

Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Química Analítica Laboratório de Química Ambiental - LQA Programa de Pós-Graduação em Química



"TRATAMENTO REDUTIVO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM CROMO HEXAVALENTE"

Aluna: Débora Vilela Franco Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Tese de Doutorado – Área de Química Analítica

Campinas, 04 de dezembro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

F848t	Franco, Débora Vilela. Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente / Débora Vilela Franco Campinas, SP: [s.n], 2008.
	Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.
	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Solo - Contaminação. 2. Cromo hexavalente. Cinética de redução. 3. Ferro zero-valente coloidal. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Reduction treatment of soil and groundwater contaminated with hexavalent chromium

Palavras-chaves em inglês: Soil - Contamination, Hexavalent chromium, Reduction kinetics, Zero-valent iron colloidal

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (orientador), Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Dosil Pereira de Jesus (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto (DQ-UFSCAR), Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (DQ-UFPR)

Data de defesa: 04/12/2008

How little I Know of this world Deeds of men, cities, rivers, Mountains, arid wastes, Unkown creatures, unacquainted trees! The great Earth teems And I know merely a niche.

Rabindranath Tagore, 1913

6

Ao meu marido, Leonardo, aos meus pais Tarcísio e Vera e irmãos Fábio e Alexandre que sempre me apoiaram, confiaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, por ter dado a oportunidade de trabalhar no LQA, pela dedicação, confiança, amizade, pelo aprendizado e por todas as correções dos relatórios, bem como pela constante orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu marido Leonardo, que sempre me apoiou, por tudo que me ensinou, por todas as longas e tediosas correções, discussões e contribuições valiosas neste trabalho e por fim a atenção e carinho dedicado todo esse tempo.

A todos os amigos do laboratório, Nívea, Cassiana, Cláudia, Amanda, Cristiane, Maria Lúcia, Matheus, Marcos, Emanuel, Glauciene, Cássio, Alexandre, Emerson, Juliana, Klécia, Lucas, Silvia e Aluísio por todos os momentos alegres que passamos, tanto no laboratório quanto nas festas do LQA e GIA. Gostaria de fazer um agradecimento em especial para a Nívea pela amizade e companheirismo e por sempre me ajudar nas horas que precisei e a Maria Lúcia pela amizade e pelo nosso trabalho desenvolvido em conjunto no laboratório. Também gostaria de agradecer ao Mateus por me socorrer muitas vezes no computador.

Ao Anderson pela amizade e por sempre me ajudar com minhas tarefas, as vezes impossíveis, mas que ele sempre dava um jeito de conseguir.

Ao pessoal da CPG pele trabalho desenvolvido no IQ.

Aos professores do Instituto de Química, em especial a professora Carol H. Collins e ao professor Zezzi por todas as dicas e pelo excelente trabalho desenvolvido no IQ.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao Fontana, por toda atenção e sempre muito prestativo.

Ao Instituto de Química da UNICAMP por toda a infra-estrutura oferecida.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Aos meus familiares pela confiança e apoio durante o doutorado.

Aos meus amigos, Aline Morais, Aline Rodrigues, Elaine, Tatiana, Karla, Késsia, Suédes, Juliano, Lucas, Juninho, Tiago, Marta pelos momentos de alegria.

"

E a todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação profissional.

Débora Vilela Franco (e-mail: dvfranco@hotmail.com)

Formação Acadêmica

Pós-Graduação:	Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental Doutorado em Ciências Período: Mar/2005-Dez/2008
	Universidade Federal de Uberlândia – UFU Instituto de Química – Laboratório de Eletroquímica Mestrado em Físico-Química Período: Mar/2003-Fev/2005
Graduação:	Universidade Federal de Uberlândia - UFU Instituto de Química Bacharelado em Química Período: Ago/1998-Dez/2002

Estágios e Atividades Acadêmicas

Projeto de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP Bolsista: CNPq. Período: Mar/2005-Dez/2008

Auxiliar Didático/Monitoria da Disciplina QA-582 Instituto de Química – UNICAMP. Período: Ago/2006-Dez/2006

Projeto de Mestrado, Instituto de Química – UFU Bolsista: CAPES. Período: Nov/2003-Fev/2005.

Estágio Empresa Cargill Agrícola S.A. Uberlândia. Período: Mar/2003-Set/2003.

Estágio para conclusão do curso de Bacharelado em Química Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Período: Maio/2002 – Nov/2002

Projeto de Iniciação científica – Instituto de Química - UFU Bolsista FAPEMIG (Projetos 045/2000, 003/2001 e A015/2002). Período: Mar/2000-Fev/2003.

Artigos Publicados

- Franco, D.V., Da Silva, L.M., Jardim, W.F. Reduction of hexavent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-bath conditions. *Water air soil pollut.* **2008**, no prelo (DOI: 10.1007/s11270-008-9790-0)
- Franco, D.V. Jardim, W.F. Remediação de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente utilizando nanopartículas de ferro zero valente estabilizadas. *Áreas Contaminadas - remediação e revitalização*, **2008**, *4*, 165-174.
- Franco, D.V., Jardim, W.F., Boodts, J.F.C, Da Silva, L.M. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. *CLEAN*, **2008**, *36*, 34-44.
- Franco, D.V., Da Silva, L.M., Jardim, W.F., Boodts, J.F.C. Influence of the electrolyte composition on kinetics of the evolution reaction and ozone production processes. *J. Braz. Chem. Soc*, 17, **2006**, 746-757.
- Da Silva, L.M., Franco, D.V., Fórti, J.C, Jardim, W.F., Boodts, J.F.C. Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. *J. Appl. Electrochem.* 36, **2006**, 523-530.
- Da Silva, L.M., Franco, D.V., De Faria, L.A., Boodts, J.F.C. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of Ti/(IrO₂+Ta₂O₅) electrodes, prepared using controlled cooling rate, for oxygen evolution and ozone production. *Electrochim. Acta.* 49, **2004**, 3977-3988.

Artigos Submetidos

- Franco, D.V., Da Silva, L.M., Jardim, W.F. Chemical reduction and leaching process of hexavalent chromium present in contaminated soil under flow conditions: a kinetic study. *J. Environ. Monit.*, submetido (**2008**).
- Franco, D.V., Da Silva, L.M., Jardim, W.F. Chemical reduction of hexavalent chromium and its immobilization under batch conditions using a slurry reactor. *Water air soil pollut.* Submetido (**2008**)

Capítulo de livro

Especiação de metais em sedimentos. Teixeira, E.C.; Rodrigues, M.I.K.; Franco, D.V.; Grassi, M.T.; Anjos, V.E. & Jardim, W.F. Em: Ambiente e Sedimentos, Poleto, C. (Organizador), Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 229-276, 2008. ISBN 978858868624-3.

Participação em Eventos Científicos

- VI The Sixth International Conference on Oxidation & Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater. Período: 22-25/09/2008. San Diego, Califórnia. Reduction of the hexavalent chromium in soil and ground water using zerovalent iron under batch and semi-batch conditions: a kinetic study. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Wilson F. Jardim.
- IV Encontro Nacional de Química Ambiental. Período: 11-14/03/2008. Aracajú, SE. Estudo cinético de remoção de cromo hexavalente presente em solo contaminado empregando-se reatores do tipo coluna recheada. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Wilson F. Jardim.
- V Seminário Internacional sobre Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas. Período: 05-07/11/2007, São Paulo, SP. Remediação de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente utilizando nanopartículas de ferro zero-valente estabilizado. Débora V. Franco e Wilson F. Jardim.
- IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Período: 29-31/10/2007, Cubatão, SP. Ensaios em coluna envolvendo a aplicação de agentes redutores no tratamento de solo contaminado com cromo hexavalente. Débora V. Franco e Wilson F. Jardim.
- 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Período: 31/05-03/06/2007, Águas de Lindóia, SP. Redução e imobilização de cromo hexavalente em solo contaminado utilizando-se diferentes agentes redutores. Débora V. Franco e Wilson F. Jardim.
- IV Seminário Internacional sobre Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas. Período: 6-7/11/2006, São Paulo, SP. Ensaios dinâmicos em coluna para avaliar a redução *in situ* de cromo hexavalente em solo contaminado usando diferentes agentes redutores. Débora V. Franco e Wilson F. Jardim.
- XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Período: 04-07/12/2005, Londrina, PR. Aplicação do ozônio gerado eletroquimicamente na descoloração de soluções de corantes têxteis. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Julien F. C. Boodts e Wilson F. Jardim.
- XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Período: 04-07/12/2005, Londrina, PR. Influência do eletrólito sobre a impedância faradáica referente a reação de desprendimento de O₂/O₃. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Julien F. C. Boodts e Wilson F. Jardim.

- III Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Período: 3-5/10/2005, Campinas, SP. Estudo da degradação de corantes empregados na indústria têxtil usando ozônio gerado eletroquimicamente. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Wilson F. Jardim e Julien F. C. Boodts.
- XII ENEQ, III ECOG, XIII ECODEQ, V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO). Período: 27-30/07/2004, Goiânia, GO. A Utilização do Ozônio Gerado Eletroquimicamente na Degradação de Corantes Industriais. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, J.F.C. Boodts.
- XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Período: 30-02/06/2004, Salvador. Degradação Fotocatalítica de um Modelo de Efluente Contendo 2-clorofenol, empregando associação entre TiO₂ e um fotosensibilizador. D.V. Franco, B. Rodrigues, L.F. Ferreira, S.G. da Silva, J.A. Miranda, L. de Oliveira, C. Sattler, A.E.H. Machado.
- XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Periodo: 11-13/02/2004, San José, Costa Rica. Caracterização Eletroquímica de um Reator para a Geração de Ozônio. Leonardo M. Da Silva, Débora V. Franco, Julien F. C. Boodts.
- II Mostra de Pós-Graduação. Período: 03-04/10/2003, Uberlândia MG. Investigação da Influência da Adsorção Competitiva de Ânion da Morfologia do Eletrodo nas Reações de Desprendimento de Oxigênio (RDO) e Formação de Ozônio (RFO). Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Julien F.C. Boodts.
- 54th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry. Período: 31/08-05/09/2003, São Pedro, SP. The influence of competitive anion adsorption and electrode morphology on the oxygen evolution reaction (OER) and electrochemical ozone production (EOP) processes. Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva, Julien F. C. Boodts.
- XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Período: 01-05/12/2002, Araraquara, SP. Investigação da Influência $[H_2SO_4]$, em $[H^+]$ constante, nos processos da RDO e RFO em eletrodos de β -PbO₂. Parte I – Caracterização Superficial In Situ e Estudo Cinético. Débora V. Franco, Leonardo. M. Da Silva, Julien F.C. Boodts.
- XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Período: 18-20/11/2002, Viçosa, MG. Síntese e Caracterização e Estudos Eletroquímicos do complexo de Rutênio(II) com o Ligante Polidentado: 1,2-bis[4-(4-Metil-2,2-Dipiridil)]Etano. Débora V. Franco e Luis A. Pavanin.
- XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry Joint Brazilian/Italian Inorganic Chemistry. Período: 1-4/09/2002, Ouro Preto, MG. Synthesis, Characterization in Electrochemical Investigation of a Ruthenium(II) Complex with the Polilinked Ligand: 1,2-bis[4-(4-Methyl-2,2-Dipyridil)]Ethane. Débora V. Franco, Luis A. Pavanin.

- XIV Jornada Brasileira de Iniciação Científica no XLI Congresso Brasileiro de Química. Período: 24-27/09/2001, Porto Alegre. Síntese e Espectro Eletrônico dos Complexos [Ru(NH₃)₅(L)]Cl₂ (L = 4-aminopiridina, ácido isonicotínico). Débora V. Franco e Luis A. Pavanin.
- XIII Jornada Brasileira Cientifica de Química e XL Congresso Brasileiro de Química. Período: 23-26/10/2000, Recife. Síntese e Caracterização de Pontes Peptídicas para Utilização em Sistemas Supramoleculares. Débora V. Franco e Luis A. Pavanin.
- XXIV Congresso Latinoamericano de Química e XXI Congresso Peruano de Química. Período: 15-19/10/2000, Lima, Peru. Síntese e Caracterização de Pontes Peptídicas para Utilização de Sistemas Supramoleculares. Débora V. Franco, João M. Madurro, Luis A. Pavanin.
- XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Período: 23-26/10/1999, São João Del Rei, MG. Compostos supramoleculares: desenvolvimento de metodologia para síntese e caracterização de complexos metálicos contendo ligações peptídicas. Débora V. Franco e Luis A. Pavanin.

Cursos Extracurriculares

- "Cálculo de Incertezas" no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro com carga horária de 24 horas no período de 23-25/11/2005.
- "Modelagem geoquímica aplicada à remediação de solos e água subterrânea, com ênfase em barreiras reativas permeáveis (BRP)", com carga horária de 16 horas no período de 21-22/06/2005.
- "Fundamentos em eletroquímica do estado sólido: introdução à análise no domínio da freqüência de sistemas eletroquímicos" ministrado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia com carga horária de 36 horas no segundo semestre de 2003.

RESUMO

TRATAMENTO REDUTIVO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM CROMO HEXAVALENTE

A redução química do cromo hexavalente, Cr(VI), presente em solo e água subterrânea contaminados, foi investigada empregando-se diferentes agentes redutores (batelada e semi-batelada) para avaliar a extensão da redução do Cr(VI) e da imobilização (precipitação) do cromo trivalente, Cr(III). O estudo comparativo envolvendo o uso de diferentes agentes redutores evidenciou que as espécies Fe(II) e FZVcol (nanopartículas estabilizadas com carboximetilcelulose) apresentaram os resultados mais promissores para a remoção do Cr(VI), visto que houve uma redução quantitativa desta espécie com sua concomitante imobilização. A aplicação do Fe(II) e FZVcol nas razões molares 1[Cr(VI)]:20[Fe(II)] e 1[Cr(VI)]:4[FZVcol] resultou na conversão redox superior a 98% e na imobilização das frações de Cr(VI) lábil e trocável. Foi verificado para o Fe(II), que o aumento da velocidade do fluxo volumétrico (G) resulta na diminuição do número de volume de poro para o tratamento do solo e da quantidade de Cr(VI) residual. O estudo hidrodinâmico teórico da coluna recheada com solo (meio poroso) permitiu mensurar o grau de dispersão do redutor na coluna frente ao modelo pistonado de escoamento em função de G mediante o cálculo do coeficiente de dispersão mássica volumétrico ($k_{\rm DV}$), o qual foi calculado a partir da modelagem da curva de saturação experimental. Foi verificado em todos os casos que a cinética do processo redox Cr(VI)/Cr(III) segue uma lei empírica de velocidade de pseudo-primeira ordem. A complexidade cinética do processo redox foi evidenciada pela dependência da constante de velocidade global de pseudo-primeira ordem (k^*) com o tempo de reação, G e a concentração inicial do redutor. Um modelo cinético fenomenológico foi proposto para se obter uma expressão representativa de k^* nas diferentes situações experimentais investigadas, bem como nos casos limites previstos. Um esquema reacional global foi proposto para representar os diferentes processos elementares envolvendo as espécies Cr(VI) e Cr(III) na matriz porosa (solo/água subterrânea). Um ensaio de tratamento em escala piloto foi realizado in situ tendo-se como balizadora as condições experimentais mais promissoras obtidas nos estudos realizados em escala laboratorial.

ABSTRACT

REDUCTIVE TREATMENT OF SOIL AND GROUNDWATER CONTAMINATED WITH HEXAVALENT CHROMIUM

Chemical reduction of the hexavalent chromium, Cr(VI), present in contaminated soil and groundwater was investigated using several different reductants (batch and semibatch) in order to evaluate the extension of Cr(VI) reduction and the immobilization (precipitation) of trivalent chromium, Cr(III). A comparative study concerning the use of different reductants revealed that Fe(II) and ZVIcol (nanoparticles stabilized with carboximethylcellulose) present the most promising findings for the Cr(VI) removal, since it was found that a quantitative reduction of this specie is accompanied by its immobilization. Application of Fe(II) and ZVIcol using the 1[Cr(VI)]:20[Fe(II)] and 1[Cr(VI)]:4[ZVIcol] molar ratios resulted in a redox conversion degree higher than 98% and in the immobilization of the labile and the exchangeable Cr(VI) fractions. It was verified for Fe(II) that increasing the volumetric flow rate (G) both the pore volume necessary for the redox treatment and the residual Cr(VI) decrease. The theoretical hydrodynamic study concerning the packed column reactor containing soil (porous medium) permitted to evaluate the reductant dispersion degree inside the column in relation to the plug-flow model as functions of G by measuring the volumetric mass dispersion coefficient (k_{VD}), which was calculated from simulation of the experimental saturation curve. In all cases, it was found the kinetics of the Cr(VI)/Cr(III) redox process follows a pseudo-first order rate law. The complexicity concerning the kinetic process was evidenced by the dependence of the overall pseudo-first order kinetic rate constant (k^*) on reaction time, G and the initial concentration of the reductant. A phenomenological kinetic model was proposed in order to obtain a relation capable to represent k^* for the different experimental conditions investigated, as well for the possible limit cases. An overall reaction scheme was proposed in order to describe the different elementary processes concerning the Cr(VI) and Cr(III) species, which take place inside the porous soil matrix (soil/groundwater). A pilot scale test was carried out in situ taking into account the best experimental scenario obtained in laboratory.

SUMÁRIO

•

LISTA DE FIGURAS	XXV
LISTA DE TABELAS	XXXI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES	XXXII
SINOPSE	1
I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
I.1. METAIS E CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE	2
I.2. CROMO NO AMBIENTE	4
I.2.1. Fontes de contaminação de cromo	4
I.2.2. A hidrogeologia e a química do cromo no solo e na água subterrânea.	6
I.2.2.1. Transporte do poluente	7
I.2.2.1.1. Advecção	8
I.2.2.1.2. Dispersão	9
I.2.3. Reações químicas do cromo em solução	12
I.2.3.1. Reações de precipitação/dissolução	12
I.2.3.2. A química redox do cromo	15
I.2.3.2.1. Redução do cromo	19
I.2.3.2.2. Oxidação do cromo	20
I.2.4. Reações químicas de interface	22
I.2.4.1. Processos de sorção/dessorção em solos	22
I.3. TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO IN SITU DE SOLOS E	ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS CONTAMINADOS COM CROMO HAXAVALENTE	24
I.3.1. Redução da toxicidade de ambientes contaminados	25
I.3.1.1. Zonas reativas: redução química do Cr(VI)	26
I.3.2. Remoção do contaminante	28
I.3.2.1. Processo de bombeamento e tratamento	28
I.3.2.2. Lavagem de solo e extração de cromo	31
I.3.2.3. Eletrocinética	32

1.3.3. Tecnologias de Contenção de Poluentes
I.3.3.1. Barreira reativas permeáveis (BRP)
I.4. QUALIDADE DE ÁGUAS E SOLOS
I.4.1. Água potável
I.4.2. Água subterrânea
I.4.3. Solo
I.5. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CROMO EM SOLO
I.5.1. Cromo total
I.5.2. Especiação de cromo
II – OBJETIVOS41
III – MODELO CONCEITUAL DO SÍTIO CONTAMINADO COM CROMO
HEXAVALENTE43
III 1 SITUAÇÃO ATUAL DO SÍTIO CONTAMINADO 43
III.2. MATERIAIS E MÉTODOS
III.2.1. Coleta, preservação e armazenagem das amostras de água subterrânea47
III.2.2. Campanha de coleta de água subterrânea e solos: Julho - 2005
III.2.3. Procedimentos utilizados na caracterização da água subterrânea e de solos
III.2.3.1. Ensaios da caracterização da água subterrânea
III.2.3.1.1. Temperatura
III.2.3.1.2. pH
, III.2.3.1.3. O _{2 dissolvido}
III.2.3.1.4. Condutividade elétrica
III.2.3.1.5. Carbono Orgânico Total (COT)54
III.2.3.1.6. Método turbidimétrico para determinação de sulfato
III.2.3.1.7. Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente56
III.2.3.1.8. Determinação das espécies Cr _{total} e Fe _{total} por espectroscopia de
absorção atômica por atomização em chama (FAAS)
III.2.3.2. Caracterização das amostras de solo
III.2.3.2.1. Teor de Umidade58

III.2.3.2.2. Análise de tamanho de partícula – textura – método da pipeta58
III.2.3.2.3. Medida do pH em solução de cloreto de cálcio60
III.2.3.2.4. Digestão do solo para determinação de Cr(VI) _{lábil} 60
III.2.3.2.5. Digestão do solo para determinação de Cr(VI) _{trocável} 61
III.2.3.2.6. Digestão do solo para determinação do Cr(VI) _{total} 62
III.3. MODELO CONCEITUAL DO SÍTIO CONTAMINADO63
III.3.1. Estudos de especiação do cromo63
III.3.2. Mapeamento e identificação da densidade dos sítios de adsorção e/ou
complexação das espécies de Cr(VI)70
IV - ESTUDOS DE REDUÇÃO, LIXIVIAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DO CROMO
HEXAVALENTE PRESENTE EM SOLO CONTAMINADO
IV.1. MECANISMOS DE REMOÇAO DO CR(VI)
IV.2. PARAMETROS QUE INFLUENCIAM NO TRATAMENTO REDUTIVO
REALIZADO EM MEIO POROSO SOB CONDIÇÕES DINAMICAS
IV.3. MATERIAIS E METODOS81
IV.3.1. Ensaios em Batelada81
IV.3.2. Ensaios redutivos dinâmicos do Cr(VI) empregando-se coluna recheadas83
IV.3.3. Estudo hidrodinâmico envolvendo o transporte de massa da solução redutora
no reator tipo coluna recheada87
IV.3.4. Extração do Cr(VI) residual presente no solo recheado após o tratamento
redutivo em coluna
IV.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO89
IV.4.1. Ensaios redutivos e de imobilização da espécie Cr(III) realizados em
batelada
IV.4.2. Ensaios redutivos do Cr(VI) realizados em condições dinâmicas91
IV.4.3. Estudo cinético de redução do Cr(VI) realizado em condições dinâmicas em
reatores do tipo coluna recheada101
IV.4.3.1. Estudo hidrodinâmico envolvendo o transporte de massa da solução
redutora no reator tipo coluna recheada101
IV.4.3.2. Estudo cinético de remoção do Cr(VI)108

V – APLICAÇÃO DO FERRO ZERO-VALENTE COLOIDAL NA REDUÇÃO QUÍMICA
DE CROMO HEXAVALENTE117
V.1. MATERIAIS E MÉTODOS119
V.1.1. Síntese do ferro-zero valente (FZV)119
V.1.1.1. Síntese do FZVcol119
V.1.1.2. Síntese do FZVne120
V.1.2. Remediação em batelada de água subterrânea contaminada com cromo
hexavalente via processo redox empregando-se o agente redutor FZV121
V.1.3. Redução de Cr(VI) em condições hidrodinâmicas empregando-se o FZV122
V.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO123
V.2.1. Redução química e imobilização do cromo presente em água subterrânea 123
V.2.2. Remoção do Cr(VI) empregando a suspensão FZVcol129
V.2.3. Estudo cinético de remoção do Cr(VI) empregando a suspensão FZVcol132
V.2.4. Esquema reacional representativo da remoção do Cr(VI) com FZVcol135
V.2.5. Determinação do conteúdo de Cr(VI) residual após os ensaios de remediação
realizados em condições de semi-batelada136
VI – ENSAIO REDUTIVO REALIZADO IN SITU139
VII – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS145
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS151

LISTA DE FIGURAS

•

Figura I.1:	Desenho esquemático do movimento da pluma ocasionado por
	advecção e por dispersão (Nyer 2001)10
Figura I.2:	Diagrama da solubilidade em função do pH para as espécies de Cr(III).
	As linhas sólidas representam a interface solução-sólido para diferentes
	extensões da hidroxilação. As linhas tracejadas representam a
	ocorrência da espécie (Cr,Fe)(OH)3 para diferentes valores da fração
	molar, x, da espécie $Cr(OH)_3$ (Rai et al. 1989)14
Figura I.3:	Diagrama de Pourbaix para o cromo (25 $^{\circ}$ C e 1 atm) (Palmer & Wittbrodt
	1991)
Figura I.4:	Exemplo da aplicação de tecnologias baseadas em zonas reativas
	visando a remediação de solo contaminado. TCE = tetracloroetano e AS
	= água subterrânea. (Lenzo 2001)26
Figura I.5:	Curva teórica para a dependência da concentração do poluente com o
	tempo de bombeamento. A curva pontilhada indica o valor da remoção
	teórica enquanto que a curva cheia indica a remoção real com cauda, a
	qual pode permanecer acima dos níveis de concentração permitidos
	(Nyer 2001). Padrão de limpeza é referente ao valor alvo dado pela
	agência de proteção ambiental29
Figura I.6:	Linhas de fluxo na vizinhança de um poço de bombeamento delineando
	a zona de captura onde é destacado o ponto de estagnação e os
	caminhos de fluxo diferenciais (Palmer & Wittbrodt 1991)30
Figura I.7:	Esquema representativo do processo de remediação eletrocinético CA =
	corrente alternada, CC = corrente contínua (U.S.EPA 2000)
Figura I.8:	Esquema representativo de processos distintos de tratamento baseados
	no uso de BRP: esquerda (sistema portão afunilado) e direita (barreira
	contínua) (U.S.EPA 2000)35
Figura I.9:	Esquema proposto por James et al. (1995) para a extração das parcelas
	de Cr(VI) solúvel, trocável e insolúvel de solos. A solução de
	NaOH/CaCO $_3$ extrai a fração total de Cr(VI) do solo e por diferença

obtem-se a fração do Cr(VI)insolúvel de acordo com a seguinte relação: [Cr(VI)insolúvel] = [Cr(VI)]total – [CrVI)]lábil – [Cr(VI)]trocável......40

- Figura III.1:Vista aérea parcial do sítio contaminado com destaque para a
localização da antiga fábrica de sais de cromo......44
- Figura III.2: Localização dos 28 poços de monitoramento do aqüífero superior e 9 poços de monitoramento no aqüífero inferior, do sistemas de drenos (linhas pontilhadas cor rosa) localizados no local contaminado e os valores para o cromo hexavalente nas águas subterrâneas para o aqüífero superior referentes ao período de maio/2005......46

- Figura III.5: Localização aproximada dos pontos de amostragem de solo realizado na campanha de julho/2005. As linhas pontilhadas indicam os três sistemas de drenos onde a água subterrânea contaminada é bombeada e tratada.

- **Figura III.8:** Especiação do cromo nas amostras de água subterrânea não-filtradas coletadas na campanha de julho/2005 no sítio contaminado. O valor de Cr(III) foi calculado por diferença ([Cr(III)] = [Cr(total)]-[Cr(VI)]). Limite de detecção do método para Cr(total) é 0,05 mg L⁻¹. Limite de detecção do método para Cr(VI) é 0,01 mg L⁻¹. Concentração em escala logarítmica.

Figura III.9: Especiação do cromo nas amostras de água subterrânea filtradas coletadas na campanha de julho/2005 no sítio contaminado. O valor de

Cr(III) foi calculado por diferença ([Cr(III)] = [Cr(total)]-[Cr(VI)]). Limite de detecção do método para Cr(total) é 0,05 mg L⁻¹. Limite de detecção do método para Cr(VI) é 0,01 mg L⁻¹. Concentração em escala logarítmica.

- Figura IV.1:
 Principais processos de redução e fixação do cromo que podem ocorrer

 na matriz porosa.
 77

- Figura IV.9: Resultados dos ensaios em batelada para o extrator água subterrânea sintética (ASS) e para os redutores Fe(II), AA, BSS na razão molar 1:20. Tempo de reação: 24 horas a 120 rpm. AA: ácido ascórbico e BSS: bissulfito de sódio......90
- Figura IV.11: Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de Fe(II). Razão molar [Cr(VI):Fe(II)] = 1:20. G = 0,30 ± 0,01 mL min⁻¹. VMP ≤ 0,05 mg L⁻¹.
 ¹. [Cr(VI)]₀ = 300 mg L⁻¹.
- **Figura IV.12:** Número de Volume de Poro (NVP) necessários para se obter o valor máximo permitido (VMP) para a espécie Cr(VI) em diferentes razões molares para os redutores Fe(II), AA e BSS. $G = 0.30 \pm 0.01$ mL min⁻¹. VMP ≤ 0.05 mg L⁻¹.....95
- Figura IV.14: Dependência do Número de Volume de Poro (NVP) e dos percentuais de Cr(VI) lixiviado, reduzido e residual com a vazão da solução redutora Fe(II). Razão molar [Cr(VI)]:[Fe(II)] = 1:20......100

- **Figura IV.18:** Dependência não-linear da relação k_{DV} vs. *G* e a respectiva forma linearizada na forma semi-logarítmica (ln[(k_{DV} + 0,862)/0,818] vs. *G*)..107
- Figura V.2: Aparência macroscópica das diferentes suspensões obtidas de FZV: (A)
 FZV sem polímero (sem ultra-som); (B) FZV sem polímero (com ultra-som); (C) FZV com polímero (sem ultra-som) e (D) FZV com polímero (com ultra-som).

Figura V.5:	Diferenças de coloração em função das condições empregadas na
	redução do Cr(VI) com os redutores Fe(II), FZVg FZVne e FZVcol127
Figura V.6:	Esquema representativo da hidrólise parcial do CMC em meio ácido
	resultando na liberação do FZV128
Figura V.7:	Variação da concentração do Cr(VI) e do pH em função do NVP injetado
	na coluna. $G = 0.30 \pm 0.01 \text{ mL min}^{-1}$
Figura V.8:	Esquema representativo da redução e imobilização do Cr(VI) na
	superfície do FZV134
Figura V.9:	Frações das espécies de Cr(VI) definidas operacionalmente antes e
	após o tratamento do solo136

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1:	Valores orientadores para solos utilizados pela CETESB (2005)
Tabela III.1:	Descrição dos pontos de amostragem da água subterrânea coletados na
	campanha de julho/200550
Tabela III.2:	Descrição dos pontos de amostragem da água subterrânea na campanha
	de julho/2005
Tabela III.3:	Resultado das análises químicas e físicas das amostras de água
	subterrânea coletadas no sitio contaminado na campanha de julho/200571
Tabela III.4:	Análise Granulométrica – Método da Pipeta72
Tabela III.5:	Parâmetros físico-químicos extraídos das amostras de solo coletadas no
	sítio contaminado na campanha de julho/200573
Tabela IV.1:	Resultados dos ensaios em batelada (media ± desvio padrão) para a
	solução extratora água subterrânea sintética (ASS) e os redutores Fe(II),
	AA e BSS para a amostra de solo (mistura S-05+S-06). Tempo de reação
	= 24 horas a 120 rpm a 25 °C (<i>n</i> = 2)89
Tabela IV.2:	Valores de Cr(VI) lábil, trocável, insolúvel e residual para as diferentes
	condições experimentais estudadas para os redutores Fe(II), AA e BSS (n
	= 2)
Tabela IV.3:	Influência da relação mássica e do tipo de agente redutor sobre a cinética
	global de remoção do Cr(VI). $G = 0.30 \pm 0.01 \text{ mL}^3 \text{ min}^{-1}$
Tabela IV.4:	Influência da velocidade linear do fluido (G) sobre a cinética global de
	remoção do Cr(VI). [Fe(II)] ₀ = 1000 mg L ⁻¹ . Razão molar [Cr(VI)]:[Fe(II)] =
	1:20111
Tabela V.1:	Condições experimentais empregadas nos estudos de remediação
	envolvendo o cromo hexavalente empregando-se diferentes espécies de
	ferro
Tabela V.2:	Parâmetros obtidos nos ensaios de remediação realizados em batelada.
	Tempo de reação = 24 h (120 rpm e 25 °C)124
Tabela V.3:	Influência da razão molar [Cr(VI)]:[FZVcol], nos parâmetros mensurados
	durante o processo de remediação do solo contendo a espécie Cr(VI)133

•

AA	Solução de ácido ascórbico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
as	Área superficial específica das nanopartículas de FZV (m 2 g $^{-1}$)
ASS	Água subterrânea sintética
BRP	Barreira reativas permeáveis
BSS	Solução de bissulfito de sódio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
СМС	Carboximetilcelulose
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
СОТ	Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)
Fe(II)	Solução de sulfato ferroso
FZV	Ferro zero-valente
FZVcol	Ferro zero-valente coloidal
FZVne	Ferro zero-valente não estabilizado
FZVg	Ferro zero-valente granulado
G	Velocidade do fluxo volumétrico (mL min ⁻¹)
Eн	Potencial redox em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (mV)
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica por atomização em chama
EDX	Espectroscopia de raios-X dispersivo
K	Condutividade hidráulica (mL s ⁻¹)
k	Constante cinética global para a reação redox (h ⁻¹)
<i>k</i> *	Constante cinética aparente da reação redox (h ⁻¹)

<i>k</i> _{ADS}	Constante de adsorção para o agente redutor (h ⁻¹)
k _{OXI}	Constante cinética para a reação de oxidação do Fe(II) (h ⁻¹)
<i>k</i> _{VD}	Coeficiente de dispersão mássica volumétrica (h ⁻¹)
k _{SA}	Constante cinética heterogênea para as nanopartículas de FZV (L $h^{-1}\text{m}^{-2})$
VMP	Valor de concentração máxima permitida para o cromo (mg L ⁻¹)
VP	Volume de poro (mL)
NVP	Número de volume de poro
U.S.EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV/VIS	Espectrometria de absorção na região do ultravioleta-visível
ν	Velocidade linear do fluído (cm h ⁻¹)

SINOPSE

O presente estudo foi estruturado em oito capítulos visando facilitar a articulação dos diversos assuntos interdisciplinares abordados. O primeiro capítulo introduz o importante tema relacionado à ocorrência antrópica do cromo no ambiente, bem como de sua distribuição. É também abordado neste tópico os principais tipos de tratamento para solos contaminados, a regulamentação ambiental e os principais métodos analíticos utilizados na determinação das diferentes formas de cromo em amostras líquidas e sólidas. No segundo capítulo são abordados os principais objetivos deste trabalho, enquanto que no terceiro é apresentado um breve histórico do sítio contaminado de onde as amostras de solo e de água subterrânea foram obtidas. Foi também apresentado um modelo conceitual do sítio contaminado. Nos capítulos guarto e quinto são apresentados os estudos experimentais envolvendo a remoção do cromo hexavalente do solo contaminado e da água subterrânea através da realização de ensaios em batelada e semi-batelada em diferentes condições, empregando-se como agentes redutores o sulfato ferroso (Fe(II)), bissulfito de sódio (BSS), ácido ascórbico (AA) e diferentes espécies de ferro zero-valente (FZV). Estudos teóricos foram apresentados visando buscar uma maior compreensão a respeito dos processos físicos e químicos inerentes ao processo redox complexo ocorrendo no meio poroso (solo/água subterrânea). O sexto capítulo aborda os resultados do ensaio piloto realizado in situ empregando-se como redutor uma solução contendo o Fe(II). A racionalização dos resultados experimentais apresentados na Tese e as perspectivas futuras são contempladas no capítulo sete, ficando o capítulo oitavo destinado à bilbiografia utilizada.

I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1. METAIS E CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE

A contaminação da superfície da Terra por elementos metálicos decorrentes de diversas atividades antrópicas é um evento que ocorre há vários séculos (Markham 1995; Nriagu 1996; Hong et al. 1996; Shotyk 1998). Por exemplo, muitos materiais foram processados em quantidades significativas para sustentar o desenvolvimento de tecnologias que favoreceram o crescimento do império romano. A extração e utilização de metais como principais componentes da infra-estrutura que sustenta a sociedade e em bens de valor agregado tornou-se a base da civilização (Hursthouse 2001).

Com a revolução industrial ocorrida na Europa Ocidental, a introdução de tecnologias como a máquina a vapor e a utilização de combustíveis fósseis aumentaram a capacidade da sociedade em manipular os recursos naturais e de processar diversos tipos de materiais (Wedepohl 1991; Macklin 1992; Markham 1995). O impacto resultante desta revolução consistiu basicamente em estimular o crescimento da população, aumentando conseqüentemente a demanda por alimentos, produtos tecnológicos e energia. Em conseqüência, a baixa eficiência dos processos adotados neste período resultou no lançamento de diferentes resíduos na atmosfera e nos ambientes aquáticos e terrestres. A maioria dos desenvolvimentos tecnológicos ocorridos nesta época estava associada às melhorias obtidas na fabricação de ferro e aço para a indústria pesada (Hursthouse 2001).

Através do uso cada vez mais acentuado de elementos metálicos pelo homem, a contaminação da superfície terrestre foi consideravelmente agravada em virtude da exploração indiscriminada visando o processamento e o refino de minérios em grande escala sem, no entanto, haver uma preocupação com os rejeitos oriundos destas atividades (Wilmoth et al. 1991; Macklin 1992; Newson 1992). Isto, juntamente com a concentração populacional cada vez mais crescente nos grandes centros urbanos industrializados resultou no aumento expressivo da carga de poluentes lançados no meio ambiente circunvizinho a estas áreas (Lowe & Bowlby 1992).

No final do século XX, observou-se um declínio da produção em áreas tradicionalmente industriais acompanhada pelo aumento da população mundial e de uma preocupação crescente dos órgãos ambientais com os impactos causados ao meio

ambiente em escala global. Esta consciência ambiental tem resultado, desde então, num esforço coletivo visando à melhoria da qualidade dos diferentes ambientes poluídos (ar, água e solo) e no manejo racional do uso da terra em áreas urbanas e aquelas destinadas a fins mais nobres.

A sensibilização da sociedade com os problemas ambientais revelou a necessidade de se adotar práticas de manejo mais seguras concernentes aos solos e sedimentos, os quais freqüentemente apresentam uma composição complexa e bastante variada de contaminantes.

Um grande número de espécies metálicas e semi-metálicas utilizadas em larga escala em diferentes processos industriais são tóxicas (e.g. Hg, Pb, Cr, Cd e As) para os seres vivos, apresentando, portanto, grandes riscos para todo o ecossistema. Há vários passivos ambientais devido à presença destas espécies espalhados por todo o mundo. Este problema ambiental é de extrema importância visto que estas espécies não são degradáveis. Como conseqüência, é muito freqüente a verificação do acúmulo de metais, por exemplo, em diferentes ambientes onde estes manifestam sua toxicidade (Baird 2002).

Face a problemática exposta anteriormente, torna necessário o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias visando o gerenciamento e o manuseio adequado dos resíduos provenientes de diversas atividades antrópicas o qual constitui um assunto de primordial importância para nossa sociedade. É imperativo nas atuais circunstâncias que a recuperação de áreas altamente contaminadas e, ou degradadas seja um foco de discussão das agências de controle ambiental para que o quantitativo de passivos existentes diminua, permitindo assim o reuso destas áreas estéril.

Portanto, tecnologias emergentes visando a remediação *in situ* de solos são cada vez mais incentivadas. Vale à pena salientar que a remoção de poluentes em solos constitui um grande desafio do ponto de vista operacional devido à natureza sólida e complexa da matriz contaminada. Mesmo considerando estas enormes dificuldades operacionais para as atividades realizadas em campo, diversos processos de tratamento (físico, químico, eletroquímico e biológico) já estão sendo aprimorados, disponibilizados e implementados para a recuperação de sítios contendo espécies metálicas e semi-metálicas potencialmente tóxicas.

I.2. CROMO NO AMBIENTE

I.2.1. Fontes de contaminação de cromo

O cromo¹ (símbolo químico, Cr) é um importante metal utilizado na indústria em diversos produtos e processos (Nriagu 1988a). Em menos de 150 anos após sua descoberta em 1794 por Nicolas Vauquelin, este metal se tornou crucial para a sobrevivência da indústria militar e da economia de quase todas as nações industrializadas. O cromo foi e tem sido principalmente utilizado na obtenção do aço inoxidável, onde a presença deste metal confere uma boa passividade (resistência ao processo de corrosão) à superfície metálica e também modifica suas propriedades mecânicas (Nriagu 1988a).

Provavelmente, sem o uso do cromo para fins diversos, como é o caso do desenvolvimento de trens de alta velocidade, veículos automotores, satélites, vários reagentes químicos, tecnologia da galvanoplastia (cromação de superfícies), indústria de ferramentas mecânicas, etc., teria ocorrido um desenvolvimento tecnológico menos acentuado da sociedade moderna (Nriagu 1988b). Face ao uso em larga escala do Cr em vários processos industriais, a ocorrência deste metal em ambientes aquáticos e terrestres tem resultado em sérios problemas ambientais.

Os compostos de Cr são obtidos através do minério cromita, o qual apresenta as seguintes composições: $FeO \cdot Cr_2O_3$ ou $FeCr_2O_4$ (Hartford 1983). A espécie mineral $FeCr_2O_4$ pode ser reduzida quimicamente por uma variedade de métodos empregandose agentes redutores como o carbono, silício e alumínio (Hathway 1989). Materiais obtidos a partir da redução são usados para a produção de ligas de Cr. O cromato de sódio (Na₂CrO₄) é usualmente obtido pela oxidação do minério cromita, enquanto que o carbonato de sódio (Na₂CrO₄), óxido de cálcio (CaO) e cromato de cálcio (CaCrO₄) são compostos de cromo obtidos como subprodutos (Sreeram & Ramasami 2001). Detalhes sobre o processo industrial para a obtenção do Na₂CrO₄ pode ser encontrado em Kimbrought et al (1999).

¹O Cromo (ou Crômio) foi descoberto em 1794 por Nicholas Vauquelin, e seu nome vem do grego Khroma (cor) porque o metal gera sais de diversas cores em função do seu estado de oxidação.

Várias substâncias são derivadas do Na₂CrO₄, incluindo dicromatos (Na₂Cr₂O₇ ou K₂Cr₂O₇), óxido de cromo hexavalente (CrO₃), ácido crômico (H₂CrO₄) e outros óxidos de cromo (e.g. K₂CrO₄). O cromo é bastante utilizado na fabricação de pigmentos, partindo dos cromatos de bário, cálcio, estrôncio e chumbo (Sreeram & Ramasami 2001).

De acordo com De Young et al. (1984) os 10 milhões de toneladas de cromita consumidos anualmente em todo o mundo são geralmente distribuídos entre as três principais atividades industriais, na seguinte proporção: 76% (metalurgia), 13% (materiais refratários) e 11% (produtos químicos). No caso dos produtos químicos, inclui-se a produção de pigmentos, a eletrodeposição (aplicações estéticas, tratamento superficial anti-corrosão, etc.), aplicação dos derivados de cromo na preservação da madeira, na proteção anti-corrosão de torres de resfriamento, curtumes, entre outros.

Vale a pena ressaltar que as indústrias de couro e peles juntamente com o setor calçadista, é um dos setores mais produtivos no Brasil. Atualmente, a técnica de curtimento do cromo é utilizada em mais de 80% da produção mundial, sendo que, no Brasil, este número ultrapassa 90%. Dessa forma, durante décadas, consideráveis volumes de efluentes líquidos das empresas de couros e peles, com elevada carga poluidora orgânica e inorgânica, foram lançados *in natura* nos rios de diversos estados brasileiros (principalmente sul e sudeste), sendo os resíduos sólidos depositados diretamente no solo, geralmente nas margens dos rios ou em áreas consideradas improdutivas, como terrenos alagadiços, causando a contaminação destes ambientes (Rodrigues 2007).

A contaminação do meio ambiente por cromo pode ocorrer por diferentes mecanismos antrópicos. Apesar da liberação para o solo e sedimentos ocorrer de forma indireta via deposição atmosférica, constata-se que a contaminação majoritária é devida principalmente às perdas do líquido contendo Cr ou a disposição inadequada de resíduos sólidos, tais como os subprodutos do cromato ($Cr_2O_4^{2-}$), denominado lama, a escória da liga ferro-cromo, o resíduo do processo de galvanoplastia, curtimento de couro, etc. (Stanin 2005). Tais resíduos podem conter diferentes concentrações das espécies estáveis Cr(III) e Cr(VI), as quais apresentam solubilidades variadas em

ambientes aquosos (Stanin 2005). A presença, a forma e a concentração do Cr presente em efluentes dependem principalmente dos compostos de origem utilizados nos processos industriais e da composição do efluente. Portanto, fatores como o pH, a presença de outros resíduos orgânicos ou inorgânicos influenciam na forma como o cromo estará disponibilizado no efluente industrial (Calder 1988; Palmer & Wittbrodt 1991).

No Brasil existem poucos dados disponíveis sobre a contaminação por cromo hexavalente. No Estado de São Paulo, os dados disponíveis pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB 2007) mostram que até 2007 foram catalogadas aproximadamente 2.272 áreas contaminadas neste estado, sendo que aproximadamente 12% dessas áreas estão contaminadas com metais.

Já nos Estados Unidos da América (EUA), cerca de 1200 sítios estão na Lista de Prioridade Nacional apresentada pela sua Agência de Proteção Ambiental (U.S.EPA) para o tratamento do solo contaminado. Aproximadamente 63% destes sítios contaminados apresentaram contaminação por metais potencialmente tóxicos (Hazardous Waste Consultant 1996). Por exemplo, o chumbo foi encontrado em 15% destes sítios, enquanto que os metais cromo, cádmio e cobre apresentaram percentuais de ocorrência nas áreas contaminadas de 11, 8 e 7%, respectivamente (Mulligan et al. 2001).

I.2.2. A hidrogeologia e a química do cromo no solo e na água subterrânea

Como todo metal de transição, o cromo pode ocorrer em vários estados de oxidação que vão desde o Cr(0) até o Cr(VI). No entanto, em ambientes naturais as formas mais estáveis do cromo são o Cr(III) e o Cr(VI) (Eary & Rai 1988; Rai et al. 1989; Kimbrough et al. 1999).

A especiação de Cr no ambiente, particularmente na água subterrânea, é afetada primeiramente pelo potencial redox, E_h (condições redutoras ou oxidantes do meio) e pH (condições ácidas ou alcalinas do meio contaminado). Em geral, o Cr(VI) predomina sob condições oxidantes, enquanto que o Cr(III) predomina sob condições mais redutoras (Saleh et al. 1989; Stanin 2005).

Essas duas formas do Cr são bastante diferentes em suas propriedades tais como o estado de oxidação, características físico-químicas, mobilidade no ambiente, comportamento químico e bioquímico, biodisponibilidade e toxicidade. Mais notavelmente, o Cr(III) é considerado um elemento traço essencial para o metabolismo de diferentes organismos. Entretanto, ocorre que o Cr(VI) pode exercer efeitos tóxicos (propriedades mutagênicas) em sistemas biológicos (Stanin 2005). Além disso, os compostos de Cr(VI) são geralmente mais solúveis e conseqüentemente apresentam maior mobilidade em ambientes quando comparado aos compostos de Cr(III). Face a estas considerações é imperativo que a especiação do cromo em ambientes poluídos seja efetuada com o objetivo de se avaliar o grau de toxicidade e demais implicações da presença deste metal em diferentes ambientes.

Os diferentes processos químicos envolvendo o cromo incluem as reações adsorção/dessorção e redox, os processos de de precipitação/dissolução. Considerando-se a possibilidade da ocorrência desses processos, torna-se imperativo que os processos físicos e químicos que governam a migração, o estado de oxidação das espécies de cromo e suas concentrações sejam bem compreendidos. Os processos que controlam a distribuição e a especiação do cromo no meio ambiente são complexos e englobam processos físicos e químicos. Os processos físicos concernentes ao transporte no meio contaminado poroso incorporam a advecção e a dispersão, enquanto que os processos químicos são basicamente constituídos de reações redox (interconversões dos estados de oxidação distintos do Cr) e de reações de precipitação/dissolução e de processos de adsorção/dessorção localizados na interface sólido/líquido.

I.2.2.1. Transporte do poluente

Três processos básicos governam a extensão da migração do poluente na água subterrânea: (i) *advecção*, movimento causado pelo fluxo da água subterrânea; (ii) *dispersão*, movimento causado pela mistura irregular da água durante a advecção e (iii) *retardação*, principal mecanismo químico que ocorre durante a advecção onde há

tendência de redução na velocidade de migração do contaminante no aqüífero (Nyer 2001; Boulding & Ginn 2004).

I.2.2.1.1. Advecção

O transporte de uma substância dissolvida como é o caso dos íons de cromo solubilizados na água subterrânea é denominado advecção, a qual é quantificada pelo fluxo volumétrico da água subterrânea no aqüífero. Na maioria dos casos, a água subterrânea move-se a velocidade constante. Dependendo das características do aqüífero, a velocidade de escoamento pode variar consideravelmente no intervalo de magnitude de $10^{-6} - 10^{-3}$ cm s⁻¹ (Nyer 2001).

A determinação do fluxo volumétrico e de sua direção em um aqüífero requer o conhecimento prévio de algumas informações referentes à zona de contaminação. Uma vez obtidas as informações via experimentos conduzidos em campo e/ou laboratório, tem-se que a velocidade do fluxo volumétrico da pluma de contaminação pode ser estimada. A equação para o cálculo do fluxo nestes casos é dada pela lei de Darcy (Domenico & Schwartz 1998; Palmer & Wittbrodt 1991):

$$V = -\left(\frac{K}{n_e}\right)\frac{\Delta h}{\Delta x},\tag{I.1}$$

onde *V* = velocidade da água; *K* = condutividade hidráulica média do meio poroso irregular (não-isotrópico); n_e = porosidade efetiva para o fluxo e $\Delta h/\Delta x$ = gradiente hidráulico para o transporte da água subterrânea no aqüífero. O sinal negativo assegura uma velocidade positiva visto que o gradiente é sempre negativo; a água subterrânea flui sempre da parte mais alta para a mais baixa (força motriz hidráulica).

Para determinar a direção e a velocidade do fluxo volumétrico três ou mais poços podem ser perfurados no aqüífero para se efetuar a medida adequada do nível da água (gradiente hidráulico). A condutividade hidráulica (K) é função da porosidade do meio

(aqüífero) e do fluído (viscosidade e peso específico); sedimentos de baixa granulometria como a argila possuem valores relativamente baixos de K enquanto que a areia e o cascalho apresentam valores bastante elevados de K.

Portanto, a medida da velocidade do transporte da água no aqüífero dependerá dos seguintes parâmetros: (i) condutividade hidráulica média do meio poroso que constitui o aqüífero (zona de transporte); (ii) distância do poço de extração (zona de bombeamento); (iii) fluxo volumétrico (ou da velocidade linear média) da água subterrânea e (iv) magnitude e direção do gradiente hidráulico da água subterrânea (Domenico & Schwartz 1998; Palmer & Wittbrodt 1991; Nyer 2001).

I.2.2.1.2. Dispersão

A dispersão representa o espalhamento do soluto em função da sua movimentação no meio poroso irregular. Este processo faz com que a zona de água subterrânea contaminada ocupe um volume maior do que ela ocuparia se a distribuição do contaminante fosse influenciada somente pela advecção (ver Figura I.1) (Nyer 2001).

Conforme mostrado na Figura I.1, o principal movimento da pluma de contaminação é devido à advecção e não à dispersão. No entanto, existem caminhos de fluxos principais e secundários (não-preferenciais) mais lentos que alteram este cenário. Se o movimento fosse devido somente à advecção, a pluma se espalharia principalmente através dos caminhos principais e deixaria os caminhos de fluxo secundários menos contaminados. Entretanto, devido à velocidade de fluxo real da água no aqüífero ser lenta, verifica-se que a dispersão promove o movimento do contaminante para áreas de fluxo relativamente lento resultando no preenchimento de áreas que não apresentam contato preferencial com o fluxo principal da água subterrânea (Nyer 2001; Boulding & Ginn 2004).



Figura I.1: Desenho esquemático do movimento da pluma ocasionado por advecção e por dispersão (Nyer 2001).

A dispersão pode ser dividida em dois componentes: (i) mecânico e (ii) físicoquímico. A dispersão mecânica provém da diferença de velocidade das moléculas de água em contato direto com as partículas de solo e as moléculas de água movendo livremente entre as partículas do solo. A molécula que move entre as partículas de solo e não apresenta contato direto com as mesmas irá mover-se mais rapidamente enquanto que àquelas em contato íntimo sofrerão de um processo de retardamento referente à velocidade de escoamento. Esta diferença na velocidade de escoamento origina um componente mecânico de dispersão somado ao gradiente de concentração de natureza físico-química (Domenico & Schwartz 1998; Nyer 2001; Boulding & Ginn 2004).

O componente químico da dispersão é resultante da difusão molecular onde todas as moléculas apresentam um movimento independente. A difusão molecular é o fenômeno de transporte influenciado pelo movimento molecular aleatório devido à energia cinética térmica do soluto. Devido ao distanciamento entre as moléculas, o
coeficiente que descreve esse espalhamento é maior para gases do que para líquidos do que em sólidos.

No caso de meios anisotrópicos, o coeficiente de difusão em meio poroso é menor do que em líquidos puros (meio isotrópico) devido principalmente às colisões com as partículas sólidas coibirem parcialmente o fenômeno da difusão mássica. Em meio poroso, a difusão ocorre na fase líquida circundada pelo sólido poroso, podendo ser representada a partir da modificação da lei de Fick (Whitaker 1967):

$$J = -D_d \left[\operatorname{grad}(Cn) + \frac{\tau}{V} \right], \tag{X}$$

onde: *J* é o fluxo mássico, D_d é o coeficiente de difusão em meio poroso anisotrópico, *C* é concentração instantânea média, *n* é a porosidade média, τ é o vetor de tortuosidade relacionado com os impedimentos de transporte causados pelas paredes dos poros e *V* é o volume médio de poro.

Enquanto que o movimento principal do contaminante na água será controlado pelo movimento da água transportadora (solvente em fluxo), o qual também será influenciado pelo comportamento aleatório das linhas de convecção no meio de transporte. A difusão contribui em menor extensão para o processo de espalhamento da pluma de contaminação no aqüífero; se a água estiver fluindo rapidamente no aqüífero este processo apresentará uma influência desprezível frente à advecção.

Entretanto, quando o movimento da pluma é muito lento ocorrerá que a difusão pode contribuir de forma significante para o processo de espalhamento da pluma de contaminação. O que é mais importante do ponto de vista da remediação é que a difusão pode espalhar o contaminante em áreas que possuem um fluxo relativamente lento ou completamente estagnado (zonas mortas). Além disso, o processo difusional distribuirá o contaminante em regiões do aqüífero que não apresentam um contato íntimo com o fluxo principal de água que percola o meio poroso (Domenico & Schwartz 1998; Nyer 2001; Boulding & Ginn 2004).

I.2.3. Reações químicas do cromo em solução

I.2.3.1. Reações de precipitação/dissolução

O cromo pode sofrer reações de precipitação/dissolução, sendo estes processos governados pela solubilidade dos compostos formados e por sua cinética de dissolução. As solubilidades em água das espécies Cr(III) e Cr(VI) variam em diferentes ordens de magnitudes, sendo que a maioria das espécies de Cr(III) solúveis em água não ocorrem naturalmente e são instáveis no meio ambiente, já as espécies de Cr(VI) apresentam uma elevada mobilidade no meio onde estão presentes.

A espécie Cr(VI) se hidrolisa extensamente em água. Em concentrações de Cr(VI) abaixo de 500 mg L⁻¹ (0,01 mol L⁻¹), verifica-se que as espécies dominantes do Cr(VI) são os oxiânions $HCrO_4^{2-}$ e CrO_4^{2-} (Calder 1988). O equilíbrio entre estas espécies é dependente do pH, e pode ser representado pelos seguintes processos químicos:

$$CrO_4^{2-}(aq.) + H^+(aq.) \implies HCrO_4^{-}(aq.) \qquad K_1 = 3.2 \times 10^6$$
 (I.2)

$$HCrO_{4^{-}(aq.)} + H^{+}_{(aq.)} \rightleftharpoons H_{2}CrO_{4(aq.)} \qquad K_{2} = 0,16$$
 (I.3)

2HCrO₄⁻_(aq.)
$$\rightleftharpoons$$
 Cr₂O₇²⁻_(aq.) + H₂O_(l) $K_3 = 33$ (I.4)

$$Cr_2O_7^{2-}(aq.) + H^+(aq.) \rightleftharpoons HCr_2O_7^{-}(aq.) \qquad K_4 = 1,17$$
 (I.5)

De acordo com as equações acima, em baixos valores de pH, a espécie predominante será o $HCrO_4^{-}_{(aq.)}$ ou $Cr_2O_7^2_{(aq.)}$, dependendo da concentração total de Cr(VI). Contrariamente, em elevados valores de pH verificará a formação quantitativa da espécie $CrO_4^{2-}_{(aq.)}$.

Visto que águas subterrâneas normalmente apresentam valores de pH no intervalo de 6 a 8, pode-se inferir que o íon $CrO_4^{-}_{(aq.)}$ é a espécie dominante na maioria dos casos. A presença deste ânion na água em concentrações apreciáveis, aproximadamente 10 mmol L⁻¹, é normalmente caracterizada pela presença de uma

coloração amarelada. Em concentrações mais elevadas, os íons predominantes em ambientes ácidos serão o $HCrO_4^-$ e o $Cr_2O_7^{2-}$, os quais conferem à água contaminada uma forte coloração alaranjada. No caso da espécie Cr(VI) normalmente verifica-se a não formação de complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos (Kimbrough et al. 1999).

Já a principal reação da espécie Cr(III) em água envolve a hidrólise do cátion resultando na formação do hidróxido de cromo. (Rai et al. 1987; Palmer & Wittbrodt 1991). As reações que governam a hidrólise das espécies de Cr(III) são descritas a seguir (Calder 1988):

$$Cr^{3+}_{(aq.)} + H_2O_{(I)} \cong CrOH^{2+}_{(aq.)} + H^{+}_{(aq.)}$$
 (I.6)

$$CrOH^{2+}_{(aq.)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{2+}^{2}_{(aq.)} + H^{+}_{(aq.)}$$
 (I.7)

 $Cr(OH)_{2^{+}(aq.)}^{2^{+}} + H_{2}O_{(I)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{3^{0}(s)}^{0} + H^{+}_{(aq.)}$ (I.8)

$$Cr(OH)_{3}^{0}{}_{(s)} + H_{2}O_{(I)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{4}^{-}{}_{(aq.)} + H^{+}{}_{(aq.)}$$
 (I.9)

A espécie $Cr(OH)_2^{+}{}_{(aq.)}$ é a predominante em águas subterrâneas apresentando valores de pH entre 6 e 8. Já as espécies $CrOH^{2+}{}_{(aq.)}$ e $Cr^{3+}{}_{(aq.)}$ predominam em meio ácido, enquanto que as espécies $Cr(OH)_3^{0}{}_{(s)}$ e $Cr(OH)_4^{-}{}_{(aq.)}$ são mais estáveis em meio alcalino.

Estudos revelam que o Cr(III) forma complexos com vários ligantes orgânicos e inorgânicos, como é o caso do fluoreto, amônia, cianeto, tiocianato, oxalato e sulfato (Calder 1988). Outra classe importante de ligantes são os ácidos húmicos e fúlvicos que constituem a matéria orgânica dos solos (Sparks 1995). Em concentrações elevadas destes ácidos, verifica-se que a espécie Cr(III) é complexada e mantida em concentrações elevadas quando comparada aos experimentos conduzidos empregando-se a água pura como solvente (Calder 1988).

A Figura I.2 mostra a influência do pH nos sólidos formados a partir das reações de hidrólise envolvendo a espécie Cr(III). A análise da Figura I.2 revela que o Cr(OH)₃ é

o sólido predominante em valores de pH que vão desde a região ácida, adentrando na faixa alcalina, até o ponto onde a espécie $Cr(OH)_{4^{-}(aq.)}$ passa a ser responsável pelo aumento da solubilidade do Cr(III); este composto ($Cr(OH)_{3}$) apresenta comportamento anfótero e sua baixa solubilidade em fase aquosa mantém a concentração de Cr(III) livre ao redor de 10^{-7} mol L⁻¹ (\approx 5 µg L⁻¹) para um intervalo de pH de 6-10. É também verificado para valores de pH em torno de 5 que a solubilidade do Cr(III) aumenta três ordens de magnitude, resultando em valores de concentração para esta espécie de ~5 mg L⁻¹.



Figura I.2: Diagrama da solubilidade em função do pH para as espécies de Cr(III). As linhas sólidas representam a interface solução-sólido para diferentes extensões da hidroxilação. As linhas tracejadas representam a ocorrência da espécie (Cr,Fe)(OH)₃ para diferentes valores da fração molar, x, da espécie Cr(OH)₃ (Rai et al. 1989).

Uma das formas mais práticas de efetuar a diminuição da solubilidade do cromo em água é via a formação de um hidróxido misto insolúvel, normalmente empregandose sais de ferro conforme mostrado na Figura I.2. Pode-se verificar que o composto misto (Cr,Fe)(OH)₃ apresenta solubilidade inferior quando comparada ao composto Cr(OH)₃ (Rai et al. 1989).

Para exemplificar quantitativamente esta variação na solubilidade via formação do hidróxido misto, considera-se um sistema contendo as espécies Cr(III) e Fe(III) mantido em pH 5 (ver linha pontilhada na Figura I.2). Neste valor de pH a solubilidade do Cr(III) seria próxima de 10^{-4} mol L⁻¹ (~ 5 mg L⁻¹). No entanto, para o hidróxido misto binário (Cr,Fe)(OH)₃ considerando-se uma fração molar de 50% o valor da solubilidade diminuiria cerca de 100 vezes, resultando numa concentração de 10^{-6} mol L⁻¹. Já considerando-se uma fração molar de 15% para o Cr(III) e 85% de Fe(III), verifica-se que a solubilidade máxima seria de ~ 10^{-7} mol L⁻¹. Este exemplo mostra que a solubilidade do Cr(III) pode variar cerca de três ordens de magnitude quando da formação do hidróxido misto insolúvel contendo a espécie Fe(III).

Devido ao ferro ser um dos elementos majoritários da crosta terrestre, e deste metal também apresentar uma cinética rápida para processo de 0 precipitação/dissolução, a formação do hidróxido misto insolúvel (Cr,Fe)(OH)₃ é de fundamental importância para se efetuar o controle da fração solúvel da espécie Cr(III) em ambientes naturais. De fato, a formação do composto $(Cr,Fe)(OH)_3$ em ambiente naturais pode manter a concentração da espécie Cr(III) solúvel em águas subterrâneas em valores de concentração abaixo de 10^{-7} mol L⁻¹ para uma ampla faixa de pH (~ 5-10) (Rai et al. 1989).

I.2.3.2. A química redox do cromo

O cromo introduzido no ambiente, ou aquele de ocorrência natural, pode sofrer mudanças em seu estado de oxidação dependendo das condições do meio ou se a migração do cromo pelo solo como espécie aquosa (solúvel) encontrar diferentes condições redox. As reações de oxidação/redução (redox) entre uma dada espécie e outra do meio ambiente são governadas pela diferença no potencial redox entre estas espécies (capacidade de doação ou aceitação de elétrons). Para qualquer semi-reação de transferência de elétron de forma geral tem-se:

$$Ox + nH^{+} + ne^{-} \rightarrow Red$$
 (I.10)

O potencial redox (E_h) segundo a equação de Nernst é dado pela seguinte relação (Sparks 1995; Kimbrough et al. 1999; Stanin 2005):

$$E_{h} = E_{h}^{o} + \frac{2.302RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red][H^{+}]^{n}}$$
(I.11)

onde: E_h° é o potencial redox padrão para a semi-reação, *R* é a constante universal dos gases, *T* é a temperatura absoluta, *F* é a constante de Faraday, *n* é o número de mols de íons de hidrogênio e de elétrons participantes da reação, [ox] é a concentração do componente oxidado ou o aceptor de elétrons; [red] é a concentração do componente reduzido ou o doador de elétron,

A distribuição das espécies Cr(III) e Cr(VI) no ambiente, incluindo ambientes aquáticos como a água subterrânea, será regida pelas reações químicas com os componentes da matriz e as condições redox do meio (Richard & Bourg 1991). As reações mais comuns envolvendo a oxidação-redução do cromo com agentes ubíquos ao meio ambiente foram relatadas por Kimbrough et al. (1999). O diagrama termodinâmico E_h vs. pH (Diagrama de Pourbaix) para as espécies de cromo é geralmente utilizado para auxiliar no entendimento da distribuição dos íons Cr(III) e Cr(VI) no meio contaminado. O diagrama de Pourbaix para o cromo é mostrado na Fig. 1.3.



Figura I.3: Diagrama de Pourbaix para o cromo (25 °C e 1 atm) (Palmer & Wittbrodt 1991).

Primeiramente é importante lembrar que o diagrama mostrado na Figura I.3 é construído a partir de dados termodinâmicos não contabilizando, portanto, as possíveis interferências oriundas de processos bacterianos, por exemplo, além de não ser capaz de prever aspectos inerentes à cinética dos processos previstos teoricamente.

Apesar destas limitações, o diagrama de Pourbaix permite prever que as espécies de cromo em ambientes naturais são predominante mentes oxigenadas, havendo um domínio de Cr(III) em condições redutoras e de Cr(VI) no topo do diagrama, ou seja, em condições oxidantes. De acordo com a Fig. I.3, em baixos valores de pH ocorre o predomínio da espécie cromato de hidrogênio (HCrO₄⁻). No entanto, quando a concentração de HCrO₄²⁻ é alta verifica-se sua dimerização, sendo esta espécie convertida em dicromato (H₂Cr₂O₇ ou HCr₂O₇⁻).

Verifica-se que a forma mais comum do Cr dissolvido em águas naturais, dentro de uma faixa ambientalmente encontrada de pH, são os íons $CrO_4^{2^-}$, $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2^-}$ (Kotas & Stasicka 2000; Sreeram & Ramasami 2001), os quais podem ser rapidamente reduzidos para Cr(III) na presença de doadores de elétrons como, por exemplo, a matéria orgânica e compostos inorgânicos, muitos dos quais são bastante comuns no solo, água e atmosfera (Stollenwerk & Grove 1985).

O Cr(VI) pode ser transportado a grandes distâncias pela água subterrânea devido sua alta solubilidade. Caso este penetre numa região da matriz sólida porosa com valores de E_h relativamente baixos este pode ser reduzido a Cr(III) podendo ocorrer a precipitação. O Cr(VI) pode ser reduzido rapidamente para Cr(III) na presença de matéria orgânica, Fe(II) e sulfetos dissolvidos, especialmente em locais com baixos valores de pH (Schroeder & Lee 1975; Bartlett & Kimble 1976; Bloomfield & Pruden 1980).

O Cr(III) geralmente não é transportado por grandes distâncias pela água subterrânea devido sua baixa solubilidade. Entretanto, este pode ser convertido na espécie mais solúvel Cr(VI) se as condições redox tornarem oxidantes. Sob condições naturais, o Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI) na presença de manganês (Schroeder & Lee 1975; Bartlett & James 1979). Embora estudos revelem que a existência de complexos de Cr(III) em ambientes naturais não seja comum (James & Bartlett 1983), é importante enfatizar que se a espécie Cr(III) estiver numa forma complexada esta pode ocorrer em concentrações bem mais elevadas na água subterrânea quando comparada a sua forma iônica livre.

O Cr(VI) pode ser reduzido por processos químicos (abióticos) e biológicos. Tanto a redução aeróbica como a anaeróbica têm sido observadas sendo a última o processo mais comum (Palmer & Puls 1994). O mecanismo específico para a redução do Cr(VI) por esse processo não é bem conhecido, mas pode-se inferir que a espécie CrO_4^{2-} pode atuar como um receptor de elétrons junto ao metabolismo celular (Palmer & Puls 1994; Fendorf et al. 2000; Wielinga et al. 2001)).

I.2.3.2.1. Redução do cromo

I.2.3.2.1.1. Fe(II): Fe(II) dissolvido e minerais contendo esta espécie

Estudos laboratoriais revelam que o Fe(II) é um excelente agente para a redução do Cr(VI) a Cr(III) (Schroeder & Lee 1975; Davis & Olsen 1995). Os íons de Fe(II) dissolvidos em água podem ser gerados pelo lançamento de águas residuárias industriais, bem como da ação do intemperismo sobre os minerais de ferro, visto que numerosos minerais de silicatos, óxidos e sulfetos podem conter a espécie Fe(II) (Palmer & Puls 1994). O envolvimento do Fe(II) na redução do Cr(VI), onde o Fe(II), na espécie FeO, é oriundo da hematita e/ou biotita, é representado a seguir (Richard & Bourg 1991):

$$3FeO_{(s)} + 6H^{+}_{(aq.)} + Cr(VI)_{(aq.)} \rightleftharpoons Cr(III)_{(aq.)} + 3Fe(III)_{(aq.)} + 3H_2O_{(I)}$$
(I.12)

Esta reação pode ser considerada rápida, já que estudos realizados em laboratório revelaram que esta reação é praticamente quantitativa num tempo de 5 minutos (Eary & Rai 1988). Em condições neutras a alcalinas, as espécies $Cr(OH)_{3(s)}$ e FeOOH_(s) são provavelmente os principais produtos devido às suas baixas solubilidades (Rai et al. 1988). Em águas subterrâneas apresentando valores de pH > 4, o Cr(III) precipita na presença de Fe(III) resultando em um composto insolúvel misto de composição nominal $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ (Rai et al. 1988; Rai et al. 1987; Sass & Rai 1987), como já mencionado.

I.2.3.2.1.2. Enxofre reduzido

As espécies de Cr(VI) também podem ser reduzidas por compostos sulfúricos como S, S^{2–} H₂S, S₂O₃^{2–}. Embora a maioria dos sulfetos (S^{2–}) seja insolúvel, alguns íons de S^{2–} dissolvidos podem estar presentes no ambiente devido à descarga de água residuária industrial, decomposição de matéria orgânica e redução do SO₄^{2–} (um processo comum na biodegradação de solventes químicos clorados) (Jacobs et al. 2001; Stanin 2005; Thornton & Amonette 1999).

Estudos realizados em laboratório revelaram que a cinética de redução do Cr(VI) na presença de sulfetos inicialmente é rápida e após alguns minutos de reação esta se torna mais lenta e foi verificado que este processo redox ocorre quantitativamente após 24 h de reação (Schroeder & Lee 1975; Pettine et al. 1994;1998).

I.2.3.2.1.3. Matéria orgânica

Matéria orgânica natural é um importante composto redutor presente em solos. A maior parte da matéria orgânica natural encontra-se presente em solos como ácidos húmicos e fúlvicos, os quais são compostos de elevada massa molar de elevada complexidade (Sparks 1995; Schroeder & Lee 1975; Tokunaga et al. 2001).

Estudos realizados em laboratório revelaram que o tempo de meia-vida para a redução do Cr(VI) empregando-se como redutor o ácido húmico é de aproximadamente 72 h. Foi também verificado que vários dias são necessários para que esta reação ocorra numa faixa de pH entre 4 -7 (Eckert et al. 1990). Portanto, pode-se inferir que solos de caráter ácido e apresentando uma elevada quantidade de matéria orgânica natural pode favorecer a redução da espécie Cr(VI) tornando, portanto, a espécie Cr(III) mais estável nestas condições (Cary et al. 1977; Bloomfield & Pruden 1980; Groove & Ellis 1980; Stollenwerk & Grove 1985).

I.2.3.2.2. Oxidação do cromo

Apesar dos inúmeros processos potenciais ocorrentes em meios naturais capazes de promover a redução do Cr(VI) a Cr(III), a ocorrência natural do processo

inverso é bastante limitada. Isto ocorre principalmente devido ao fato do potencial de oxidação do Cr(III) ser consideravelmente elevado em relação aos demais compostos presentes em ambientes naturais que poderiam formar um eventual par redox.

Dentre os possíveis candidatos à promoção da oxidação da espécie Cr(III) a Cr(VI) em ambientes naturais destaca-se majoritariamente o óxido de manganês, MnO₂, e em menor relevância o oxigênio molecular dissolvido na zona aerada e na água dos corpos de água. De fato, estudos revelam que a espécie Cr(III) é rapidamente oxidada a Cr(VI) em solos apresentando elevadas quantidades de MnO₂ no intervalo de pH entre 3,0-10,1 (Rai et al. 1989).

Óxidos de manganês são provavelmente responsáveis pela maior parte da oxidação do Cr(III) em ambientes aquáticos. Fendorf & Zasoski (1992) sugeriram que a espécie CrOH²⁺ é a mais reativa nestas oxidações envolvendo o Cr(III). Estudos evidenciaram que a oxidação do Cr(III) na presença do MnO₂ ocorre mediante a seguinte reação (Palmer & Puls 1994):

$$2CrOH_{2^{+}(aq.)}^{+} + 3MnO_{2(s)} \rightleftharpoons 2HCrO_{4^{-}(aq.)}^{-} + 3Mn^{2^{+}(aq.)}$$
 (I.13)

Óxidos de manganês estão presentes no subsolo como grãos cobertos, depósitos em fendas ou fraturas, ou como grãos finamente disseminados; algumas vezes esta presença é resultante de atividades metabólicas de microrganismos (bactérias). Embora a complexidade do processo ainda seja desconhecida em sua totalidade, é proposto na literatura que a reação redox descrita pela eq. I.13 ocorre na superfície das partículas do MnO₂ via adsorção do Cr(III) nos sítios ativos superficiais (Eary & Rai 1987; Johnson & Xyla 1991; Fendorf & Zasoski 1992). Ocorre, portanto, nestes casos que a velocidade do processo redox está relacionada com a quantidade e área superficial do MnO₂ (Schroeder & Lee 1975; Eary & Rai 1987).

Estudos realizados em laboratório indicam que a cinética do processo redox em apreço é inicialmente rápida. No entanto, evidencia-se que este processo diminui sua velocidade lentamente com o aumento do tempo de reação. Ocorre também que a velocidade do processo redox envolvendo a oxidação do Cr(III) é aumentada com a redução do pH e o aumento da área superficial devido a uma combinação de aumento no potencial redox efetivo da espécie MnO₂ com a concentração superior dos sítios superficiais ativos.

I.2.4. Reações químicas de interface

I.2.4.1. Processos de sorção/dessorção em solos

Os processos interfaciais de sorção/dessorção são importantes para a compreensão do comportamento e do transporte do cromo em sistemas naturais, pois eles podem promover tanto a liberação quanto a captura da espécie Cr(VI) presente no meio. Sorção refere-se à remoção do soluto presente na fase aquosa de uma matriz qualquer para a superfície de um sólido. O termo sorção engloba tanto os processos de absorção como de adsorção.

Nestes processos, os íons de cromo são atraídos eletrostaticamente pelas superfícies carregadas eletricamente devido às imperfeições na rede cristalina ou a fenômenos de dissociação localizados na superfície das partículas sólidas.

Na ausência de sólidos que controlam a solubilidade do cromato, constata-se que a concentração das espécies de Cr(VI) em condições ácidas e levemente alcalinas (pH 2 – 8) são controladas principalmente pelos processos de sorção/dessorção (Rai et al. 1989).

O Cr(VI) é normalmente sorvido por minerais que possuem grupamentos hidroxilas (OH⁻) superficiais, principalmente os óxidos de ferro, de alumínio e o mineral caulinita (Si₂Al₂O₅(OH)₄). Para as espécies mencionadas, verifica-se que a sorção do Cr(VI) aumenta com a diminuição do pH devido ao processo de protonação resultar na formação do complexo superficial =S—OH₂⁺.

A interação eletrostática entre o complexo formado na região interfacial hidratada do sólido e o íon cromato resultando numa adsorção efetiva da espécie Cr(VI) pode ser representada pelo seguinte esquema:



A sorção do Cr(VI) é dependente da extensão da protonação superficial e também da concentração superficial dos sítios ativos. Neste contexto, sólidos mais finamente divididos e/ou porosos apresentarão uma maior tendência em adsorver maiores quantidades do cromo hexavalente na forma $CrO_4^{2^-}$.

Estudos experimentais revelam que dentre as diferentes espécies minerais ubíquas ao meio ambiente terrestre o óxido de ferro hidratado, $FeOOH_{(s)}$, é a que apresenta a maior capacidade específica para a absorção da espécie CrO_4^{2-} (Rai et al. 1989).

Apesar da forte afinidade para a adsorção do CrO_4^{2-} apresentada por diferentes minerais, principalmente pelo FeOOH_(s), este ânion possui alta mobilidade no solo. Isto se deve ao fato que a sorção competitiva de outros ânions pode reduzir o grau de interação superficial do CrO_4^{2-} com os sítios ativos, aumentando assim sua mobilidade na matriz sólida porosa. Por exemplo, estudos revelam que dependendo da concentração de íons sulfato o processo de sorção do CrO_4^{2-} pode ser reduzido em cerca de 80% (Rai et al. 1989).

Já para as espécies de Cr(III), constata-se além das reações de precipitação/dissolução que estas também podem ser imobilizadas na matriz sólida via troca iônica com cátions Na⁺ e H⁺ adsorvidos nos sítios ativos e por sorção em superfícies carregadas negativamente contendo diferentes compostos de natureza orgânica e inorgânica (Kimbrough et al. 1999).

A racionalização do complexo comportamento apresentado pelos compostos de cromo em águas naturais e outras matrizes ambientais, como é o caso de solos, subsolos e sedimentos, permite concluir que sua distribuição na forma menos nociva, Cr(III), é principalmente controlada pelas reações químicas em solução (reações de precipitação). Neste caso, tem-se a precipitação desta espécie na forma de óxido hidratado onde a extensão da hidroxilação é controlada pelo pH do meio. Já no caso do cromo presente no meio na sua forma mais nociva, Cr(VI), pode–se constatar que sua distribuição é prioritariamente controlada pelas reações químicas redox e de interface, e que na ausência de agentes redutores, resultam numa distribuição do Cr(VI) controlada pelas suas interações com as diferentes partículas que constituem o meio contaminado.

I.3. TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO *IN SITU* DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADOS COM CROMO HAXAVALENTE

As tecnologias disponíveis para o tratamento *in situ* visando a remediação de sítios contaminados com cromo podem ser basicamente divididas em três categorias: (i) redução de toxicidade; (ii) remoção e (iii) contenção (Mulligan et al. 2001; Hawley et al. 2005; U.S.EPA 1996a).

O processo visando a *redução de toxicidade* devido à presença da espécie Cr(VI) ocorre via redução química seguida de precipitação. Embora, lento, este processo pode ocorrer espontaneamente devido à atenuação natural causada pelo meio (efeitos biogeoquímicos e/ou geológicos) (Haq & Shakoori 1998). Caso seja necessário um controle sobre a cinética deste processo redutivo tem-se que a redução do Cr(VI) pode ser conduzida aplicando-se agentes redutores na matriz contaminada.

Tecnologias de remoção simples incluem métodos convencionais como a escavação, disposição, bombeamento e tratamento da água subterrânea. Entretanto, vale a pena salientar que tanto o solo quanto a água subterrânea extraídos devem ser tratados num processo auxiliar realizado *ex situ*. A *lavagem* ou *extração com solvente* também constitui outra tecnologia destinada à separação do cromo presente em solo. No caso de pequenas áreas contaminadas as técnicas denominadas *eletrocinética* e *fitoremediação* também podem ser utilizadas.

Tecnologias de contenção focam na prevenção do espalhamento indesejado da pluma de contaminação. Estes tipos de tecnologia incluem: estabilização ou solidificação, bioestabilização, fitoestabilização, precipitação, encapsulamento e vitrificação do solo. Barreiras físicas são normalmente usadas para a contenção da água subterrânea. Nas tecnologias de contenção nenhuma ação é feita para se obter a diminuição da concentração do Cr(VI) dentro da zona contaminada.

É importante ressaltar que nenhuma tecnologia disponível até o momento é capaz de propiciar a remoção do cromo presente em sítios contaminados com 100% de eficiência. Portanto, é importante determinar os benefícios da remoção parcial mássica deste poluente e sua relação com a "redução de risco".

Muitos locais contaminados requererão diferentes intervenções tecnológicas para partes distintas do sítio de modo a resultar numa remediação satisfatória. Para isso, torna-se necessário um levantamento visando a análise das principais técnicas disponíveis para a obtenção da descontaminação do sítio de modo a considerar a relação custo-benefício do processo global de tratamento (U.S.EPA 2000).

I.3.1. Redução da toxicidade de ambientes contaminados

As estratégias de redução para o Cr(VI) em solos são baseadas no conceito que Cr(III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cr(VI). Portanto, a redução do Cr(VI) para o Cr(III) é uma forma de eliminar o perigo associado com a contaminação do cromo sem a mudança de sua concentração total. Uma estratégia bem sucedida para efeito de tal remediação deve satisfazer três critérios: (i) o Cr(III) recentemente reduzido deve estar na forma inerte para evitar sua re-oxidação, ou seja, precipitado ou fixado na matriz porosa; (ii) subprodutos indesejáveis da reação de redução do Cr(VI) não devem ser liberados (e.g. nitrato, compostos parcialmente oxidados contendo enxofre, etc) e, (iii) as condições redox e acidez do solo devem ser controlados de modo que o Cr(III), outros metais, ou outros poluentes presentes no solo não sejam solubilizados. Além disso, mudanças marcantes nestas condições inibiriam a desejável precipitação do Cr(III) reduzido (James et al. 1997).

I.3.1.1. Zonas reativas: redução química do Cr(VI)

Zonas reativas são zonas de tratamento *in situ* que utilizam um determinado reagente capaz de acentuar ou modificar as propriedades do subsolo visando a fixação do metal (p. ex. Cr(VI)) ou degradação do contaminante alvo (p.ex. BTEX, compostos organoclorados, etc.) (Figura I.4) (Lenzo 2001).



Figura I.4: Exemplo da aplicação de tecnologias baseadas em zonas reativas visando a remediação de solo contaminado. TCE = tetracloroetano e AS = água subterrânea. (Lenzo 2001).

A redução química *in situ* é altamente dependente das condições físicas e químicas do sítio contaminado, incluindo-se: pH, permeabilidade, litologia, profundidade da água (zona saturada), concentração do metal na água e no solo e da alcalinidade do meio contaminado. Estes parâmetros podem ser usados para o planejamento e execução de uma série de testes em condição de semi-batelada realizados em

laboratório que precedem os ensaios pilotos realizados em pequenas áreas no sítio para se verificar a viabilidade do processo de tratamento. Após sucessivos testes em escala piloto a viabilidade do processo de remediação na escala desejada poderá ser avaliada (Lenzo 2001; Hawley et al. 2005).

Vários redutores têm sido investigados na redução do Cr(VI) em condições dinâmicas utilizando-se colunas reativas e/ou em escala piloto, como por exemplo: H_2 (Thornton & Ammonete 1999), ditionato de sódio (Na₂S₂O₄) (Su & Ludwig 2005; Fruchter et al. 2000), metabissulfito de sódio (NaS₂O₃) (Beukes et al. 1999, 2000), metabissulfito de cálcio (CaS₂O₃), sulfito de hidrogênio (HSO₃⁻), sulfato de ferro (II) (FeSO₄) (Seaman et al. 1999), polissulfito de cálcio (CaS₅) (Jacobs et al. 2001), ácidos orgânicos (Xu et al. 2004; Su & Ludwig 2005), entre outros. Estudos revelam que o ferro zero-valente nanoparticulado é um promissor reagente para a redução de Cr(VI) e de compostos organoclorados (Ponder et al 2000; Schrick et al. 2004; He et al. 2007; Li et al. 2006; Xu & Zhao 2007).

Para aplicação *in situ* de redutores químicos, o sistema de injeção é a chave do tratamento, uma vez que o redutor deve estar adequadamente distribuído na área contaminada na concentração desejada para que este possa reagir com o Cr(VI). Existem vários métodos para injeção do redutor no subsolo. O método mais utilizado para a injeção da solução redutora no subsolo emprega a tecnologia de injeção em condições de alta pressão a qual é feita utilizando-se compressores (Hawley et al. 2005).

Esta tecnologia de injeção de redutores químicos permite, em muitos casos, que a água subterrânea continue em seu fluxo natural; a água subterrânea não é afunilada ou direcionada em direção ou através das barreiras no subsolo. Neste sistema de tratamento passivo a água subterrânea não é extraída do seu ambiente de confinamento natural. Comparadas com as barreiras permeáveis reativas as zonas reativas apresentam várias vantagens: nenhuma escavação do solo contaminado é necessária; a operação e instalação são relativamente baratas; a exposição humana aos materiais nocivos é minimizada e a remediação de sítio contaminados mais profundos pode ser executada (James et al. 1997).

I.3.2. Remoção do contaminante

I.3.2.1. Processo de bombeamento e tratamento

Na remediação centrada no bombeamento-tratamento, a água subterrânea contaminada é bombeada para a superfície e direcionada para uma estação de tratamento. Este processo é um dos métodos mais utilizados para a remediação de aqüíferos, sendo este principalmente usado para dois propósitos: (i) *remover* os contaminantes do subsolo para posterior tratamento e (ii) manter um *controle* do gradiente de fluxo da água subterrânea visando prevenir a migração do contaminante para regiões além do sítio contaminado.

Enquanto a concentração do contaminante é inicialmente elevada nos poços de extração, ocorre que o bombeamento continuado leva a uma redução muito significativa da concentração do poluente quando comparado aos valores observados antes do início do tratamento (Nyer 2001), como pode ser observado na Fig. I.5.

Uma das principais considerações a respeito do uso do processo bombeamentotratamento concerne ao fato que a concentração residual do poluente pode permanecer acima do nível de concentração máxima permitida pela legislação ambiental vigente por um longo período de tempo implicando no fato que talvez o tempo necessário para o tratamento de um sítio contaminado com essa tecnologia seja muito longo (ver Fig. I.5) (Palmer & Wittbrodt 1991; Nyer 2001).

Conforme destacado na Fig. I.5 ocorre a formação de uma "cauda" de concentração em função do tempo de bombeamento, a qual é decorrente da combinação de vários processos físicos e químicos incluindo, por exemplo, a transferência de massa da fase sólida residual, o processo de sorção/dessorção, etc. Este mesmo comportamento foi verificado em estudos laboratoriais em condição de semi-batelada empregando-se colunas recheadas realizados por Stollenwerk e Grove (1985). A recarga na ausência do bombeamento é outro efeito que pode influenciar na ocorrência da cauda.



Figura I.5: Curva teórica para a dependência da concentração do poluente com o tempo de bombeamento. A curva pontilhada indica o valor da remoção teórica enquanto que a curva cheia indica a remoção real com cauda, a qual pode permanecer acima dos níveis de concentração permitidos (Nyer 2001). Padrão de limpeza é referente ao valor alvo dado pela agência de proteção ambiental.

O fluxo da água subterrânea com o bombeamento continuado é alterado e o gradiente hidráulico natural é modificado no aqüífero. Como resultado, nem toda a água na vizinhança dos poços de extração é bombeada. Em vez disto, existe uma área limite denominada de zona de captura onde se estabelece um limite onde a água é extraída, como é mostrado na Figura I.6. No ponto de estagnação, localizado abaixo do poço de extração, a velocidade em direção ao poço iguala a velocidade induzida pelo gradiente natural; neste caso a velocidade resultante do fluido será nula e haverá poucas mudanças na concentração do contaminante durante o processo de bombeamento-tratamento (Palmer & Wittbrodt 1991). Assim, quando o processo de bombeamento é interrompido este local de estagnação ainda apresenta contaminação por Cr(VI) e este é um dos responsáveis pela recarga deste metal na água subterrânea.



Figura I.6: Linhas de fluxo na vizinhança de um poço de extração delineando a zona de captura onde é destacado o ponto de estagnação e os caminhos de fluxo diferenciais (Palmer & Wittbrodt 1991).

Os solos e materiais dos aqüíferos apresentam diferentes porosidades e conseqüentemente possuem uma natureza bastante heterogênea (Nyer 2001; McBride 1994; Sparks 1995). Sob um dado gradiente hidráulico, a água subterrânea move-se através de camadas de alta permeabilidade enquanto que a água nas camadas de baixa permeabilidade permanece relativamente imóvel. Os contaminantes que entraram no subsolo e permaneceram lá por décadas, tiveram tempo para migrar para estas camadas de baixa permeabilidade por difusão. Durante a remediação por bombeamento e tratamento, a água limpa move-se através das camadas mais permeáveis em uma velocidade relativamente alta e os contaminantes presentes são removidos de forma relativamente rápida devido a processo de purga com água limpa. Ao contrário, a remoção de contaminantes das camadas de menor permeabilidade é limitada por sua difusão para as camadas de alta permeabilidade (Gillham et al. 1984).

I.3.2.2. Lavagem de solo e extração de cromo

A lavagem do solo *in situ* constitui a extração do cromo localizado na zona insaturada utilizando-se água ou agentes complexantes, surfactantes, etc. para promover a remoção do Cr(VI). A lavagem envolve a injeção ou infiltração desses reagentes através da zona insaturada, a qual se encontra acima do nível de água da área contaminada, seguida pelo tratamento e reinjeção da água.

A eficiência da extração depende majoritariamente da condutividade hidráulica do solo. Solos apresentando uma alta condutividade hidráulica fornecem melhores resultados ($K > 1x10^{-3}$ cm s⁻¹). A solubilidade do contaminante na fase extratora também é importante neste tipo de tratamento. É importante salientar que o conhecimento da química do solo e das interações solo-contaminante, juntamente com a hidrogeologia do sítio, são fatores muito importantes neste tipo de tratamento (U.S.EPA 1987).

Visto que a solubilidade em água é o mecanismo que controla a remoção do contaminante, aditivos são utilizados para acentuar a eficiência de remoção, como é o caso dos surfactantes. Em estudos realizados *in situ*, foi determinado que 400 anos seriam necessários para tratar um sítio somente com água. No entanto, verificou-se que na presença de uma acentuador químico este tempo poderia ser reduzido para 4 anos (AAEE 1993; Abumaizar & Smith 1999).

Duas características que os surfactantes devem apresentar neste caso são: (i) elevada capacidade de extração do CrO_4^{2-} da água para o surfactante e (ii) alta resistência ao processo de perda superficial devido à sorção e precipitação. Nivas et al. (1996) testaram diferentes surfactantes visando acentuar o tratamento via bombeamento verificando que a eficiência de extração aumenta com a concentração do surfactante abaixo da concentração micelar crítica. Com a adição do agente complexante difenilcarbazida verificou-se que a eficiência de remoção do cromo aumentou de 9.3 a 12 vezes em relação à água deionizada. O surfactante testado mais efetivo neste estudo foi o Dowfax 8390 (Nivas et al. 1996).

I.3.2.3. Eletrocinética

A aplicação de uma corrente elétrica de modo a promover a eletrólise e/ou eletrodeposição no solo úmido visando a remediação de metais pesados e outros resíduos é denominada *remediação eletrocinética* ou, alternativamente, *eletro-regeneração* e *remediação eletroquímica*. A eletrocinética é utilizada para separar e extrair o metal pesado e radionuclídeos de solos saturados e não-saturados, bem como lodos e sedimentos (U.S.EPA 2000; Mulligan et al. 2001; Hawley et al. 2005).

Basicamente, uma série de eletrodos são adequadamente implantados na área contaminada e uma baixa voltagem é aplicada (50 a 150 volts) (Figura I.7). Devido ao campo elétrico estabelecido na matriz contaminada, os processos de dessorção e migração no subsolo ocorrerão em direção preferencial aos eletrodos opostamente carregados. Os eletrodos polarizados resultam num ambiente ácido nas vizinhanças do anôdo(+) e uma zona básica no cátodo(-) devido ao processo de eletrólise da água. Para prevenir a expansão dessas zonas onde ocorre o desequilíbrio do pH, os eletrodos são dispostos dentro de revestimentos de cerâmica preenchidos com um fluído eletrolítico de composição adequada. Este fluído não somente manterá um equilíbrio do pH no anôdo e no cátodo, mas também poderá auxiliar na solubilização e remoção dos contaminantes.

Conforme mostrado na Fig. I.7 o tratamento eletrocinético propicia a préconcentração do contaminante na solução que circunda os eletrodos. Os contaminantes podem ser removidos desta solução via eletrodeposição ou precipitação/coprecipitação nos eletrodos. O contaminante também pode ser extraído neste caso empregando-se o bombeando dos contaminantes e processando-se o fluído eletrolítico residente na superfície dos eletrodos, o qual pode ser tratado empregando-se resinas de troca iônica ou outros métodos visando recuperar o metal extraído e o reuso do fluido eletrolítico (U.S.EPA 2000; Hawley et al. 2005).



Figura I.7: Esquema representativo do processo de remediação eletrocinético CA = corrente alternada, CC = corrente contínua (U.S.EPA 2000).

A eficiência da remoção do metal será influenciada pelo tipo e concentração do contaminante, o tipo, estrutura e a química de interface do solo (U.S.EPA 1997a; Evanko & Dzombak 1997). Condições que podem aumentar a eficiência eletrocinética são: umidade do solo próxima a saturação, adequada condutividade da água nos poros intersticiais do solo, solubilidade do metal, etc. (Van Cauwenberghe 1997). Surfactantes e agentes complexantes podem ser usados para aumentar a solubilidade e auxiliar no movimento dos contaminantes durante o processo eletrocinético de remediação. Além disso, a adição de outros agentes químicos na superfície dos eletrodos pode acentuar a velocidade da remoção dos contaminantes.

Wieczorek et al. (2004) aplicaram a remediação eletrocinética *in situ* na zona insaturada de um sítio contaminado com zinco, cromo, cobre e níquel. Estes autores aperfeiçoaram a configuração dos eletrodos, bem como o sistema de drenagem, o suprimento de energia, a velocidade de circulação da água e o tratamento da água e do gás extraído visando a obtenção de melhores rendimentos com o processo

eletrocinético. O processo foi otimizado primeiramente em laboratório de modo a se obter uma remoção de 22, 27, 60 e 66% para o zinco, cobre, cromo e níquel, respectivamente. O processo de remediação foi posteriormente conduzido *in situ* empregando-se um volume de solo de 12 m³. Aplicando-se uma voltagem comparável com a utilizada nos estudos laboratoriais obteve-se uma remoção bastante significativa dos diferentes metais após 10 meses de tratamento.

1.3.3. Tecnologias de Contenção de Poluentes

I.3.3.1. Barreira de reativas permeáveis (BRP)

As BRP permitem o tratamento *in situ* da água subterrânea proveniente da zona de contaminação (Vance 1997) e são projetadas visando promover a condução preferencial do fluxo da água subterrânea contaminada (Vidic & Pohland 1996; Melitas et al. 2001). As BRP podem ser instaladas como permanente, semi-permanente ou na forma de unidades redistribuídas ao longo do fluxo natural da pluma de contaminação de forma a constituir uma interface de tratamento (James et al. 1997; U.S.EPA 2000).

Quando a água contaminada permeia a BRP os contaminantes são reduzidos e imobilizados (Wilkin et al. 2005). No caso do Cr(VI), o metal reduzido a Cr(III) na BRP é imobilizado via precipitação no meio reativo e, ou na matriz sólida do aqüífero. As BRP não são usadas para remediar diretamente a fonte de contaminação sendo, portanto, utilizada somente para interceptação e tratamento da pluma de contaminação. A Fig. I.8 apresenta um esquema representativo de dois processos distintos de tratamento baseados no uso de BRP.

Vários materiais têm sido investigados na construção das BRP, como por exemplo: zeolitas; hidroxiapatita e ferro zero-valente (Vidic & Pohland 1996; Mulligan et al. 2001). Estudos revelam que o ferro zero-valente é um promissor reagente para a redução de Cr(VI) e de compostos organoclorados (Powell et al. 1995; Blowes et al. 1997; Puls et al. 1999; Melitas et al. 2001; Mulligan et al. 2001; Wilkin et al. 2005).



Figura I.8: Esquema representativo de processos distintos de tratamento baseados no uso de BRP: esquerda (sistema portão afunilado) e direita (barreira contínua) (U.S.EPA 2000).

Wilkin et al. (2005) avaliaram o desempenho de uma BRP instalada no ano de 1996 para o tratamento de água subterrânea localizada numa área industrial próxima à cidade de Elisabeth, NJ, nos EUA. Foi verificado após 8 anos de operação que a BRP permaneceu efetiva para a redução do Cr(VI), resultando na redução deste contaminante de um valor inicial médio de ~ 1500 μ g L⁻¹ para valores inferiores a 1 μ g L⁻¹. A caracterização espectroscópica do sítio revelou que o cromo se encontrava após o tratamento predominantemente na forma Cr(III). Além disso, foi verificado que parte do cromo se encontrava associada aos grãos de sulfeto de ferro oriundos da redução do sulfato por processos microbiológicos nas regiões circunvizinhas a BRP.

I.4. QUALIDADE DE ÁGUAS E SOLOS

I.4.1. Água potável

A portaria N^o 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece como critério de potabilidade com relação ao cromo o limite máximo de concentração de 0.05 mg L⁻¹. No caso dos EUA a agência de proteção ambiental

(U.S.EPA) estabelece como limite a concentração máxima de 100 μ g L⁻¹ (Seaman et al. 1999).

I.4.2. Água subterrânea

A Resolução CONAMA N^o 396 (CONAMA 2008), que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas, estabelece valores das concentrações máximas permitidas para o cromo total de 50, 1.000, 100 e 50 μ g/L para o consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação, respectivamente. Segundo esses valores e outros parâmetros indicadores, as águas subterrâneas são classificadas de acordo com o uso nas classes 1, 2, 3, 4 e 5.

I.4.3. Solo

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2001) elaborou um relatório contendo valores orientadores para a presença de diferentes metais em solos e águas subterrâneas de modo a estabelecer uma regulamentação com base em referências nacionais. Antes dessa providência, ocorria o fato que referências estrangeiras eram freqüentemente utilizadas para a regulamentação de diversos contaminantes em solos presentes em solos brasileiros.

A versão revisada de 2005 do relatório elaborado pela CETESB (2005) é atualmente utilizada como referência nacional para solos localizados em regiões de atividade agrícola, urbana e industrial. A Tabela I.1 mostra valores de referência para alguns metais em solo.

	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

Tabela I.1. Valores orientadores para solos (mg kg⁻¹) utilizados pela CETESB (2005).

¹Métodos para avaliação de solo contaminado – SW-846 (U.S.EPA 1986), com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

I.5. Métodos analíticos para a determinação de cromo em solo

Para apoiar à tomada de decisões dentro de uma avaliação realista do risco inerente à presença antrópica de cromo e seus compostos em solos foi indispensável o desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de quantificar adequadamente as diferentes espécies do metal nas concentrações orientadas pela legislação ambiental (Rodrigues 2007). Avanços significativos foram obtidos no método de preparação de amostras e na análise instrumental visando à determinação do cromo total e hexavalente onde se obteve uma significativa redução nos limites de detecção do método de análise.

De acordo com os objetivos do estudo, podem ser adotados diferentes procedimentos na coleta e preparação das amostras (Förstner & Schöer 1984; Förstner 1989; Mudroch & Azcue 1995), bem como na extração e identificação do metal de interesse. Em geral, a determinação de cromo em amostras de solos e sedimentos é realizada com técnicas espectrométricas, após solubilização da fração metálica desejada.

I.5.1. Cromo total

A determinação de cromo total nos em solos envolve uma completa decomposição da amostra e engloba tanto a fração ligada à matriz cristalina, ocupando posições estruturais, quanto aquela fracamente ligada, com disponibilidade potencial para o meio ambiente. Para uma efetiva dissolução da fase residual, Förstner & Schöer (1984) recomendam o uso de uma combinação de ácidos, incluindo o fluorídrico. O ácido nítrico é capaz de destruir a matéria orgânica, porém, seu uso isolado ou associado ao ácido perclórico não é eficiente na dissolução de alguns silicatos minerais. Segundo U.S.EPA (1996b), a adição de ácido clorídrico pode estabilizar amostras com altos teores de ferro e alumínio.

Nos últimos anos, a técnica de digestão de sedimentos em forno de microondas, padronizada com o método U.S.EPA 3052 (U.S.EPA 1996b), trouxe inúmeros avanços em termos de eficiência, rapidez, economia de reagentes e qualidade analítica, com menor possibilidade de contaminação das amostras e exposição dos analistas a um ambiente insalubre (Paudyn et al. 1991; Gupta & Bouvier 1995; Chakraborty et al. 1996; Florian et al. 1998; Lamble & Hill 1998).

I.5.2. Especiação de cromo

Na especiação de cromo em solos, sedimentos, rochas e lodos, usualmente a operação mais difícil é o pré-tratamento da amostra. O grau de dificuldade aumenta com a complexidade da matriz, pois o analito pode alterar seu estado de oxidação, inclusive durante a amostragem. O procedimento mais comum é a extração das espécies de interesse por aquecimento com soluções orgânicas, soluções inorgânicas ou solventes adequados.

Diversos solventes ou soluções têm sido empregados na extração das espécies de cromo, sendo em alguns casos difícil escolher o agente mais adequado para uma total recuperação do Cr(VI). Em geral, são recomendadas extrações alcalinas, com emprego de carbonato de sódio (Na₂CO₃), com ou sem adição de hidróxido de sódio (NaOH), ou uma combinação de NaOH e Na₂CO₃ ou NaOH e nitrato de amônio (NH₄NO₃). Na seqüência, a espécie desejada pode ser complexada, com posterior

determinação por espectrometria UV/VIS, cromatografia de íons ou outra técnica adequada. Como exemplos de complexantes mais utilizados, podem ser citados o ácido etileno diamino tetracético (EDTA) para o Cr(III) e a difenilcarbazida para o Cr(VI), esta seguida de leitura em UV-Vis. Este último processo permite a quantificação de Cr(III) pela diferença entre o teor total e a concentração de Cr(VI). A separação em coluna constitui uma alternativa de pré-tratamento das amostras (Vitale et al. 1997; Marqués et al. 1998).

Com relação à análise de cromo hexavalente em solos e sedimentos, constam nos manuais da U.S.EPA os métodos 3060A para digestão e 7196A para determinação em espectrômetro UV/Vis (U.S.EPA 1992; 1996c). Como alternativa, também é recomendada a análise de Cr(VI) com a técnica 7199, que envolve cromatografia de íons com detector de absorbância (U.S.EPA 1996d).

Um procedimento que está sendo bastante utilizado e foi proposto por James et al. (1995), é o método para a extração quantitativa do Cr(VI) (formas solúveis e insolúveis) em solos para acessar o potencial tóxico desse elemento metálico para seres humano e ambientes diversos. Dessa forma, neste procedimento foi avaliada a interação das espécies do Cr(VI) com a matriz estudada com três soluções extratoras diferentes: água destilada, tampão fosfato 0,5 mol L⁻¹ e solução de NaOH/CaCO₃ a quente, como pode ser observado no esquema abaixo:



Figura I.9: Esquema proposto por James et al. (1995) para a extração das parcelas de Cr(VI) solúvel, trocável e insolúvel de solos. A Solução de NaOH/CaCO₃ extrai a fração total de Cr(VI) do solo e por diferença é obtida a fração do Cr(VI)insolúvel de acordo com a seguinte relação: [Cr(VI)insolúvel] = [Cr(VI)]total – [CrVI]]tótal – [Cr(VI)]trocável.

De acordo com o a Fig. I.9 pode-se observar que a força do extrator é aumentada gradualmente. Essas extrações são feitas simultaneamente em batelada com amostras de solo distintas. A primeira extração é feita com água destilada (pH 5,7), obteve-se a espécie de Cr solúvel ou lábil, ou seja, a parcela do Cr (VI) que está fracamente adsorvido no solo e é transportada facilmente pela água subterrânea. A segunda extração é feita com tampão fosfato (pH 7,0), a qual infere a quantidade de cromo que está na forma trocável, ou seja, uma forma mais fortemente adsorvida do que o cromo lábil nas partículas de solo. E por fim, a solução digestora (NaOH e CaCO₃ pH > 12), a qual gera a fração de Cr(VI) denominada de não-trocável ou insolúvel e que representa a parcela de Cr(VI) precipitado e quimiosorvido. Esta fração é calculada subtraindo-se a soma das parcelas de Cr(VI) lábil e trocável da fração de Cr(VI) total. As frações lábeis e trocáveis de Cr(VI) são parâmetros úteis para estimar a quantidade de Cr(VI) no solo que pode ser facilmente transportado pela a água subterrânea ou ser adsorvidos pelas plantas e pela biota (James et al. 1995; Sreeram & Ramasami 2001).

II - OBJETIVOS

Principal

Otimização e aplicação de processos redutivos visando a remediação de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente com diferentes redutores em condições de batelada e semi-batelada.

• Específicos

– Desenvolver um modelo conceitual do sítio contaminado, que compreende o estudo de especiação do metal na água subterrânea e no solo, mapeamento e identificação da densidade dos sítios de adsorção e/ou complexação do cromo.

– O estudo de remoção do cromo Cr(VI) com diferentes redutores com a finalidade de avaliação do processo de remoção do Cr(VI) e imobilização do Cr(III), em condições dinâmicas, empregando-se como meio reacional o solo contaminado em reatores do tipo coluna recheada, com diferentes agentes redutores (Fe(II), AA, BSS e FZVcoI) visando avaliar a influência da natureza e da concentração do redutor em diferentes velocidades lineares do fluído, além da caracterização hidrodinâmica da coluna de tratamento.

 Avaliar a aplicabilidade das condições operacionais otimizadas no laboratório em escala piloto visando avaliar o processo redutivo *in situ*.

III - MODELO CONCEITUAL DO SÍTIO CONTAMINADO COM CROMO HEXAVALENTE

Para a remediação de um sítio contaminado com cromo, seja por processos naturais ou induzidos, é necessário conhecer os processos físicos e químicos que afetam a migração e o estado químico do cromo no solo e em águas subterrâneas. Um modelo conceitual do sítio contaminado confiável é necessário para a avaliação do transporte e destino do cromo presente no solo e na água subterrânea.

III.1. SITUAÇÃO ATUAL DO SÍTIO CONTAMINADO

A área contaminada estudada está localizada na região sudeste do Brasil. A Figura III.1 mostra uma vista aérea parcial do local investigado. Por motivos de sigilo e confidencialidade não serão divulgados o responsável pelo passivo ambiental investigado e os dados de georeferenciamento do local contaminado. Os dados sobre o histórico do local contaminado aqui apresentados (referentes ao anos de Jan/1996-Maio/2005) foram disponibilizados pelo responsável do passivo ambiental.

No local contaminado havia instalada uma fábrica de sais de cromo que permaneceu em atividade por cerca de trinta anos, a qual foi totalmente desativada em 1996. Inicialmente foi feita uma escavação para a retirada do solo contaminado da superfície e este foi tratado anterior a sua disposição. As cavas resultantes da escavação foram preenchidas com solo-argiloso. Posteriormente, no ano de 1998, foi feito um sistema de rede de drenos e instalado o sistema de bombeamento e tratamento.



Figura III.1: Vista aérea parcial do sítio contaminado com destaque para a localização da antiga fábrica de sais de cromo.

Através dos perfis litológicos disponíveis dos poços de monitoramento existentes, verifica-se que há uma grande variação das propriedades geoquímicas do solo, ou seja, o tipo do solo, de acordo com a profundidade. Os tipos de solo predominantes são (i) o silte arenoso micáceo, com trechos mais argilos, marrom-avermelhado à roxo e (ii) areia média e grossa, com matriz siltosa branca, bege à acinzentada.

Os resultados litológicos estão de acordo com os valores de condutividade hidráulica média, *K*, os quais são dependentes da porosidade do meio. Os valores de *K* variaram no intervalo de $3,4 \times 10^{-6}$ a $7,1 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹, ou seja, cerca de três ordens de magnitude. Pôde-se concluir com esses resultados que o aqüífero possui uma área com fluxo alto e outra com fluxo lento da água subterrânea. Isso mostra que existem dois tipos de aqüíferos neste local contaminado: (i) horizonte aqüífero superior e o (ii)

horizonte aqüífero inferior. O horizonte aqüífero superior é composto em sua maioria por areia média e grossa com cascalho, pouco siltosa, onde os valores de condutividade hidráulica encontram-se entre 10^{-2} a 10^{-3} cm s⁻¹ e sua profundidade varia de 3,0 a 8,0 m. Já o horizonte aqüífero inferior apresenta característica essencialmente argilosa com condutividade hidráulica no intervalo de 10^{-5} a 10^{-6} cm s⁻¹ e profundidade de 7,7 a 12,0 m.

A velocidade de migração da água subterrânea no horizonte aqüífero superior é de aproximadamente 10 m ano⁻¹ nas seqüências argilosas e 160 m ano⁻¹ nos sedimentos arenosos. No horizonte aqüífero inferior a velocidade de migração da água encontra-se em torno de 3 m ano⁻¹.

Na área contaminada existem atualmente 28 poços de monitoramento no aqüífero superior e 9 poços de monitoramento no aqüífero inferior, totalizando 37 poços, como mostrado na Figura III.2. Esses poços foram construídos por uma empresa terceirizada contratada pelo responsável do passivo ambiental. Essa empresa também é responsável pelo monitoramento do local contaminado desde o ano de 1996. A Figura III.2 mostra os valores para o cromo hexavalente nas águas subterrâneas para o aqüífero superior referentes ao período de maio/2005 e o sistema de dreno localizado no local contaminado.



Figura III.2: Localização dos 28 poços de monitoramento do aqüífero superior e 9 poços de monitoramento no aqüífero inferior, e dos sistemas de drenos (linhas pontilhadas cor rosa) localizados no local contaminado e os valores para o cromo hexavalente nas águas subterrâneas para o aqüífero superior referentes ao período de maio/2005.

Desde o ano de 1998 foram implantados três sistemas de drenos, representados pelas linhas pontilhadas na Figura III.2, onde a água subterrânea contaminada é bombeada e tratada. Este processo de remediação permitiu a retirada de aproximadamente 36 toneladas de cromo no três primeiros anos de tratamento numa

taxa média de 12 t ano⁻¹. Já na etapa posterior de tratamento realizado no quadriênio 2000-2004 foram retiradas do solo cerca de 20 t a uma taxa média de 5 t ano⁻¹.

Estes dados revelam que a capacidade de remoção do cromo é reduzida substancialmente com o tempo de tratamento. Face a esta realidade verifica-se que a principal função da realização continuada deste processo de tratamento no sítio em apreço está relacionada à contenção da pluma de contaminação.

Devido à elevada contaminação de Cr(VI) e ao fato do sistema de bombeamento e tratamento instalado estar atuando principalmente na contenção da pluma de contaminação, tem-se que este tipo de tratamento sozinho não estava sendo efetivo para a recuperação deste sítio contaminado. Assim, verifica-se que é necessário um estudo mais detalhado deste local contaminado para avaliar a possibilidade de se utilizar um tratamento coadjuvante ao bombeamento e tratamento para acelerar o processo de remediação. Para isso foi feita uma campanha de coleta de água subterrânea e solo do local contaminado para o início dos estudos em laboratório.

III.2. MATERIAIS E MÉTODOS

III.2.1. Coleta, preservação e armazenagem das amostras de água subterrânea

Todos os frascos utilizados na coleta de água subterrânea foram previamente tratados de acordo com o método APHA 3010B (2005). As amostras de água subterrânea foram armazenadas e preservadas segundo o método APHA 3010B (2005):

a) Cr(total), Fe(total): As amostras de água não-filtradas foram acidificadas com ácido nítrico concentrado (HNO₃)_{conc.} para se obter pH < 2, e as amostras foram então mantidas numa temperatura de 4 ± 2 °C.

b) Cr(total)solúvel, Fe(solúvel) e SO₄^{2–}(solúvel): todas as amostras de água foram filtradas com membrana (\emptyset = 0,45 µm). O filtrado foi acidificado com ácido nítrico concentrado (HNO₃)_{conc.} para se obter pH < 2, e as amostras foram então mantidas numa temperatura de 4 ± 2 °C.
c) Cr(VI)total: As amostras não-filtradas foram alcalinizada com hidróxido de sódio, NaOH, 1,0 mol L⁻¹ até pH > 8 e então mantidas numa temperatura de 4 \pm 2 °C.

d) Cr(VI)solúvel: As amostras filtradas foram alcalinizada com hidróxido de sódio, NaOH, 1,0 mol L⁻¹ até pH > 8 e então mantidas numa temperatura de 4 \pm 2 °C.

e) Carbono orgânico total, COT: Neste caso particular as amostras não filtradas foram acidificas empregando-se ácido fosfórico, H_3PO_4 , até pH < 3 e então preservadas numa temperatura de 4 ± 2 °C.

III.2.2. Campanha de coleta de água subterrânea e solos: Julho - 2005

Nesta campanha foram coletadas 04 (quatro) amostras de água subterrânea e 03 (três) amostras de solo. Os pontos de amostragem foram escolhidos com base no histórico prévio do sítio contaminado, o qual permitiu a coleta da água subterrânea em locais onde havia um baixo, médio e elevado grau de contaminação.

Os pontos de amostragem (poços) foram identificados como: PM-27, PM-15, PM-36 e CB-02 (dreno), como mostrado na Figura III.3. Estes poços foram esgotados no dia anterior a coleta e as amostras de água subterrânea foram então coletadas utilizandose bailer descartável de polietileno (Fig. III.4).



Figura III.3: Localização aproximada dos pontos de amostragem de água subterrânea – julho/2005. As linhas pontilhadas indicam os três sistemas de drenos onde a água subterrânea contaminada é bombeada e tratada.



Figura III.4: Bailer descartável de polietileno utilizado na coleta de água subterrânea do poço PM-36 na campanha de Julho/2005.

A Tabela III.1 mostra a descrição dos pontos de amostragem da água subterrânea na campanha de julho/2005.

Tabela III.1: Descrição dos pontos de amostragem da água subterrânea coletados na campanha de julho/2005.

Pontos de coleta	Descrição
PM-27	Ponto de controle – referência
PM-15	Ponto localizado na borda da pluma de contaminação
PM-36	Ponto localizado no centro da pluma de contaminação
CB-02	Local dos encontros dos drenos representando uma
	concentração média do cromo no local contaminado

Dessas amostras de água subterrânea coletadas no sítio contaminado na campanha de julho/2005 foram feitas as leituras *in situ* dos seguintes parâmetros: pH, O₂ dissolvido, temperatura, condutividade elétrica. No laboratório foram feitas as determinações de carbono orgânico total (COT), Cr(total), Cr(VI)total, sulfato(total), Fe(total).

Os pontos de amostragem do solo foram escolhidos previamente com base no histórico do sítio contaminado. A localização aproximada dos pontos de amostragem de solo feitos na campanha de julho/2005 é mostrada na Figura III.5 e a Tabela III.2 traz a descrição desses pontos de amostragem. As amostras de solo foram coletadas utilizando-se um trado manual do tipo holandês (Figura III.6) e armazenadas em sacos plásticos que posteriormente foram hermeticamente fechados.

Ponto de coleta	Descrição	Profundidade / m
S-01	Ponto de controle – referência	2,0 – 2.5
S-02	Ponto localizado no centro da pluma de contaminação	1,5 – 2,0
S-03	Ponto localizado na borda da pluma de contaminação	2,0-2,5

Tabela III.2: Descrição dos pontos de amostragem de solo na campanha de julho/2005.



Figura III.5: Localização aproximada dos pontos de amostragem de solo realizado na campanha de julho/2005. As linhas pontilhadas indicam os três sistemas de drenos onde a água subterrânea contaminada é bombeada e tratada.



Figura III.6: Trado manual do tipo holandês utilizado em campo para a coleta de amostras de solo.

A partir das amostras coletadas de solo foram realizadas análises concernentes aos seguintes parâmetros: granulometria, pH, umidade e Cr(total). Além dessas análises, também foram determinados mediante a aplicação de ensaios analíticos específicos os parâmetros operacionais Cr(VI)total, Cr(VI)lábil, Cr(VI)trocável e Cr(VI)insolúvel.

III.2.3. Procedimentos utilizados na caracterização da água subterrânea e de solos

III.2.3.1. Ensaios da caracterização da água subterrânea

III.2.3.1.1. *Temperatura*

A temperatura da água subterrânea foi efetuada utilizando-se um termômetro digital calibrado.

III.2.3.1.2. *pH*

As medidas do pH das amostras de água foram realizadas empregando-se um medidor de pH da ATI Orion modelo 370, o qual foi previamente calibrado empregando-se soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

III.2.3.1.3. O2 dissolvido

O oxigênio dissolvido na água subterrânea foi determinado utilizando-se um medidor multi-parâmetro da marca WTW modelo multi 340 i. O sensor de oxigênio foi calibrado com ar saturado com vapor de água utilizando-se um frasco de calibração OxiCal-SL.

III.2.3.1.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da água foi determinada empregando-se um medidor multi-parâmetro da marca WTW modelo multi 340 i. A célula condutimétrica foi calibrada com a solução padrão de KCI 0,01 mol L^{-1}

III.2.3.1.5. Carbono Orgânico Total (COT)

O COT das amostras de água foi determinado empregando-se um analisador COT da Shimadzu modelo 5000.

III.2.3.1.6. Método turbidimétrico para determinação de sulfato

A determinação do sulfato (SO₄²⁻) foi efetuada empregando-se o método turbidimétrico padrão. As determinações de sulfato foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas e Ambientais - PURIQUIMA Ltda.

Preparo das soluções: (a) *solução tampão A:* Foram dissolvidos 30 g de cloreto de magnésio (MgCl₂.6H₂O), 5 g de acetato de sódio (CH₃COONa.3H₂O), 1,0g de nitrato de potássio (KNO₃) e 20 mL de ácido acético (CH₃COOH – 99%), em 500 mL de água

destilada e completou-se o volume para 1000 mL. (b) *solução tampão (B)* (requerido quando a concentração de sulfato na amostra for menos de 10 mg L⁻¹): Foram dissolvidos 30 g de MgCl₂.6H₂O, 5 g de CH₃COONa.3H₂O, 1,0 g de KNO₃, 0,111 g de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e 20 mL de ácido acético – 99% em 500 mL de água destilada e completou-se o volume para 1000 mL. (c) *Solução padrão de sulfato:* Foi dissolvido 0,1479 g de Na₂SO₄ anidro em água destilada e diluiu-se para 1000 mL (1,0 mL = 100 μ g SO₄⁻).

Procedimento: (a) *Formação de turvação de sulfato*: Foi medido 100 mL da amostra, ou uma porção apropriada e diluiu-se para 100 mL, em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 20 mL de solução tampão e agitou-se a amostra com o auxílio de um agitador magnético. Durante a agitação, adicionou-se cerca de 3 g de cristais de cloreto de bário e começou-se a anotar o tempo imediatamente. Agitou-se por aproximadamente 60 s em velocidade constante. (b) *Medida da turbidez de sulfato de bário*: Antes do período de agitação terminar, colocou-se a solução em uma cubeta e realizou-se a leitura de turbidez em aproximadamente 5 s. (c) *Preparação da curva de calibração*: Calculou-se a concentração de SO₄²⁻ na amostra por comparação com a curva de calibração. Preparou-se a curva com padrões de 0 – 40 mg L⁻¹ de SO₄⁻². Acima de 40 mg L⁻¹ perde-se a estabilidade. (d) *Correção para cor e turbidez da amostra:* Corrigiu-se a cor e a turbidez da amostra com o branco, no qual o sulfato de bário não foi adicionado.

Cálculos: Os cálculos foram realizados empregando-se a seguinte equação:

$$[SO_4^{2-}]$$
 (em mg L⁻¹) = A x 4 x F, (III.1)

onde: A = mg de SO_4^{2-} lido na curva analítica; 4 = fator de diluição inicial da amostra (50:200 mL) e F = fator de diluição da amostra (se for medida uma amostra menor do que 100 mL).

III.2.3.1.7. Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente

A determinação do Cr(VI) foi efetuada empregando-se o método colorimétrico 7196A da U.S.EPA (1992), o qual é baseado no uso da difenilcarbazida como agente complexante e da leitura da absorbância em 540 nm. Um espectrofotômetro modelo 6405 da marca Jenway foi utilizado em todos os estudos espectrofotométricos.

Para cada determinação do Cr(VI), foram transferidos 45 mL da amostra de água medidos em uma bureta para um becker de 80 mL. Adicionou-se então H_2SO_4 (40% v/v) até se obter um pH de 2,0 ± 0,5. Posteriormente esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL onde adicionou-se 1,00 mL da solução de difenilcarbazida (0,5 % m/v). O volume do balão foi completado com água deionizada até 50 mL, homogeneizado e deixado em repouso durante 5-10 min. até que a coloração da solução estabilizasse.

Um branco contendo todos os reagentes (com exceção do Cr(VI) em água deionizada foi utilizado como padrão de referência para a definição da linha de base espectrofotométrica. Após isto, transferiu-se uma porção da solução colorida para uma cubeta (b = 1,0 cm) e a medida da absorbância em 540 nm foi realizada. A concentração do Cr(VI) foi obtida mediante interpolação gráfica da curva de calibração previamente preparada ($r \ge 0,9998$).

Construção da curva analítica: Para considerar as possíveis perdas do cromo durante a digestão ou outra operação unitária realizada com as amostras, os padrões de Cr(VI) foram tratados de forma idêntica as amostras. Pipetaram-se volumes adequados da solução padrão em balões volumétricos de 250, 100 e 50 mL, dependendo da diluição desejada, para se obter concentrações na faixa de 0,04 a 1,00 mg L⁻¹ (0,040-1,0 mg L⁻¹). Transferiu-se uma pequena porção de cada solução para a cubeta onde foi efetuada a leitura da absorbância em 540 nm. Uma solução contendo todos os reagentes, na qual o Cr(VI) não foi adicionado, foi utilizada como padrão de referência (branco) para a definição da linha de base espectrofotométrica da curva padrão. A curva analítica foi então obtida mediante construção do gráfico *absorvância em 540 nm* em função da *concentração* do Cr(VI) em mg L⁻¹. A Figura III.7 mostra uma curva analítica ilustrativa típica para o Cr(VI) em solução.



Figura III.7: Curva analítica utilizada na determinação da concentração de cromo hexavalente em amostras aquosas.

III.2.3.1.8. Determinação das espécies Cr_{total} e Fe_{total} por espectroscopia de absorção atômica por atomização em chama (FAAS)

A determinação espectroscópica dos metais Cr e Fe foi realizada empregando-se a técnica de absorção atômica por atomização em chama (FAAS – Flame Absorption Atomic Spectroscopy) segundo o método da APHA 3111 B (2005). Estas determinações foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas e Ambientais - PURIQUIMA Ltda.

Preparo das soluções padrão de cromo e ferro: Soluções padrões para os metais cromo e ferro na faixa de quantificação desejada foram obtidas via diluição das respectivas soluções estoque aquosas contendo 1,5 mL HNO₃ L⁻¹. No caso da solução estoque de cromo dissolveu-se 0,200 g de CrO₃ em água deionizada, adicionou-se 10 mL de HNO₃ e diluiu-se com água para se obter um volume final da solução estoque de

1000 mL. A solução estoque de ferro foi preparada dissolvendo-se 0,1 g de ferro metálico (pureza > 99%) com 10 mL de HNO_3 concentrado a qual foi posteriormente diluída com água deionizada para e obter um volume final da solução estoque de 1000 mL.

Procedimento de preparo da amostra: No caso da análise de Cr adicionou-se 1 mL de H_2O_2 para cada 100 mL de amostra antes da aspiração da amostra. Lavou-se previamente o nebulizador do equipamento aspirando-se uma solução ácida (1,5 mL $HNO_3 L^{-1}$). Posteriormente, aspirou-se o branco (água deionizada) para estabelecer a linha de base do instrumento. As amostras foram aspiradas e a absorbância foi medida. Os valores da concentração foram obtidos via interpolação gráfica mediante o uso das curvas analíticas obtidas para cada metal.

III.2.3.2. Caracterização das amostras de solo

III.2.3.2.1. Teor de Umidade

Baseando-se no método 2219-98 da ASTM, pesou-se cerca de 10 g de solo úmido que posteriormente foi seco em estufa a 105 °C por 48 h. O solo seco foi armazenado num dessecador para resfriar. O processo de pesagem foi repetido até a obtenção de uma massa constante para a amostra.

III.2.3.2.2. Análise de tamanho de partícula – textura – método da pipeta

A análise granulométrica foi realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC) de acordo com a norma NBR7181 da ABNT. A textura expressa a distribuição percentual das partículas primárias e é determinada através da análise granulométrica. O princípio da técnica se baseia na desagregação mecânica da amostra, dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas por sedimentação em meio poroso.

Reagentes e soluções: (a) Solução dispersante: Foi dissolvido 20 g de hidróxido de sódio em cinco litros de água e posteriormente foi adicionado 50 g de hexametafosfato de sódio e agitou-se com o auxílio de um agitador magnético até a completa dissolução do reagente. (b) Água oxigenada 30% (apenas quando

necessário); (c) Solução de pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. Para o preparo dessa solução foi pesado 44,6 g de Na₄P₂O₇.10 H₂O e esta massa foi dissolvida em 1 L de água destilada.

Pré-tratamento: Em solos com menos de 5% de matéria orgânica não é necessário o pré-tratamento. Para solos com mais de 5% de matéria orgânica, recomenda-se o seguinte pré-tratamento: pesar uma amostra de cerca de 10 g em um béquer de 800 mL; adicionar 200 mL de solução de pirofosfato de sódio e 50 mL de água oxigenada 30%, deixar de repouso por aproximadamente 12 horas. Posteriormente, aquecer esta mistura em chapa aquecedora a 40 °C durante oito horas e a cada duas horas agitar a solução com bastão de vidro. Para eliminar o excesso de água oxigenada, elevar a temperatura a 80 °C até próximo da secura, lavar a amostra, centrifugar duas vezes com água destilada e eliminar o sobrenadante. Este material é usado diretamente para a dispersão.

Em solo com menos de 5% de matéria orgânica, transferir para uma garrafa de Stohmann 10 g de amostra juntamente com 50 mL da solução dispersora.

Método da pipeta: Após completar o volume da proveta a 500 mL, agitar a suspensão por trinta segundos com um bastão de vidro contendo na extremidade inferir um êmbolo de borracha um pouco menor que o do cilindro, com movimento da boca para o fundo e vice-versa. Anotar o tempo (*t*).

Transcorrido o tempo necessário para a sedimentação da argila + silte e argila, seguindo a lei de Stokes, introduzir uma pipeta de 10 mL a uma profundidade de 10 cm para a amostragem de argila + silte e de 5 cm para a amostragem de argila, com sucção para evitar turbilhonamento.

Transferir as alíquotas para as cápsulas de porcelana previamente taradas (com aproximação de 0,0001 g e secar a 105-110 °C por no mínimo oito horas. Repetir o procedimento com a prova em branco, contendo a solução dispersante e água destilada).

Retirar as cápsulas da estufa, deixar esfriar em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e pesar rapidamente em balança de precisão 0,1 mg, para obter o peso de argila + dispersante (A + D) e da argila mais silte + (dispersante) (A+S+D).

Cálculos: Os resultados são expressos em porcentagem de terra fina seca ao ar. Das alíquotas pesadas, subtrair o peso do dispersante que no caso descrito, corresponde a cerca de 0,014 g. Argila (%) na TFSA (peso da argila + dispersante) A-D peso do dispersante (D)x500.

Silte (%) na TFSA (peso da argila + dispersante) [(A+D)-D] x 500

Areia grossa (%) na TFSA = peso da areia grossa (AG) x 10

Areia fina (%) na TFSA = 100% argila + % silte + areia grossa

OBS: quando se utiliza a peneira 0,053 mm, o silte é obtido por diferença.

III.2.3.2.3. Medida do pH em solução de cloreto de cálcio

Baseando-se no método D4972-01 da ASTM, pesou-se 10 g de solo seco num béquer onde foram adicionados 10 mL da solução $CaCl_2 0,01 \text{ mol } L^{-1}$. Esta mistura foi deixada em repouso por 15 min. Posteriormente, a mistura (suspensão) foi agitada magneticamente por 1 h. Após esta etapa, a suspensão foi deixada em repouso para decantação por 1 h. O medidor de pH foi previamente calibrado empregando-se os tampões de pH 4,0 e 7,0 e seqüencialmente deu-se início a leitura do pH das amostras (fase aquosa da suspensão).

III.2.3.2.4. Digestão do solo para determinação de Cr(VI)_{lábil}

A determinação do Cr(VI) lábil foi efetuada empregando-se o procedimento proposto por James et al. (1995), onde a parcela de Cr(VI) denominada lábil é aquela extraída com água destilada, ou seja, é a parcela encontrada fracamente ligada ao solo.

Pesou-se 2,5 \pm 0,2 g do solo seco homogeneizado para efetuar a digestão. Foi adicionados a massa de solo 50 mL de água destilada (pH 5,7). A suspensão obtida foi mantida em repouso por 1 h e posteriormente agitada rapidamente com as mãos em intervalos de 15 min. completando um período de 1 h. Após esta etapa, o volume foi ajustado a 50 mL (correção das perdas da solução por evaporação). Foi retirado desta solução uma amostra de 40 mL que foi submetida a centrifugação. Foram feitas as

diluições apropriadas para cada amostra. A concentração de Cr(VI) para as amostras de solo expressa em mg kg⁻¹ foi determinada pelo método colorimétrico citado anteriormente.

Cálculos: A equação utilizada para o cálculo da concentração de Cr(VI) nas amostras de solo expressa em mg kg⁻¹ é mostrada abaixo:

$$[Cr(VI)] (em mg kg^{-1}) = \frac{A \times D \times E}{B \times C}$$
(III.2)

onde A = concentração de Cr(VI) obtida a partir da solução extratora (mg L⁻¹); B = massa de solo utilizada; C = % sólido/100; D = Fator de diluição; E = volume final da solução extratora (mL).

III.2.3.2.5. Digestão do solo para determinação de Cr(VI)_{trocável}

A determinação do Cr(VI) trocável foi efetuada empregando-se o procedimento proposto por James et al. (1995), onde a parcela de Cr(VI) denominada trocável é aquela extraída com tampão fosfato.

Preparo da solução tampão 0,5 mol L^{-1} $K_2HPO_4/0,5$ *mol* L^{-1} KH_2PO_4 (*pH 7*): Dissolveu-se 87,09 g de k₂HPO₄ e 68,04g de KH₂PO₄ em 700 mL de água deionizada em um béquer. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume.

Procedimento: Pesou-se $2,5 \pm 0,2$ g do solo seco homogeneizado para efetuar a digestão. Foi adicionado à massa de solo 50 mL de tampão fosfato (pH 7). A suspensão obtida foi mantida em repouso por 1 h e posteriormente agitada rapidamente com as mãos em intervalo de 15 min. completando um período de 1 h. Após esta etapa, o volume foi ajustado a 50 mL (correção das perdas da solução por evaporação). Foi retirado desta solução uma amostra de 40 mL que foi submetida à centrifugação. Foram

feitas as diluições apropriadas para cada amostra. A concentração de Cr(VI) para as amostras de solo expressa em mg kg⁻¹ foi determinada pelo método colorimétrico.

Cálculos: A equação utilizada para o cálculo da concentração de Cr(VI) para as amostras de solo é a mesma descrita na seção III.2.3.2.4 É importante ressaltar que o extrator tampão fosfato extrai a parcela lábil + trocável, assim calculou-se a fração de Cr(VI)trocável utilizando-se a seguinte equação:

$$[Cr(VI)]_{trocável} = [Cr(VI)]_{extraído com tampão} - [Cr(VI)]_{lábil}$$
(III.3)

III.2.3.2.6. Digestão do solo para determinação do Cr(VI)total

A extração do conteúdo total do Cr(VI) das amostras de solo foi realizada segundo o método 3060A da U.S.EPA (1996c).

Preparo solução digestora: Foram dissolvidos $20,0 \pm 0,05$ g NaOH e $30,0 \pm 0,05$ g Na₂CO₃ em água deionizada. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume. Esta solução foi estocada em um frasco de polietileno hermeticamente fechado, a uma temperatura de $20-25^{\circ}$ C. A solução deve ser renovada mensalmente (tempo de validade de um mês). O pH da solução digestora deve ser verificado antes do uso. Desprezar a solução se o pH estiver abaixo de 11,5.

Procedimento: Secou-se o solo em estufa a 40 °C e posteriormente o mesmo foi passado numa peneira (\emptyset = 2 mm) para se obter uma boa homogeneização do tamanho das partículas. Ajustou-se a temperatura de cada chapa aquecedora utilizada para a digestão alcalina pela preparação e monitoramento da temperatura do branco (um erlenmeyer de 250 mL com 50 mL da solução digestora). Manteve-se a temperatura da solução digestora a 90-95 °C. Pesou-se 2,5 g do solo seco num erlenmeyer limpo de 250 mL. Foram adicionados 50 ± 1 mL da solução digestora em cada amostra empregando-se uma bureta graduada. Foi adicionado a esta mistura 0,5 mL do tampão fosfato 1,0 mol L⁻¹.

Cobriram-se todas as amostras com vidro de relógio. Posteriormente, as amostras foram aquecidas a 90-95 °C e mantidas nesta temperatura em t = 60 min. Após esse período de tratamento desligou-se a chapa de aquecimento e esperou-se até que as amostras alcançassem o equilíbrio térmico com o ambiente. Após isto, ajustou-se o volume a 50 mL (devido a perdas durante o aquecimento). Posteriormente as amostras foram centrifugadas. Efetuou-se a diluição apropriada para cada amostra digerida. A concentração de Cr(VI)total foi determinada pelo método colorimétrico.

Cálculos: A equação utilizada para o cálculo da concentração de Cr(VI) para as amostras de solo é a mesma descrita na seção III.2.3.2.4. A solução digestora extrai a fração de Cr(VI)_{total} que é composta pelas seguintes frações:

$$Cr(VI)_{total} = Cr(VI)_{labil} + Cr(VI)_{trocavel} + Cr(VI)_{insol.}$$
(III.4)

A partir dessa equação foi obtida a fração do Cr(VI)_{insolúvel} calculada pela seguinte equação:

$$Cr(VI)_{insol.} = Cr(VI)_{total} - Cr(VI)_{labil} - Cr(VI)_{trocavel}$$
(III.5)

III.3. Modelo conceitual do sítio contaminado

III.3.1. Estudos de especiação do cromo

A especiação do metal no sítio contaminado é de grande interesse devido ser um metal que apresenta propriedades químicas diferenciadas dependendo de seu número de oxidação (Palmer & Wittbrodt 1991). Conforme mencionado previamente, a espécie Cr(VI) é um forte agente oxidante e exibe propriedades tóxicas e mutagênicas em sistemas biológicos (Rai et al. 1989; Palmer & Wittbrodt 1991; Kimbrough et al. 1999). Já o Cr(III) possui a característica de ser pouco solúvel, e, portanto apresenta uma menor mobilidade no meio ambiente e conseqüentemente apresenta menor toxicidade do que o Cr(VI) (Rai et al. 1989; Kimbrough et al. 1999).

A Figura III.8 mostra a especiação do cromo nas amostras de água subterrânea não-filtradas coletadas na campanha de julho/2005 no sítio contaminado. O ponto que apresentou a menor concentração foi o poço de monitoramento PM-27 onde a concentração de Cr(III) foi de 0,3 mg L⁻¹. No poço PM-15 observou-se uma concentração de Cr(III) de 1,1 mg L⁻¹ e de Cr(VI) de 1,5 mg L⁻¹. A Figura III.8 também mostra que o Cr presente nas amostras PM-36 e CB-02 está na forma de Cr(VI) evidenciando, portanto, uma elevado índice de contaminação deste local. É importante ressaltar que o valor da concentração de Cr(VI) no poço CB-02 foi de 550 mg L⁻¹. Constata-se com base nestes dados que todos os poços avaliados apresentam concentrações de Cr(total) acima do Padrão de Potabilidade da Portaria 518 do Ministério da Saúde, onde o valor máximo estabelecido é de 0,05 mg L⁻¹ para a água subterrânea.



Figura III.8: Especiação do cromo nas amostras de água subterrânea não-filtradas coletadas na campanha de julho/2005 no sítio contaminado. O valor de Cr(III) foi calculado por diferença ([Cr(III)] = [Cr(total)]-[Cr(VI)]). Limite de detecção do método para Cr(total) é <0,05 mg L⁻¹. Limite de detecção do método para Cr(VI) é <0,01 mg L⁻¹. Concentração em escala logarítmica.

A Figura I.9 mostra a especiação do cromo nas amostras de água subterrânea filtradas coletadas no local contaminado na campanha de julho/2005. Comparando as Fig. I.9 e I.10, verifica-se que praticamente todo cromo presente no sítio contaminado está na forma solúvel, uma vez que a diferença entre as amostra filtradas e não filtradas não foi significante. A amostra oriunda do PM-15 apresentou uma diferença entre o Cr(total) das amostras não filtradas e filtradas e que a concentração de Cr(VI) permaneceu constante nas duas amostras (filtrada e não filtrada) e a espécie Cr(III) foi eliminada após a filtração, evidenciando que este se encontrava precipitado (Cr(OH)₃) ou aderido no material particulado.



Figura III.9: Especiação do cromo nas amostras de água subterrânea filtradas coletadas na campanha de julho/2005 no sítio contaminado. O valor de Cr(III) foi calculado por diferença ([Cr(III)] = [Cr(total)]-[Cr(VI)]). Limite de detecção do método para Cr(total) é <0,05 mg L⁻¹. Limite de detecção do método para Cr(VI) é <0,01 mg L⁻¹. Concentração em escala logarítmica.

A Fig. III.10 mostra a especiação do cromo nas amostras de solo coletadas no sitio contaminado na campanha de julho/2005. Verifica-se na Fig. III.10 que as amostras S-05 e S-06 apresentaram concentrações bastante elevadas de Cr(total). De acordo com a Figura pode-se observar que apesar da amostra S-06 apresentar a maior concentração de Cr(total), esta apresenta uma concentração de Cr(VI) inferior àquela encontrada na amostra S-05, ou seja, a maior parte do Cr encontrado nesta amostra está na forma mais reduzida. Este fato revela a importância da análise de especiação deste metal, já que sua toxicidade está diretamente relacionada ao conteúdo de Cr(VI) e não ao conteúdo de Cr(total). A amostra S-01 apresentou quantidades normalmente encontradas em solos para o cromo, sendo a espécie Cr(III) predominante.



Figura III.10: Especiação do cromo nas amostras de solo coletadas no sítio contaminado na campanha de Julho/2005. Concentração em escala logarítmica.

De acordo com a CETESB (2005) foi estabelecido para o cromo total o valor de intervenção de 400 mg kg⁻¹ para solos localizados em áreas industriais. Portanto, verifica-se que as concentrações de Cr(total) encontradas de solo do sítio contaminado em apreço estão acima dos valores de intervenção.

Posteriormente ao estudo de especiação do cromo presente nas amostras de solo foi feito uma extração quantitativa do Cr(VI) (formas solúveis e insolúveis) nessas amostras para acessar o potencial tóxico desse elemento metálico para seres humano e ambientes diversos. Dessa forma, neste procedimento foi avaliada a interação das espécies do Cr(VI) com a matriz estudada com três soluções extratoras diferentes: água destilada, tampão fosfato 0,5 mol L⁻¹ e solução de NaOH/CaCO₃ a quente.

A Figura III.11 mostra as concentrações de Cr(VI)total e as diferentes frações da espécie Cr(VI): insolúvel; trocável e lábil. No caso da amostra S-05 pode-se observar

que cerca de 84% do Cr(VI) encontra-se na forma de Cr(VI)lábil e 2% na forma de Cr(VI)trocável. Já para a amostra S-05 constata-se que cerca de 29% do cromo presente nesta amostra encontra-se na forma de Cr(VI)lábil e 38% na forma de Cr(VI)trocável. Estes dados indicam que cerca de 80% do Cr(VI) presente nessas amostras de solo são passíveis de serem transportadas pela água subterrânea.

A diferença de interação entre as diferentes frações da espécie Cr(VI) com a matriz pode ser atribuída, principalmente, às variações das propriedades físicoquímicas do solo. A verificação de uma variação considerável no fracionamento da espécie Cr(VI) na matriz revela, portanto, que esta é constituída de diferentes sítios de ligação para esta espécie. Por exemplo, pode-se inferir que o solo do tipo franco-siltearenoso (pH 6,59) apresentado pela amostra S-06 apresenta uma maior tendência de adsorção do Cr(VI) quando comparada ao solo do tipo argila (pH 8,01) apresentado pela amostra S-05.



Figura III.11: Fracionamento do Cr(VI) presente nas amostras de solo, onde são mostradas as concentrações de Cr(VI)total e as diferentes frações da espécie Cr(VI): insolúvel, trocável e lábil. Concentração em escala logarítmica. [Cr(VI)]total = [Cr(VI)]lábil+[Cr(VI)]trocável+[Cr(VI)]insolúvel. O Cr(VI)insolúvel é obtido por diferença.

III.3.2. Mapeamento e identificação da densidade dos sítios de adsorção e/ou complexação das espécies de Cr(VI)

A adsorção é um dos principais processos que afetam o transporte do cromo, ou de qualquer outro contaminante no aqüífero. Este processo é devido à interação entre os contaminantes e o solo. Neste contexto, a sorção e a troca iônica constituem os processos físicos e químicos responsáveis pela interação entre os contaminantes e o solo. Portanto, considerando-se que a água é o agente transportador do contaminante através do aqüífero, tem-se que a adsorção atuará retardando o transporte do contaminante. As propriedades do solo têm um grande efeito sobre a adsorção do cromo, sendo que normalmente altas quantidades de matéria orgânica, espécies iônicas e minerais diversos afetam consideravelmente o transporte do contaminante através do solo.

Com o intuito de identificar os sítios de adsorção do cromo no solo contaminado foram feitas as análises de: (i) $Fe_{(total)}$; (ii) carbono orgânico total, COT; (iii) pH e (iv) granulometria. É oportuno mencionar que o ferro pode ser responsável pela precipitação do hidróxido misto (Cr,Fe)(OH)₃ e também pela formação dos sítios de adsorção para a espécie CrO_4^{2-} dependo do valor do pH do meio. O COT relaciona-se com a capacidade de adsorção para o Cr(VI) e alguns de seus componentes devido à presença dos ácidos fúlvicos e húmicos e demais compostos orgânicos presente no solo que são capazes de complexar o Cr(III).

No caso do pH, tem-se que este parâmetro está relacionado com a concentração dos sítios de adsorção nos minerais (FeOOH(s)). Já a granulometria compreende um parâmetro representativo do tamanho das partículas do solo, ou seja, com a concentração superficial dos sítios ativos de adsorção.

As medidas do pH, O₂ dissolvido, temperatura e condutividade elétrica realizadas em campo e demais dados encontram-se reunidos na Tabela III.3. Verifica-se que para as amostras de água subterrânea tem-se que o material particulado é o responsável pela adsorção do Cr(III) ou este é resultante da precipitação destes metais.

Os dados apresentados na Tabela III.3 revelam que praticamente todo o ferro está na forma sólida (FeOOH), pois sua concentração diminuiu consideravelmente após

a filtração. A partir da amostra retirada no poço PM-27 verifica-se que o ferro encontrase precipitado, visto que após a filtração sua quantidade diminuiu. Já na amostra extraída do poço PM-15 observa-se que tanto o ferro como o Cr(III) não foram mais detectados após a filtração, indicando, portanto, que estes metais estavam presentes na forma de precipitado ou adsorvidos no material particulado.

 Tabela III.3:
 Resultado das análises químicas e físicas das amostras de água

 subterrânea coletadas no sitio contaminado na campanha de julho/2005

Parâmetros	PM-27	PM-15	PM-36	CB-02 ^a
Temperatura/°C	26,8	27,5	27,8	28,6
рН	7,71	6,42	6,70	6,45
Condutividade elétrica/ μ S cm ⁻¹	7830	554	5200	4660
O_2 dissolvido/mg L ⁻¹	0,91	3,66	4,94	4,42
COT/mg L ⁻¹	42,5	< 1,0	121,6	92,7
Sulfato total/mg L ⁻¹	2.004	179	1.210	1.792
Ferro total/mg L ⁻¹	17,30	8,60	8,80	<0,02
Ferro dissolvido/mg L^{-1}	0,20	<0,02	<0,02	<0,02
Cromo total/mg L ⁻¹	0,3	2,6	1.050	550
Cromo solúvel/mg L ⁻¹	0,3	1,3	1.030	530
Cromo(III) total/mg L ⁻¹	0,3	1,1	<0,05	<0,05
Cromo(III) solúvel/mg L^{-1}	0,3	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo(VI) total/mg L ⁻¹	<0,1	1,5	1.050	550
Cromo(VI) solúvel/mg L ⁻¹	<0,1	1,5	1.030	530

^aCB-02 = Amostra coletada no encontro dos drenos, representando um valor médio dos parâmetros avaliados

Foi verificado também que a variação da concentração de Cr(VI) não é significativa após a filtração para as amostras extraídas dos poços analisados. Na amostra retirada no poço PM-36 verificou-se que o ferro foi eliminado após a filtração e

que na amostra obtida em CB-02 a quantidade de ferro presente estava abaixo do limite de detecção.

Com base nestes resultados pode-se inferir que o ferro encontrado no sítio encontra-se principalmente associado à forma de particulados, o que dificulta seu transporte pela água subterrânea. Esta proposição é evidenciada com base nos dados obtidos no poço CB-02 (dreno central) onde foi verificado que a quantidade de ferro está abaixo do limite de detecção do método, indicando que ele não está sendo transportado para o sistema de dreno.

Os resultados mostraram que o sítio apresenta altas concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) , na faixa de 166 a 2000 mg L⁻¹, sendo a maior concentração encontrada para a amostra CB-02 evidenciando, portanto, que este ânion é transportado pela água subterrânea nas regiões de maior condutividade hidráulica do aqüífero.

O tamanho médio das partículas de solo e sua classificação textural, determinados pelo método da pipeta, são apresentadas na Tabela III.4.

	Argila (%)	Silte (%)	Areia total (%)	Classificação
Identificação	o <0,002	0,053-0,002	2,000-0,053	textural
	mm	mm	mm	
S-01	313	156	531	franco-argilo-
001	010	100		arenosa
S-05	434	215	350	argila
S-06	267	156	577	franco-argilo-
0-00	201	150	511	arenosa

Tabela III.4: Análise Granulométrica – Método da Pipeta

A Tabela III.5 mostra os resultados das medidas de pH e umidade, bem como as diferentes análises químicas realizadas com as amostras de solo.

Parâmetros	S-01	S-05	S-06
рН	6,72	8,01	6,59
Umidade (%)	27,7	19,3	19,6
Sulfato total/mg kg ⁻¹	< 200	<200	<200
Ferro total/mg kg ⁻¹	33.527	19.524	12.849
Cromo total/mg kg ⁻¹	20	1.184	1.706
Cromo(III) total/mg kg ⁻¹	18,5	526	1306
Cromo(VI) total/mg kg ⁻¹	1,5	658	400
Cromo(VI) lábil/mg kg ⁻¹	<0,01	556	155
Cromo(VI)trocável/mg kg ⁻¹	<0,01	101	267

Tabela III.5: Parâmetros físico-químicos extraídos das amostras de solo coletadas no sítio contaminado na campanha de julho/2005.

A análise dos dados da Tabela III.5 revela que o solo contém altas concentrações de ferro(total), Cr(III) e Cr(VI). Foi também observado para a amostra de solo S-05 e principalmente na amostra S-06 a ocorrência de segregação de fases caracterizadas por uma coloração esverdeada (ver Figura III.12).

Espectros de Fluorescência de Raios-X dispersivos (EDX) das amostras de solo são apresentados na Fig. III.12. A análise dos espectros de EDX revelou que a fase segregada esverdeada apresenta uma concentração significativa de diferentes metais, onde se destacou a ocorrência considerável dos metais cromo e ferro.

Os resultados de EDX estão de acordo com as análises químicas mostradas na Tab. III.5, onde foram constatadas elevadas quantidades de Fe(total) que são relativamente superiores a presença de cromo(III). Dessa forma, pode-se concluir que o ferro e o cromo estão associados no solo formando segregados. Provavelmente, a segregação é oriunda da reação de óxido-redução entre as espécies Cr(VI) e Fe(II) naturalmente presente no solo.



Figura III.12: Foto representativa das características macroscópicas das amostras de solo S-05 e S-06, onde é destacada a segregação de fases por alternância de coloração, e o respectivo espectro de EDX da fase esverdeada.

IV – ESTUDOS DE REDUÇÃO, LIXIVIAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM SOLO CONTAMINADO

IV.1. MECANISMOS DE REMOÇÃO DO Cr(VI)

Estudos revelam que a espécie Fe(II) reage com o Cr(VI) (Rai et al. 1989), sendo este processo redox descrito pela seguinte reação global (Eary & Rai 1988):

$$CrO_4^{2-}_{(aq.)} + 3Fe^{2+}_{(aq.)} + 8H^+_{(aq.)} \rightleftharpoons Cr^{3+}_{(aq.)} + 3Fe^{3+}_{(s)} + 4H_2O_{(l)}$$
 (IV.1)

Foi também verificado, mesmo na presença de oxigênio dissolvido, que a cinética para o processo redox descrito acima é rápida e quantitativa (Eary & Rai 1988; Seaman et al. 1999; Su & Ludwig 2005). Esta reação é favorecida em valores de pH inferiores a 10; acima de pH 10 a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio dissolvido é maior do que a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo CrO_4^{2-} (Eary & Rai 1988; Seaman et al. 1999). A espécie Cr(III) pode ser precipitada juntamente com os íons de Fe(III) resultando na formação de uma solução sólida mista de composição nominal $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ (Rai et al. 1989):

$$x \operatorname{Cr}^{3+}_{(aq.)} + (1-x) \operatorname{Fe}^{3+}_{(aq.)} + 3H_2O_{(I)} \rightleftharpoons (\operatorname{Cr}_x \operatorname{Fe}_{1-x})(OH_3)_{(s)} + 3H^+_{(aq.)}$$
 (IV.2)

Na faixa de pH entre 5 e 11 a reação descrita acima limita a concentração de Cr(total) dissolvido em fase aquosa a valores inferiores a 0,05 mg L^{-1} (10⁻⁶ mol L^{-1}) para cromo total (Rai et al. 1989; Seaman et al. 1999).

As espécies de Cr(VI) também podem ser reduzidas pelos compostos de enxofre, como os sulfitos e sulfetos (Haight et al. 1965; Beukes et al. 1999; Beukes et al. 2000; Kim et al. 2001). A redução do Cr(VI) na presença da espécie S(IV) constitui um processo cinético de segunda ordem com respeito à [S(IV)] (Beukes et al. 2000). Esta ordem de reação é verificada para a faixa de pH entre 1,0-5,5.

Verifica-se na presença de um excesso dos íons Cr(VI) que o processo redutivo global pode ser descrito pela seguinte reação (Palmer & Wittbrodt 1991):

$$5H^{+}_{(aq.)} + 2HCrO_{4^{-}(aq.)} + 3HSO_{3^{-}(aq.)} \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq.)} + 3SO_{4^{2-}(aq.)} + 5H_{2}O_{(I)}$$
 (IV.3)

Comparações dos tempos de meia vida referentes à redução do Cr(VI) calculados a partir dos dados relatados por Beukes e colaboradores (1999), empregando-se como redutor o bissulfito com aqueles fornecidos por Buerge & Hug (1999), indicam que este é capaz de promover a redução da espécie Cr(VI) a Cr(III) mais rápido do que o Fe(II) para valores do pH no intervalo de 2 – 5. No entanto, foi verificado que a cinética do processo redox tendo o Fe(II) como redutor é mais rápida quando em valores de pH > 5.

Outro agente redutor utilizado neste trabalho foi o ácido ascórbico (AA). Existem poucos estudos na literatura sobre a redução do Cr(VI) com este redutor (Xu et al. 2004; Su & Ludwig 2005). O AA é um importante redutor presente no metabolismo dos seres humanos e animais e, além disso, apresenta a característica importante da biodegradabilidade em ambientes naturais. O processo redutivo global empregando-se o AA pode ser representado pelo seguinte processo global (Xu et al. 2004):

$$Cr(VI)_{(aq.)} + 1,5C_{6}H_{8}O_{6(aq.)} + 4H^{+}_{(aq.)} \rightleftharpoons 1,5C_{6}H_{8}O_{7(aq.)} + Cr(III)_{(aq.)} + 3,5H_{2}O_{(I)}$$
 (IV.4)

Esta reação consome íons H⁺ e dessa forma é provável que esta seja preferencialmente favorecida em ambientes ácidos. Estudos em batelada (Xu et al. 2004) evidenciaram que o Cr(VI) é reduzido na presença de ácido ascórbico.

A Figura IV.1 apresenta diferentes processos de redução do Cr(VI) que podem ocorrer de forma natural e/ou induzida pela adição de agentes redutores no meio, bem como as possíveis rotas de fixação do Cr(III) no solo. O cromo reduzido pode se fixar das seguintes formas: (1) co-precipitar com metais formando hidróxidos mistos de baixa solubilidade ou com a matéria orgânica; (2) sofrer hidrólise formando hidróxo-complexos de diferentes solubilidades, os quais são dependentes do pH do meio e (3) o cromo livre, cuja espécie, dependendo das características do solo, pode se fixar através da troca iônica com as partículas do solo, ou permanecer na forma de Cr(III) dissolvido. A eficácia da fixação do Cr(III) no meio deve ser valorizada em um processo de remediação, uma vez que este pode migrar para a superfície (p. ex. como complexos com ácidos orgânicos de baixo peso molecular) e re-oxidar para Cr(VI) na presença de dióxido de manganês, quando este estiver presente no meio na forma de Cr(III) livre.



Figura IV.1: Principais processos de redução e fixação do cromo que podem ocorrer na matriz porosa durante um tratamento redutivo.

IV.2. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NO TRATAMENTO REDUTIVO REALIZADO EM MEIO POROSO SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS

Diversos estudos fundamentais demonstram o desempenho de diversos agentes redutores para a redução e a imobilização da espécie Cr(VI) em solos contaminados sem, no entanto, avaliar as implicações das condições dinâmicas inerentes às possíveis aplicações destes agentes na remediação *in situ* (Beukes et al. 2000; Ponder et al. 2000; Xu et al. 2004; Su & Ludwig 2005). Assim, torna-se necessário avaliar o desempenho dos agentes redutores selecionados sob condições de fluxo com o intuito de se determinar a cinética do processo redox em condições mais fidedignas àquelas encontradas em campo (remediação *in situ*).

Uma das formas de avaliação da dinâmica de um processo de tratamento consiste no uso de colunas de tratamento preenchidas com a matriz sólida contaminada. Do ponto de vista teórico, a hidrodinâmica inerente a este tipo de reator de tratamento pode ser modelada frente ao modelo de escoamento ideal denominado pistonado. Isto pode ser feito mediante a aplicação de perturbações conhecidas, onde o elemento de fluído contendo o agente traçador sofre algum tipo de dispersão, ou seja, uma dependência temporal e espacial dentro da coluna de tratamento (Levenspiel 1999; 2002; Domenico & Schwartz 1998).

A Figura IV.2 mostra exemplos típicos de perturbações (alimentações) utilizadas no estudo hidrodinâmico de sistemas diversos.



Figura IV.2: Perturbações típicas utilizadas no estudo hidrodinâmico de sistemas reais (presença de dispersão) (Levenspiel 2000).

Com a finalidade de facilitar a quantificação analítica do agente traçador na saída da coluna preenchida com solo (sistema investigado), a perturbação do tipo degrau foi utilizada no presente estudo de caracterização hidrodinâmica. Neste tipo de perturbação ocorre a substituição súbita do fluído contido no reator (p.ex. água contaminada) pelo fluído deslocador (p.ex. solução redutora), tendo-se como resposta uma curva de saturação do tipo S (ver Fig. IV.3). Vale à pena salientar que uma vez determinada a curva de resposta do tipo S (curva de saturação) para o sistema investigado, que esta pode ser convertida por diferenciação na resposta equivalente referente ao uso da perturbação do tipo pulso, ou seja, na curva de reposta do tipo gaussiana.



Figura IV.3: Perturbação do tipo degrau e a correspondente curva de resposta (dispersão) do tipo S para um sistema poroso apresentando desvio considerável do escoamento ideal do tipo pistonado.

Na prática, todo reator tubular apresenta um desvio do comportamento pistonado ideal devido a efeitos de dispersão propiciados pelo gradiente de concentração e as

linhas convectivas impostas pela advecção, bem como devido à presença indesejável de curto-circuito, zonas de estagnação e de recirculação.

O fato do meio poroso ser altamente anisotrópico torna o desvio do caso ideal bastante acentuado. A dispersão física está associada principalmente à heterogeneidade do meio poroso onde a solução pode percorrer diferentes caminhos alternativos na coluna, como pode ser observado no esquema descrito na Figura IV.4. Além disso, a dispersão pode ser ocasionada pela diferença de velocidade do fluído que está em contato diretamente com o solo devido a variações nas interações de superfície bem como por variações na condutividade hidráulica do meio. Já a dispersão química é oriunda da difusividade molecular.

Portanto, a dispersão global será devida a contribuição de fatores de natureza física e química, os quais podem influenciar diretamente o processo de tratamento *in situ* do solo contaminado. Mais detalhes sobre o transporte de soluto em meio poroso e o estudo do escoamento em reatores do tipo coluna recheada pode ser encontrado nas obras de Domenico & Schwartz (1998) e de Levenspiel (2000).



Figura IV.4: Caminhos preferenciais aleatórios em sistemas porosos durante o escoamento da água subterrânea. $A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$, $C \rightarrow C'$ são os diferentes caminhos preferenciais que podem ser percorridos na matriz porosa não isotrópica e que contribuem para o fenômeno da dispersão mecânica (Boulding & Ginn 2004).

IV.3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho apresentam grau analítico de pureza: Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇ – Synth); sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O - Synth), ácido L-ascórbico (C₆H₈O₆ – Synth), bissulfito de sódio (NaHSO₃ – Synth), 1,5-difenilcarbazida (DFC, C₁₃H₁₄N₄O – Vetec), hidróxido de sódio (NaOH – Synth), carbonato de sódio (Na₂CO₃ – Vetec), orto-fenantrolina (C₁₂H₈N₂·H₂O – Merck), cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl – Mallinkrodt), acetato de amônio (NH₄C₂H₃O₂ - Synth), ácido acético glacial (H₃COOH – Merck); sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O – Vetec), sulfato férrico amoniacal (NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O – Vetec), ácido sulfúrico (H₂SO₄ – Synth), ácido clorídrico (HCl – Synth), acetona (CH₃COCH₃ – Mallinkrodt), álcool etílico (CH₃CH₂OH – Mallinkrodt). Utilizou-se água deionizada (18,2 MΩ cm⁻¹) oriunda de um sistema de tratamento de água ultrapura Milli-Q (Millipore Corp., USA) para o preparo de todas as soluções.

IV.3.1. Ensaios em Batelada

Os ensaios em batelada tiveram a função de testar a viabilidade do processo escolhido para a matriz ambiental em estudo. Estes ensaios combinam todas as variáveis pertinentes, de modo otimizado, promovendo assim condições ideais para que se avalie apenas o processo químico responsável pela redução do Cr(VI). As demais variáveis, tais como possíveis limitações associadas ao fenômeno de transferência de massa, são todas otimizadas para que não mascarem o efeito do agente químico a ser tratado.

Os ensaios em batelada foram conduzidos para a avaliação da redução do Cr(VI) e também para avaliar a imobilização da espécie Cr(III) na matriz sólida. As amostras utilizadas no estudo em batelada foram coletadas na campanha de Julho/05. Estas foram caracterizadas no capítulo III. Para isso, empregou-se 3,0 g da amostra seca e peneirada onde foram adicionados 24 mL de cada solução de agente extrator e redutor. As suspensões obtidas foram agitadas (120 rpm e 24 h), centrifugadas (3600 rpm e 10 min.) e posteriormente filtradas utilizando-se uma membrana de acetato de celulose

 $(0,45 \ \mu m)$. O sobrenadante foi caracterizado com base nos seguintes parâmetros: pH, potencial redox, [Cr(VI)] e [Cr(total)]. A Figura IV.5 um esquema do procedimento utilizado nos ensaios em batelada. A Figura IV.6 mostra a mesa agitadora usada para nestes ensaios.

A extração da fração lábil do Cr(VI) presente no solo foi feita utilizando-se como extrator água subterrânea sintética (ASS). O estudo comparativo envolvendo diferentes agentes redutores foi conduzido empregando-se o Fe(II), AA e BSS na razão molar 1:20.



Figura IV.5: Esquema do procedimento utilizado nos ensaios em batelada utilizando-se solo oriundo do sítio contaminado.



Figura IV.6: Mesa agitadora usada para os ensaios em batelada.

IV.3.2. Ensaios redutivos dinâmicos do Cr(VI) empregando-se coluna recheadas

Os ensaios redutivos dinâmicos do Cr(VI) empregando-se coluna recheadas tem como principal função avaliar as variáveis tais como possíveis limitações associadas ao fenômeno de transferência de massa, os quais não foram consideradas na etapa em batelada. Assim, tem-se a necessidade de avaliar o comportamento desses agentes redutores selecionados operando sob condições de fluxo constante, com o intuito de observar a cinética de reação com as espécies de Cr(VI).

A Figura IV.7 mostra o esquema do conjunto experimental utilizado nos estudos da remoção global (lixiviação e/ou redução química) do cromo hexavalente em condição dinâmica empregando-se reatores do tipo coluna preenchido com solo contaminado (mistura dos solos S-05 e S-06).


Figura IV.7: Esquema representativo do conjunto experimental utilizado nos ensaios realizados empregando-se reatores do tipo colunas recheadas com solo contaminado com Cr(VI) oriundo do sítio contaminado.

A Figura IV.8 mostra uma foto do conjunto experimental empregado nos ensaios em coluna, com destaque para o reator tipo coluna recheada com solo contaminado e das amostras coletadas durante os ensaios.



Figura IV.8: Conjunto experimental empregado nos ensaios em coluna, com destaque para as amostras coletadas durante o experimento e para o reator de 5,5 cm e diâmetro de 3,5 cm preenchido com o solo contaminado utilizado nos ensaios de redução.

O reator em coluna (comprimento: 5,5 cm, diâmetro interno: 3,5 cm e volume: 52,91 mL) foi disposto verticalmente e foi cuidadosamente preenchido com o solo seco previamente homogeneizado. A densidade de preenchimento do solo foi determinada por pesagem e o valor de $\rho_{(solo recheado)} \cong 1,3 \pm 0,2$ g mL foi obtido confirmando, portanto, que uma reprodutibilidade considerável foi alcançada no processo de preenchimento da coluna com solo contaminado.

Posteriormente, o solo foi saturado lentamente em fluxo descendente com água subterrânea sintética (ASS) bombeada a uma velocidade de fluxo volumétrico (*G*) de $0,15 \pm 0,01 \text{ mL min}^{-1}$. Água subterrânea sintética foi utilizada para simular as condições encontradas em campo. A água subterrânea foi preparada baseando-se em valores encontrados normalmente contendo a seguinte composição (mg L⁻¹): 1,00 de Ca²⁺, 0,37 de Mg²⁺, 0,21 de K⁺, 1,40 de Na⁺ e 0,73 de SO₄²⁻ (Seaman et al. 1999).

Definindo-se o conteúdo volumétrico de água preenchendo a microestrutura porosa da matriz recheada como sendo o volume de poro (VP) da coluna, ou seja, o volume de solução que ocupa os volumes vazios do solo preenchendo a coluna de tratamento. O conteúdo volumétrico da coluna, calculado por diferença de peso, foi de $25,5 \pm 1,9$ mL. Esse conteúdo volumétrico refere-se aos volumes de solução que preenche o solo contido nessas colunas (Seaman et al. 1999; Geelhoed et al. 2003). Todos os experimentos foram normalizados empregando-se este o número de volume de poro (NVP), de acordo com a equação abaixo:

$$NVP = \frac{volume (mL) de solução necessário para o tratamento do solo}{VP (25,5 mL)}, \qquad (IV.5)$$

Após a saturação com ASS, as colunas recheadas com solo foram tratadas empregando-se diferentes soluções redutoras: (i) sulfato de ferro(II) (Fe(II)); (ii) ácido ascórbico (AA); (iii) bissulfito de sódio (BSS). Devido à instabilidade, todas as soluções redutoras foram preparadas imediatamente antes de sua utilização. Um branco para o estudo de remediação redox foi feito aplicando-se somente a ASS na ausência de agentes redutores.

Todas as soluções redutoras foram bombeadas em diferentes valores de *G* (0,15, 0,30 e 0,52 mL min⁻¹) originando as seguintes velocidades lineares aparentes do fluido (cm min⁻¹): 0,016, 0,031 e 0,060. Os fluídos foram bombeados utilizando-se uma bomba peristáltica da marca GILSON modelo minipuls 3.

Alíquotas foram coletadas na saída da coluna em função do tempo de tratamento. Posteriormente, após a filtragem prévia da fase aquosa com membrana de acetato de celulose (0,45 μ m) efetuou-se as leituras do pH, do potencial redox (*E*_h) e da concentração de Cr(VI), [Cr(VI)].

O potencial redox (E_h) foi determinado utilizando-se um medidor multi-parâmetro da marca Termo Orion modelo 250A e um eletrodo medidor de potencial redox combinado (eletrodo de referência Ag/AgCl, 4,00 mol L⁻¹) da marca Analyser modelo 6A05-JB. O eletrodo foi calibrado com solução 0,100 mol L⁻¹ de Fe(II)/Fe(III) o qual corresponde a um potencial padrão a 25 °C de +475 mV. Todos os valores de potencial redox foram corrigidos para o eletrodo padrão de hidrogênio (E_h) somando-se +200 mV (Light 1972). As medidas de pH, Cr(VI) e Cr(total) foram descritas no capítulo III (pgs. 53-57).

IV.3.3. Estudo hidrodinâmico envolvendo o transporte de massa da solução redutora no reator tipo coluna recheada

O desvio da idealidade frente ao escoamento pistonado para o reator em coluna recheada foi investigado com base no grau de dispersão apresentado pelo traçador, Fe(II), o qual foi aplicado no modo de perturbação do tipo degrau ([Fe(II)]_{t = 0} = 0 e [Fe(II)]_{t > 0} = [Fe(II)]_{entrada}) (Levenspiel 1999; 2002). Foi utilizada uma solução de [Fe(II)]₀ igual a 900 mg L⁻¹. Devido à instabilidade, essas soluções foram preparadas imediatamente antes de sua utilização.

Todos os ensaios realizados neste estudo empregaram o mesmo aparato experimental supracitado. Para a realização deste estudo foi utilizado um solo de mesma textura na ausência da espécie Cr(VI). A concentração do Fe(II) foi periodicamente monitorada na saída da coluna para se obter o comportamento transiente [Fe(II)]_{saída} vs. *t* (curva de saturação).

Todas as soluções redutoras foram bombeadas em diferentes valores de *G* (mL min⁻¹): 0,13; 0,30; 0,44 e 0,56. Os fluidos foram bombeados utilizando-se uma bomba peristáltica da marca GILSON modelo miniplus 3.

A determinação do Fe(II) foi efetuada empregando-se o método colorimétrico 3050 da APHA (2005), o qual é baseado no uso da orto-fenantrolina como agente complexante e na leitura da absorbância em 510 nm. Um espectrofotômetro modelo 6405 da marca Jenway foi utilizado em todas as medidas espectrofotométricas.

IV.3.4. Extração do Cr(VI) residual presente no solo recheado após o tratamento redutivo em coluna

Foram realizadas três extrações nas amostras de solo após seu tratamento redutivo elevando-se gradualmente a força do agente extrator: Cr(VI)lábil foi extraído com água destilada, Cr(VI)trocável com tampão fosfato e Cr(VI)residual com solução digestora de NaOH e Na₂CO₃ a quente. O Cr(VI)insolúvel foi obtido por diferença de acordo com a seguinte equação.

$$Cr(VI)_{insolúvel} = Cr(VI)_{residual} - Cr(VI)_{lábil} - Cr(VI)_{trocável}$$
(IV.6)

Ressaltando que a expressão Cr(VI)_{residual} é referente o cromo residual que permaneceu no solo após seu tratamento redutivo.

Efetuando-se o balanço de massa para o Cr(VI) para o tratamento do solo, temse que a fração de Cr(VI) reduzido pode ser calculada empregando-se a seguinte equação:

$$Cr(VI)_{reduzido} = Cr(VI)_{total} - Cr(VI)_{lixiviado} - Cr(VI)_{residual}$$
(IV.7)

onde Cr(VI)_{total} é a massa de cromo contido no solo dentro da coluna, ou seja a massa de cromo presente no solo anterior ao tratamento redutivo, o Cr(VI)_{lixiviado} é aquele que sai da coluna de tratamento sem sofrer nenhuma reação e o Cr(VI)_{residual} é a massa de cromo que ficou no solo após o tratamento com a solução redutora. O procedimento para a extração da parcela de Cr(VI)total e Cr(VI)residual é o mesmo (ver seção III.2.3.2.6, pg. 61-63), a diferença é que o Cr(VI) esidual é extraído do solo após o tratamento redutivo, ou seja, a parcela do Cr(VI) que permaneceu no solo tratado.

IV.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.4.1. Ensaios redutivos e de imobilização da espécie Cr(III) realizados em batelada

Para avaliar a redução do Cr(VI) e a imobilização do Cr(III) foram efetuados estudos em batelada com os redutores Fe(II), AA e BSS empregando-se em todos os casos a razão molar 1:20. A Tabela IV.1 mostra a dependência dos parâmetros pH, E_{h} , Cr(VI) e Cr(total) com o tipo de redutor para os ensaios realizados em batelada.

Tabela IV.1:Resultados dos ensaios em batelada (media \pm desvio padrão) para a
solução extratora água subterrânea sintética (ASS) e os redutores Fe(II), AA e BSS
para a amostra de solo (mistura S-05+S-06). Tempo de reação = 24 horas a 120 rpm a
25 °C (<i>n</i> = 2).

No.	Solução de tratamento	pH*	E _h final	Cr(VI)** /	Cr(total)*** /
Ensaio				mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
1	ASS	8,64 ±0,06	170 ± 12	$\textbf{58,3} \pm \textbf{6,5}$	63,0
2	Fe(II)	$\textbf{4,01} \pm \textbf{0,10}$	123 ± 21	<0,01	0,24
3	BSS	$\textbf{3,51} \pm \textbf{0,06}$	104 ± 31	$\textbf{0,}\textbf{46}\pm\textbf{0,}\textbf{1}$	28,0
4	AA	$\textbf{5,52} \pm \textbf{1,78}$	116 ± 16	<0,01	48,0

*Refere-se ao pH do sobrenadante após centrifugação; ** Refere-se à [Cr(VI)] do sobrenadante após centrifugação obtido pelo método 7196A U.S.EPA; ***Refere-se à [Cr(total)] do sobrenadante após centrifugação obtido pelo método 3111B APHA.

As medidas de pH do sobrenadante para os experimentos de redução está na faixa de 3,51 a 8,64. O potencial redox, de uma forma geral, variou de valores mais positivos para os experimentos de extração com ASS, indicando ambientes bastante oxidantes, até valores menos positivos no final dos experimentos, indicando excesso de redutor no meio reacional.

A Figura IV.9 mostra os resultados das análises de Cr(VI) e Cr(total) (lidos do sobrenadante) dos experimentos em batelada. A extração com ASS (pH final 8,64) rendeu uma solução final de concentração de Cr(VI) de 58,3 mg L⁻¹. Importante notar que a diferença entre os valores medidos de Cr(VI) e Cr(total) deve ser interpretada como a contribuição de Cr(III) que está sendo solubilizada para a solução. Assim, o redutor ideal é aquele que além de transformar o cromo hexavalente para o seu estado trivalente, também inibe a dissolução desta espécie.



Figura IV.9: Resultados dos ensaios em batelada para o extrator água subterrânea sintética (ASS) (referência) e para os redutores Fe(II), AA, BSS na razão molar 1:20. Tempo de reação: 24 horas a 120 rpm. AA: ácido ascórbico e BSS: bissulfito de sódio.

De acordo com a Figura IV.9, os ensaios em batelada mostraram que os redutores Fe(II), AA e BSS foram eficientes na redução do Cr(VI). Em relação ao Cr(total) tem-se que o ensaio que apresentou o melhor resultado foi o Fe(II). Os demais

ensaios não foram satisfatórios na imobilização do cromo reduzido, pois apesar destes redutores serem eficientes na redução do Cr(VI), os mesmos foram ineficientes na imobilização do metal reduzido.

Assim, tem-se que o uso dos redutores AA e BSS resulta numa elevada concentração do Cr(total) em solução, ou seja, estes redutores propiciam uma baixa imobilização do Cr(III) na matriz sólida quando comparado ao uso do Fe(II) que apresentou uma valor de Cr(total) de somente 0,24 mg L⁻¹.

IV.4.2. Ensaios redutivos do Cr(VI) realizados em condições dinâmicas

As Figs. IV.10 e IV.11 mostram os resultados representativos dos ensaios efetuados em coluna recheada com o solo contaminado, onde foram utilizadas a água subterrânea sintética (ASS) e a solução de Fe(II) na razão molar 1[Cr(VI)]:20[Fe(II)] bombeadas a 0,30 mL min⁻¹. É importante lembrar que, de acordo com a equação IV.I, a estequiometria desta reação é 1Cr(VI):3Fe(II).



Figura IV.10: Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número de volume de poro (NVP) de água subterrânea sintética (ASS) injetados na coluna para o tratamento do solo. $G = 0,30 \pm 0,10$ mL min⁻¹. VMP significa o valor máximo permitido para o Cr (VMP $\leq 0,05$ mg L⁻¹). [Cr(VI)]₀ = 300 mg L⁻¹.



Figura IV.11: Variação da concentração do Cr(VI), pH e E_h em função do número volume de poro para o tratamento do solo com solução de Fe(II). Razão molar [Cr(VI):Fe(II)] = 1:20. *G* = 0,30 ± 0,01 mL min⁻¹. VMP \leq 0,05 mg L⁻¹. [Cr(VI)]₀ = 300 mg L⁻¹.

As Figs. IV.10A e IV.11A mostram perfis bastante distintos para o tratamento do solo com ASS e Fe(II). Enquanto o tratamento do solo com ASS, simulando um tratamento de bombeamento-e-tratamento revela que são necessários mais do que 35 volumes de poro para atingir os valores permitidos com ASS, tem-se que com o tratamento com o redutor Fe(II) na razão molar 1:20 são necessários apenas cerca de três volumes de poro para que concentração do Cr(VI) presente em solução seja reduzida até alcançar o valor máximo permito (VMP) de 0,05 mg L⁻¹.

No caso do ensaio com a ASS (Figura IV.10B) não foram observadas variações significativas nos valores de pH nem e do E_h . Já para o ensaio de redução com Fe(II) (Figura IV.11B) verificou-se uma mudança significativa do pH (6,7 para 4,0) e também do potencial redox, o qual posteriormente estabilizou em 350 mV no final do tratamento.

A variação nos valores do pH pode ser atribuída aos seguintes processos: (i) redução do Cr(VI); (ii) hidrólise do Cr(III) e do Fe(III) e (iii) presença de um excesso da solução redutora no meio (Rai et al. 1989; Seaman et al. 1999). Devido à possibilidade do equilíbrio redox simultâneo de diferentes espécies de Fe e de Cr, os valores do potencial redox originam-se de processos mistos e, portanto, não são representativos de um equilíbrio redox particular. A variação brusca apresentada por esses parâmetros pH e E_h quando o Cr(VI) não é mais detectado em solução (ver linha pontilhada Figura IV.11) constituim uma informação bastante útil do ponto de vista prático, pois podem ser utilizados também como parâmetro de monitoramento para a avaliação da extensão do processo redox realizado *in situ*.

A Figura IV.12 reúne para as diferentes condições experimentais adotadas nos ensaios redutivos realizados em coluna, os valores do número do volume de poro (NVP) necessários para se obter o VMP \leq 0.05 mg L⁻¹ para os redutores Fe(II), AA, BSS em diferentes proporções molares



Figura IV.12: Número de Volume de Poro (NVP) necessários para se obter o valor máximo permitido (VMP) para a espécie Cr(VI) em diferentes razões molares para os redutores Fe(II), AA e BSS. *G* = 0.30 ± 0.01 mL min⁻¹. VMP ≤ 0.05 mg L⁻¹.

A análise da Figura IV.12 revela que o aumento da razão molar [Cr(VI)]:[agente redutor] propicia na redução do VP requerido para se obter [Cr(VI)] < VMP numa dada vazão. Uma observação importante é que todos os agentes redutores diminuíram significativamente o NVP requerido para o tratamento do solo quando comparados com o tratamento com ASS (> 35 VP). Pode-se observar para o Fe(II), AA e BSS que o rendimento é alto até a razão molar 1[Cr(VI)]:20[Fe(II)], 1[Cr(VI)]:25[AA] e 1[Cr(VI)]:40[BSS], respectivamente. É importante lembrar que, de acordo com as equações IV.1, IV.3 e IV.4 (pgs. 75-76), a estequiometria das reações do Cr(VI) com os redutores Fe(II), BSS e AA é 1:3; 1:1,5; 1:1,5, respectivamente.

O NVP é um parâmetro útil para normalizar os experimentos feitos em coluna reativa para que estes possam ser comparados entre si e também para que possam ser

comparados com outros trabalhos da literatura. No entanto, visto que somente o NVP não é suficiente para se avaliar a eficiência de um agente redutor em condições dinâmicas, pois está relacionado somente com a eluição do Cr(VI) na saída da coluna o qual é monitorado até que este esteja abaixo do VMP. Dessa forma é preciso monitorar as parcelas do Cr(VI) que são lixiviadas e reduzidas durante o tratamento, bem como a parcela residual de Cr(VI) que permanece no solo após o tratamento.

A Figura IV.13 mostra os percentuais correspondentes às frações do Cr(VI) lixiviado, reduzido e residual após o tratamento redutivo do solo contaminado com diferentes agentes redutores em diferentes razões molares. Lembrando que a parcela de Cr(VI)residual refere-se à quantidade de cromo que permaneceu no solo após o tratamento redutivo.

De acordo com a Figura IV.13 foi verificado para a maioria dos casos investigados que cerca de 20-30% do Cr(VI) é lixiviado durante o tratamento. Exceções a este comportamento são os experimentos realizados com Fe(II) 1:5, 1:10 e com o BSS 1:20. Observa-se no caso do redutor Fe(II) que quanto maior a razão molar menor é a porcentagem do Cr(VI)lixiviado. Em um processo de tratamento de solo é inevitável que uma parte do Cr seja lixiviado, isto ocorre devido à frente reativa deslocar a solução que já está presente no solo, mas percebe-se que esse parâmetro pode ser minimizado com o aumento da razão molar do redutor.



Figura IV.13: Percentuais correspondentes às frações do Cr(VI) lixiviado, reduzido e residual para os redutores Fe(II), AA e BSS necessários para se obter o VMP em diferentes razões molares. $G = 0.30 \pm 0.01$ mL min⁻¹. VMP ≤ 0.050 mg L⁻¹

De acordo com a Figura IV.13, pode-se verificar que em relação ao percentual do Cr(VI) reduzido e residual, que os resultados mais promissores foram obtidos com o Fe(II), onde o máximo de redução (cerca de 70%) e o mínimo de resíduo (cerca de 10%) foram obtidos para a razão molar de 1:40. Em relação ao redutor AA tem-se que este apresentou resultados intermediários, onde foi obtido o máximo de redução de cerca de 50% na razão molar 1[Cr(VI)]:50[AA]. Já o BSS apresentou uma baixa eficiência de redução do Cr(VI), onde pode-se observar que a maior parte do Cr permaneceu como Cr(VI) residual. Esse resultado mostra que provavelmente a cinética de redução do BSS em condições de fluxo não é tão rápida quando comparado com o Fe(II) e AA, evidenciando a menor eficiência relativa deste redutor.

Em um processo de tratamento do solo contaminado com o Cr(VI) é desejável que esta espécie não seja mais detectada no solo após seu tratamento. No entanto observa-se que nenhum dos redutores avaliados foram capazes de eliminar totalmente o cromo hexavalente presente no solo. Mas deve-se ressaltar que este Cr(VI) pode estar presente na forma de Cr(VI) insolúvel e caso isso ocorra, dificilmente este será transportando pela água subterrânea. Face a esta constatação, foram feitas as extrações parciais (Cr(VI)lábil, trocável e insolúvel) do solo após seu tratamento redutivo. Vale a pena ressaltar que o Cr(VI)residual é a soma dessas frações que permaneceram no solo após o tratamento redutivo. A Tabela IV.2 mostra os valores das diferentes frações mensuradas para a espécie Cr(VI) em diferentes condições experimentais, onde estas foram comparadas com os valores encontrados anterior ao tratamento do solo.

Solução de Tratamento	Razão molar	Cr(VI) _{lábil} ª (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) _{trocável} ^b (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) _{insolúvel} ^c (mg kg ⁻¹)	Cr(VI) _{residual} ^d (mg kg ⁻¹)
sem tratamento	-	201 ± 14,7	$126 \pm 12,1$	130± 11,5	456 ± 20,8
Fe(II)	1:5	< 1,00	$\textbf{2,18} \pm \textbf{0,35}$	$100\pm17{,}4$	$102\pm17{,}4$
	1:10	< 1,00	< 1,00	$\textbf{82,2} \pm \textbf{13,8}$	$\textbf{82,2} \pm \textbf{13,8}$
	1:20	< 1,00	< 1,00	$\textbf{72,6} \pm \textbf{12,6}$	$\textbf{72,6} \pm \textbf{12,6}$
	1:40	< 1,00	< 1,00	$\textbf{46,0} \pm \textbf{9,8}$	$\textbf{46,0} \pm \textbf{9,80}$
AA	1:10	< 1,00	< 1,00	179 ± 15,7	179 ± 15,7
	1:25	< 1,00	< 1,00	$158 \pm 19,\! 4$	$\textbf{158} \pm \textbf{19,4}$
	1:50	< 1,00	< 1,00	$132 \pm 14,\! 1$	$132 \pm 14,1$
BSS	1:10	$\textbf{2,32} \pm \textbf{0,58}$	$5{,}56\pm1{,}10$	$\textbf{250} \pm \textbf{22,3}$	$\textbf{256} \pm \textbf{12,3}$
	1:20	< 1,00	$\textbf{1,99} \pm \textbf{0,87}$	$\textbf{224} \pm \textbf{19,7}$	$\textbf{226} \pm \textbf{19,7}$
	1:40	< 1,00	$1,\!65\pm0,\!59$	144 ± 13,0	$145 \pm 13,0$

Tabela IV.2: Valores de Cr(VI) lábil, trocável, insolúvel e residual para as diferentes condições experimentais estudadas para os redutores Fe(II), AA e BSS (n = 2)

^a Cr(VI)lábil é a fração extraída com água destilada; ^b Cr(VI)trocável é a fração extraída com tampão fosfato;^c Cr(VI)insolúvel = Cr(VI)residual – Cr(VI)lábil – C(VI)trocável.^d Cr(VI)residual é a fração extraída com solução digestora (NaOH + CaCO₃). Esta denominação é usada somente para a parcela do cromo que permaneceu no solo após o tratamento redutivo.

Pode-se observar que após o tratamento de redução houve uma diminuição de todos os parâmetros avaliados em relação ao solo não tratado. Além disso, para a maioria dos experimentos, com exceção do Fe(II) 1:5 e todos com BSS, as frações de Cr(VI) lábeis e trocáveis não foram detectas, indicando que os redutores Fe(II) e AA foram eficientes na redução da fração menos adsorvida do solo, e que o cromo residual presente nestes solos está na forma de Cr(VI)insolúvel, ou seja, não disponível para ser transportado pela água subterrânea.

Com a finalidade de efetuar a avaliação da influência da hidrodinâmica (*G*) da solução redutora de Fe(II) sobre a cinética de remoção da espécie Cr(VI), escolheu-se a razão molar 1:20. Os dados obtidos neste estudo estão reunidos na Figura IV.14.



Figura IV.14: Dependência do Número de Volume de Poro (NVP) e dos percentuais de Cr(VI) lixiviado, reduzido e residual com a vazão da solução redutora Fe(II). Razão molar [Cr(VI)]:[Fe(II)] = 1:20.

A análise da Figura IV.14 revela que quanto maior a vazão da solução redutora, menor é o número de volume de poro requerido o tratamento do solo, ou seja, para que a concentração do Cr(VI) alcance o valor máximo permitido em solução de 0,05 mg L⁻¹

para uma dada razão molar [Cr(VI)]:[Fe(II)]. Também foi verificado que o aumento da vazão da solução redutora (G) resulta nos seguintes comportamentos: (i) redução no percentual do Cr(VI) lixiviado e residual e (ii) aumento no percentual do Cr(VI) reduzido.

De acordo com os resultados obtidos a velocidade linear do fluído (*G*) é um parâmetro importante que deve ser avaliado num processo de remediação. Assim, para solos arenosos e siltosos é possível manipular essa variável *in situ* aumentando a pressão no injetor e conseqüentemente a velocidade de injeção da solução redutora. Esta condição permite a utilização de uma solução mais diluída de Fe(II). Já para solos argilosos, onde não é possível aumentar de forma considerável a velocidade de injeção da solução redutora devido a baixa condutividade hidráulica do solo, é necessário utilizar soluções de Fe(II) mais concentradas para que a remediação seja eficiente, ou seja, para compensar as limitações hidrodinâmicas.

IV.4.3. Estudo cinético de redução do Cr(VI) realizado em condições dinâmicas em reatores do tipo coluna recheada

IV.4.3.1. Estudo hidrodinâmico envolvendo o transporte de massa da solução redutora no reator tipo coluna recheada

Devido à estrutura complexa do solo, ocorre que a cinética de redução do Cr(VI) pode ser influenciada pelo transporte de massa do Fe(II) na microestrutura da matriz porosa e também pela retenção (adsorção) e/ou oxidação do agente redutor nos sítios presentes nesta matriz. Estes diferentes processos associados à distribuição mássica do agente redutor no interior da coluna (solo recheado) estão representados no esquema da microestrutura do solo proposto na Fig. IV.15.

Quando o espalhamento radial é incluído com a dispersão longitudinal a distribuição espacial da concentração varia significativamente criando a camada de dispersão total (Sparks 1995; Domenico & Schwartz 1998). A partir dessas considerações, pode-se esperar que o processo da dispersão, além da advecção irá influenciar a remoção de velocidade global do Cr(VI) pela influência da velocidade do transporte de massa do redutor dentro da microestrutura do solo.



Figura IV.15: Esquema representativo de um elemento de volume da matriz porosa e do processo de escoamento intersticial preferencial em meio poroso. DR = dispersão radial (axial); DL = dispersão longitudinal; FA = frente de advecção; ASS = solução do fluido deslocado e Fe(II) = solução deslocadora. As setas indicam a direção preferencial do fluxo e a dispersão na camada de distribuição dentro da microestrutura porosa do solo (difusão química + dispersão mecânica).

O desvio da idealidade frente ao escoamento pistonado para o reator em coluna foi investigado com base no grau de dispersão apresentado pelo traçador, Fe(II), o qual foi aplicado no modo de perturbação do tipo degrau ($[Fe(II)]_{t=0} = 0 e [Fe(II)]_{t>0} = [Fe(II)]_{entrada}$) (Levenspiel 1999; 2002).

Para esta perturbação a zona de mistura se desenvolve gradualmente ao redor da frente de advecção em t > 0. O tamanho médio da zona de mistura dependerá da microestrutura do solo e das condições de fluxo. A concentração do Fe(II) foi periodicamente monitorada na saída da coluna em geral para obter o comportamento transiente [Fe(II)]_{saída} vs. t (curva de saturação). Para a realização deste estudo foi utilizado um solo de mesma textura na ausência da espécie Cr(VI). A Figura IV.16 mostra comportamentos transientes experimentais $[Fe(II)]_{saída}$ vs. *t* (curvas de saturação) obtidos em diferentes velocidades do fluxo volumétrico da solução contendo a espécie traçadora Fe(II).



Figura IV.16: Comportamento transiente $[Fe(II)]_{saída}$ vs. *t* (curva de saturação) obtidos em diferentes velocidades do fluxo volumétrico da solução contendo a espécie traçadora Fe(II).

Para que o comportamento da curva de saturação experimental possa ser quantificado faz-se necessário a derivação de um modelo de dispersão para o escoamento do fluído em condição não idealizada. Neste contexto, algumas premissas teóricas foram apresentadas para a derivação deste modelo para que este pudesse ser posteriormente confrontado com os dados experimentais. É oportuno enfatizar que para sistemas anisotrópicos o coeficiente difusional no seio da solução em geral é afetado

pelos efeitos de tortuosidade (Domenico & Schwartz 1998). Assim, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , pode ser definido como sendo a soma dos coeficientes de dispersão do seio da solução (D_s) e dispersão mecânica (D_{mec}).

Mesmo na ausência de reação química, de efeitos de adsorção e de caminhos de fluxo preferenciais, um tratamento teórico completo do presente sistema demandaria a difícil tarefa de resolver a equação para transferência de massa do Fe(II) em meio poroso (Domenico & Schwartz 1998):

$$D_{h}\nabla^{2}[Fe(II)] - \mathbf{v} \cdot \nabla[Fe(II)] + [Fe(II)]\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial[Fe(II)]}{\partial t}, \qquad (IV.8)$$

onde: $D_h = D_s + D_{mec}$.

Visando contornar os inconvenientes discutidos acima, uma abordagem mais simples baseada na existência da camada dispersiva (Sparks 1995; Levenspiel 2002) pode ser desenvolvida para o presente caso usando o conceito de coeficiente de dispersão mássica volumétrico, k_{DV} .

Neste caso, é assumido um comportamento Fickiano causado pela existência da camada dispersiva estabelecida entre o seio da solução do fluido circunvizinho presente na microestrutura do solo (líquido intersticial) e o líquido presente próximo à superfície das micro-partículas do sólido (líquido superficial) (Levenspiel 1999). De acordo com esta abordagem, quando todas as regiões da microestrutura permeável do solo previamente preenchida como ASS for completamente saturada com a solução de Fe(II), a condição de saturação é alcançada e a curva de saturação é completada (Domenico & Schwartz 1998; Levenspiel 1999).

O balanço de massa para o Fe(II) sob condições de fluxo pode ser representado pela eq. IV.9:

$$Fe(II)_{entrada} = Fe(II)_{adsorvido} + Fe(II)_{oxidado} + Fe(II)_{saida}$$
(IV.9)

Considerando-se o regime transiente, $[Fe(II)] < Fe(II)]_{sat.}$, onde ocorre o desenvolvimento da curva de saturação, a dispersão transiente dentro da coluna pode ser descrita pela eq. IV.10:

$$\frac{-d[\text{Fe}(\text{II})]}{dt} = k_{\text{DV}}([\text{Fe}(\text{II})] - [\text{Fe}(\text{II})]_{\text{Sat}}) - k_{\text{OXI}}[\text{Fe}(\text{II})] - k_{\text{ADS}}[\text{Fe}(\text{II})]$$
(IV.10)

onde: k_{DV} (= $D_{\text{h}}/\langle\delta_{\text{dI}}\rangle$) é o coeficiente de dispersão mássica volumétrico (h⁻¹); k_{OXI} é a constante de velocidade para a reação de oxidação do Fe(II) (h⁻¹); k_{ADS} é a constante que representa a adsorção do Fe(II) na superfície dos sítios ativos presente no solo (h⁻¹), a qual pode ser adequadamente interpretada usando um isoterma de adsorção (*e.g.* Freundlich). [Fe(II)] e [Fe(II)]_{Sat} são as concentrações instantâneas e de saturação (= [Fe(II)]_{entrada}), respectivamente (mg L⁻¹).

Cada *k* descrito previamente é assumido ser espacialmente e temporariamente constante através do reator visando facilitar o tratamento teórico. Assim, a eq. IV.10 pode ser integrada para a condição de estado-estacionário fornecendo a eq. IV.11:

$$\ln\left(\frac{k_{\rm DV}[{\rm Fe}({\rm II})]_{\rm Sat.} + (k_{\rm ADS} + k_{\rm OXI} - k_{\rm DV})[{\rm Fe}({\rm II})]}{k_{\rm DV}[{\rm Fe}({\rm II})]_{\rm sat.}}\right) = (k_{\rm ADS} + k_{\rm OXI} - k_{\rm DV})t \qquad (IV.11)$$

A análise da eq. IV.12 revela que k_{DV} aparece em ambos os lados da equação. Entretanto, para facilitar a análise da resposta da curva transiente experimental representando um comportamento pistonado não ideal pode-se assumir inicialmente que $k_{\text{DV}} >> k_{\text{ADS}} + k_{\text{OXI}}$.

Sendo esta aproximação válida, tem-se que $(k_{ADS} + k_{OXI} + k_{DV}) \cong k_{DV}$ e a eq. IV.11 fica reduzida a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{[Fe(II)]_{sat.} - [Fe(II)]}{[Fe(II)]_{sat.}}\right) \cong -k_{DV}t$$
(IV.12)

Para verificar que todas as aproximações e considerações mencionadas acima são de fato aceitáveis, as curvas de saturação foram tratadas matematicamente de acordo com a eq. IV.12. De fato, a análise da Fig. IV.17 revela uma boa correlação linear (r > 0,987) para os diferentes valores da velocidade do fluxo volumétrico indicando, portanto, que o modelo de dispersão representado pela eq. IV.12 está em boa concordância com a realidade hidrodinâmica da coluna recheada com solo.



Figura IV.17: Cinética da dispersão hidrodinâmica representativa da distribuição do traçador Fe(II) na coluna recheada em função de *G*. *G* (mL min⁻¹): (A) = 0,13; (B) = 0,30; (C) = 0,44 e (D) = 0,56.

A Fig. IV.17 mostra que o comportamento pistonado não-ideal é mais pronunciado em baixos valores de velocidade do fluxo da solução redutora, *G*. Coerentemente, o comportamento pistonado somente seria alcançado para o caso hipotético onde $k_{\rm DV} \rightarrow \infty$; neste caso a espessura média da camada de dispersão desapareceria ($<\delta_{\rm dl} > \rightarrow 0$).

A Figura IV.18 mostra a dependência não-linear de k_{DV} com *G*. Visto que a extrapolação para valores nulos de *G* no gráfico não-linear impossibilita a identificação exata do valor limite de k_{DV} , efetuou-se um tratamento cuidadoso dos dados experimentais mediante um processo de ajuste numérico. Foi verificado após este tratamento, a existência de uma relação do tipo exponencial, a qual permitiu efetuar a linearização dos dados a partir da construção de um gráfico do tipo semi-logarítimico.



Figura IV.18: Dependência não-linear da relação k_{DV} vs. *G* e a respectiva forma linearizada na forma semi-logarítmica (ln[$(k_{DV} + 0.862)/0.818$] vs. *G*).

A análise dos dados expressos na forma linearizada (ver Fig. IV.18) revela que $k_{\text{DV}} \rightarrow 0$ quando $G \rightarrow 0$ indicando, portanto, que as contribuições dos processos de adsorção e oxidação são desprezíveis quando comparados do fenômeno da dispersão mássica do traçador, ou seja, ($k_{\text{ADS}} + k_{\text{OXI}} + k_{\text{DV}}$) $\cong k_{\text{DV}}$.

O aumento de k_{DV} com *G* indica que o processo redutivo envolvendo a espécie Cr(VI) pode ser controlado pela velocidade com que o redutor se distribui na microestrutura. Considerando-se o fato de que a cinética do processo redox entre as espécies Cr(VI) e Fe(II) em fase homogênea, é rápida, pode-se inferir que o processo de remediação *in situ* pode ser governado pela hidrodinâmica do processo de tratamento.

O fato de k_{DV} ser praticamente desprezível em vazão nula (ver Fig. IV.18) indica que a contribuição $k_{\text{OXI}} + k_{\text{ADS}}$ é pequena. Portanto, pode-se considerar que o Fe(II) transportado na microestrutura da matriz sólida é quantitativamente consumido durante o processo de tratamento apenas pelo processo redutivo envolvendo a espécie Cr(VI).

IV.4.3.2. Estudo cinético de remoção do Cr(VI)

A análise dos dados experimentais revelou que a velocidade de remoção global do Cr(VI) presente no solo sob condições de fluxo (reações de lixiviação/redução) pode ser descrita usando uma cinética de pseudo-primeira ordem (Frost & Pearson 1961; Laidler 1987):

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_0}\right) = -k^*t, \qquad (IV.13)$$

onde: (i) $[Cr(VI)] e [Cr(VI)]_0$ são as concentrações de Cr(VI) instantânea e inicial (mg L⁻³), respectivamente; (ii) *t* é o tempo de remediação (h) e (iii) *k** é a constante de velocidade global (h⁻¹). A Fig. IV.19 mostra perfis de pseudo-primeira ordem representativos da cinética global de remoção do Cr(VI) enquanto que a Tabela IV.3 resume os dados obtidos no estudo cinético.



Figura IV.19: Gráficos representativos do estudo cinético de redução/remoção do Cr(VI) em solo. (A) Relação mássica 1:10 e $[Cr(VI)]_0 = 272,1 \text{ mg L}^{-1}$; (B) 1:20 e $[Cr(VI)]_0 = 278,6 \text{ mg L}^{-1}$; (C) 1:40 e $[Cr(VI)]_0 = 225,3 \text{ mg L}^{-1}$. *G* = 0,30 ± 0,01 mL min⁻¹.

Tabela IV.	 Influência 	da relação	mássica e	e do tipo	de agente	e redutor	sobre a	cinética
global de r	emoção do (Cr(VI). <i>G</i> = 0	0,30 ± 0,01	l mL ³ mi	n ⁻¹			

Solução de	Razão	k 1*	k 2*	k 3*
Tratamento	molar	(h ⁻¹)	(h ⁻¹)	(h ⁻¹)
ASS	-	1,11	0,07	-
Fe(II)	1:5	0,42	0,23	-
	1:10	0,66	0,39	2,74
	1:20	0,60	1,36	-
	1:40	0,92	-	-
AA	1:20	0,65	1,21	4,80
BSS	1:20	0,91	2,14	-

A partir da racionalização do comportamento de k^* (ver Tabela IV.3) com o tempo de tratamento, obtido empregando-se diferentes soluções, pode-se inferir que a taxa de remoção do Cr(VI) pode ser associada a um processo cinético global, o qual envolve a ocorrência de processos físicos (lixiviação) e químicos (reações redox).

A inspeção minuciosa dos dados cinéticos revelou que tanto a remoção do Cr(VI) via processo físico (lixiviação) ou químico (redox) pode resultar em complicações cinéticas caracterizadas pela dependência de k^* com o tempo de tratamento. Por exemplo, a análise da Tabela IV.3 revela que o valor de k^* é dependente da razão molar [Cr(VI)]:[redutor] e da composição do agente redutor. Além disso, verifica-se que mesmo para o tratamento com ASS, onde somente o processo físico de lixiviação é possível, que a cinética de pseudo-primeira ordem também é complexa ($k^*_1 >> k^*_2$).

Baseando-se nestes resultados, pode-se propor que as espécies de Cr(VI) mais fortemente adsorvidas nos sítios ativos superficiais são principalmente removidas por lixiviação após longos tempos de tratamento. Além disso, a influência do processo de adsorção (energia de adsorção superficial) na velocidade de remoção do Cr(VI) torna-se mais importante quando a concentração do Cr(VI) é consideravelmente reduzida dentro da microestrutura porosa. Esta proposta é baseada nas considerações de que a convecção pode ser considerada restrita quando as espécies de Cr(VI) adsorvidas

estão principalmente localizadas nas regiões de mais difícil acesso da microestrutura do solo.

Concordantemente pode-se propor que no início do tratamento, onde a concentração da espécie Cr(VI) mais fracamente adsorvida nos sítios ativos da matriz sólida é maior, ocorrerá a predominância do processo global de remoção que compreende a lixiviação do Cr(VI) decorrente da advecção com a concomitante redução do Cr(VI) mais fracamente ligado aos sítios da matriz sólida.

Uma vez que a razão [Cr(VI)]:[Fe(II)] pode ser considerada alta dentro do interior dos poros e canais da microestrutura do solo em condições de fluxo, ocorre que com o aumento desta razão, a difusão do agente redutor dentro desta região será mais pronunciada e, portanto, o processo de remediação pode ser acentuado resultando em uma redução química máxima da espécie de Cr(VI) presente nesta região da matriz do solo.

A partir do ponto de vista teórico pode-se argüir que durante a aplicação em fluxo da solução redox que uma redução gradual da fração do seio da solução do Cr(VI) resultará na mudança da energia de adsorção as espécies de Cr(VI) mais fortemente ligadas nos sítios superficiais presentes na interface solo/solução. Mudanças na energia de adsorção podem ser experimentalmente correlacionadas com a mudança temporal observada em k^* uma vez que a velocidade da reação química heterogênea pode ser modificada neste caso (Frost & Pearson 1961; Laidler 1987).

A Tabela IV.4 mostra a influência de *G* sobre a velocidade de remoção global das espécies de Cr(VI) utilizando-se a espécie Fe(II).

Tabela IV.4: Influência	da	velocidade	linear	do	fluido	(G)	sobre	а	cinética	global	de
remoção do Cr(VI). [Fe(I	I)] ₀	= 1000 mg	L ^{−1} . Ra	zão	molar	[Cr((VI)]:[Fe	e(I	l)] = 1:20		

Solução de	G	k 1*	k 2*
Tratamento	(mL min ⁻¹)	(h ⁻¹)	(h ⁻¹)
Fe(II)	0,15	0,16	-
	0,30	0,60	1,36
	0,52	1,52	3,85

A análise da Tabela IV.4 revelou que um aumento em *G* promove um aumento da velocidade de remoção global do Cr(VI). Os dados experimentais obtidos sob condições dinâmicas, em diferentes valores de concentrações de Fe(II), revelaram que a abordagem experimental baseada no aumento do valor de *G*, mantendo constante a concentração do redutor Fe(II), é mais efetiva para a remoção global do Cr(VI) do que o tratamento feito variando-se a concentração do Fe(II) num dado *G*.

Devido à natureza complexa do sistema reacional heterogêneo localizado na microestrutura porosa do solo, uma análise crítica dos dados cinéticos obtidos revelou que a velocidade de remoção global do Cr(VI) não pode ser descrita usando uma simples constante de velocidade para o processo global de pseudo-primeira ordem (Frost & Pearson 1961; Laidler 1987; Tokunaga et al. 2003).

De acordo com a literatura (Whitlow & Roth 1988; Franco et al. 2008) um sistema reacional heterogêneo complexo sob condições de fluxo frequentemente apresenta um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem caracterizado, principalmente, por uma dependência complexa da constante cinética de velocidade empírica com as variáveis operacionais.

No caso de sistemas heterogêneos complicações cinéticas devido a variações da ordem verdadeira da reação (parcial ou global), bem como variações no regime de controle do processo (difusional vs. reação química) e da concentração efetiva das espécies majoritárias, em decorrência de flutuações da força iônica do meio, as quais influenciam na constante cinética verdadeira do processo redox, tornam o tratamento cinético rigoroso destes sistemas um grande desafio do ponto de vista teórico.

Face a estas considerações, fazendo-se uma analogia a diferentes sistemas reacionais complexos mencionados na literatura (Tokunaga et al. 2003) pode-se propor para o presente caso uma equação de velocidade fenomenológica para o processo redox mais realística e representativa do processo ocorrendo em condição de fluxo:

$$k = \alpha(v)^{\times} ([Cr(VI)]_{0} [redutor]_{0})^{\vee}, \qquad (IV.14)$$

onde: (i) v e [redutor]₀ são as velocidades lineares do fluido (cm h⁻¹) e a concentração inicial do agente redutor (mg L⁻¹), respectivamente. α , X e Y são as constantes empíricas específicas para um sistema reacional particular.

A análise dos dados experimentais também revelou que a constante cinética de velocidade global deve incorporar a influência da dispersão mássica no processo redox envolvendo a redução do Cr(VI) presente em solo. A partir dessas considerações, a constante k^* pode ser descrita pela eq. IV.15 :

$$k^* = k z (k_{\rm VD})^n , \qquad (IV.15)$$

onde: *z* e *n* são constantes empíricas representando a contribuição da dispersão no processo de lixiviação. De acordo com a eq. IV.16, as condições de fluxo podem afetar o comportamento cinético pelo aumento da dispersão do redutor e/ou acentuação do processo de lixiviação.

A combinação das equações VI.13, IV.14 e IV.15 fornece a eq. IV.16, a qual é representativa do comportamento empírico do processo redox:

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_{0}}\right) = -z(k_{VD})^{n} \alpha(V)^{X} ([Cr(VI)]_{0} [redutor]_{0})^{Y} \cdot t$$
 (IV.16)

A eq. IV.16 pode ser simplificada em dois casos limites: (i) na ausência do processo redox, onde a remoção do Cr(VI) ocorre somente via lixiviação em v > 0 e (ii) na presença de um excesso do redutor no meio reacional.

No primeiro caso limite, ou seja, na ausência da reação química redox a remoção do Cr(VI) é somente governada pela lixiviação devido à convecção imposta pelas condições dinâmicas de circulação do fluído. Este caso particular pode ser obtido para condições onde n = 0, Y = 0 e z = 1:

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_{0}}\right) = -\alpha(v)^{\times}t, \qquad (IV.17)$$

onde: $k^* = \alpha(v)^X$.

No segundo caso limite, onde a concentração do redutor está em excesso na interface solo/solução (e.g. [Fe(II)]_{superfície} >> [Cr(VI)]_{superfície}) a transferência de massa do interior dos poros/canais para a interface (sítios ativos)/solução é considerada desprezível (n = 0 e z = 1):

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_{0}}\right) = -\alpha(v)^{\times}([Cr(VI)]_{0}[redutor]_{0})^{\vee}t, \qquad (IV.18)$$

sendo, neste caso particular, $k^* = \alpha(v)^{\times} ([Cr(VI)_0[redutor]_0)^{\vee})$.

A análise do modelo cinético acima para a remoção do Cr(VI) presente em solo revela que o processo de remediação pode ser otimizado de diversas formas visto que tanto as contribuições inerentes à transferência de massa como aquelas oriundas do processo redox podem contribuir de forma significativa na remediação.

IV.4.3.3. Esquema reacional para o processo de remoção do Cr(VI)

Os processos fundamentais que ocorrem durante a remoção do Cr(VI) a partir do solo contaminado tem sido previamente discutido na literatura (Buerge & Hug 1999; Jardine et al. 1999; Seaman et al. 1999; Lawniczak et al. 2001; Geelhoed et al. 2003; Tokunaga et al. 2003; Su & Ludwig 2005). Um esquema foi proposto, considerando Fe(II) como redutor, em geral para representar os processos que podem ocorrer com o cromo hexavalente durante sua remoção do solo contaminado via aplicação de solução redutora sob condições de fluxo:

$\equiv S-Cr(VI)_{ads} + H_2O_{(I)} \xrightarrow{k_1} \equiv S-H_2O_{ads} + Cr(VI)_{aq.}$	(lixiviação)	(I)
$Cr(VI)_{aq.} + 3Fe(II)_{(aq.)} \xrightarrow{k_2} Cr(III)_{(aq.)} + 3Fe(III)_{(aq.)}$	(oxi-redução)	(lla)
$\equiv S-Cr(VI)_{ads} + 3Fe(II)_{(aq.)} \xrightarrow{k_2^{\prime}} \equiv S-Cr(III)_{ads} + 3Fe(III)_{aq.}$	(oxi-redução)	(IIb)
$= S-Cr(III)_{ads} + xH_2O_{(I)} \xrightarrow{k_3} = S-xH_2O_{ads} + Cr(III)_{aq.}$	(liberação)	(IIIa)
$=S-Cr(III)_{ads} + xH_2O_{(I)} \xrightarrow{k_3'} =S-(Cr_xFe_{x-1}OH)_{y(s)} + yH^+_{(aq.)}$	(fixação)	(IIIb)

onde =S representa os sítios presentes na matriz sólida (solo). As etapas (I) e (II) são representativas dos processos de lixiviação e de oxido-redução do Cr(VI), respectivamente. As etapas (IIIa) e (IIIb) representam os processos de liberação e de fixação do Cr(III) em solo, respectivamente.

De acordo com o esquema reacional apresentado acima o processo global mais eficiente para a redução e imobilização do Cr(III) na fase sólida deve propiciar condições cinéticas que resultem na maximização do processo redox e na minimização do processo de lixiviação ($k_1 << k_2 e k_2'$). Além disso, o processo de global deve assegurar uma taxa de remoção insignificante da fração =S-Cr(III)_{ads} ($k_3' >> k_3$), a qual é representativa da espécie reduzida que deve ser convertida na forma imobilizada (=S-(Cr_xFe_{x-1}OH)_{y(sol.})) (Rai et al. 1989).

No caso da aplicação dos demais agentes redutores, os estudos cinéticos revelaram que os ensaios de remediação em coluna conduzidos com as espécies AA e BSS propiciam a ocorrência majoritária do processo de dessorção do Cr(III) (etapa IIIa), resultando assim na liberação desta espécie em fase aquosa mesmo em valores de pH \geq 5 (Rai et al. 1989).

Já nos ensaios envolvendo o redutor Fe(II), pode-se propor que a etapa de remoção do Cr(III) dos sítios ativos constitui um processo minoritário, ou seja, ocorre que em pH \ge 4 (Rai et al. 1989; Palmer & Wittbrodt 1991; Kimbrough et al. 1999) há a fixação do Cr(III) na fase sólida (etapa IIIb). Isto se deve ao fato que nessas condições

ocorre uma reação química entre o Cr(IIII) e o Fe(III) que resulta na formação de um hidróxido misto insolúvel (etapa IIIb), o qual permanece aderido nos sítios ativos (Rai et al. 1989; Palmer & Wittbrodt 1991; Kimbrough et al. 1999).

O esquema reacional simplificado apresentado neste estudo permite vislumbrar condições experimentais mais adequadas que propiciem um cenário reacional mais efetivo para a imobilização da espécie Cr(III). Nestes casos, deve-se buscar condições experimentais onde k_3 " >> k_3 ' e $k_1 \rightarrow 0$, ou seja, onde seja possível otimizar o processo de remediação *in situ* de solos contaminados com a espécie Cr(VI) assegurando a ocorrência da fixação efetiva da espécie Cr(III) por tempos longos na matriz sólida (solo contaminado).

V - APLICAÇÃO DO FERRO ZERO-VALENTE COLOIDAL NA REDUÇÃO QUÍMICA DE CROMO HEXAVALENTE

Baseando-se no esquema apresentado abaixo pode-se propor que as partículas de FZV atuam reduzindo *in situ* o Cr(VI) a Cr(III) onde, posteriormente, a espécie Cr(III) pode ser precipitada na forma de um hidróxido puro ou misto no interior da microestrutura porosa do solo. Além disso, verifica-se neste esquema que o excesso de partículas de FZV adsorvidas na microestrutura porosa do solo pode assegurar um poder redox residual capaz de prevenir a eventual re-oxidação das espécies de Cr(III) e sua subseqüente lixiviação para no aqüífero (Cao & Zhang 2006).





Estudos revelam que a aplicação via injeção direta em solo de suspensões contendo o FZV quando esse redutor é sintetizado pela forma tradicional (redução em fase aquosa com borohidreto) é acompanhada pela aglomeração indesejada das partículas de FZV; nestes casos as partículas de FZV perdem grande parte do seu poder redox e também sua mobilidade na microestrutura porosa do solo (Schrick et al 2004; He & Zhao 2005; He et al. 2007; Phenrat et al. 2007).

Diversos estudos já foram realizados buscando-se a obtenção de suspensões estáveis de partículas metálicas (e.g. ouro, prata e óxido de ferro) (Kataby et al. 1999; Sun & Zheng 2002; Kim et al. 2003; Magdassi et al. 2003; Schrick et al. 2004; Si et al. 2004; He et al. 2007; Xu & Zhao 2007). Vários agentes estabilizantes têm sido desenvolvidos e aplicados com sucesso na prevenção da aglomeração das nanopartículas de óxido de ferro, como é o caso dos tióis, ácidos carboxílicos, surfactantes e diversos tipos de polímeros (Kataby et al. 1999; Sun & Zheng 2002; Kim et al. 2003; Schrick et al. 2004; He et al. 2007; Xu & Zhao 2007).

Para que a aplicação *in situ* do FZV seja realizada com sucesso o agente estabilizante deve apresentar as seguintes características: (i) ser capaz de interagir especificamente com as nanopartículas de FZV para suprimir a aglomeração; (ii) ser ubíquo ao meio ambiente ou inerte; (iii) apresentar um baixo custo e (iv) propiciar uma elevada mobilidade do FZV na microestrutura porosa do solo (He & Zhao 2005; He et al. 2007).

A maioria dos pré-requisitos especificados acima pode ser obtida empregando-se agentes estabilizantes baseados no uso de polímeros naturais (e.g. amidos, amidos modificados, alginatos, xantanas, etc.) (He & Zhao 2005; He et al. 2007). De fato, estas espécies têm sido utilizadas com sucesso no preparo e na estabilização de nanopartículas constituídas de óxido de ferro supermagnético (SPIONs), de ferro-zero valente e também de prata-zero valente coloidais (Kataby et al. 1999; Sun & Zheng 2002; Kim et al. 2003; Magdassi et al. 2003; Schrick et al. 2004; Si et al. 2004; He et al. 2007; Xu & Zhao 2007).

Vale a pena mencionar que a agitação mecânica promovida magneticamente não pode ser utilizada em certos casos devido ao campo magnético formado na vizinhança do frasco reacional resultar na agregação indevida das partículas paramagnéticas. Portanto, é aconselhável nestes casos que a agitação do meio reacional seja promovida, por exemplo, via aplicação de ondas de ultra-som.

Estudos também revelam que o uso do ultra-som pode auxiliar na obtenção de um tamanho médio da nanopartícula menor e, em alguns casos, mais porosas, resultando assim no aumento da área superficial ativa da suspensão de FZV para o processo redox (Suslick et al. 1996).

V.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados apresentam grau analítico de pureza: sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O - Synth), borohidreto de sódio (NaBH₄ - Acros Organic), carboximetilcelulose de sódio (CMC - Synth), 1,5-difenilcarbazida (C₁₃H₁₄N₄O - Vetec), ferro zero-valente granulado - 100 mesh (FZVg – OMG Américas) e acetona (CH₃COCH₃ - Mallinkrodt).

V.1.1. Síntese do ferro-zero valente (FZV)

As nanopartículas de FZV não estabilizadas (FZVne) e estabilizadas (FZVcol) foram sintetizadas em fase aquosa via redução química da espécie Fe(II) na presença e na ausência de ultra-som. Foi empregado como agente redutor o NaBH₄ na ausência e na presença do agente estabilizante CMC (Schrick et al. 2004; He et al. 2007; Xu & Zhao 2007).

V.1.1.1. Síntese do FZVcol

As soluções de Fe(II) foram preparadas empregando-se o FeSO₄·7H₂O ([Fe(II)] = 3, 4 e 8 g/L). Um volume de 25 mL da solução de Fe(II) foi adicionado a 50 mL de uma solução de CMC 0,25% (m/m). Após o repouso durante 20 min, a suspensão de FZV foi preparada adicionando-se o NaBH₄ (100, 200 e 300 mg) diretamente neste frasco a uma razão estequiométrica Fe(II):NaBH₄ de 1,0:2,3. A reação química entre o Fe(II) e borohidreto de sódio é mostrada na eq. V.I. A mistura reacional foi assistida por ultrasom durante 5 min. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e utilizadas após seu preparo.

$$Fe(II)_{(aq.)} + 2BH_{4(aq.)} + 6H_2O(I) \rightleftharpoons Fe^{0}_{(s)} + 7H_{2(g)} + 2B(OH)_{3(aq.)}$$
(V.1)
V.1.1.2. Síntese do FZVne

A rota sintética para se obter o FZVne foi conduzida de forma idêntica a anteriormente descrita para a espécie FZVcol, com a exceção que neste caso o CMC não foi utilizado. As discrepâncias na aparência macroscópica das diferentes suspensões obtidas de FZV podem ser facilmente constatadas analisando-se a Fig. V.2.



Figura V.2: Aparência macroscópica das diferentes suspensões obtidas de FZV: (A) FZV sem polímero (sem ultra-som); (B) FZV sem polímero (com ultra-som); (C) FZV com polímero (sem ultra-som) e (D) FZV com polímero (com ultra-som).

V.1.2. Remediação em batelada de água subterrânea contaminada com cromo hexavalente via processo redox empregando-se o agente redutor FZV

Os experimentos em batelada foram realizados para se avaliar o desempenho redox do FZVcol frente aos redutores, ferro granulado (FZVg) e FZVne. Além dessas espécies, também foi avaliado o desempenho do Fe(II) na presença e ausência de CMC (ver Tabela V.1).

Solução de	Massa do	Razão molar/
tratamento	redutor / g	[Cr(VI)]:[Red]
Fe(II) s/ CMC	0,20	1:3
Fe(II) c/ CMC	0,20	1:3
FZVg	2,50	1:50
FZVne (pH 9)	0,20	1:4
FZVne (pH 5)	0,20	1:4
FZVcol (pH 9)	0,20	1:4
FZVcol (pH 5)	0,08	1:1,5
	0,16	1:3
	0,20	1:4

Tabela V.1: Condições experimentais empregadas nos estudos de remediação envolvendo o cromo hexavalente empregando-se diferentes espécies de ferro.

A Figura V.3 mostra o esquema representativo do procedimento utilizado nos ensaios em batelada. Neste estudo um volume fixo de água subterrânea contaminada foi adicionado às soluções contendo o agente redutor em razões molares desejadas, totalizando assim num volume de 50 mL de solução ([Cr(VI)] = 1 g L⁻¹ - ver Tabela V.1). As soluções de Fe(II) e as suspensões de FZV foram colocadas numa mesa de agitação e agitadas a 120 rpm durante 24 horas. Após esse tratamento, as suspensões foram centrifugadas a 3600 rpm durante 10 min e filtradas utilizando-se uma membrana

de acetato de celulose (0,45 μ m). O sobrenadante obtido foi caracterizado com base nos seguintes parâmetros: pH; [Cr(VI)] e [Cr(total)].



Figura V.3: Esquema do procedimento utilizado nos ensaios em batelada com as diferentes espécies de FZV utilizando-se água subterrânea oriunda do sitio contaminado.

V.1.3. Redução de Cr(VI) em condições hidrodinâmicas empregando-se o FZV

Todos os ensaios realizados neste estudo empregaram o mesmo aparato experimental supracitado (ver seção IV.3.2, pgs. 84-86). Após a saturação com ASS da coluna recheada o solo contaminado contendo a espécie Cr(VI) foi tratado empregando-se as diferentes suspensões contendo o agente redutor FZVcol. As razões molares de

[Cr(VI)]:[FZVcol] utilizadas foram de 1:4 e 1:8. Essas razões foram calculadas considerando-se a massa de solo dentro da coluna (70 ± 3 g).

Nestes estudos de tratabilidade do solo as suspensões de FZV foram bombeadas ($G = 0.4 \pm 0.1 \text{ mL min}^{-1}$) e alíquotas do eluente foram coletadas periodicamente na saída da coluna. Posteriormente, após a filtragem prévia da fase aquosa com membrana de acetato de celulose (0,45 µm) efetuou-se a medida do pH e a determinação do [Cr(VI)].

A determinação da parcela de Cr(VI) residual, lábil e trocável remanescente após o tratamento redutivo empregando-se o FZVcol foi realizada de forma idêntica aquela descrita nos itens III.2.3.2.4. a III.2.3.2.6 (pgs. 60-63).

V.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.2.1. Redução química e imobilização do cromo presente em água subterrânea

Experimentos comparativos foram executados para se avaliar o desempenho redox das diferentes espécies de ferro no processo de redução do Cr(VI). A Tabela V.2 mostra os resultados dos experimentos conduzidos em batelada envolvendo a redução química da espécie Cr(VI) empregando-se os agentes redutores FZVne, FZVcol, FZVg e Fe(II) em diferentes razões molares.

O ensaio controle feito com água destilada e também com CMC+NaBH₄ revelou que a redução do Cr(VI) é desprezível na ausência das espécies de ferro.

Reagente	Razão molar [Cr(VI)]:[redutor]	pH final	E _h final (mV)	[Cr (VI)] (ma L ⁻¹)	[Cr (total)] (mg L^{-1})	[Fe(total)] (mg L ⁻¹)
			()	(9 - 7	(9 –)	(9 –)
Água destilada	-	$6{,}00\pm0{,}01$	496 ± 30	932 ± 25	1160 ± 20	-
CMC + NaBH ₄	-	$5{,}90 \pm 0{,}01$	476 ± 30	908 ± 25	1150 ± 20	-
FZVg	1:50	$\textbf{6,10} \pm \textbf{0,12}$	470 ± 18	957 ± 25	1.260 ± 23	-
Fe(II) s/ CMC	1:3	$\textbf{2,35} \pm \textbf{0,15}$	636 ± 7	<0,01	560 ± 10	740 ± 25
Fe(II) c/ CMC	1:3	$\textbf{2,30} \pm \textbf{0,10}$	627 ± 5	<0,01	640 ± 8	1170 ± 28
FZVne pH 9	1:4	$\textbf{7,30} \pm \textbf{0,05}$	390 ± 28	632 ± 15	640 ± 15	-
FZVne pH 5	1:4	$\textbf{6,30} \pm \textbf{0,06}$	471 ± 17	465 ± 13	520 ± 13	-
FZVcol pH 9	1:4	$\textbf{8,60} \pm \textbf{0,06}$	299 ± 31	441 ± 10	550 ± 13	-
FZVcol pH 5	1:1,5	$3{,}90 \pm 0{,}60$	700 ± 35	297 ± 15	340 ± 17	-
FZVcol pH 5	1:3	$\textbf{4,60} \pm \textbf{0,60}$	380 ± 16	<0,01	<0,05	$\textbf{220} \pm \textbf{15}$
FZVcol pH 5	1:4	$\textbf{4,60} \pm \textbf{0,60}$	$\textbf{375}\pm\textbf{8}$	<0,01	<0,05	475 ± 21

Tabela V.2: Parâmetros obtidos nos ensaios de redução realizados em batelada. Tempo de reação = 24 h (120 rpm e 25 °C)

A análise dos dados apresentados na Tabela V.2 revela que os menores valores de pH foram obtidos nos ensaios empregando-se o Fe(II). Para os demais ensaios empregando-se as espécies de ferro observou-se que o pH final variou no intervalo de 4–9. Isto indica que não houve uma variação significante deste parâmetro após 24 horas de reação quando comparados aos valores de pH iniciais dos respectivos experimentos realizados em batelada. A análise dos valores do E_h revelou que um meio reacional mais redutor é obtido quando a espécie FZVcol é utilizada.

Do ponto de vista prático é desejado que a redução química do Cr(VI) presente em solo e na água subterrânea seja acompanhada pela concomitante fixação do cromo na forma de um composto insolúvel que pode permanecer imobilizado na matriz contaminada. Portanto, a eficiência para o processo redutivo de remediação da água subterrânea empregando-se o FZV pode ser avaliada de forma comparativa analisandose os dados dispostos na Fig. V.4.



Figura V.4: Redução e imobilização do Cr(VI) em água subterrânea com os redutores FZVg, Fe(II), FZVne e FZVcol em diferentes razões molares e valores de pH. Concentrações medidas na fase aquosa após reação. Tempo de reação: 24 horas (120 rpm e 25 °C). Experimentos controles foram feitos com água destilada e com água destilada na presença do carboximetilcelulose (CMC) e borohidreto de sódio (NaBH₄).

A análise da Fig. V.4 revela que o Fe(II) foi eficiente na redução do Cr(VI) (taxa de redução = 100%) sendo, no entanto, que o cromo reduzido ficou solubilizado em solução na forma catiônica de Cr(III). Já para os demais ensaios redutivos empregandose o FZVne, em pH natural e pH 5, verifica-se que a parcela do cromo reduzido foi quantitativamente precipitada enquanto que o cromo remanescente (não reduzido no processo) permaneceu na forma de Cr(VI). A análise comparativa com base nos dados da Fig. V.4 revela que a aplicação do redutor FZVcol pH 5 (3 e 4x) constitui o processo de remediação mais promissor, visto que todo o Cr(VI) presente em solução foi quantitativamente reduzido e precipitado. A análise dos dados apresentados também revela que o FZVg não foi capaz de reduzir o Cr(VI) presente na água subterrânea mesmo após um período de 24 h de tratamento.

De acordo com a literatura, o FZV reduz a espécie Cr(VI) a Cr(III) seguindo a seguinte estequiometria (Ponder et al. 2000; Melitas et al. 2001; Xu & Zhao 2007):

$$FZV_{(s)} + CrO_4^{2-}_{(aq.)} + 4H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(s)} + Fe(OH)_{3(s)} + 2OH^{-}_{(aq.)}$$
(V.2)

Na ausência de um agente complexante e pH > 4, o Cr(III) pode ser precipitado, de acordo com a eq. V.3 (Rai et al. 1988; Ponder et al. 2000; Xu & Zhao 2007):

$$x Fe(OH)_{3(s)} + (1-x)Cr(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons (Fe_x Cr_{1-x})(OH)_{3(s)}$$
 (V.3)

A solubilidade da espécie $(Cr_xFe_{1-x})(OH_3)_{(s)}$ é inferior a do $Cr(OH)_3$ (Rai et al. 1988, Ponder et al. 2000; Xu & Zhao 2007). Estudos mostram que a presença do CMC pode inibir a precipitação do hidróxido de cromo devido a sua natureza de complexante (He et al. 2007). No entanto, nas condições aqui empregadas (pH 5), foi observado a formação de um precipitado marrom de aspecto gelatinoso, o qual dá indícios da formação de compostos insolúveis contendo as espécies Cr(III) e Fe(III), que possivelmente contêm o CMC hidrolisado, como mostrado na Figura V.5. Nos ensaios redutivos onde o CMC estava presente sem, no entanto, efetuar o controle do pH, não foi observado a formação deste precipitado.

O CMC presente neste precipitado possivelmente ficará adsorvido nas partículas de solo e com o tempo irá degradar-se com a ação dos microorganismos presentes no meio. Nos ensaios redutivos onde o CMC estava presente sem, no entanto, efetuar o controle do pH, não foi observado a formação deste precipitado.



Figura V.5: Diferenças de coloração em função das condições empregadas na redução do Cr(VI) com os redutores Fe(II), FZVg, FZVne e FZVcol.

É importante salientar que o CMC é um ótimo agente estabilizante da suspensão, uma vez que este evita que as nanopartículas de FZV se aglomerem devido à atração magnética (He et al. 2007; Xu & Zhao 2007). De acordo com a literatura (He et al. 2007), esse processo estabilizador conferido pelo CMC age formando uma cobertura superficial sobre a partícula metálica ferromagnética.

No entanto essa estabilização das nanopartículas suspensas de FZVcol também dificulta a ocorrência do processo redox com a espécie Cr(VI), conforme pode ser verificado nos experimentos onde o CMC é empregado sem o ajuste do pH (ver Fig. V.3 e V.4). Ocorre que o encapsulamento das nanopartículas de FZV cria um impedimento para a transferência direta de elétrons, diminuindo assim a eficiência do processo redox de remediação. O aumento da atividade redox das partículas encapsuladas de FZVcol foi obtido diminuindo-se o pH do meio reacional. Este comportamento indica que o aumento dos íons H⁺ na mistura reacional resulta na hidrólise parcial do CMC, elevando assim a atividade redox do FZVcol (ver Fig. V.6).



Figura V.6: Esquema representativo da hidrólise parcial do CMC em meio ácido resultando na liberação do FZV.

O procedimento consistindo no ajuste do pH a valores mais ácidos deve ser conduzido de forma lenta e cuidadosa, pois ao mesmo tempo em que a presença dos íons H⁺ propicia a hidrólise parcial do CMC, estes íons também favorecem a oxidação do FZVcol a Fe(II) segundo a seguinte equação (Ponder et al. 2000; He & Zhao 2005):

$$FZV + 2H_2O_{(1)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq.)} + H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq.)}$$
 (V.4)

As considerações explicitadas acima estão de acordo com o fato do FZVcol não ser capaz de reduzir todo o Cr(VI) na quantidade estequiométrica, uma vez que parte do poder redox do FZVcol é consumida por reações de redox paralelas, ou seja, pelo O₂ dissolvido em fase aquosa ou por qualquer outro receptor de elétrons que esteja disponível no meio (Ponder et al. 2000; He & Zhao 2005):

$$2FZV + O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2Fe^{2+}_{(aq.)} + 4OH^{-}_{(aq.)}$$
 (V.5)

Com base nestas observações, verifica-se que os melhores resultados referentes à remediação da matriz contaminada com Cr(VI) foram obtidos empregando-se o FZVcol (3x), onde foi verificada uma redução total do Cr(VI) em solução (ver Figs. V.4 e V.5) seguida da precipitação da forma reduzida Cr(III). Neste caso a aplicação de 1 g de FZVcol resultou na remediação de 284 mg da espécie Cr(VI) presente em água subterrânea.

Este resultado está em concordância com os valores obtidos por Xu & Zhao (2007) que também utilizaram o FZVcol sendo, no entanto, sem o uso do ultra-som. Estes autores observaram que 1 g de FZVcol reduz cerca de 254 mg de Cr(VI) empregando-se uma razão de 1[Cr(VI)]:3,4[FZVcol] frente a estequiometria ideal. No entanto, vale ressaltar que Xu & Zhao (2007) obtiveram somente 90% de redução após 48 h de reação.

O grau de redução empregando-se o FZVcol obtido no presente trabalho é aproximadamente 25 vezes maior do que aquele obtido por Ponder et al. (2000), onde foi relatado que 1 g de FZV nanoparticulado, suportado em resina, reduziu 12,6 mg de Cr(VI) empregando-se uma dosagem 8 vezes superior a quantidade estequiométrica ideal para o processo redox para um tempo de reação de 8 dias. Cao e Zhang (2006) relataram que 1 g de FZVne foi capaz de reduzir cerca de 84,4 a 109 mg de Cr(VI) presente em amostras de água subterrânea para um tempo de reação de 24 h.

Avaliando-se os resultados obtidos no presente trabalho para o FZVcol sintetizado com ultra-som em pH 5, constata-se que este redutor é mais eficiente para a redução do Cr(VI) quando comparado ao FZVne também sintetizado na presença de ultra-som. Além disso, o FZVcol em apreço apresentou resultados bastante superiores àqueles relatados na literatura citada (Ponder et al. 2000; Cao e Zhang 2006; Xu & Zhao 2007).

V.2.2. Remoção do Cr(VI) empregando a suspensão FZVcol

Face aos resultados obtidos em batelada o FZVcol foi escolhido como agente redutor a ser empregado no presente estudo. A Fig. V.6 mostra os resultados dos ensaios efetuados em coluna, onde o reagente FZVcol foi aplicado sob condições dinâmicas ($G = 0.30 \pm 0.01 \text{ mL min}^{-1}$) nas razões molares [Cr(VI)]:[FZVcol] = 1:4 e 1:8. Nestes ensaios foram avaliados o comportamento dinâmico da [Cr(VI)] e do pH em

função do NVP. A análise da Fig. V.6 revela que são necessários cerca de 3 e 1,5 VP para as razões molares de 1:4 e 1:8, respectivamente, para que a espécie Cr(VI) presente em solução ([Cr(VI)]₀ = \sim 300 mg L⁻¹) seja reduzida pelo FZVcol ao VMP de 0,05 mg L⁻¹.

O estudo de remediação empregando apenas a ASS (ausência de processo redox) revelou que são necessários mais de 35 VP para que o VMP seja alcançado via lixiviação da espécie Cr(VI) (ver Fig. V.6). A análise do comportamento do pH com o tempo de remediação empregando-se o FZVcol revela uma variação do pH (4,5 para 2,9) quando a espécie Cr(VI) alcança o VMP. Este comportamento pode ser atribuído à redução Cr(VI) e a hidrólise do Cr(III) e do Fe(II) que resultam na formação do hidróxido misto insolúvel.



Figura V.7: Variação da concentração do Cr(VI) e do pH em função do NVP injetado na coluna. $G = 0,30 \pm 0,01 \text{ mL min}^{-1}$.

V.2.3. Estudo cinético de remoção do Cr(VI) empregando a suspensão FZVcol

Conforme descrito na seção IV.4.3.2 (pg. 109) a velocidade de remoção global do cromo hexavalente presente no solo contaminado via os processo redox e/ou lixiviação pode ser descrito usando um modelo de pseudo-primeira ordem (Xu & Zhao 2007):

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_{0}}\right) = -k^{*}t, \qquad (V.6)$$

onde: (i) $[Cr(VI)] e [Cr(VI)]_0$ são as concentrações de Cr(VI) instantânea e inicial (mg L⁻¹), respectivamente; (ii) *t* é o tempo (h) e (iii) *k** é a constante de velocidade cinética global do processo de remoção (h⁻¹).

Baseando-se nas mesmas premissas já apresentadas na seção IV.4.3.2 (pg. 109), tem-se que a cinética de remoção global do Cr(VI) presente em solo empregandose nanopartículas redutoras, sob condições de fluxo (v > 0), pode ser descrito pela seguinte equação cinética:

$$\ln\left(\frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_{0}}\right) = -z(k_{VD})^{n} \alpha(V)^{X} \beta \gamma([Cr(VI)]_{0}[FZVcol]_{0})^{Y} t, \qquad (V.7)$$

onde: *z* e *n* são constantes que representam as contribuições do transporte de massa e da reação química, respectivamente. k_{VD} é a dispersão volumétrica do fluido para o FZVcol (h⁻¹). v e [FZVcol]₀ são a velocidade linear do fluido (suspensão redox estabilizada) e a concentração do FZVcol, respectivamente. α , β , X e Y são as constantes empíricas específicas para um sistema redox em particular.

No presente caso, $\gamma \equiv k_{SA}a_S$, onde k_{sA} é a constante de velocidade específica baseada na área superficial da nanopartículas (L h⁻¹ m⁻²) e a_S é a área superficial especifica das nanopartículas (m² g⁻¹) (He et al. 2007).

Da mesma forma que a eq. IV.16 (pg. 114), a eq. V.7 pode ser simplificada em dois diferentes casos: (i) na ausência do processo redox – onde somente o processo de lixiviação ocorre e (ii) onde a concentração do redutor (FZVcol) esta presente em excesso na interface solo/solução.

Embora a razão molar [oxidante]:[redutor] empregada neste estudo não seja muito elevada, verificou-se a partir da análise dos dados experimentais que o processo de remoção global do Cr(VI), realizado em condições de fluxo, segue de forma satisfatória o modelo cinético de pseudo-primeira ordem representado pela eq. V.6 (r > 0,975).

Os dados cinéticos obtidos nestes estudos foram reunidos na Tabela V.3. A Tabela mostra que os melhores resultados foram obtidos com o FZVcol (pH 5) e que estes mostram uma cinética rápida de redução do Cr(VI).

Solução de	Razão	ъЦ	NVP	k 1*	k 2*
Tratamento	molar	рп	[Cr(VI)] < VMP	(h ⁻¹)	(h ⁻¹)
ASS	-	5.5	>50	0,60	0,090
FZVcol	1:4	7	>50	0,26	0,16
FZVcol	1:4	5	3	0,31	0,45
FZVcol	1:8	5	1,5	0,30	-

Tabela V.3: Influência da razão molar [Cr(VI)]:[FZVcol], nos parâmetros mensurados durante o processo de remediação do solo contendo a espécie Cr(VI)

De acordo com esses resultados, a constante de velocidade empírica global obtida em curtos tempos de tratamento foi denominada de k_1^* enquanto aquela verificada em longos tempos de tratamento foi denominada de k_2^* . Uma análise

cuidadosa dos dados cinéticos revela uma dependência temporal do *k** para as diferentes soluções redutoras. Isto permite propor que este complexo comportamento cinético pode ser atribuído à combinação dos processos físicos e químicos os quais, dependendo das condições experimentais, podem ocorrer simultaneamente. De acordo com a Tabela V.3, o melhor resultado para a remediação do solo foi alcançado aplicando FZVcol em pH 5.

A reação de redução pelo FZVcol é um processo mediado por superfície, como mostrado no esquema reacional abaixo onde o FZVcol atua como um doador de elétrons reduzindo o Cr(VI) a Cr(III) (Zhang et al. 1998). Isto explica a influência da razão molar relativa [Cr(VI)]:[FZVcol] sobre a cinética do processo de remediação.



Figura V.8: Esquema representativo da redução e imobilização do Cr(VI) na superfície do FZV.

V.2.4. Esquema reacional representativo da remoção do Cr(VI) com FZVcol

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios dinâmicos pode-se propor que os principais processos que ocorrem durante a remediação com FZVcol sob condições dinâmicas são:

$\equiv S-Cr(VI)_{ads} + H_2O_{(I)} \xrightarrow{k_1} \equiv S-H_2O_{(I)}$	H ₂ O _(ads) + Cr(VI) _{aq.}	(lixiviação)	(I)
$Cr(VI)_{aq.} + FZVcol_{(bulk)} \longrightarrow C$	r(III) _{aq.} + Fe(III) _{aq}	(reação redox)	(IIa)
$= S-Cr(VI)_{ads} + FZVcol_{(ads)} \xrightarrow{k_2'} \rightarrow$	≡S-Cr(III)-Fe(III) _{ads}	(reação redox)	(IIb)
$\equiv \text{S-Cr(III)-Fe(III)}_{\text{ads}} + x\text{H}_2\text{O}_{(1)} \xrightarrow{k_3} \equiv \text{S}_3$	S- <i>x</i> H ₂ O _{ads} + Cr(III) _{aq} + Fe	e(III) _{aq} (liberação) ((IIIa)
$= S-Cr(III)-Fe(III)_{ads} + xH_2O_{(I)} \xrightarrow{k_3'} =$	≡S-(Cr _x Fe _{x-1} OH) _{y(s)} + <i>yO</i> H	_(aq.) (imobilização)	(IIIb)

onde ≡S representa os sítios presentes na matriz sólida (solo). As etapas (I), (IIa) e (IIb) são representativas dos processos de lixiviação e de oxido-redução do Cr(VI), respectivamente. As etapas (IIIa) e (IIIb) representam os processos de liberação e de fixação do Cr(III) em solo, respectivamente.

Conforme discutido anteriormente (ver seção IV.4.3.3, pg. 115), o processo global mais eficiente para a redução e imobilização do Cr(III) na fase sólida deve propiciar condições cinéticas que resultem na maximização do processo redox e na minimização do processo de lixiviação ($k_1 << k_2 \ e \ k_2^{\prime}$). Além disso, o processo global deve assegurar uma taxa de remoção insignificante da fração =S-Cr(III)_{ads} (k_3 " >> k_3 '), a qual é representativa da espécie reduzida que deve ser convertida na forma imobilizada do tipo =S-(Cr_xFe_{x-1}OH)_{y(sol.)} (Rai et al. 1989).

A comparação do presente caso envolvendo a aplicação da suspensão de FZVcol com o caso envolvendo a aplicação da solução de Fe(II) para a remediação do solo contendo Cr(VI), permite inferir que a adsorção do FZVcol nas partículas de solo pode assegurar um poder de redução residual que poderá prevenir a ocorrência de uma possível re-oxidação das espécies de Cr(III) e sua subseqüente lixiviação para o

aqüífero (Cao & Zhang 2006; Xu & Zhao 2007). Além de que com o FZVcol é possível um melhor controle do pH durante o tratamento do solo.

V.2.5. Determinação do conteúdo de Cr(VI) residual após os ensaios de remediação realizados em condições de semi-batelada

A Fig. V.9 mostra as frações das espécies de Cr(VI) definidas operacionalmente antes do tratamento do solo como sendo o Cr(total) e após o tratamento do solo como sendo Cr(residual), respectivamente. Esta abordagem permite a avaliação da quantidade de cromo que não foi reduzido durante o tratamento.



Figura V.9: Frações das espécies de Cr(VI) definidas operacionalmente antes e após o tratamento do solo.

A análise da Fig. V.9 revela que apenas cerca de 2,5% do Cr(VI) permaneceu no solo após o tratamento redutivo com as suspensões contendo o redutor FZVcol, e que este 2,5% remanescente permaneceram no solo na forma de Cr(VI) insolúvel.

É importante salientar que foram realizadas as extrações das parcelas de Cr(VI) denominadas lábil e trocável e que nenhuma delas foi detectada após o tratamento com o FZVcol conforme pode ser verificado na Fig. V.9. Esses resultados revelam que o FZVcol é capaz de reduzir quantitativamente as frações de Cr(VI) fracamente adsorvidas na microestrutura do solo (parcelas lábil e trocável) e também uma boa fração do Cr(VI) não-trocável, promovendo assim a imobilização da espécie reduzida Cr(III) na matriz sólida (solo).

VI - ENSAIO REDUTIVO REALIZADO IN SITU

A Figura VI.1 mostra o esquema da injeção *in situ* da solução de FeSO₄ efetuada na área contaminada, onde foram conduzidos dois testes pilotos. Esses pilotos foram realizados em Fevereiro/2007. O primeiro teste foi conduzido em um poço localizado na borda da pluma de contaminação, PM-15. O segundo teste piloto foi realizado em um poço localizado dentro da pluma de contaminação, o qual representa uma contaminação média, PM-42 (ver localização dos poços na Figura III.2, pg. 46).



Figura VI.1: Esquema representativo da injeção *in situ* da solução de FeSO₄ efetuada nos poços PM-15 e PM-42 localizados na área contaminada.

A Tabela VI.1 mostra as medidas de profundidade, carga hidráulica e concentração de Cr(VI) nos poços selecionados. O branco do local foi determinado utilizando-se a água subterrânea dos poços de monitoramento selecionados anterior à injeção do reagente redutor. A partir dessas amostras foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura, pH, E_h , condutividade elétrica, O₂ dissolvido, Fe(total), Cr(VI), Cr(total), sulfato e COT. O procedimento experimental encontra-se no Cap. III.

	Profundidade (m)	Nível de água estabilizado (m)	Carga hidráulica (m)	Cr (VI) (mg L ⁻¹)
PM-15	3,80	1,10	6,97	4,00
PM-42	4,50	1,96	6,36	48,0

Tabela VI.1: Medidas de profundidade, carga hidráulica e concentração de Cr(VI) dos poços PM-15 e PM-42

As soluções redutoras utilizadas nos teste piloto foram ~0,5 mol L⁻¹ preparadas no local. O pH foi ajustado a 3,5 empregando-se o H₂SO₄. Foi utilizado cerca de 50 kg de FeSO₄ para o preparo das soluções, as quais foram injetadas utilizando um compressor e uma bomba centrífuga. Ambos os poços foram monitorados periodicamente (20, 30, 60, 90, 180 e 240 dias) após a injeção da solução redutora.

VI.1. RESULTADOS DA REMEDIAÇÃO

As Figuras VI.2 e VI.3 mostram os parâmetros mensurados nos poços PM-15 e PM-42, respectivamente. A escala foi normalizada para todos os parâmetros.



Figura VI.2: Variação do pH, potencial redox (E_h) e condutividade elétrica (C), durante os 240 dias de monitoramento do poço PM-15. O tempo zero corresponde à medição antes da injeção do redutor.



Figura VI.3: Variação do pH, potencial redox (E_h) e condutividade elétrica (C) durante os 240 dias de monitoramento do poço PM-42. O tempo zero corresponde à medição antes da injeção do redutor.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras VI.2 e VI.3, pode-se constatar que houve uma diminuição nos valores de pH e E_h evidenciando a extensão da reação de redução nos dois poços até 30 dias. A redução do pH pode ser compreendida considerando-se que a hidrólise e precipitação do Fe(III) e Cr(III) origina pH menores como indicado pela reação abaixo. Já os baixos valores de E_h indicam a existência de um meio com características redutoras (Rai et al. 1989).

$$x \operatorname{Cr}^{3+}_{(aq.)} + (1-x) \operatorname{Fe}^{3+}_{(aq.)} + 3 \operatorname{H}_2 O_{(I)} \rightleftharpoons (\operatorname{Cr}_x \operatorname{Fe}_{1-x})(\operatorname{OH}_3)_{(s)} + 3 \operatorname{H}^+_{(aq.)}$$
(VI.1)

No entanto, pode-se observar uma tendência no aumento do pH após 60 dias da injeção da solução redutora, evidenciando que o aqüífero tende a se estabilizar com o tempo, atingindo os valores basais encontrados anteriormente ao teste piloto. Isto pode ser observado principalmente para o poço PM-15, onde após 90 dias o pH atingiu os valores anteriores aos da injeção da solução redutora. Já no caso do PM-42, após 180 dias pode-se observar uma estabilização do pH. Pode-se observar também que houve uma variação significativa dos valores de condutividade elétrica para os dois poços, e que, da mesma forma que o pH, esses valores apontam para um retorno aos valores anteriores.

As Figuras VI.4 e VI.5 mostram a variação do Fe(total), Cr(total) e Cr(VI) durante os 90 dias de monitoramento para os poços PM-15 e PM-42, respectivamente. O tempo zero corresponde à medição antes da injeção do redutor.



Figura VI.4: Variação do Fe(total), Cr(total) e Cr(VI) durante os 240 dias de monitoramento para o poço PM-15. Concentração em escala logarítmica.



Figura VI.5: Variação do Fe(total), Cr(total) e Cr(VI) durante os 240 dias de monitoramento para o poço PM-42. Concentração em escala logarítmica.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras VI.4 e VI.5, tem-se que para ambos os poços investigados, os resultados são bastante satisfatórios em termos do contaminante de interesse, ou seja, na remoção da espécie Cr(VI). No caso do poço PM-15 estes se encontram abaixo do limite de detecção do método utilizado. Já no caso do poço PM-42 observou-se que após 180 dias o Cr(VI) voltou a ser detectado, no entanto, ainda em concentrações bastante inferiores àquelas encontradas antes do ensaio piloto.

Este resultado mostra que nas condições em que o piloto foi realizado, considerando a quantidade dos redutores injetados, que estes apresentam uma capacidade redutora residual efetiva de 90 dias. Estes resultados evidenciam o sucesso e a eficácia na reação com o sulfato ferroso, e que este procedimento pode ser considerado como um excelente candidato na remediação dessa área contaminada. Os valores de cromo total encontravam-se na faixa de 4 e 48 mg L⁻¹ antes do ensaio piloto e após 240 dias na faixa de 1 e 7 mg L⁻¹ para os poços PM-15 e PM-32, respectivamente.

De acordo com a Figura VI.5 foi observado o reaparecimento da espécie Cr(VI) no poço PM-42. Isto confirma que após 90 dias, o poder redutor da quantidade dos reagentes utilizados no piloto foi exaurido nas vicinidades dos poços monitorados. Cabe lembrar que o raio de abrangência ao redor do ponto de injeção foi estimado em 4 metros, indicando a necessidade de mais pontos de injeção associados a uma maior freqüência no provimento do redutor quando se pensa em intervenção *in situ*.

É importante notar que como a injeção do redutor requer um meio relativamente ácido, o qual é transiente, era esperado que tanto para ferro como para cromo total houvesse um aumento nas concentrações. De fato, ambos metais ainda apresentam concentrações totais relativamente elevadas na fase aquosa, acima dos valores permitidos pela legislação. No entanto, pode-se observar que 180 dias após a injeção do Fe(II), os valores para Cr e Fe (total) diminuíram acentuadamente, evidenciando que estes precipitaram e se fixaram no solo com o restabelecimento do pH natural do meio, devido à recarga da água subterrânea.

VII – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Inicialmente, com base no modelo conceitual do local contaminado estabelecido no presente estudo, tem-se que a água subterrânea e o solo apresentaram um teor médio da espécie Cr(VI) de 550 ± 15 mg L⁻¹ e 456 ± 35 mg kg⁻¹, respectivamente, sendo que desde total ~ 80% foram encontradas nas formas lábil e trocável. Dessa forma foi verificado que a espécie de cromo predominante na água subterrânea do sítio contaminado é o Cr(VI) solúvel indicando, portanto, que o transporte do cromo se dá na forma dissolvida e que este é principalmente governado por processos químicos em solução. A espécie Cr(III) e o Fe(total) foram encontrados na água subterrânea na forma de particulado. Já no solo estes foram encontrados principalmente na forma de segregrados.

Posteriormente, foi avaliado a eficiência dos redutores Fe(II), bissulfito de sódio (BSS), ácido ascórbico (AA) e diferentes espécies de ferro zero-valente (FZV) para a remoção do cromo Cr(VI) e imobilização do cromo reduzido presente em solos e água subterrânea deste sítio contaminado em condições de batelada e semi-batelada. Esses redutores foram avaliados através da quantificação dos diferentes parâmetros como fração do cromo lixiviado e reduzido durante o tratamento, e resíduo deste metal após o tratamento do solo, além da imobilização do Cr(III) na matriz porosa.

Os ensaios em batelada tiveram a função de testar a viabilidade do processo escolhido para a matriz ambiental em estudo. Estes ensaios combinam todas as variáveis pertinentes, de modo otimizado, promovendo assim condições ideais para que se avalie apenas o processo químico responsável pela redução do Cr(VI). Já os ensaios em condições dinâmicas, tiveram a função de avaliar as demais variáveis, tais como possíveis limitações associadas ao fenômeno de transferência de massa. Assim, tem-se a necessidade de avaliar o comportamento desses agentes redutores selecionados operando sob condições de fluxo constante, com o intuito de observar a cinética de reação com as espécies de Cr(VI).

Os ensaios em batelada mostraram que os redutores Fe(II), AA, BSS e FZVcol foram eficientes na redução do Cr(VI). Em relação à imobilização do Cr(IIII) tem-se que o ensaios que apresentaram os melhores resultados foram o Fe(II) e o FZVcol. Os demais ensaios não foram satisfatórios na imobilização do cromo reduzido, como no caso do ensaio com ácido ascórbico (AA) e bissulfito de sódio (BSS), pois apesar destes redutores serem eficientes na redução do Cr(VI), os mesmos foram ineficientes na imobilização deste metal no solo.

Os ensaios dinâmicos envolvendo a remoção e a imobilização da espécie Cr(VI) foram conduzidos em reatores do tipo coluna recheada contendo o solo contaminado. Diferentes agentes redutores (Fe(II), FZVcol, AA e BSS) foram aplicados empregandose diferentes condições experimentais. Estes ensaios revelaram que em todos os casos há uma variação acentuada do pH e do potencial redox misto (E_h) do meio reacional quando a remoção da espécie Cr(VI) é quantitativa indicando, portanto, que estes parâmetros podem ser utilizados como indicadores do ponto final do processo redutivo ocorrendo na matriz porosa do solo contaminado.

O estudo comparativo envolvendo os diferentes agentes redutores evidenciaram que os redutores Fe(II) e FZVcol apresentaram os melhores resultados no que tange a remoção global da espécie Cr(VI), uma vez que estes reagentes propiciaram tanto a redução efetiva desta espécie quanto sua imobilização na matriz sólida.

Foi verificado que a aplicação do Fe(II) na razão molar 1[Cr(VI)]:20[Fe(II)]resultou na quase totalidade da conversão redox e imobilização da fração de Cr(VI) lábil e trocável e, além disso foi verificado a influência da velocidade linear do fluído (*G*) no processo de tratamento, onde o aumento de *G* propiciou em uma diminuição tanto do número do volume de poro requerido para o tratamento do solo quanto na quantidade de Cr(VI)residual após o tratamento redutivo.

Os dados experimentais obtidos sob condições dinâmicas, em diferentes valores de concentrações de Fe(II), revelaram que a abordagem experimental baseada no aumento do valor de *G*, mantendo constante a concentração do redutor Fe(II), é mais efetiva para a remoção global do Cr(VI) do que o tratamento feito variando-se a concentração do Fe(II) num dado *G*. Dessa forma tem-se que a velocidade linear do

fluído (*G*) é um parâmetro importante que deve ser avaliado num processo de remediação. Assim, para solos arenosos e siltosos é possível manipular essa variável *in situ* aumentando a pressão no injetor e conseqüentemente a velocidade de injeção da solução redutora. Esta condição permite a utilização de uma solução mais diluída de Fe(II). Já para solos argilosos, onde não é possível aumentar de forma considerável a velocidade de injeção da solução redutora devido a baixa condutividade hidráulica do solo, é necessário utilizar soluções de Fe(II) mais concentradas para que a remediação seja eficiente, ou seja, para compensar as limitações hidrodinâmicas.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o FZVcol pode reduzir efetivamente o Cr(VI) presente tanto na água subterrânea como no solo contaminado. Quando comparado com a redução obtida usando o FZVne (não-estabilizado), verificou-se uma eficiência superior das partículas de FZV estabilizadas com CMC (FZVcol). Os ensaios em coluna apresentaram resultados bastante promissores visto que foi verificada uma rápida e eficiente remoção das formas lábil e trocável do Cr(VI), além deste remover também uma boa parcela do Cr(VI) insolúvel. Além disso, verificou-se que a razão molar 1[FZVcol]:4[Cr(VI)] (pH 5) pode ser utilizada para a remoção *in situ* do Cr(VI) presente em solos contaminados e que nesta condições, 1 g de FZVcol foi capaz de reduzir 254 mg de Cr(VI). Isto se deve ao fato que nestas condições a espécie FZVcol apresenta uma elevada mobilidade na matriz porosa e é capaz de reagir rapidamente com a espécie Cr(VI).

A análise do comportamento hidrodinâmico apresentado pelo reator do tipo coluna recheada contendo o solo contaminado, na ausência de Cr(VI), revelou que o transporte da solução/suspensão contendo a espécie redutora frente ao modelo pistonado pode ser quantificado com base no coeficiente de dispersão mássica volumétrico (k_{VD}), o qual apresentou um aumento exponencial com a velocidade do fluxo volumétrico da solução redutora. O aumento de k_{DV} com *G* indica que o processo redutivo envolvendo a espécie Cr(VI) pode ser controlado pela velocidade com que o redutor se distribui na microestrutura. Considerando-se o fato de que a cinética do processo redox entre as espécies Cr(VI) e Fe(II) em fase homogênea, é rápida, pode-se inferir que o processo de remediação *in situ* pode ser governado pela hidrodinâmica do processo de tratamento.

Devido à natureza complexa do sistema reacional heterogêneo localizado na microestrutura porosa do solo, uma análise crítica dos dados cinéticos obtidos revelou que a velocidade de remoção global do Cr(VI) não pode ser descrita usando uma simples constante de velocidade para o processo global de pseudo-primeira ordem. Dessa forma o estudo cinético revelou que o processo de remoção global da espécie Cr(VI) do solo (redução química e lixiviação) é bastante complexo, sendo este principalmente caracterizado por uma dependência da constante cinética de velocidade global com o tempo de tratamento, o tipo do agente redutor empregado, a concentração inicial do redutor e a velocidade do fluxo volumétrico do fluído redutor. Uma expressão para a constante cinética de velocidade global de pseudo-primeira ordem e um esquema reacional, ambos representativos da remoção do cromo hexavalente do solo, foram propostos baseados nos processos fundamentais que ocorrem na microestrutura do solo.

Com base no teste piloto realizado *in situ*, ficou evidenciado que a redução química da espécie Cr(VI) presente na água subterrânea é uma alternativa viável e factível de ser realizada usando a espécie redutora Fe(II). De acordo com os resultados obtidos, os valores de cromo total encontravam-se na faixa de 4 e 48 mg L⁻¹ antes do ensaio piloto e após 240 dias de monitoramente estes encontravam-se na faixa de 1 e 7 mg L⁻¹ para os poços PM-15 e PM-32, respectivamente.

Devido ao fato da injeção do redutor ser realizada em meio relativamente ácido, verificou-se uma diminuição inicial do pH e o aumento das concentrações de ferro e do cromo total nos poços investigados quando comparados aos valores naturais no período de 90 dias, ou seja, àqueles encontrados previamente a realização do teste piloto. No entanto, foi verificado após 180 dias de monitoramento dos poços que os valores de Cr(total) e Fe(total) diminuíram acentuadamente evidenciando, portanto, que estas espécies estão sofrendo precipitação e fixação no solo com o concomitante restabelecimento do pH do meio, devido à recarga da água subterrânea.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se dizer que esta estratégia de redução para o Cr(VI) presente em solos contaminados constitui uma alternativa viável e bastante promissora, visto que o Cr(III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cr(VI). Portanto, a conversão do Cr(VI) em

Cr(III) é uma forma de minimizar consideravelmente o perigo inerente associado com a contaminação do cromo sem, no entanto, modifiar sua concentração total na matriz, já que a retirada deste metal do solo é uma tarefa bastante difícil e, na maioria dos casos, bastante onerosa e demorada. Portanto, pode-se inferir que este tipo de tratamento relativamente barato e fácil de ser implementado apresenta uma boa performance quando comparado com outros tipos de remediação.

Visto que neste tipo de tratamento o cromo não é de fato retirado do solo, faz-se necessário, devido às eventuais mudanças que possam ocorrer nas condições redox do meio, a realização de um monitoramento periódico do sítio visando avaliar a estabilidade do cromo imobilizado.

É oportuno enfatizar devido às diferentes toxicidades apresentadas pelas espécies de cromo que se faz necessário uma regulamentação específica para o Cr(VI), visando assim tornar mais realístico a avaliação de potenciais impactos em sítios contaminados com este metal.

Apesar deste trabalho ter elucidado vários aspectos do tratamento do solo com diferentes redutores e, igualmente, demonstrado um resultado promissor nos estudo *in situ*, têm-se como perspectivas futuras à execução de estudos adicionais em campo para uma avaliação mais sistemática do tratamento proposto, principalmente com relação as condições de injeção da solução redutora no meio poroso.

Outro ponto que também pode ser investigado seria uma melhoria do modelo conceitual após o tratamento redutivo do solo que envolveria um estudo detalhado do fracionamento do Cr(III), como também o estudo da dissolução e das reações redox desta espécie precipitada no solo na forma de óxidos e hidróxidos (p.ex. CrOOH, Cr₂O₃, hidróxido misto de Fe e Cr) com o intuito de se avaliar a estabilidade as espécies do cromo reduzido na matriz poroso e também em quais condições essa estabilidade poderia sofrer alterações.

Outro aspecto importante seria a busca de rotas sintéticas alternativas para a obtenção do FZVcol, visto que este redutor apresentou resultados promissores nos ensaios em laboratório. Isto deve-se ao fato que a síntese empregando-se o NaBH₄ torna o processo bastante oneroso frente ao uso do Fe(II).

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAEE (American Academy of Environmental Engineers) (**1993**). Soil washing/soil flushing. Em: Anderson, W.C. (Ed.). *Innovative site remediation*. vol. 3. WASTEC.
- Abumaizar R.J. & Smith, E.H. (**1999**). Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials B*, 70(1-2), 71-86.
- APHA (American Public Health Association) (**2005**) *Standard methods for the examination of water and waste-water*. Franson, M.A.H.(Ed.) 21. ed. New York, APHA, AWWA, WPCF. APHA Office Publication: Washington, DC.
- Baird, C. (2002). Química ambiental. Bookman: Porto Alegre. Ch.7. pp. 402-439.
- Bartlett, R.J., James, B. (**1979**). Behavior of chromium in soils: III: Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8(11), 31-35.
- Bartlett, R.J., Kimble, J.M. (**1976**). Behaviour of chromium in soils: I. Trivalents forms, II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 5(4), 379-386.
- Beukes, J.P., Pienaar, J.J., Lachmann, G., Giesekke, E.W. (**1999**). The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. *Water SA*, 25(3), 363-370.
- Beukes, J.P., Pienaar, J.J., Lackmann, G. (**2000**). The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater an explanation of the observed reactivity pattern. *Water SA*, 26(3), 393-396.
- Bloomfield, C., & Pruden, G. (**1980**). The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution*, 23(2), 103-114.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. (1997). In situ remediation of Cr(VI)contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies. Environment Science & Technology, 31(12), 3348-3357.
- Boulding, I.R., & Ginn, J.S. (2004). Practical handbook of soil, vadose zone, and groundwater contamination. 2^a ed. New York: CRC Press. pp. 691.
- Buerge, I.J., & Hug, S.J. (1999). Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II). Environment Science & Technology, 33(23), 4285-4291.
- Calder, L.M. (1988). Chromium contamination of groundwater. Em: Nriagu, J.O. & Nieboer, E. *Chromium in the natural and human environments*. New York: Wiley. pp. 215-230
- Cao, J., & Zhang, W.X. (**2006**). Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials B*, 132(2-3), 213-219.
- Cary, E.E., Allaway, W.H., Olson, O.E. (**1977**). Control of chromium concentration in food plants, II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25(2), 305-309.

- CETESB (**2001**). http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp (acessado em Agosto de 2008).
- CETESB (2005). http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf (acessado em Agosto de 2008)
- CETESB (2007). http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_ áreas_ cont_nov_07.pdf. (acessado em Agosto de 2008).
- Chakraborty, R., Das, A.K., Cervera, M.L. (**1996**). Literature study of microwave-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 355(2), 99-111.
- CONAMA (**2008**). http://www.comitepardo.com.br/legislacao/res39608.pdf (acessado em Agosto de 2008).
- Davis, A., & Olsen, R.L. (**1995**). The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface. *Ground water*, 33(5), 759-768.
- De Young, J.H., Lee, M.P., Lipin, B.R. (**1984**). *International strategic minerals inventory summary report – chromium.* U.S.Geological Survey Circurlar 930-B, U.S. Department of the Interior, Washington, DC, 41 pp.
- Domenico, P.A., & Schwartz, F.W. (**1998**). *Physical and chemical hydrogeology*. 2^a ed. New York: Wiley. Cap. 10. pp.215-237
- Eary, L.E., & Rai, D. (**1987**). Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21(12), 1187-1193.
- Eary, L.E., & Rai, D. (**1988**). Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, 22(7), 972-977.
- Eckert, J.M., Stewart, J.J., Waite, T.D., Szymczak, R. Williams, K.L. (**1990**). Reduction of chromium(VI) at sub-µg L⁻¹ levels by fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, 236(1), 357-362.
- Evanko, C.R., & Dzombak, D.A. (**1997**). *Remediation of metals-contaminated groundwater.* Groundwater contamination technologies analysis center. Technology evaluation report TE-97-01.
- Fendorf, S., Wielinga, B.W., Hansel, C.M. (**2000**). Chromium transformation in natural environments: the role of biological and abiological process in chromium(VI) reduction. *International Geology Review*, 42(3), 691-701.
- Fendorf, S.E., & Zasoski, R.J. (**1992**). Chromium(III) oxidation by δ-MnO₂, 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*, 26(1), 79-85.
- Florian, D., Barnes, R.M., Knapp, G. (**1998**). Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 363(5-6), 558-565.
- Förstner, U. (1989). Contaminated sediments. Em: Bhattacharji, S., Fridman, G. M., Neugebauer, H.J. Lecture notes in earth sciences. Springer-Verlag: Berlin. Vol. 21, pp.1-157.

- Förstner, U., & Schöer, J. (1984). Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. Em: IAEA-TECDOC-302. Sediments and Pollution in Waterways. IAEA: Viena. pp.137-158.
- Franco, D.V., Jardim, W.F., Boodts, J.F.C., Da Silva, L.M. (**2008**). Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. *Clean*, 36(1), 34-44.
- Frost, A.A., & Pearson, R.G. (1961). *Kinetics and mechanism*. 2^a ed. New York: Wiley.
- Geelhoed, J.S., Meeussen, J.C.L., Roe, M.J., Hillier, S., Thomas, R.P., Farmer, J.G., Peterson, E. (**2003**). Chromium remediation or release? Effect of iron(II) sulphate addition on chromium(VI) leaching from columns of chromite ore processing residue. *Environmental Science & Technology*, 37(14), 3206-3213.
- Gillham, R.W., Sudicky, E.A., Cherry, J.A., Frind, E.O. (**1984**). An advection-diffusion concept for solute transport in heterogeneous unconsolidated geologic deposits. *Water Resource Research*, 20(3), 369-378.
- Groove, J.H., & Ellis, B.H. (**1980**). Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 238-242.
- Gupta, J.G., Bouvier, J.L. (1995). Direct determination of traces of Ag, Cd, Pb, Bi, Cr, Mn, Co, Ni, Li, Be, Cu and Sb in environmental waters and geological materials by simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman effect background correction. *Talanta*, 42(2), 269-281.
- Haight, G. P., Perchonock, E., Emmenegger, F., Gordon, G. (1965). The mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by chromium(VI) in acid solution. *Journal of the American Chemical Society*, 87(17), 3835-3840.
- Hartford, W. (1983). Chromium chemicals. Em: Grayson, M. (Ed.). Kirk-Othmer Encyclopaediea of Chemical Technology. 3^a ed. New York: Wiley. Vol. 6. pp.83-120.
- Haq. R.U., & Shakoori, A.R. (1998). Microbiological treatment of industrial wastes containing toxic Cr involving successive use of bacteria, yeas and algae. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 14(4), 583-585.
- Hathway, J.A. (**1989**). Role of epidemiologic studies in evaluating the carcinogenicity of chromium compounds. *Science of the Total Environment*, 86(1-2), 169-179.
- Hawley, E.L., Deeb, R.A., Kavanaugh, M.C., Jacobs, J.A. (**2005**). Treatment technologies for chromium(VI). Em: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P. *Cr(VI) handbook*. New York: CRC Press. Cap. 5, pp 156-214.
- Hazardous Waste Consultant (**1996**). *Remediation of Soil and Sediment Contaminated with Heavy Metals.* Netherlands: Elsevier.
- He, F. & Zhao, D. (**2005**). Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology*, 39(9), 3314-3320.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B. (2007). Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of

trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 29-34.

- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C., Boutron, C.F. (**1996**). History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, 272(5259), 246-249.
- Hursthouse, A.S. (**2001**). The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements an overview and examples from central Scotland, UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1), 49-60.
- Jacobs, J., Hardison, R.L., Rose, J.V. (**2001**). In situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies. *Hydrovisions*, 10(2), 1-4.
- James, B.R., & Barttlett, R.J. (1983). Behavior of chromium in soils: V. Fate of organtically complexed Cr(III) added to soil; VI. Interactions between oxidationreduction and organic complexation; VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 12(2), 169-181.
- James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., Mussoline, G.R. (**1995**). Hexavalent chromium extraction from soils: a comparation of five methods. *Environmental Science & Technology*, 29(9), 2377-2381.
- James, B.R.; Petura, J.C., Vitale, R.J., Mussoline, G.R. (**1997**). Oxidation-reduction chemistry to chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. *Journal of Soil Contamination*. 6(6), 559-580.
- Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Bailey, W.B. (1999). Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environmental Science & Technology*, 33(17), 2939-2944.
- Johnson, C.A., & Xyla, A.G. (**1991**). The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (δ-MnOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2861-2866.
- Kataby, G., Cojocaru, M., Prozorov, R., Gedanken, A. (**1999**). Coating carboxylic acids on amorphous iron nanoparticles. *Langmuir*, 15(5), 1703-1708.
- Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thorton, E. C., Xu, H. (2001). Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 35(11), 2219-2225.
- Kim, D.K., Mikhaylova, M., Zhang, Y., Muhammed, M. (2003). Protective coating of superamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 15(8), 1617-1627.
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. (**1999**). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1-46.
- Kotas, J., & Stasicka, Z. (**2000**). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*. 107(3), 263-283.
- Laidler, K.L. (**1987**). *Chemical kinetics*. 2^a Ed. New York: Harper and Row.

- Lamble, K.J., & Hill, S.J. (**1998**). Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123, 103R-133R.
- Lawniczak, S.L., Lecomte, P., Ehrhardt, J.J. (**2001**). Behaviour of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox process and immobilization in soils. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1350-1357.
- Lenzo, F. (**2001**). Reactive zone remediation. Em: Nyer, E.K. *In situ treatment technology*. Boca Raton: CRC Press. Cap. 8.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering.* 3^a ed. New York: Wiley.
- Levenspiel, O. (**2002**). Modelling in chemical engineering. *Chemical Engineering Science*, 57(22-23), 4691-4696.
- Li, L., Fan, M., Brown, R.C., Van Leeuwen, J.H., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P. (**2006**). Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale ironbased materials: a review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 36(6), 405-431.
- Light, T.S. (**1972**). Standard solution for redox potencial measurements. *Analytical Chemistry*, 44(6), 1038-1039.
- Lowe, M.S., & Bowlby, S.R. (**1992**). Population and environment. Em: Mannion, A.M., & Bowlby, S.R (Eds). *Environmental issues in the 1990s*. New York: Wiley. Cap. 7, pp.117-130.
- Macklin, M.G. (**1992**). Metal contaminated soils and sediment: a geographical perspective. Em: Newson M.D. (Ed). *Managing the human impact on the natural environment: patterns and processes*. London:Belhaven press. Cap.9. pp.172-195.
- Magdassi, S., Bassa, A., Vinetsky, Y., Kamyshny, A. (**2003**). Silver nanoparticles as pigments for water-basead ink-jet. *Chemistry of Materials*, 15(11), 2208-2217.
- Markham, A. (1995). A brief history of pollution. London: Earthscan Publications. pp.162.
- Marqués, M.J., Salvador, A., Morales-Rubio, A., De La Guardia, M. (**1998**). Analytical methods for chromium speciation in solid matrices: a survey of the literature. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362(3), 239-248.
- McBride, M.B. (**1994**). *Environmental chemistry of soils.* New York: Oxford University Press. Cap. 2. pp. 31-62.
- Melitas, N., Chuffe-Moscoso, Q., Farrell, J. (**2001**). Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 3948-3953.
- Mudroch, A., & Azcue, J.M. (1995). Description of sediment pore water sampling. Em: Mudroch, A. & Azcue, J.M. (Eds). *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Flórida: Lewis Publishers. pp. 1–219.
- Mulligan, C.N., Young, R.N., Gibbs, B.F. (**2001**). Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4), 193-207.

- Nivas, B.R., Sabatini, D.A., Shiau, B.J., Harwell, J.H. (**1996**). Surfactant enhanced remediation of subsurface Cr contamination. *Water Research*, 30(3), 511-520.
- Newson, M. (Ed.) (**1992**). *Managing the human impact on the natural environment: Patterns and Processes*. London: Belhaven Press. Cap.2, pp.14-36.
- Nriagu, J.O. (1996). A History of Global Metal Pollution. Science, 272(5259), 223-224.
- Nriagu, J.O. (**1988a**). Historical perspective Em: Nriagu, J.O. & E. Nieboer, E. *Chomium in the natural and human environments*. New York: Wiley. Vol. 20, cap.1, pp. 1-20.
- Nriagu, J.O. (1988b). Production and uses of chromium. Em: Nriagu, J.O. & E. Nieboer, E. *Chomium in the natural and human environments*. New York: Wiley. Vol. 20, cap.3. pp. 81-104.
- Nyer, E.K. (**2001**). Limitations of pump and treat remediation methods. Em: Nyer, E.K. *In situ treatment tecnology*. CRC Press: Boca Raton. Cap.1. pp 1-40.
- Palmer, C.D., & Puls, R.W. (**1994**). Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. *Ground Water*, U.S.EPA/540/S-94/505.
- Palmer, C.D. & Wittbrodt, P.R. (**1991**). Processes affecting the remediation of chromiumcontaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, 92(1), 25-40.
- Paudyn, A.M., Smith, R.G (1991). Microwave decomposition of dusts, ashes, and sediments for the determination of elements by ICP-AES. *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, 37(4), 94-99.
- Pettine, M., D´Óttone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R. (**1998**). The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(9), 1509-1519.
- Pettine, M., Millero, F.J., Passino, R. (**1994**). Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Marine Chemistry*, 46(4), 335-344.
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., Lowry, G.Y. (**2007**). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 284-290.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E. (**2000**). Remediation of Cr(VI) e Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 34(23), 2564-2569.
- Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabatini, D.A. (**1995**). Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 1913-1922.
- Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M. (**1999**). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, 14(8), 989-1000.
- Rai, D., Eary, L.E., Zacara, J.M. (**1989**). Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, 86(1-2), 15-23.
- Rai, D., Sass, B. M. Moore, D. A. (**1987**). Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3), 345-349.

- Rai. D., Zachara, J.M., Eary, C.T., Ainsworth, C.C., Amonette, J.E., Cowan, C.E., Szelmeczka, R.W., Resch, C.T., Schimidt, R.L., Girvin, D.C., Smith, S.C. (1988). Chromium reactions in geological materials, Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, Palo Alto, CA.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M. (**1991**). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25(7), 808-816.
- Rodrigues, M.L.K. (**2007**). Origem, Distribuição e Mobilidade Potencial de Metais Pesados em Ambiente Fluvial Impactado por Curtumes. Porto Alegre. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 256pp. (acessado em Agosto de 2008: http://hdl.handle.net/10183/12107)
- Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H., Dickson, K.L. (**1989**). Kinetics of chromium transformation in the environment. *The Science of the Total Environment*, 86(1-2), 25-41.
- Sass, B.M., & Rai, D. (**1987**). Volubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry*, 26(14), 2228-2232.
- Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E. (**2004**). Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, 16(11), 2187-2193.
- Schroeder, D.C., & Lee, G.F. (**1975**). Potential transformation of chromium in natural waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 4(3-4), 355-365.
- Seaman, J.C., Bertsch, Schwallie, L. (**1999**). In situ Cr(VI) reduction within coarsetextured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions. *Environmental Science & Technology*, 33(6), 938-944.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S., Knaap, V.D. (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281(5383), 1635-1640.
- Si, S., Kotal, A., Mandal, T., Giri, S., Nakamura, H., Kohara, T. (**2004**). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chemistry of Materials*, 16(18), 3489-3496.
- Sparks, D.L. (**1995**). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press: London. Cap.3 (pp. 53-80) e Cap. 7 (pp.159-185).
- Sreeram, K.J., & Ramasimi, T. (**2001**). Speciation and recovery of chromium from chromite ore processing residues. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(5), 526-530.
- Stanin, F.T. (**2005**). The transport and fate of chromium(VI) in the environment. Em: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P. *Cr(VI) Handbook*. New York: CRC Press. Cap. 5. pp. 156-214.
- Stollenwerk, K.G., & Grove, D.B. (**1985**). Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 14(1), 150-155.
- Su, C. & Ludwig, R.D. (**2005**). Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6208-6216.
- Sun, S., & Zheng, H. (**2002**). Size-controlled synthesis of magnetic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204-8205.
- Suslick, K.S., Fang, M., Hycon, T. (**1996**). Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(47), 11960-11961.
- Thornton, E.C., & Amonette, J.E. (**1999**). Hydrogen sulfite gas treatment of Cr(VI)contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site – implications for in situ remediation. *Environmental Science & Tecnology*, 33(22), 4096-4101.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Schwartx, E., Sutton, S.R., Newwille, M. (**2001**). Chromium diffusion and reduction in soil aggregates. *Environmental Science & Technology*, 35(15), 3196-3174.
- Tokunaga, T.K., Wan, J., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Olson, K.R., Herman, D.J., Sutton, S.R., Lanzirotti, A. (2003). In situ reduction of chromium(VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment. *Journal of Environmental Quality*, 32(5), 1641-1649.
- U.S.EPA (**1986**). *Test Methods for Evaluating Solid Waste SW846*. Office of Solid Waste and Emergency Response'. Washington, USA, terceira edição. http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm#chap (acessado em Agosto de 2008).
- U.S.EPA (**1987**). *Tractability studies under CERCLA: an overview*. OSWER Directive 9380.302FS.
- U.S.EPA (1992). Method 7196A: Chromium, hexavalent (colorimetric). *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW-846*. Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency. 1992.
- U.S.EPA (**1996a**). *Soil screening guidance: technical background document.* Washington, DC, Office of solid waste and emergency response, 168p. (U.S.EPA/540/R-95/128).
- U.S.EPA (**1996b**). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW-846.* Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency.
- U.S.EPA (**1996c**). Method 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods SW-846.* Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency.
- U.S.EPA (**1996d**). Method 7199: Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography.

Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency.

- U.S.EPA (**1997a**). *Electrokinetic laboratory and field processes applicable to radioactive and hazardous mixed waste in soil and groundwater*. U.S.EPA/402/R-97/006. U.S.EPA office of radiation and indoor air. July 1997.
- U.S.EPA (**2000**). In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium. Technical Resourse Guide. EPA/625/R-00/005. Washington, DC. http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r00005/625r00005.pdf (acessado em Novembro de 2008).
- Van Cauwenberghe, L. (**1997**). Electrokinetics. Technology overview report, groundwater remediation technologies analysis center. July 1997.
- Vance, D. (**1997**). Reactive barriers to treat areas adjacent to source zone. *Environmental Technology*, 7(4), 16-18.
- Vidic, R., & Pohland, F. (**1996**). *Treatment walls*. Groundwater remediation technologies analysis center.
- Vitale, R.J.; Mussoline, G.R.; Petura, J.C.; James, B.R. (**1997**). Cr(VI) soil analytical method: a reliable analytical method for extracting and quantifying Cr(VI) in soils. *Journal of Soil Contamination*. 6(6), 581-593.
- Wedepohl, K.H. (**1991**). The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Em: Merian, E., & Weinheim, V.C.H (Eds). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim: VCH. pp.3-17.
- Whitaker, S. (**1967**). Diffusion and dispersion in porous media. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 13, 420-427.
- Whitlow, J.E., & Roth, J.A. (**1988**). Heterogeneous ozonation kinetics of pollutants in wastewater. *Environmental Progress*, 7(1), 52-57.
- Wieczorek, S., Weigand, H., Marb, S.C. (**2004**). Electrokinetic remediation of an electroplating site: design and scale-up for an in-situ application in the unsaturated zone. *Engineering Geology*, 77(3-4), 203-215.
- Wielinga, B., Mizuba, M. Hansel, C., Fendorf, S. (**2001**). Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-redution bacteria. *Environmental Science & Tecnology*, 35(3), 522-527.
- Wilkin, R.T., Su, C.; Ford, R.G., Paul, C.J. (**2005**). Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier. *Environmental Science & Technology*, 39(12), 4599-4605.
- Wilmoth, R.C., Hubbard, S.J., Burckle, J.O., Martin, J.F. (1991). Production and processing of metals: their disposal and future risks. Em: Merian, E., & Weinheim, V.C.H. (Eds). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim: VCH. pp.19-65.
- Xu, X. R., Li, H. B., Li, X.Y., Gu, J.D. (**2004**). Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 57(7), 609-613.

- Xu, Y., & Zhao, D. (**2007**). Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Research*, 41(10), 2101-2108.
- Zhang, W.X., Wang, C.B., Lien, H.L. (**1998**). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40(4) 387-395.