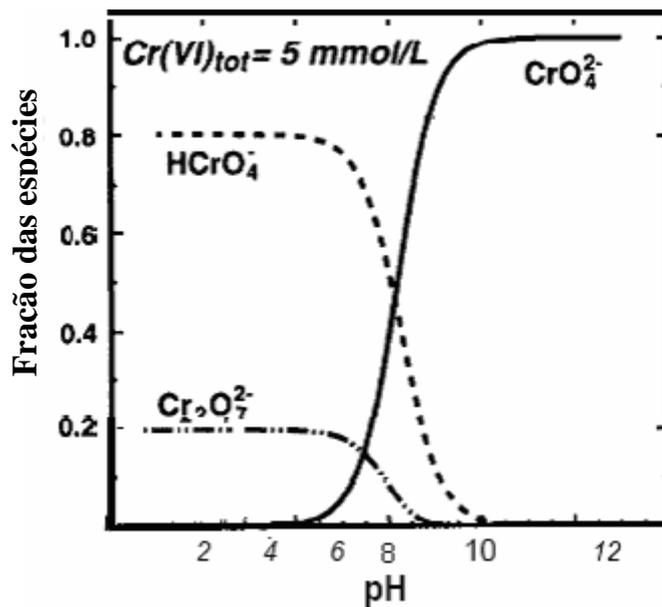


Fig. 2.4 – Distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH (EPA, 1994)

Em meio aquoso, o Cr (III) pode ser encontrado em valores de pH menores do que 3,5. Acima deste pH, o processo de hidrólise é crescente e outras substâncias podem ser também encontradas como  $\text{CrOH}^{+2}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

No meio ambiente, algumas substâncias são capazes de reduzir o Cr (VI) a Cr (III) como o  $\text{Fe}^{+2}$  e os ácidos húmicos e flúvicos, por exemplo. Entretanto, o processo inverso, a oxidação do Cr (III) a Cr (VI), somente é promovida pela ação do oxigênio, que não é encontrado em grandes concentrações nas águas subterrâneas e do dióxido de manganês (EPA, 1994).

### 2.3 - Remediação ambiental

A remediação ambiental de solos tem por objetivo conter a fonte de poluição ou reduzir sua mobilidade, de modo a minimizar os impactos ambientais decorrentes da mesma. O impacto da contaminação do solo é agravado quando a interrupção da liberação do poluente não pode ser realizada de maneira satisfatória e a migração dos

contaminantes pelo lençol freático, após certo tempo, pode colocar em risco a saúde de uma população inteira.

Nestes casos, é prática comum e mesmo exigência dos órgãos ambientais a elaboração de estudos de análise de risco para avaliar os cenários de contaminação. É fundamental que se estudem as propriedades dos poluentes, direção do fluxo do lençol freático, constituintes do solo, níveis de contaminação encontrados relativamente aos limites legais e vias de exposição para a população (EPA, 1999). De acordo com os resultados das análises, exigências dos órgãos podem ser feitas quantos aos limites finais de concentração de poluentes.

Depois de decorrido certo tempo do início do contato do solo com o poluente ou, dependendo da concentração deste último, a contaminação pode atingir o lençol freático. Neste caso, um projeto de remediação deve contemplar, além da eliminação da fonte de contaminação, quando ela for possível, como a minimização de seus impactos e o tratamento da água subterrânea. A Figura 2.5 apresenta um diagrama esquemático da implantação de uma unidade de tratamento em uma região, cuja fonte de contaminação no solo, após certo tempo, atingiu as águas subterrâneas, colocando em risco a qualidade da água de consumo da população vizinha àquela região.

Diversas técnicas de remediação de solos e águas subterrâneas têm sido desenvolvidas, porém de modo geral todas podem ser enquadradas em dois grandes grupos: processos *in situ* ou *ex situ*. No primeiro caso, a remediação acontece sem a necessidade da remoção do solo ou água contaminada do local, o que não é a realidade do segundo. A avaliação do custo de processo e do tempo necessário para a liberação da área afetada são fundamentais para a seleção da técnica mais apropriada a um determinado sítio.

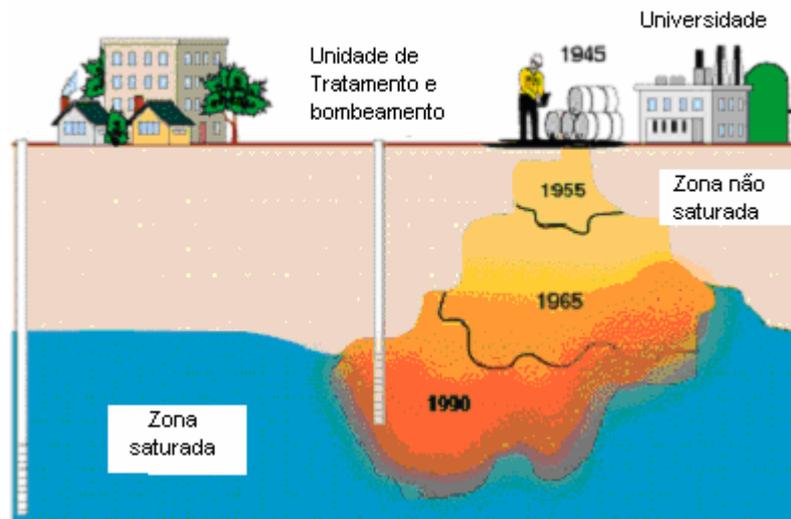


Fig. 2.5 – Unidade de tratamento de água subterrânea, utilizando a técnica de bombeamento e tratamento para minimizar o risco de contaminação da população vizinha àquela área contaminada (LLNL, 2007).

### 2.3.1 – Técnicas de remediação de solo e água subterrânea

Segundo FAISAL *et al.* (2004), diversas tecnologias de remediação estão disponíveis e por isso, a seleção daquela mais adequada muitas vezes é bastante difícil, porém importantíssima para o sucesso da remoção dos contaminantes.

De acordo com os dados da Figura 2.6, a técnica mais utilizada no estado de São Paulo para remediação das áreas identificadas até maio de 2006 é o bombeamento e tratamento, técnica bastante difundida e aceita no mundo inteiro. No entanto, a técnica de bombeamento e tratamento não é considerada necessariamente como a melhor tendo em vista os longos períodos necessários para a finalização dos processos de remediação.

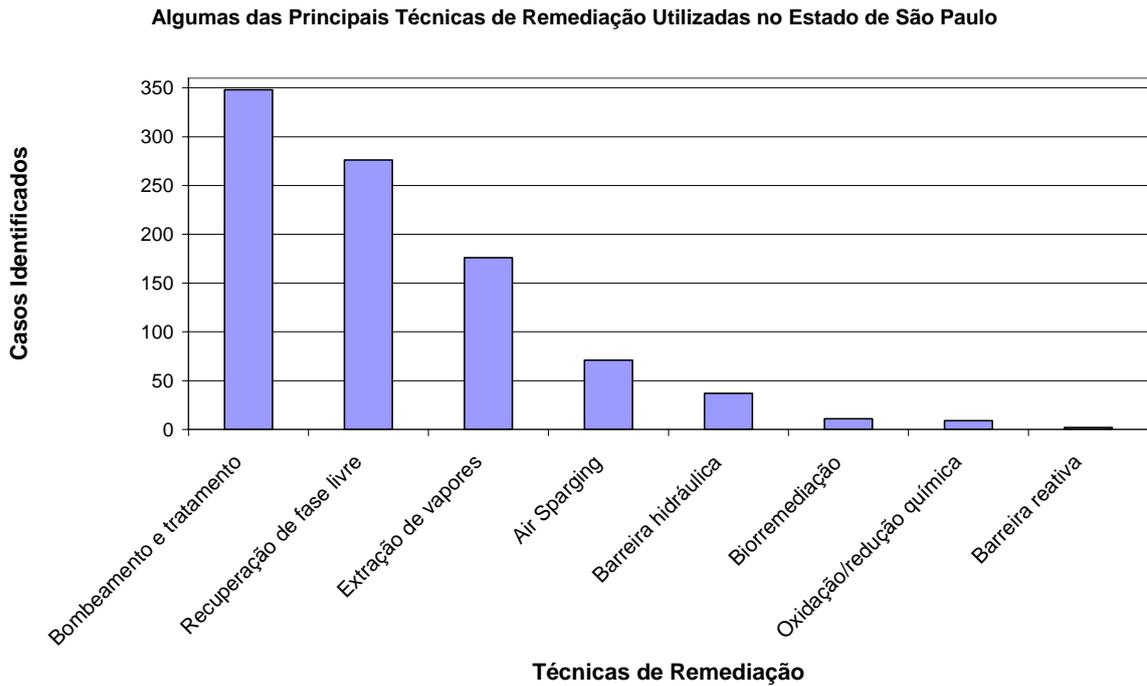


Fig. 2.6 - Principais técnicas de remediação empregadas no estado de São Paulo, até maio de 2006 (CETESB, 2007).

### 2.3.2 – Remediação de Cr (VI)

O Cr (VI) é conhecido como um dos produtos mais tóxicos para os homens, animais e plantas e principalmente por possuir uma maior mobilidade que o Cr (III) (HWANG *et al.* 2002). Este último, além de menos tóxico, precipita-se rapidamente na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou como uma solução sólida de  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$  em meio alcalino ou condições levemente ácidas. Assim, a redução do cromo hexavalente para o trivalente constitui-se numa alternativa para a remediação de solos ou água subterrânea contaminados, a qual em alguns artigos é chamada de estabilização ou manipulação redox *in situ*.

Na estabilização, a injeção de um agente redutor no meio contaminado por Cr (VI) produz uma zona na qual a mobilidade do cromo é reduzida pela formação do estado de oxidação +3 (HWANG *et al.* 2002).

Ao longo dos últimos anos, alguns agentes têm sido utilizados para promover a redução do Cr (VI) a Cr (III), como alguns gêneros de bactérias, das quais citam-se o *Bacillus* e o *Enterobacter* como exemplo, alguns compostos orgânicos como oxalato, citrato, ácidos húmicos e flúvicos e o íon ferroso, o qual pode ser facilmente encontrado no meio ambiente (CAO e ZHANG, 2006; EPA, 1994).

A utilização de ferro metálico na remediação de Cr (VI) tem sido relatada em alguns artigos e será mais detalhada no Item 2.3.3.2, pois é o foco do presente estudo.

### **2.3.3 – Utilização de ferro na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas**

#### **2.3.3.1 - Aspectos gerais**

Não é recente a idéia de utilização de ferro para remediação de solos e águas subterrâneas. Em 1994, GILLHAM e O'HANNESIN já haviam proposto a utilização do ferro metálico para o tratamento *in situ* de plumas contaminadas por solventes clorados.

O poder redutor do  $Fe^0$  permite a obtenção de maior eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes relativamente aos métodos biológicos de tratamento e sem alteração significativa do pH do meio (KUMPIENE *et al.*, 2006)

A reação de redução do ferro apresenta um potencial de - 0,440V e pode ser representada por:

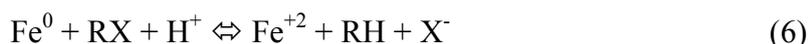


Assim, o processo de remediação utilizando-se ferro metálico, é uma reação eletroquímica, onde a meia reação (4) é a anódica.

Os compostos orgânicos como haletos de alquila reagem com as partículas de ferro, gerando substâncias mais simples, como segue ilustrado abaixo:



A equação global dessa reação de oxi-redução é representada por:



Em meio aquoso, além do  $Fe^0$ , o íon ferroso também pode atuar como agente redutor, promovendo a degradação de algumas substâncias, porém a velocidade dessa reação costuma ser muito lenta (PEREIRA e FREIRE, 2005).

A aplicação de partículas de ferro em barreiras verticais construídas transversalmente ao sentido do fluxo das águas subterrâneas contaminadas, as barreiras reativas, é uma técnica bastante difundida e utilizada nos países desenvolvidos. A Figura 2.7 apresenta um corte esquemático de um processo de tratamento por barreiras reativas.

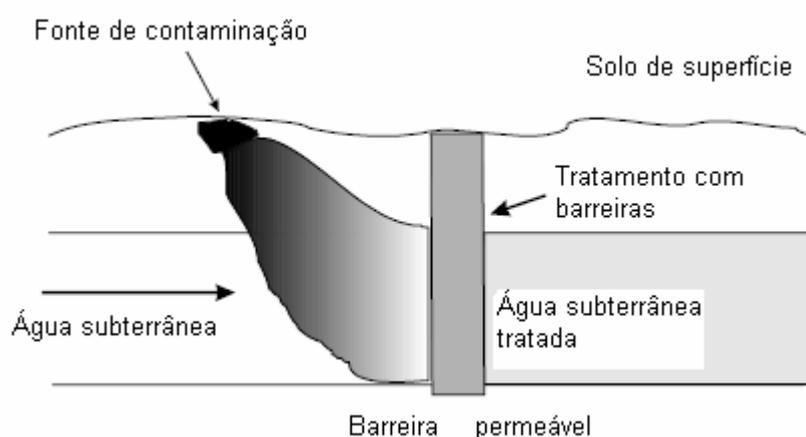


Fig. 2.7 – Tratamento por barreiras reativas permeáveis para a remoção da contaminação por metais na água subterrânea (MULLIGAN *et al.*, 2001).

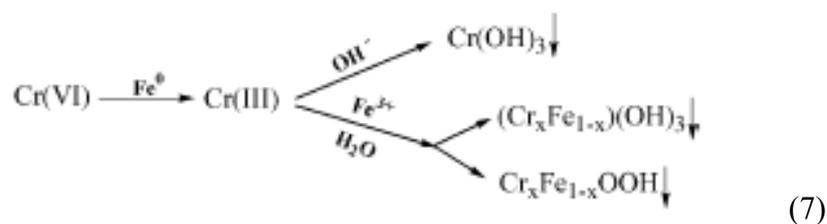
A utilização desta técnica evita a necessidade de bombeamento do líquido contaminado para a superfície e sua posterior reinjeção através de poços, característica do tratamento *ex situ*. Uma das limitações do uso de barreiras, entretanto, está no longo período necessário para a redução dos níveis de contaminação e também em seu custo de implantação (FAISAL *et al.*, 2004).

A aplicação direta de partículas de ferro no solo tem sido relatada em alguns artigos publicados nos últimos cinco anos. ELLIOTT e ZHANG (2001) relataram seus experimentos de degradação do tricloroeteno, utilizando-se partículas nanométricas de ferro. KUMPIENE *et al.* (2006) e CAO e ZHANG (2006) relataram também a utilização de ferro nanométrico para a estabilização de metais e do cromo hexavalente respectivamente.

Também no mesmo período de publicação dos artigos anteriores, HWANG *et al.* (2002) descreveram suas experiências de utilização de  $Fe^{+2}$  em processo de redução de cromo hexavalente, similarmente ao que foi estudado por CAO e ZHANG (2006).

### 2.3.3.2 - Utilização de ferro em solos contaminados por Cr (VI)

O ferro, seja na forma metálica ou de íon ferroso, tem sido utilizado como agente redutor na estabilização de solos e águas subterrâneas contaminados por Cr (VI). A equação relativa ao mecanismo de redução do cromo pelo ferro está representada abaixo (CAO e ZHANG, 2006):



Segundo a EPA (1994), para baixas concentrações de cromo hexavalente no solo ou água subterrânea, um estudo minucioso sobre a viabilidade da atenuação natural do poluente pela presença do íon ferroso no ambiente deve ser realizado. Tal fato pode viabilizar alguns projetos de remediação, cuja concentração final do poluente deva ser extremamente baixa e os custos relacionados ao tratamento com técnica convencional inviabilizariam a atividade. Assim, a atenuação natural pode ser associada a outra técnica de remediação, de modo a reduzir custos desnecessários. Entretanto, de acordo com o mesmo documento, a EPA esclarece que é fundamental um estudo detalhado sobre as condições ambientais do meio em que a contaminação se encontra, de modo a identificar as reais possibilidades de atenuação natural do Cr (VI).

MUKHOPADHYAY *et al* (2007) apresentaram os resultados de seus estudos de laboratório que investigaram a redução do Cr (VI) pelo efeito da adição eletroquímica do  $\text{Fe}^{+2}$ . BLOWES *et al* (2000) relataram sobre a utilização de partículas de ferro metálico em barreiras reativas com o objetivo de reduzir o cromo hexavalente, minimizando assim seu potencial poluidor no meio ambiente.

Alguns estudos recentes sobre a utilização de nanopartículas de ferro na remediação de Cr (VI) têm sido publicados. Dentre estes, destacam-se SHAO-FENG *et al* (2005), CAO e ZHANG (2006), MANCILHA (2006) e XU e ZHAO (2007).

CAO e ZHANG (2006) estudaram sobre a remediação de amostras de solo e água subterrânea contaminados por Cr (VI). Estes mesmos autores sugeriram um modelo conceitual para o processo de remediação do cromo hexavalente, no solo, pelas nanopartículas de ferro. Tal modelo encontra-se apresentado na Figura 2.8.

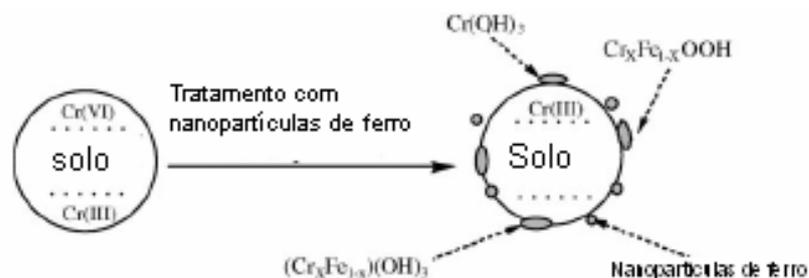


Fig. 2.8 – Diagrama esquemático do modelo de redução do Cr (VI), sugerido por CAO e ZHANG (2006), pelas nanopartículas de ferro.

Devido ao tamanho reduzido e alta área superficial, as nanopartículas apresentam grande potencial de redução de poluentes como o cromo tanto no solo, de modo a evitar sua migração para as águas subterrâneas, como neste último meio, visando reduzir seus efeitos no meio ambiente.

WANG e ZHANG (1997) desenvolveram um método de produção de nanopartículas de ferro, a partir da utilização de hidroboreto de sódio e cloreto férrico.



SOUZA (2007) estudou alguns parâmetros, tais como o pH e a temperatura, que influenciam na produção de nanopartículas de ferro com distribuições uniformes e tamanhos menores (em torno de 100 nm).

Trabalhos recentes, como o de XU e ZHAO (2007) têm sugerido a utilização de nanopartículas de ferro, estabilizadas para a redução de poluentes como o cromo hexavalente. A estabilização, que pode ser obtida pela associação das nanopartículas com alguns metais como paládio, níquel e prata ou outras substâncias como o amido

ou carboximetilcelulose, tem por objetivo minimizar o efeito de aglomeração das partículas menores e assim, potencializar seu poder redutor.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem por objetivo apresentar os materiais, equipamentos e metodologias utilizados na realização dos experimentos de laboratório.

#### 3.1 - Materiais

##### 3.1.1 – Vidrarias, reagentes e soluções

As vidrarias utilizadas em todos os ensaios foram previamente lavadas com solução de potassa alcoólica, preparada a partir da adição de hidróxido de potássio (85% de pureza, fornecido pela REAGEN) ao álcool etílico comercial (96%) fornecido pela empresa Zumbi.

A água utilizada no preparo de todas as soluções era tratada pelo sistema Milli-Q, cujo pH natural é 5,8 e condutividade 18,2 MΩ.

Na produção das nanopartículas de ferro, foram utilizados os seguintes reagentes: NaBH<sub>4</sub>, fornecido pela VETEC, e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (97%) fornecido pela ALDRICH. A partir dos mesmos, foram preparadas soluções aquosas nas seguintes concentrações, 0,2 mol/L e 0,05 mol/L, respectivamente.

Nos ensaios de redução, utilizou-se dicromato de potássio (97%) fornecido pela VETEC para simular o poluente. A determinação da concentração de Cr (VI) foi realizada a partir de soluções de ácido sulfúrico (95%) fornecido pela Reagen, na

concentração 0,1 mol/L e difenilcarbazida (98%) fornecida pela VETEC, a 0,25 mol/L. O solvente desta última solução foi acetona (99,5%) fornecido pela ISO FAR.

Para o ajuste do pH, nos ensaios de redução, foram utilizadas soluções de NaOH (99%) fornecido pela VETEC e HCl (77%) fornecido pela CONTROL TEC, ambas na concentração de 0,1 mol/L.

Em alguns dos ensaios de redução e nos ensaios de determinação do potencial zeta utilizaram-se partículas micrométricas de ferro, com diâmetro médio de 10  $\mu$ m fornecidas pela MERCK.

Para a realização dos testes de potencial zeta, utilizaram-se soluções de KCl (99%) fornecido pela Reagen em concentração de  $10^{-3}$  mol/L, HCl (77%) fornecido pela CONTROL TEC e KOH (85%), fornecido pela QEEL, em concentrações de  $10^{-1}$  mol/L,  $10^{-3}$  mol/L e  $10^{-5}$  mol/L.

### **3.1.2 – Equipamentos**

No desenvolvimento dos ensaios de laboratório, uma balança analítica padrão, modelo Analytical Standard, da OHAUS, foi utilizada em todas as pesagens de reagentes. Para a medição do pH, utilizou-se medidor de pH da Orion, modelo 710 A e eletrodo de vidro combinado.

Na síntese das nanopartículas de ferro, utilizou-se um agitador de bancada, modelo Eurostar Digital, da IKA Labortechnik, e durante os ensaios de redução, o equipamento usado foi um agitador orbital 255-B da FANEM.

No preparo das suspensões de partículas de ferro, utilizou-se um agitador ultrassom modelo T7 da THORNTON. Para a separação das partículas de ferro do meio, após

os ensaios de redução, utilizou-se uma centrífuga Centra-CL3, modelo OM 3750 da Thermo IEC e sistema MILLI PORE.

A análise da concentração de cromo hexavalente foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível 8000, da GBC.

Para a caracterização das partículas nanométricas de ferro, utilizou-se o equipamento Zetasizer-nano Series (Malven), o qual se baseia no espalhamento de luz ocasionado pelas partículas para determinar a distribuição de tamanho das mesmas, com faixa de utilização compreendida entre 0,6 nm e 6,0  $\mu\text{m}$ .

As determinações de potencial zeta foram realizadas a partir do equipamento Rank Brothers Ltd., UK, modelo Mark IV.

## **3.2 – Métodos**

### **3.2.1 – Preparação das nanopartículas de ferro**

A síntese das nanopartículas foi realizada segundo o método utilizado por SOUZA (2007), o qual baseia-se no mesmo princípio inicialmente desenvolvido por SUN *et al.* (2006).

Inicialmente foram preparados 200 mL de solução 0,05 mol/L de cloreto férrico e o mesmo volume de borohidreto de sódio 0,2 mol/L. A solução de  $\text{FeCl}_3$  (pH= 2,7) foi transferida para um bécher e o pH do meio ajustado para 3,0, com NaOH. Em seguida, a solução era colocada sob agitação a 900 rpm e mantida a uma temperatura de 10°C, sob banho de gelo.

Ao atingir a temperatura adequada, era iniciada a adição dos 200 mL da solução de borohidreto de sódio, a uma vazão constante. A agitação era mantida durante toda a

adição e por mais 15 minutos. Ao final do processo, a solução resultante era deixada em repouso para decantação das partículas. Findo tal processo, realizava-se a filtração em sistema de vácuo e membrana de filtragem com abertura de poros de 0,22  $\mu\text{m}$ . Após esta etapa, as partículas eram lavadas com água. A secagem das partículas era realizada à temperatura ambiente, em um dessecador. A Figura 3.1, apresenta um diagrama esquemático do sistema utilizado no preparo das nanopartículas.

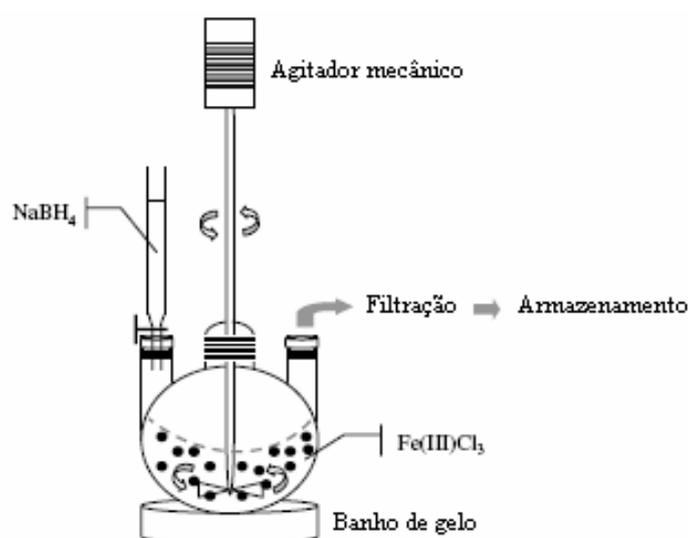


Fig. 3.1. Sistema utilizado na síntese de nanopartículas de ferro (SUN *et al.*, 2006)

### 3.2.2 – Caracterização das nanopartículas

As medições de tamanho de partícula foram realizadas a partir de suspensões preparadas com 0,010 g de partículas de ferro, produzidas conforme o acima descrito, e água MILLI-Q. Previamente à determinação do tamanho das partículas, as suspensões foram submetidas ao ultrassom pelo período de 10 minutos.

### 3.2.3 – Ensaios preliminares de padronização do método da difenilcarbazida

Para a determinação das concentrações de Cr (VI) foi utilizado o método da difenilcarbazida (ABNT, 1996). O mesmo consiste na preparação da solução de difenilcarbazida (DFC) a partir de 0,25 g do reagente e 100 mL de acetona. A DFC é um composto orgânico, cuja fórmula química é  $C_{13}H_{14}N_4O$  e o peso molecular 242,28 g. Foi utilizada também, na determinação de cromo, solução de ácido sulfúrico na concentração de 0,1 mol/L. Uma solução estoque de dicromato de potássio (100 mg/L) foi preparada para a determinação da curva de calibração.

Vinte e cinco mililitros da solução de ácido sulfúrico, 2 mL de solução de DFC e volumes variados de solução estoque de dicromato de potássio eram transferidos para balões volumétricos de 100 mL e avolumados com água, para a preparação das soluções em diversas concentrações. Após a mistura, os balões eram agitados vigorosamente e deixados em repouso por cerca de 3 minutos.

A absorvância das soluções era medida transferindo-se uma alíquota das mesmas para uma cubeta plástica, de caminho óptico igual a 10 mm, e fazendo-se a leitura no espectrofotômetro em comprimento de onda igual a 540 nm. A determinação da linha de base foi feita com água destilada. Para cada solução, pelo menos três medidas eram realizadas no equipamento.

Para a determinação da concentração de Cr (VI) nas soluções resultantes dos ensaios de redução, uma alíquota das mesmas era transferida para balões volumétricos de 100 mL, contendo 25 mL de solução de  $H_2SO_4$  e 2 mL de solução 25% de DFC. As determinações foram efetuadas no mesmo comprimento de onda de 540 nm.

### 3.2.4 – Ensaio de redução

No desenvolvimento dos ensaios, preparou-se solução estoque de dicromato de potássio (150 mg/L), utilizada nos diversos experimentos. Em virtude da possibilidade de modificação da concentração inicial de cromo hexavalente, periodicamente, realizou-se medição da concentração de cromo na amostra em branco.

Os ensaios de redução foram realizados em tubos de ensaio fechados, com capacidade de 10 mL, de modo a minimizar a ação do oxigênio no meio. O volume determinado de solução de dicromato foi transferido para o bécher e, caso necessário, algumas gotas de solução de NaOH ou HCl, foram adicionadas para promover o ajuste do pH do meio, conforme o experimento.

Paralelamente ao ajuste do pH, a pesagem da massa de nanopartículas foi efetuada diretamente nos tubos de reação. Após a pesagem, os mesmos eram fechados até a adição dos cinco mililitros da solução estoque de cromo hexavalente, dando início à reação.

Após a adição da solução de dicromato aos tubos de ensaio, estes eram novamente fechados e levados ao ultra-som por um período de cinco minutos. Finda esta etapa, os tubos eram colocados no agitador orbital, em tempo determinado conforme o experimento.

Ao final do período de contato entre as partículas e a solução, os tubos de ensaios eram levados à centrífuga pelo período de 4 min sob 3.000 rpm de rotação.

Uma alíquota do sobrenadante era transferida aos balões volumétricos para a determinação da concentração final de cromo hexavalente, conforme descrito no Item 3.2.3.

#### **3.2.4.1 – Variação do pH**

Nestes ensaios, a variação do pH do meio ocorreu entre os valores três e nove. Utilizou-se solução de cromo hexavalente com concentração na faixa compreendida entre 150 e 120 mg/L, sendo esta determinada antes da execução dos experimentos.

As concentrações das partículas nanométricas utilizadas nestes ensaios foram de 5 e 10 g/L. As condições de agitação, em agitador orbital, foram mantidas constantes e contínuas e o tempo de reação variou entre duas e três horas, conforme o ensaio.

#### **3.2.4.2 – Variação do tempo de reação**

Nos ensaios de variação do tempo, utilizou-se solução de cromo hexavalente com concentração de 144 mg/L, concentração determinada antes da execução dos experimentos.

A concentração das partículas nanométricas utilizadas nestes ensaios foi de 10 g/L e o pH do meio foi ajustado para 5,0 e 7,0. As condições de agitação, em agitador orbital, foram mantidas constantes, porém, o tempo de reação variou entre zero e noventa e seis horas, conforme o ensaio.

#### **3.2.4.3 – Variação da massa de ferro utilizada em relação ao poluente**

Para a variação da massa de nanopartículas, partiu-se de solução de cromo hexavalente com concentração de 125 mg/L, em pH=5,0 e tempo de agitação variando entre 0 e 72 h.

As concentrações das partículas nanométricas utilizadas nestes ensaios foram de 10, 20, 40, 50 e 60 g/L. As condições de agitação, em agitador orbital, foram mantidas constantes e contínuas ao longo de todo o tempo de reação.

#### **3.2.4.4 – Variação da concentração das nanopartículas e do tempo de reação**

Para a realização destes ensaios, utilizaram-se nanopartículas de ferro, produzidas conforme o Item 3.2.1, nas concentrações 10 g/L e 60 g/L, em pH=5,0. As concentrações de cromo hexavalente estavam na faixa compreendida entre 150 e 120 mg/L, sendo essa determinada antes da execução dos experimentos.

As condições de agitação, em agitador orbital, foram mantidas constantes, porém, o tempo de reação variou entre zero e setenta e duas horas, conforme o ensaio.

#### **3.2.4.5 – Variação da condição de estocagem das nanopartículas**

Para a realização deste ensaio, foram preparadas duas bateladas de partículas nanométricas de ferro, conforme o Item 3.2.1. Entretanto, para a massa de partículas referente a uma das bateladas, realizou-se acondicionamento em álcool etílico a 96%. Neste caso, as partículas foram mantidas nesta condição até a realização do teste. A remoção do álcool deu-se pela evaporação do solvente em temperatura superior a 30° C, por alguns minutos de exposição ao calor de uma estufa. A massa referente à segunda batelada de produção de ferro foi mantida sob a condição de estocagem definida no próprio Item 3.2.1, ou seja, em dessecador, até o momento de realização do experimento.

As nanopartículas estocadas sob diferentes condições foram utilizadas em ensaios de variação de pH e a faixa de variação ocorreu entre três e nove. Utilizou-se solução de cromo hexavalente com concentração de 122 mg/L, sendo esta determinada antes da execução dos experimentos.

A concentração das partículas nanométricas utilizadas foi de 10 g/L. As condições de agitação, em agitador orbital, foram mantidas constantes e contínuas e o tempo de reação foi de duas horas.

### **3.2.5 – Potencial zeta das partículas de ferro**

Para a realização dos ensaios de potencial zeta, partiu-se de suspensão 0,4 g/L de partículas de ferro (10  $\mu\text{m}$ ) em  $10^{-3}$  mol/L KCl, sob diferentes condições de pH. Após o preparo da suspensão e antes do ajuste de pH, aquela foi levada ao ultrassom pelo período de 10 minutos.

O ajuste do pH do meio foi realizado pela adição de soluções de KOH e HCl, em diferentes concentrações, conforme descrito no Item 3.1.3 deste capítulo.

As suspensões, com diferentes valores de pH, foram levadas ao equipamento de medição para a determinação da velocidade de movimentação das partículas quando da aplicação de um potencial de 100 V. A determinação do potencial zeta das suspensões foi realizada a partir da utilização das equações (1), (2) e (3) abaixo:

Equação 1:  $H = \frac{E}{L}$ , onde:

E = diferença de potencial aplicada (100 V)

L = distância entre os eletrodos (9,65 cm)

H = gradiente de potencial do campo externo

Equação 2:  $\mu = \frac{u}{H}$  , onde:

$u$  = velocidade das partículas ( $\mu\text{m/s}$ )

$H$  = gradiente de potencial do campo externo

$\mu$  = mobilidade eletroforética

Equação 3:  $\zeta = 12,83\mu$  , onde:

$\zeta$  = potencial zeta

$\mu$  = mobilidade eletroforética

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

No presente capítulo, são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das nanopartículas de ferro e dos testes de redução de cromo hexavalente pela ação das partículas produzidas.

#### 4.1 – Preparação e caracterização de nanopartículas de ferro

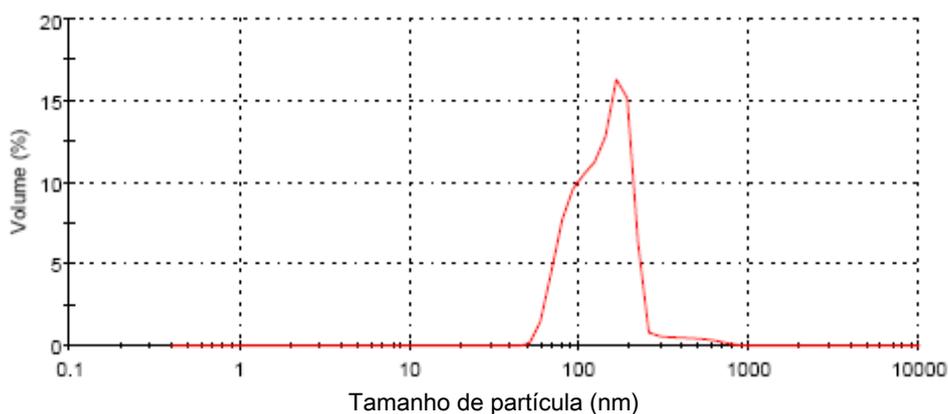


Fig. 4.1 Distribuição granulométrica das partículas de ferro sintetizadas a partir de solução de cloreto férrico (0,05 mol/L), com utilização de borohidreto de sódio (0,2 mol/L), pH=3,0, na temperatura de 10°C, com agitação de 900 rpm por um período de 15 minutos.

As nanopartículas de ferro foram produzidas a partir de soluções de  $\text{FeCl}_3$  (0,05 mol/L) e  $\text{NaHB}_4$  (0,02 mol/L), em pH=3,0. A reação era efetuada a uma temperatura controlada de 10°C, considerada mais favorável à produção de

nanopartículas (SOUZA, 2007). O tempo de agitação e contato foi de 15 minutos, com uma velocidade mantida em 900 rpm, utilizando-se a aparelhagem anteriormente descrita.

A curva de distribuição granulométrica está apresentada na Figura 4.1. Observa-se que as partículas apresentam granulometria inferior a 200 nm, sendo sua maior concentração em torno de 150 nm.

#### 4.2 – Ensaios preliminares de padronização do método de análise da difenilcarbazida

A Figura 4.2 apresenta a curva de calibração do cromo hexavalente, determinada pelo método da difenilcarbazida, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção molecular (UV-Vis). As medições (NBR 13738) foram realizadas em comprimento de onda de 540 nm, pH 2,5 e as concentrações de cromo variaram de 0,05 a 1 mg/L.

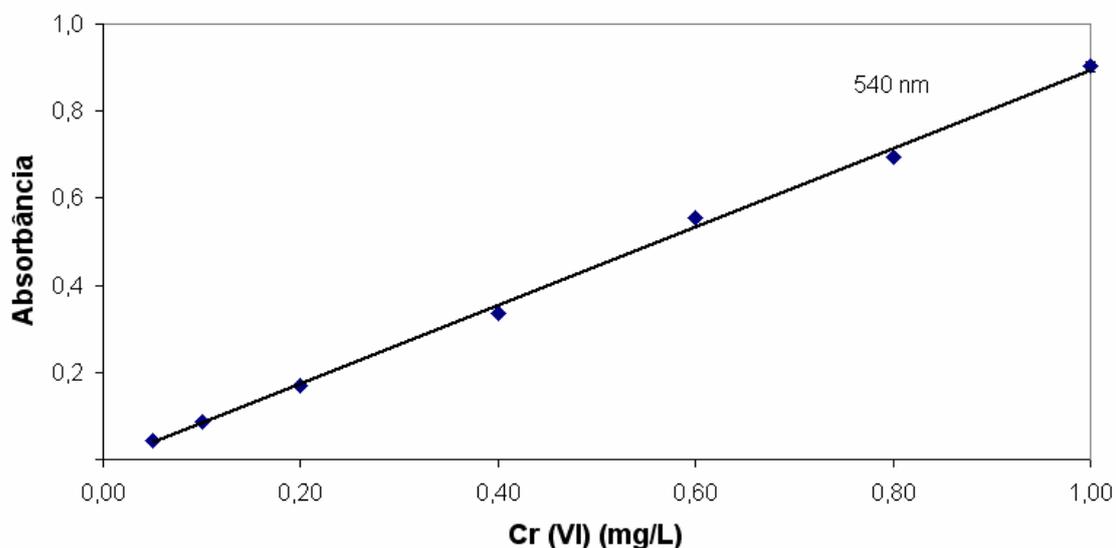


Fig. 4.2 Curva de absorbância do Cr (VI), em função de sua concentração na solução, em pH=2,5, para um comprimento de onda de 540 nm.

### 4.3 – Ensaios de redução do cromo hexavalente

Nos ensaios de redução de cromo hexavalente com a utilização das nanopartículas de ferro, foram estudados alguns parâmetros considerados mais importantes para o processo. Assim, apresentam-se a seguir, os resultados da influência do pH, da massa de ferro, do tempo de reação e das condições de estocagem das nanopartículas.

#### 4.3.1 – Efeito da variação do pH

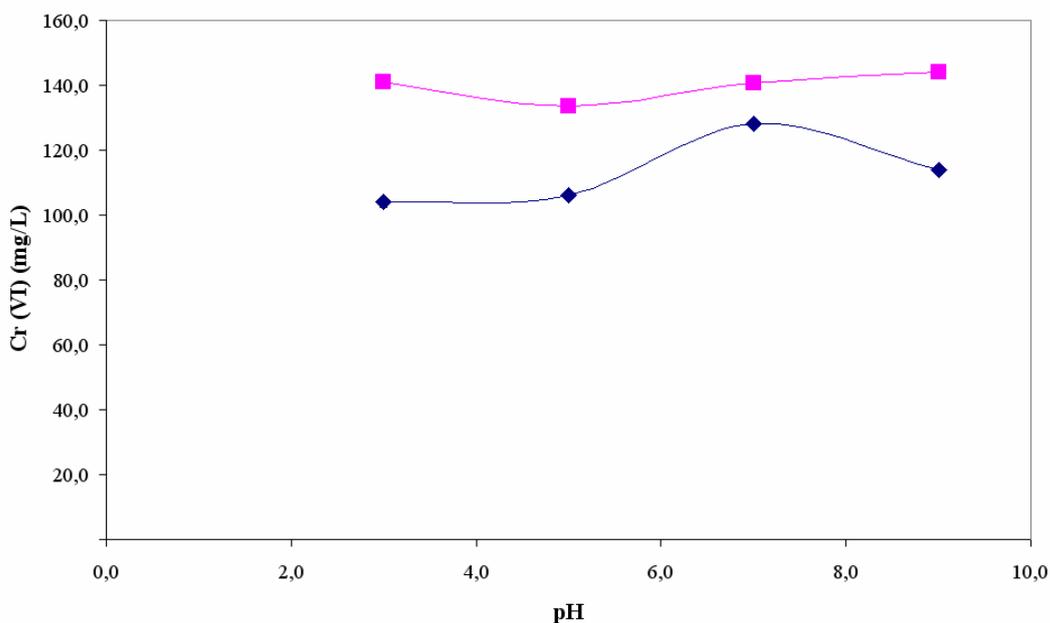


Fig. 4.3 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se as mesmas condições de agitação por um período de 2 horas, na ausência (■) e na presença (◆) de partículas nanométricas de ferro (10 g/L).

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados dos ensaios preliminares de redução de Cr (VI) pelas partículas nanométricas de ferro adicionadas à solução, em diferentes valores de pH, para um período arbitrário de contato de 2 horas. Observa-se

que, na ausência de ferro, a concentração de cromo na solução permanece praticamente inalterada. Porém, foi reduzida significativamente quando foram adicionadas as nanopartículas de ferro. De acordo com o gráfico, menores valores de pH apresentaram melhores resultados de redução do Cr (VI), observando-se uma diminuição na eficiência para valores de pH maiores que 5,0. Estes resultados são confirmados pela Figura 4.4. Nesta figura os resultados de redução de Cr (VI) na presença de partículas nanométricas de ferro, para um tempo de contato de duas horas são comparados com os valores obtidos em um tempo de agitação de 3 horas, em diferentes valores de pH. A figura mostra que o incremento de apenas uma hora de agitação ocasionou significativa queda na concentração do cátion. A maior eficiência de redução do cromo hexavalente para menores valores de pH pode também ser nitidamente observada.

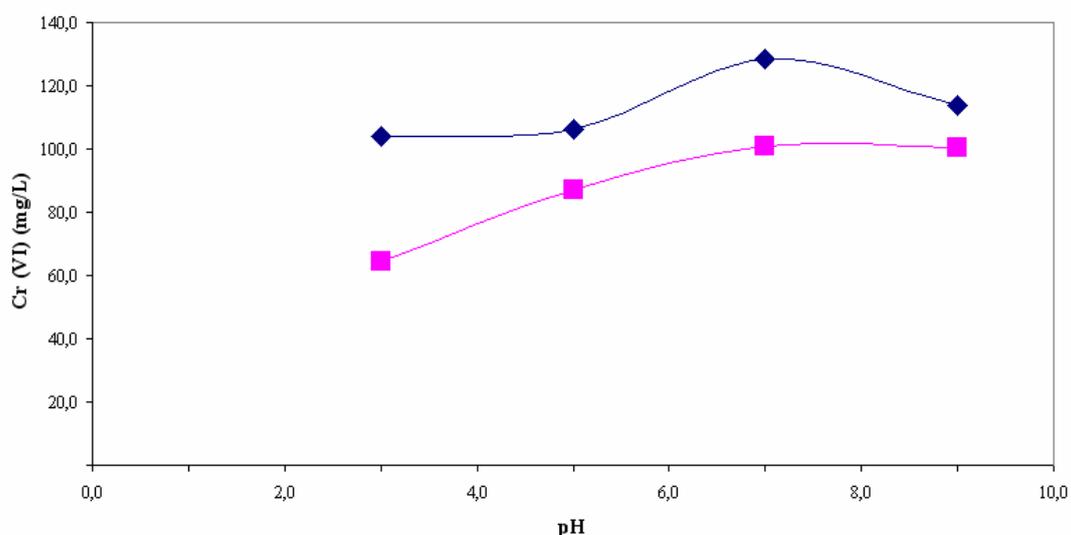


Fig.4.4 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se partículas nanométricas de ferro (10 g/L) para dois diferentes tempos de contato: (◆): 2 horas e (■): 3 horas.

### 4.3.2 – Efeito da variação do tempo de reação

Tendo em vista que em muitas situações concretas o tempo de contato pode ser aumentado significativamente, sem custos adicionais, na Figura 4.5 são apresentados os resultados dos ensaios de redução de Cr (VI) para tempos de reação bem maiores com as partículas nanométricas de ferro em duas condições de pH. Conforme já anteriormente observado (Fig. 4.4), os resultados mais eficientes ocorreram em pH mais baixo, neste caso, pH= 5,0. Nas condições experimentais descritas, o aumento do tempo de contato e agitação acarretou inicialmente uma maior eficiência de redução. No entanto, após 24 horas para ambas as condições de pH, não foram observadas melhorias significativas nos resultados. As curvas apresentadas indicam a possibilidade da ocorrência de passivação da superfície das partículas de ferro ou oxidação das mesmas, de modo a diminuir seu poder de ação após algumas horas de contato com o poluente.

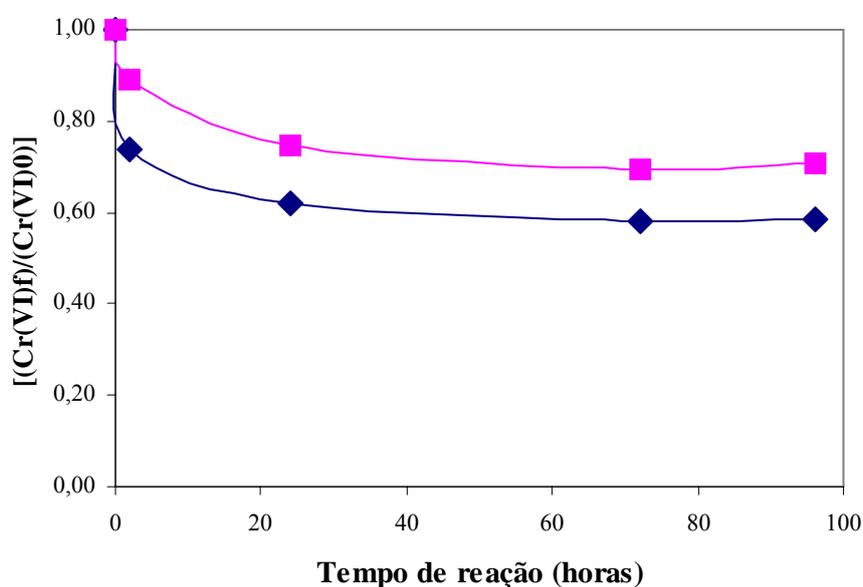


Fig. 4.5 Redução de Cr (VI) em função do tempo de reação, partindo-se de 144 mg/L e utilizando-se partículas nanométricas de ferro (10 g/L) mantidas sob agitação, em dois diferentes valores de pH: (◆): pH=5,0 e (■): pH=7,0.

### 4.3.3 – Efeito da variação da massa de ferro utilizada em relação ao poluente

A Figura 4.6 apresenta a variação da concentração de cromo hexavalente em função do aumento da quantidade de nanopartículas de ferro adicionadas à solução inicial em pH = 5,0, para duas condições diferentes de tempo máximo de contato. O aumento na eficiência de redução do poluente com o incremento da massa do agente redutor e do tempo de contato podem ser observados. Observa-se, ainda, que para concentrações de ferro mais baixas, a diminuição de concentração do poluente é bastante semelhante, independentemente das duas condições de tempo de contato avaliadas: 2 e 72 horas. No entanto, para concentrações de nanopartículas superiores a 20 g/L, a eficiência de redução do cromo é mais significativa para o tempo de reação de 72 horas, sendo praticamente completa para uma concentração de nanopartículas de 60 g/L.

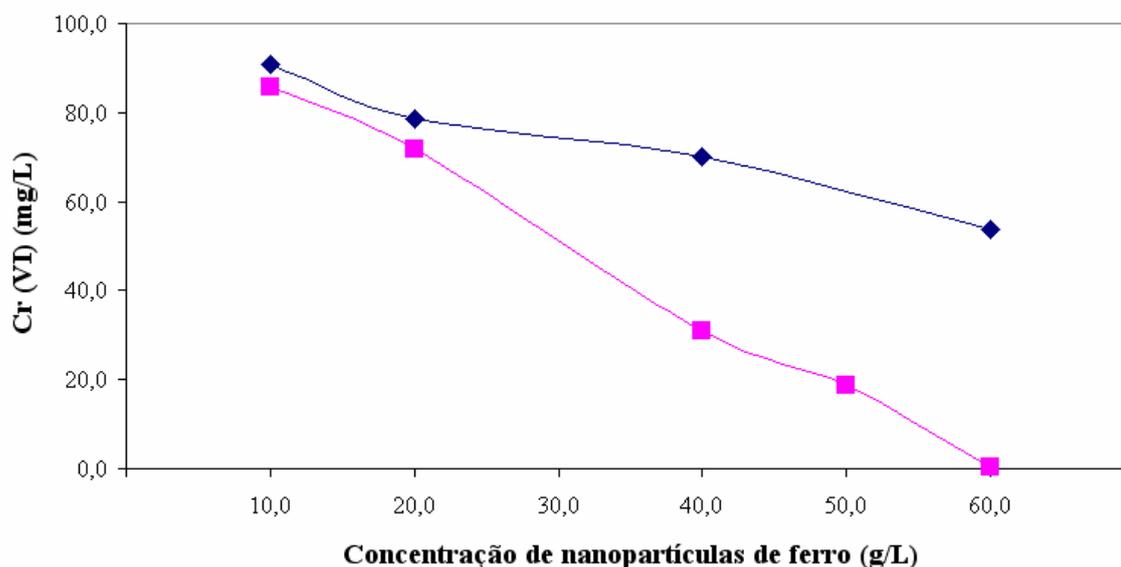


Fig. 4.6 Redução de Cr (VI) em função da concentração das partículas nanométricas de ferro, partindo-se de uma solução de Cr (VI) a 125 mg/L, em pH=5,0 e sob agitação para dois diferentes tempos de contato: (◆): 2 h e (■): 72 h.

#### 4.3.4 – Efeito da concentração das partículas de ferro e do tempo de reação

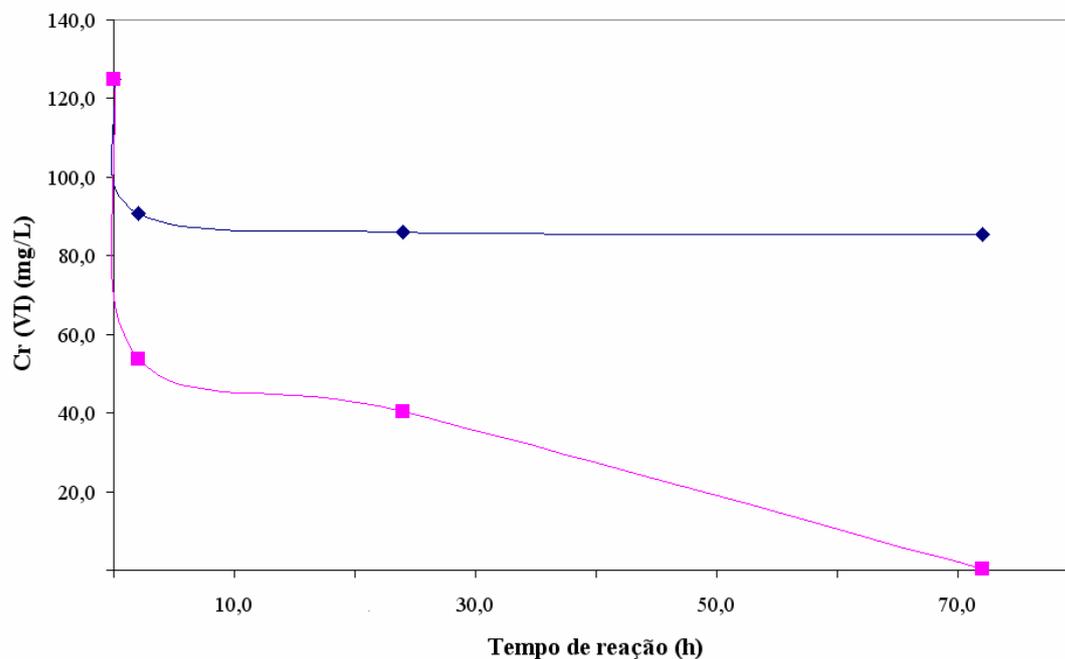


Fig. 4.7 Redução de Cr (VI) em função do tempo, partindo-se de 125 mg/L e pH=5,0, sob agitação, na presença de partículas de ferro, em duas concentrações diferentes: (◆) 10 g/L e (■) 60 g/L.

Visando detalhar um pouco mais as observações descritas, na Figura 4.7 são apresentados os resultados da variação da concentração de cromo hexavalente com o tempo, em função da adição de partículas nanométricas de ferro (150 nm) em duas diferentes concentrações (10 g/L e 60 g/L). Observa-se que o aumento da concentração de nanopartículas acarreta numa maior eficiência de redução do Cr (VI). No entanto, para uma concentração de nanopartículas de 10 g/L, o tempo de reação superior a 2 h não revelou-se uma variável significativa na diminuição da quantidade do poluente. Entretanto, para uma concentração de ferro de 60 g/L, verificou-se uma significativa taxa de redução do poluente em todos os tempos de contato estudados.

Paralelamente à realização dos ensaios cujos resultados estão apresentados na Figura 4.7, estudou-se a degradação do Cr (VI) em função do tempo, partindo-se da mesma solução de poluente (125 mg/L), em pH=5,0, na presença de partículas micrométricas (10  $\mu$ m) de ferro (60 g/L), sob agitação. Após 72 h de contato, não se observou redução na concentração inicial de Cr (VI).

#### **4.3.5 – Efeito das condições de estocagem das nanopartículas**

A Figura 4.8 apresenta os resultados da variação da concentração de cromo hexavalente com o pH, em função da adição de partículas nanométricas conservadas sob duas diferentes condições experimentais: em dessecador e em álcool etílico a 96%.

Nos ensaios de redução de uma solução de cromo hexavalente (122 mg/L), o efeito das nanopartículas de ferro (10 g/L), sob agitação, foi estudada por um período de 2 horas.

Os dados apresentados na Figura 4.8 indicam diferentes eficiências de redução do Cr (VI) pela variação das condições de conservação das nanopartículas de ferro. Tal fato está muito provavelmente associado aos diferentes graus de oxidação das partículas nas duas condições de estocagem.

Os resultados da Figura 4.8 mostram que uma melhoria significativa no desempenho das nanopartículas de ferro, relativamente à redução do cromo hexavalente pode ser conseguida, quando as mesmas são conservadas em álcool etílico, minimizando assim, seu contato com o ar atmosférico e, possivelmente, reduzindo seu grau de oxidação.

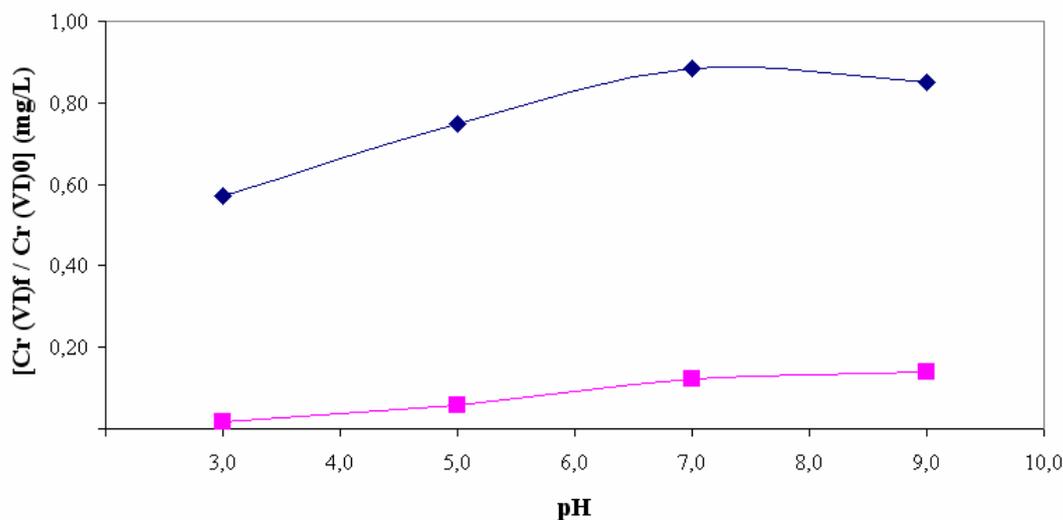


Fig 4.8 Redução de Cr (VI) em função do pH, partindo-se de solução a 122 mg/L, sob agitação, pelo período de 2 h, na presença de partículas nanométricas de ferro, em concentração de 10 g/L, conservadas sob diferentes condições experimentais: (◆) em dessecador e (■) em álcool etílico.

Tal fato poderia explicar a reduzida eficiência das partículas nanométricas de ferro, observada, por exemplo, nos ensaios apresentados na Figura 4.7. Naquelas condições, o aumento da massa de ferro mostrou-se necessário para ocasionar uma melhoria significativa na redução do cromo hexavalente, devido ao grau de oxidação das partículas, provavelmente avançado, minimizando seu poder de ação como redutor do poluente.

#### 4.4 – Potencial zeta das partículas de ferro

A Figura 4.9 apresenta os resultados da variação do potencial zeta de partículas micrométricas de ferro, em função dos valores de pH do meio. Para os ensaios, utilizaram-se suspensões contendo 0,4 g/L de ferro micrométrico (10 µm) na presença de cloreto de potássio ( $10^{-3}$  mol/L), visando manter uma força iônica constante. A

regulagem de pH foi efetuada pela adição de hidróxido de potássio ou de ácido clorídrico.

Os resultados indicam a localização do ponto isoelétrico (p.i.e.) em  $\text{pH} = 4,2$ . A partir deste valor, as partículas de ferro adquirem carga negativa, sendo esta aumentada até o  $\text{pH} = 9,0$ . Em valores de pH inferiores a 4,2, as partículas de ferro apresentam carga positiva.

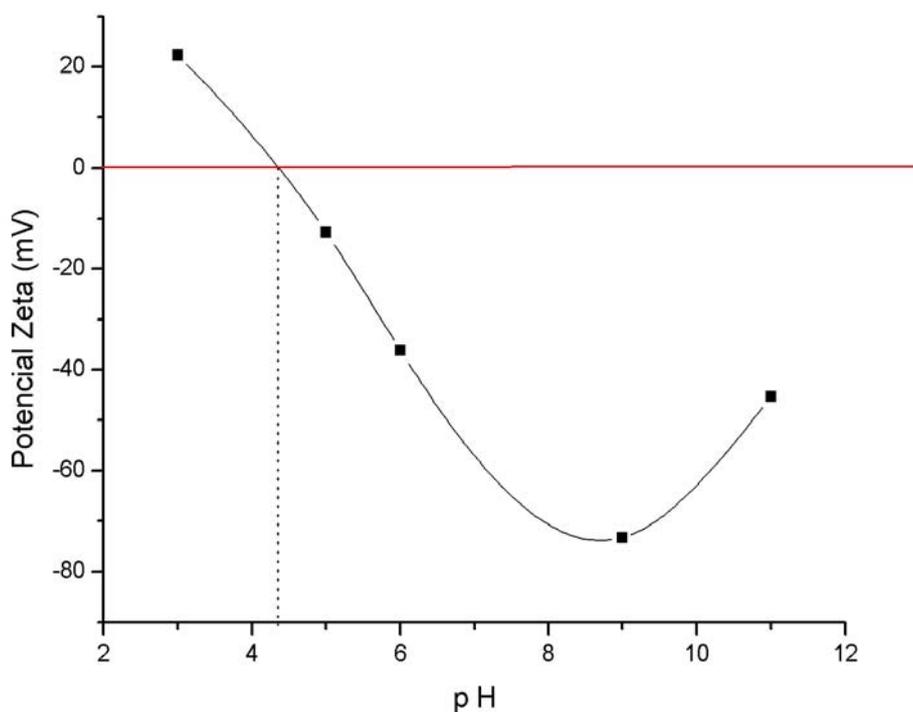


Fig.4.9 Variação do potencial zeta de partículas micrométricas ( $10\ \mu\text{m}$ ) de ferro ( $0,4\ \text{g/L}$ ), adicionadas a uma solução de  $\text{KCl}$  ( $10^{-3}\ \text{mol/L}$ ), em função do pH do meio.

Comparando os resultados observados na Figura 4.9 com os valores de redução de cromo hexavalente pelo ferro, é possível correlacionar a maior eficiência de redução das partículas de ferro com o potencial zeta positivo, na faixa de valores de pH mais baixos. Esta maior eficiência, que acontece exatamente quando as partículas de ferro

eletrostática entre os íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e as partículas positivas de ferro. Relativamente às condições em que essas estão negativas, ou seja, para valores de pH maiores que 4,2.

Para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico, os resultados dos experimentos de redução do Cr (VI) apresentaram-se condizentes com os respectivos valores de potencial zeta das partículas de ferro (Fig. 4.4). Quanto maiores os valores de pH, observa-se pela fig. 4.9 que mais negativa é a carga das partículas de ferro e, portanto, mais dificultada deve ser a aproximação dos íons dicromato em relação a essas partículas. Como consequência, a eficiência de redução do Cr (VI), pela ação das nanopartículas de ferro torna-se menor. Efetivamente, observou-se nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 que o aumento do pH ocasiona diminuição da eficiência de redução do cromo hexavalente pela ação das nanopartículas.

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO

#### 5.1 – Preparação e caracterização de nanopartículas de ferro

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.1, verificou-se a possibilidade de produção de nanopartículas de ferro, com tamanho médio de 150 nm, utilizando-se um tempo menor e uma maior velocidade de agitação do que aquela sugerida por SOUZA (2007). Apesar da variação das condições de agitação, as demais variáveis foram mantidas constantes em relação ao método proposto, como o pH = 3,0, temperatura inicial de 10° C, concentração de soluções de cloreto férrico (0,05 mol/L) e hidroboreto de sódio (0,2 mol/L).

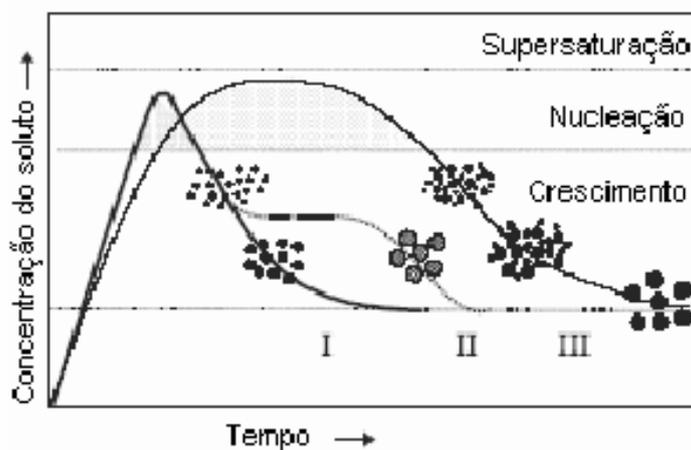


Fig. 5.1 Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: I): nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de *LaMer* e *Dinegar*); II): nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; III): nucleação múltipla “*Ostwald Ripening*” (COUTO, 2006).

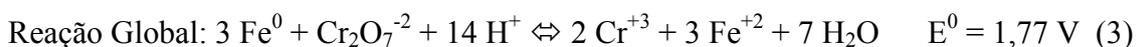
Segundo o modelo clássico de formação de partículas em solução (COUTO, 2006), ilustrado pela Figura 5.1, a redução do tempo de agitação, tende a promover a formação de partículas mais uniformes. A determinação da distribuição granulométrica das nanopartículas de ferro teve como objetivo a verificação da reprodutibilidade do método utilizado por SOUZA (2007) após alterações nas condições de agitação, conforme descrito no Capítulo 3.

## 5.2 – Ensaios de redução do cromo hexavalente

O estudo da redução do cromo hexavalente, pela ação das nanopartículas de ferro constituiu-se o centro do presente trabalho. Avaliar a influência de algumas variáveis como o pH, a massa de ferro, o tempo de reação e as condições de estocagem das nanopartículas, permitiu elucidar algumas influências inicialmente não identificadas.

A Figura 4.3 evidencia que a utilização de nanopartículas de ferro promove efetivamente a redução do Cr (VI) a Cr (III) e que as maiores eficiências ocorrem em pH menor do que 5,0.

O processo de redução do cromo hexavalente, pela ação das nanopartículas de ferro baseia-se na termodinâmica das reações de oxidação e redução envolvida:



A variação da energia livre ( $\Delta G$ ) associada à reação global (3) permite determinar se a reação é espontânea ou não. O cálculo do  $\Delta G$  da reação é dado, neste caso, pelo trabalho elétrico necessário para que os íons em solução reajam, cedendo ou recebendo elétrons no decorrer do processo. Assim, a determinação da variação da energia livre será dada por:

$$\Delta G = - nFE$$

Onde:

$n$  = número de elétrons envolvidos nas reações

$F$  = constante de Faraday = 96.500 coulombs

$E$  = potencial do eletrodo em volts.

Considerando que para valores de  $\Delta G_0$  negativos, a reação é espontânea e que “ $n$ ” e “ $F$ ” são sempre positivos, quando o potencial padrão de eletrodo é positivo, a reação em questão é espontânea. Esta afirmativa demonstra que os resultados apresentados na Figura 4.3 estão condizentes com o potencial padrão da reação global (3) de redução do Cr (VI) pelo ferro metálico.

A maior eficiência de redução do cromo na faixa de pH mais baixo foi verificada também por SHAO-FENG (2005) e pode ser associada à maior ativação da superfície das nanopartículas de ferro. Outro fator que contribui é o potencial zeta positivo das partículas, tema abordado em mais detalhes no Item 5.3.

Os dados da Figura 4.5 mostram que após 24 horas de reação, as variações de concentração do Cr (VI) foram irrelevantes e que a maior eficiência relativa ocorreu em um tempo de contato de até 2 horas. Essa redução de eficiência após um período não muito longo de contato, 24 horas, parece estar associada à passivação da superfície de reação do ferro, seja pela ação do oxigênio atmosférico ou dissolvido na solução ou pela

aglomeração das nanopartículas, que pode ter ocasionado redução da área efetiva de contato. A aglomeração de nanopartículas de ferro já havia sido mencionada por XU (2007). Porém, a extensão desse efeito seria provavelmente minimizada caso a reação houvesse sido processada em um ambiente real de remediação *in situ* de solo e águas subterrâneas.

O aumento crescente da massa de ferro ocasionou a redução da concentração do poluente de maneira progressiva (Figura 4.6), nas duas condições de tempo de contato estudadas. A partir da adição de 20 g/L de ferro, entretanto, evidenciou-se que as maiores eficiências ocorreram quando o tempo de contato foi de 72 h quando comparado às 2 horas. Este fato está relacionado ao tempo mínimo necessário para o desenvolvimento da reação, quando a concentração das nanopartículas é alta.

A verificação da ocorrência da passivação da superfície das nanopartículas pôde ser confirmada pelos resultados da Figura 4.8, que comparam as duas condições de estocagem das nanopartículas sob o ponto de vista de eficiência de redução. As partículas estocadas em álcool etílico promoveram reduções significativas na concentração de cromo hexavalente quando comparadas à condição de estocagem que vinha sendo utilizada nos experimentos anteriores. A concentração final de cromo foi de cerca de 5% da concentração inicial, valor próximo daquele obtido com 72 h de reação e concentração de nanopartículas de 60 g/L, porém estocagem em dessecador.

Os resultados da Figura 4.8 reafirmam a ocorrência de passivação das nanopartículas e a necessidade de controle das condições de oxidação do ferro, tendo em vista o aumento da eficiência de redução do Cr (VI).

A estabilização de nanopartículas de ferro, por sua associação ou reação com amido, carboximetilcelulose ou platina foi sugerida também por XU (2007). Segundo o autor, essa associação reduziria o efeito da aglomeração da nanopartículas.

Tendo em vista a utilização das nanopartículas em processos de remediação de solos e águas subterrâneas, um rigoroso controle de qualidade do ferro deve ser realizado, objetivando reduzir os custos operacionais.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.8 é possível afirmar que a estabilização das nanopartículas reduz o grau de oxidação das mesmas e não somente evita sua aglomeração, conforme sugerido por HE (2005) e XU (2007).

### **5.3 – Potencial zeta das partículas de ferro**

A partir dos resultados da Figura 4.9, é possível afirmar que as melhores eficiências de redução do cromo hexavalente, conforme Figuras 4.3 e 4.4, ocorreram quando a carga superficial das nanopartículas era positiva ou próxima da neutralidade. Nesta condição de pH ácido (menor que 4,2), a aproximação dos íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ , predominantes no meio, às partículas de ferro é mais favorável, tendo em vista a atração eletrostática ocasionada pelas cargas opostas. O aumento do pH, em um sentido inverso, proporciona a redução da eficiência devido ao aumento das cargas negativas da superfície das partículas de ferro, as quais tendem a repelir a aproximação do Cr (VI), sob a forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ .

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES**

Os estudos desenvolvidos mostram que são parâmetros relevantes na redução do Cr (VI) as condições de estocagem das nanopartículas produzidas, bem como os valores de pH do meio e o tempo de reação. A massa relativa de nanopartículas é outro parâmetro que precisa também ser levado em consideração.

O efeito do pH do meio pode influenciar significativamente a eficiência de redução do poluente pela ação das nanopartículas de ferro. Maiores taxas de redução foram observadas em valores de pH mais baixos, especificamente em pH=3,0 e pH=5,0. Tal fato está associado ao potencial zeta das nanopartículas.

O tempo de reação é outra variável importante no processo de redução do cromo hexavalente. Porém, para baixas concentrações de nanopartículas de ferro, tempos de contato maiores não acarretam aumento na redução. Para as concentrações mais altas de ferro, entretanto, para que a redução se processe por completo, torna-se necessário maior tempo de agitação e contato. Para todas as condições estudadas, uma significativa redução do Cr (VI) foi notada com apenas duas horas de agitação.

O método de estocagem das nanopartículas de ferro é decisivo para a qualidade das mesmas e, conseqüentemente, para o processo de redução do cromo hexavalente. A utilização de álcool etílico no armazenamento reduz significativamente a oxidação das nanopartículas, ocasionada pelo seu contato com o ar atmosférico. A variação significativa na eficiência de redução do cromo pelas nanopartículas nas duas condições de estocagem estudadas sugere que um controle de qualidade do ferro utilizado no

processo de remediação seja realizado. Do contrário, os gastos com a aquisição de nanopartículas serão consideravelmente maiores.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por Cr (VI) é uma alternativa viável principalmente em locais onde o pH das águas seja ligeiramente ácido.

Estudos adicionais, considerando a presença de interferentes encontrados no meio ambiente seriam interessantes. Da mesma forma, uma avaliação do grau de oxidação das partículas previamente à sua utilização poderia viabilizar a identificação das maiores eficiências de redução do Cr (VI) pelo ferro.

O estudo da possibilidade de alteração desse potencial zeta pode ser interessante e viabilizar a otimização de um processo remediação de águas subterrâneas, contaminadas por Cr (VI).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), Brasil, “Água – Determinação de Cromo Hexavalente – Método Colorimétrico da Difenilcarbazida” NBR 13.738, 1996.

BAYER, V., “Estudo da Extração de Cromo Hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento líquido de efluentes líquidos de curtume”. Dissertação de mestrado, apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, pp. 1-126, 2005

BAIRD, C., “Química Ambiental”, 2ª edição – Porto Alegre – Bookman, pp. 283-286, 2002.

BARNHART, J., “Occurrences, Uses, and Properties of Chromium”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 26, pp. S3-S7, 1997.

BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., BENNER, S. G., RAE, C. W. T. M., BENNET, T. A. e PULS, R.W., “Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers.” *Contaminant Hydrology*, v.45, pp. 123-137, 2000.

CAO, J. e ZHANG, W.X., “Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) With Nanoscale Iron Particles”. *Journal of Hazardous Materials*, B 132, pp. 213-219, 2006.

CENTRAL DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE NOVA IGUAÇU S.A. (CTR),  
“*Estudo de Impactos Ambientais*”. Rio de Janeiro, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB),  
Brasil, “*Relação de Áreas Contaminadas do Estado de São Paulo*”, São Paulo, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB),  
Brasil, “*Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*”. 2ª edição, São Paulo, pp.  
1-389, 2001(a).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB),  
Brasil, “*Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas  
Subterrâneas no Estado de São Paulo*”. São Paulo, pp. 1-232, 2001(b).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Brasil, Resolução nº  
357 de 17/03/2005 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu  
enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de  
efluentes.

COUTO, G.G., “*Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e  
estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*”.  
Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006

DEPARTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS (DRM), Brasil, “*Sumário Mineral 2000 – Cromo*”, Bahia, 2000.

ELLIOTT, D. W. e ZHANG, W. X., “ Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles For Groundwater Treatment”. *Environmental Science Technology*, v. 35, pp. 4922-4926, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “*Groundwater cleanup: Overview of Operating Experience at 28 sites*”, Estados Unidos, Washington, 1999

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “*In situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated With Chromium*” – Technical Resource Guide, Estados Unidos, Washington, 2000.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “*Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soil*”, Estados Unidos, Washington, 1994.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “*Permeable Reactive Subsurface Barriers for the Interception and Remediation of Chlorinated Hydrocarbon and Chromium (VI) Plumes in Ground Water*”, Estados Unidos, Washington, 1997.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), “*Pump-and-Treat Ground-Water Remediation*” – A Guide for Decision Makers and Practitioners, Estados Unidos, Washington, 1996

FAISAL, I. K., HUSAIN, T. e HEJAZI, R., “An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies”. *Environmental Management*, v.71, pp. 95-122, 2004.

FENG, N. S., YONG, L., XIN-HUA, X. e ZHANG-HUA, L., “Removal of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution by Iron Nanoparticles”, *Journal of Zhejiang University Science*, pp; 1022-1027, 2005

GILLHAM, R. W. e O’HANNESIN, S. F., “Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron”. *Ground Water*, v. 32, No. 6, pp.958-967, 1994.

GOCHFELD, M. “Setting the research agenda for chromium risk assessment”. *Environmental Health Perspectives*, v.92, p.3-5, 1991.

HUANG, Y. e ZHANG, T. C., “Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coating in zerovalent iron systems”. *Water Research*, pp. 1-8, 2006.

HWANG, I. , BATCHELOR, B. , SCHLAUTMAN, M. A. e WANG, R., “Effects of Ferrous Iron and Molecular Oxygen on Chromium (VI) Redox Kinetics in the Presence of Aquifer Solids”. *Journal of Hazardous Materials*, B. 92, pp. 143-159, 2002.

KELLER, W. e CHERNICHARO, C.A. , “O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes -Imobilização em Materiais Cerâmicos” . *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. pp. 1759-1768, 1997.

KUMPIENE, J., ORE, S., RENELLA, G., MENCH, M., LAGERKVIST, A. e MAURICE, C., “Assessment of Zerovalent Iron For Stabilization of Chromium, Copper, And Arsenic in Soil”. *Environmental Pollution*, v. 144, pp. 62-69, 2006.

LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY (LLNL) da University of Califórnia. “*ParFlow Project – modeling surface and subsurface flow on high performance computers*”, Califórnia, 2007.

LIEN, H. L. e ZHANG, W., “Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes” . *Colloids and Surfaces*, v. 191, pp. 97-105, 2001.

MANCILHA, J. C., “*Estudo do Comportamento Químico do Ferro Micro e Nanoparticulado na Despoluição de Solos Contaminados com Metais Pesados*”. Dissertação de Mestrado, Programas de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologias Especiais na Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2006.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 518 de 25/03/2004 – Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

MULLIGAN, C.N., YONG, R. N. e GIBBS, B. F., “Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation”. *Engineering Geology*, v. 60, pp. 193-207, 2001.

MUKHOPADHYAY, B., SUNDQUIST, J. E SCHMITZ, R. J., “Removal of Cr (VI) from Cr-contaminated Groundwater Through Electrochemical Addition of Fe (II)”. *Journal of Environmental Management*, v. 82, pp. 66-76, 2007.

PEREIRA, W. S. e FREIRE, R. S., “Ferro Zero: Uma Nova Abordagem Para o Tratamento de Águas Contaminadas Com Compostos Orgânicos Poluentes”. *Química Nova*, v. 28, pp. 130-136, 2005.

SUN, Y., LI, X., CAO, J., ZHANG, W. e WANG, H. P., “Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles”. *Advances in Colloidal and Interface Science*, v. 120, pp. 47-56, 2006.

SOUZA, M. G. O., “*Utilização de Nanopartículas de Ferro na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Compostos Orgânicos*”. Dissertação de Mestrado, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), março, 2007.

YAO, W. e BYRNE, R. H., “Determination of Trace Chromium (VI) And Molybdenum (VI) in Natural and Bottled Mineral Waters Using Long Pathlength Absorbance Spectroscopy (LPAS)”. *Talanta*, v. 48, pp. 277-282, 1999.

XU, Y. e ZHAO, D., “Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil Using Stabilized Iron Nanoparticles”. *Water Research*, v. 41, pp. 2101-2108, 2007.

ZHANG, W., WANG, C.B. e LIEN, H. L., "Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles". *Catalysis Today*, v. 40, pp. 387-395, 1998.