



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Determinação preliminar de parâmetros construtivos de barreiras reactivas permeáveis com recurso a colunas para remediação de crómio com ferro zerovalente.

Goreti Filomena Oliveira Carvalho



2008



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Determinação preliminar de parâmetros construtivos de barreiras reactivas permeáveis com recurso a colunas para remediação de crómio com ferro zerovalente.

Goreti Filomena Oliveira Carvalho

Nº 102008

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizada sob a orientação do Eng. António Vega y de la Fuente, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP e da Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos, Professora Coordenadora do Departamento de Engenharia Química do ISEP.

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos

Professora Coordenadora, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Professor Catedrático, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutora Ana Cristina Meira da Silva Castro

Equiparada a Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestre António Vega Y de La Fuente

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dedico esta tese:

À minha avó... o tempo passa e a saudade fica e fica e fica...

Aos meus pais por todo o investimento em estudos que me proporcionaram, incentivo e apoio familiar...

Agradecimentos

Considero que a elaboração desta tese de mestrado é um produto colectivo, embora a sua escrita responsável e *stress* seja predominantemente individual. Várias pessoas contribuíram para este trabalho, assim agradeço:

Ao Engenheiro António Vega pelo empenho, paciência, apoio ilimitado, amizade e ensinamentos que me proporcionou e transmitiu; A sua exigência e criatividade de argumentação em novas ideias facilitaram o alcance dos meus objectivos;

À Doutora Cristina Delerue Matos pela disponibilidade e simpatia com que sempre me recebeu, pelos ensinamentos e pela sua contribuição crítica para a melhoria do trabalho;

À Engenheira Aurora Silva por ter sido indispensável na orientação em laboratório e por toda a disponibilidade, auxílio e opinião crítica prestada ao trabalho;

Ao GRAQ (Grupo de Reacções e Análises Químicas), Laboratório do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto pela disponibilidade das instalações para a realização de parte dos ensaios laboratoriais e a todas as pessoas que lá trabalham que foram sempre excepcionais comigo;

Ao laboratório de Rochas do laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção, do Instituto Superior de Engenharia do Porto, e aos seus responsáveis pela disponibilidade das instalações para a realização da segunda parte dos ensaios laboratoriais;

Ao CIGAR (Centro de Investigação Geo-Ambiental e Recursos) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelo apoio na parte laboratorial do trabalho;

A todos os que colaboraram no projecto POCI/ECM/59779/2004 da FCT denominado Protocolos Experimentais para Determinação dos Parâmetros de Dimensionamento de Barreiras Reactivas Permeáveis pela possibilidade que me deram de contribuir com o meu trabalho para este projecto e pelos artigos que publiquei em conjunto;

À Fundação para a Ciência e tecnologia pelo suporte financeiro no projecto POCI/ECM/59779/2004;

Aos professores que compõem a comissão científica de mestrado pela orientação;

Ao departamento de engenharia geotécnica... fecha o meu ciclo no instituto mas considero bem aproveitado o tempo que cá passei!

Aos mais especiais... obrigado por estarem tão presentes!

Palavras-chave:

Crómio (VI), Ferro zerovalente, ensaios em coluna, remediação geoambiental.

Resumo

Um dos principais problemas com que se deparam as sociedades actuais, e que é consequência da sua forma de se organizar prende-se com a mudança das características originais dos locais onde habitam e dos seus componentes como resultado das actividades humanas que transformam solos e águas em depósitos de resíduos. Entre as substâncias que são depositadas no meio físico, que requerem especial atenção, encontra-se o grupo dos metais pesados, uma vez que são considerados como perigosos pela sua toxicidade e potencial cancerígeno quando em contacto com populações ou ecossistemas. Destes metais, o crómio é um dos metais que requer especial atenção devido a sua relativa abundância como contaminante, e à periculosidade dos seus iões, em especial o Cr^{6+} . Este trabalho pretende contribuir para o conhecimento dos fenómenos geoambientais associados à remediação de águas contaminadas com Cr^{6+} recorrendo ao ferro monovalente de forma a estabelecer parâmetros de aplicabilidade através de estudos laboratoriais baseados em ensaios em colunas.

Keywords:

Chromium (VI), Iron monovalent, studies in "Column", geoenvironmental remediation

Abstract

One of the main problems that modern societies are facing today, as direct consequence of their organization, is the change of the original conditions of the sites and their components as a result of human activities that transform soil and water in deposits of waste.

Among the substances that are disposed in the environment that require special attention we can considered the group of heavy metals since they are considered a highly dangerous due to its toxicity and carcinogenic potential when in contact with populations or ecosystems.

Considering these find of metals, chromium is one which requires special attention because of their relative abundance as a contaminant, and the dangerousness of their ions, in particular Cr6+.

This work aims to contribute for the knowledge of the geoenvironmental phenomena that are associated to remediation of contaminated water with Cr6+ using monovalent iron, to establish parameters of applicability by means of lab studies in columns.

ÍNDICE

Enquadramento geral	3
Objectivos gerais	5
CAPITULO 1 – Metais pesados	9
1.1. Introdução.....	9
1.2. Contaminação das águas por metais pesados.....	10
1.3. Legislação aplicada aos metais pesados.....	11
CAPITULO 2 – Crómio.....	15
2.1. Introdução.....	15
2.2. Características físico-químicas	15
2.3. Uso e ocorrência	17
2.4. Mineralogia	17
2.5. Beneficiação	18
2.6. Exposição ambiental ao crómio	20
2.6.1. Crómio no meio aquático.....	23
2.6.2. Crómio nas plantas.....	24
2.6.3. Crómio no corpo humano	24
2.7. Toxicidade	26
2.8. Cancerogenicidade – Evolução dos estudos	27
CAPITULO 3 – Remediação Geoambiental.....	31
3.1. Introdução.....	31
3.2. Remediação de solos e águas subterrâneas	31
3.3. Tecnologias de remediação de águas subterrâneas com crómio	32
3.4. Barreiras reactivas permeáveis	32
3.4.1. Caracterização dos locais	35
3.4.2. Factores limitantes à construção	36
3.4.2.1. Porosidade	36
3.4.2.2. Condutividade hidráulica	37
3.4.2.3. Permeabilidade dos materiais.....	37

3.4.3. Estimativa da longevidade.....	38
3.4.4. Ensaio de eficiência do material reactivo para a construção da barreira.....	39
4. Mecanismo de transporte.....	39
4.1. Processos Físicos e Químicos.....	41
4.1.1. Advecção.....	41
4.1.2. Dispersão mecânica.....	42
4.1.3. Difusão molecular.....	42
4.1.4. Sorção.....	43
4.1.5. Adsorção/desadsorção.....	43
4.1.6. Troca iónica.....	44
4.1.7. Precipitação – Dissolução.....	44
CAPITULO 4 – Ferro.....	49
4.1. Introdução.....	49
4.2. Uso e ocorrência.....	50
4.3. Aplicações.....	51
4.4. Exposição ambiental ao ferro.....	52
4.5. Toxicidade.....	52
4.5.1. Toxicidade crónica.....	52
4.5.2. Toxicidade aguda.....	53
4.5.3. Toxicidade por exposição ocular.....	53
4.5.4. Toxicidade celular.....	53
4.6. Recuperação geoambiental pelo ferro zerovalente.....	54
4.7. Evolução na remediação com ferro zero.....	55
CAPITULO 5 – Técnicas e metodologias.....	59
5.1. Introdução.....	59
5.2. Metodologias dos ensaios em “batch” ou ensaios em solução.....	59
5.3. Metodologias dos ensaios em coluna.....	61
5.3. Descrição do equipamento.....	63
5.4. Descrição do material e reagentes.....	64

5.5.1. Caracterização hidrogeológica dos materiais	65
5.5. Cinética	66
5.6.1. Ordem das Reacções	70
5.6.2. Reacção de ordem zero.....	70
5.6.3. Reacção de primeira ordem.....	71
5.6.4. Reacção de segunda ordem	72
5.6.5. Comparação entre cinéticas.....	73
5.6. Método colorimétrico	75
5.7.1. A Espectrofotometria.....	76
5.7.1.1. A Absorvância.....	76
5.7.1.2. Lei de Lambert – Beer	76
5.7.2. Espectrofotómetro.....	79
5.7.2.1. Espectrofotómetro ultra-violeta	79
5.7.2.2. Procedimento.....	80
CAPITULO 6 – Desenvolvimento do estudo	83
6.1. Introdução.....	83
6.2. Ensaios laboratoriais.....	83
6.2.1 Material para ensaios em “batch”	83
6.2.2 Material para ensaios em coluna	83
6.2.3 Caracterização da areia granítica	84
6.2.4. Caracterização da areia calcária.....	86
6.2.5. Preparação da solução de Cr ⁶⁺	88
6.2.6. Construção da curva de calibração	89
6.3. Análise e interpretação dos ensaios preliminares em “batch”	90
6.3.1. Influência da massa de ferro	99
6.3.2. Influência da temperatura.....	103
6.3.3. Influência do pH.....	105
6.3.4. Influência da concentração de crómio	107
6.4. Escolha do ferro metálico.....	110

6.5. Verificação, em “batch” da remoção de Cr ⁶⁺ em contacto com as areias	113
6.6. Análise dos resultados em ensaio de coluna	113
6.6.1. Ensaio de condutividade hidráulica dos materiais.....	116
6.6.2. Ferro na coluna – Estudos preliminares.....	119
6.6.3. Ferro na posição central da coluna.....	123
6.6.4. Ferro e areia misturados na coluna	128
6.6.5. Ferro e areia intercalados na coluna.....	132
6.7. Breve análise de custos dos ensaios de laboratório	136
CAPITULO 7 – Conclusões.....	139
CAPITULO 8 – Referências bibliográficas	147
ANEXOS	153
Anexo 1 - “Remediation of Geo-environmental chromium using zero valent iron”	155
Anexo 2 - “Pretreatment of zero-valent iron for reactive permeable barriers in chromium (VI) remediation.	157

Índice de figuras

Figura 1 - Presença de metais pesados em resíduos industriais e urbanos.	10
Figura 2 – Penetração e migração dos contaminantes nas águas subterrâneas. (Fonte: INETI)	11
Figura 3 – Fontes globais de Crómio.	17
Figura 4 – Média anual do consumo de crómio, em 10 ³ ton, por países. Adaptado de(USGS, 2008).	19
Figura 5 – Diagrama esquemático da contaminação com crómio. Adaptado de(Ferreira, 2002).	22
Figura 6 – Ciclo ambiental do crómio. (Silva & M. Pedroso, 2001)	22
Figura 7 – Representação de uma BRP. Adaptado de(EPA, Environmental Protection Agency, 2002).	33
Figura 8 – Diferentes meios reactivos utilizados em BRP. Adaptado de: (Lourenço, 2006)	35
Figura 9 – Esquema do transporte advectivo e do decréscimo da concentração do contaminante com o tempo. (Booker, Quigley, & Rowe, 1995).....	41
Figura 10 – Mecanismos físicos de dispersão mecânica em escala microscópica (Cherry & Freeze, 1979)....	42
Figura 11 – Processo de difusão molecular. (Booker, Quigley, & Rowe, 1995)	42
Figura 12 - Barreira permeável constituída por areia e Fe ⁰ , utilizada na descontaminação de águas subterrâneas contaminadas (Gillam e O'hannesin, 1994), (Wang e Zhang, 1997), (Wang, 2003).....	54
Figura 13 – Colunas utilizadas nos ensaios.	61
Figura 14 – Areia granítica dividida em lotes.	62
Figura 15 – Areia calcária dividida em lotes.....	62
Figura 16 – Espectrofotómetro.	63
Figura 17 – Bomba peristáltica e aspecto geral da ligação do equipamento às colunas do ensaio.	63
Figura 18 – Solução de crómio (VI) após complexação pela difenilcarbazida.....	64
Figura 19 – Dicromato de potássio em solução aquosa (a) e dicromato de potássio sólido (b).....	64
Figura 20 – Reagentes: 1-ácido sulfúrico. 2-Acetona. 3-Ferro 4-Difenil carbazida. 5-Dicromato de potássio.	65
Figura 21 – Sequência de peneiros.	66
Figura 22 – Curva de Maxwell – Boltzmann.	68
Figura 23 – Equação de Arrhenius explicada pela teoria cinética. Adaptado de Encyclopedia, 2008.	69
Figura 24 – Representação gráfica da equação de Arrhenius.....	69
Figura 25 – Representação gráfica da lei integrada de velocidade para uma reacção cuja cinética é de ordem zero.....	71

Figura 26 – Representação gráfica da lei integrada de velocidade para uma reacção cuja cinética é de primeira ordem.	72
Figura 27 - Cinética de segunda ordem.	73
Figura 28 – Comparação entre curvaturas de cinéticas.	74
Figura 29 – Solução de crómio (VI) após complexação com a difenilcarbazida.	75
Figura 30 – Representação da lei de Lambert – Beer.	77
Figura 31 – A figura representa o espectrofotómetro utilizado e a respectiva cuvete.	78
Figura 32 – Decomposição da luz branca nas cores fundamentais num espectrofotómetro.	78
Figura 33 – Esquema básico de um equipamento para medir a Absorção. Fonte: (Micronal)	78
Figura 34 – Agitador de peneiros.	84
Figura 35 – Curva granulométrica da areia granítica.	85
Figura 36 – Curva granulométrica da areia calcária.	86
Figura 37 – Escalas granulométricas adoptadas pelas classificações ASTM e AASHTO.	87
Figura 38 – Curva de calibração.	89
Figura 39 - Viais com ferro e solução de crómio.	90
Figura 40 – Remoção de Cr^{6+} com ferro comercial tratado com H_2SO_4 0,2N.	92
Figura 41 – Remoção de Cr^{6+} com ferro comercial sem tratamento.	92
Figura 42 - Ajuste a uma cinética de 1ª ordem.	93
Figura 43 - Ajuste a uma cinética de 2ª ordem.	93
Figura 44 – Comparação dos ajustes efectuados.	94
Figura 45 - Variação da concentração de Cr^{6+} em função do tempo.	94
Figura 46 - Variação da concentração de Cr^{6+} em função do tempo.	95
Figura 47 – Influência da temperatura na velocidade de reacção.	96
Figura 48 - Variação da concentração de Cr^{6+} em função do tempo.	98
Figura 49 - Ajuste cinético da variação da concentração de Cr^{6+} em função do tempo.	98
Figura 50 - Variação da concentração de Cr (VI) em função do tempo.	99
Figura 51 – Taxa de remoção de Cr^{6+} em função do tempo (2º ensaio).	100
Figura 52 – Taxa de remoção de Cr^{6+} em função do tempo (3º ensaio).	102
Figura 53 – Influência da massa de Fe na constante de velocidade.	102
Figura 54 – Variação da constante de velocidade em função da massa de Fe.	103

Figura 55 – Efeito representativo da redução de crómio em função da temperatura.	104
Figura 56 - Curva de ajuste cinético de 1.ª ordem para a variação de temperatura.	105
Figura 57 – Representação gráfica da evolução da concentração de crómio para pH diferentes.	107
Figura 58 – Curva de ajuste cinético para diferentes valores de pH.	107
Figura 59 – Concentração de Cr (VI) VS tempo em diferentes concentrações iniciais de crómio.	109
Figura 60 – Curva de ajuste cinético para diferentes concentrações iniciais de Cr ⁶⁺	109
Figura 61 – Tipos de ferro usados.	110
Figura 62 – Representação gráfica da redução do crómio após diferentes pré-tratamentos do ferro.	112
Figura 63 – Colunas do ensaio.	114
Figura 64 – Ferro na posição central da coluna.	115
Figura 65 – Ferro intercalado com a areia.	115
Figura 66 – Ferro misturado com a areia em toda a coluna.	116
Figura 67 – Determinação do I ₀ da fórmula de Alyamani e Sem.	118
Figura 68 – Fases do ensaio de permeabilidade.	118
Figura 69 – Esquema da coluna preliminar.	120
Figura 70 – Esquema do fluxo da coluna preliminar.	120
Figura 71 – Variação da concentração de Cr ⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes massas de ferro.	121
Figura 72 – Variação da concentração de Cr ⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr ⁶⁺	121
Figura 73 – Variação da concentração de Cr ⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr ⁶⁺	122
Figura 74 – Esquema da disposição do ferro na coluna.	Erro! Indicador não definido.
Figura 75 – Efeito da areia calcária.	124
Figura 76 – Efeito da areia granítica.	125
Figura 77 – Comparação entre condições diferentes em areia calcária.	126
Figura 78 – Comparação entre condições semelhantes de ensaio em areia calcária.	126
Figura 79 – Comparação entre condições iguais de ensaio em areias diferentes.	127
Figura 80 – Comparação entre condições iguais e areias diferentes.	127
Figura 81 - Esquema da disposição do ferro na coluna, misturado com as areias.	128
Figura 82 – Comparação entre condições diferentes e mesmo material (areia calcária).	129

Figura 83 – Comparação entre condições diferentes e mesmo material (granítico).	130
Figura 84 - Comparação entre condições semelhantes de concentração e igual massa de ferro para caudais diferentes.	131
Figura 85 - Comparação entre os melhores resultados obtidos pelas duas areias.	131
Figura 86 - Comparação entre condições iguais de concentração e massa de ferro e areias diferentes.	132
Figura 87 – Estrutura dos ensaios com ferro intercalado com areia ao longo da coluna.	133
Figura 88 - Comparação entre diferentes condições de ensaio para a areia granítica.	134
Figura 89 - Comparação entre diferentes condições de ensaio para a areia calcária.	134
Figura 90 – Comparação entre materiais diferentes nas mesmas condições de ensaio.	135
Figura 91 - Comparação entre materiais diferentes nas mesmas condições de ensaio.	135

Índice de Quadros

Quadro 1 – Propriedades físicas – químicas do crómio e dos seus compostos (Chemical, 1998).....	16
Quadro 2 – Exemplos de sólidos que contêm crómio (Richard & A.C.M., 1991).....	18
Quadro 3 – Produção mundial de cromite. Adaptado de(USGS, 2008).....	19
Quadro 4 – Fontes de emissão de crómio para a atmosfera (Thornton, 1995).....	21
Quadro 5 – Distribuição do crómio na Natureza. Adaptado de(Rollinson, 1975).....	23
Quadro 6 – Quantidade mundial de crómio lançada nos ecossistemas aquáticos. Adaptado de (Shacklette,et al., 1970).....	23
Quadro 7 – Valores de porosidade para vários materiais. (Fetter, 1988).....	36
Quadro 8 - Faixa de valores de condutividade hidráulica para diversos materiais. (Fetter, 1988).....	37
Quadro 9 - Faixa de valores de permeabilidade para diversos materiais (Fetter, 1988).....	38
Quadro 10 - Variáveis da interacção solo/solução contaminada. (Nobre, 1987).....	39
Quadro 11 - Processos que afectam o transporte de poluentes no subsolo. Adaptado de (Gillham, 1981)...	40
Quadro 12 – Características gerais do ferro.	49
Quadro 13 – Principais minérios de ferro de ocorrência Natural.	50
Quadro 14 – Discriminação dos países produtores de Ferro (António & Jesus, 2007).....	51
Quadro 15 – Exemplos de ordens de reacção.....	70
Quadro 16 – Quadro síntese da cinética das reacções.	74
Quadro 17 – Resultados da análise granulométrica	85
Quadro 18 – Resultados da análise granulométrica.	86
Quadro 19 – Resumo das características – Areia Granítica.	88
Quadro 20 – Resumo das características – Areia Calcária.	88
Quadro 21 – Pré-tratamentos do ferro.....	91
Quadro 22 – Resultados obtidos para avaliação preliminar da cinética da reacção.	93
Quadro 23 - Resultados obtidos para avaliação da cinética da reacção – 2º ensaio.	94
Quadro 24 - Resultados obtidos para avaliação da cinética da reacção – 3º ensaio.	95
Quadro 25 – Influência da temperatura na velocidade de reacção.....	96
Quadro 26 - Resultados para avaliação da cinética da reacção.	97
Quadro 27 – Influência da massa de ferro.....	99

Quadro 28 – Influência da massa de ferro (2º ensaio).....	100
Quadro 29 – Influência da massa de ferro (3º ensaio).....	101
Quadro 30 – Quadro síntese dos ajustes cinéticos para diferentes massas de Fe.....	102
Quadro 31 - Representação da redução do crómio (VI) em função da temperatura (22,6 ⁰ C, 35 ⁰ C, 60 ⁰ C)...	104
Quadro 32 – Concentrações finais e cinética da remoção.	106
Quadro 33 – Efeito da concentração inicial na remoção de Cr ⁶⁺	108
Quadro 34 – Redução do crómio após diferentes pré-tratamentos do ferro.	111
Quadro 35 – Coeficiente do método de Hazen.	117
Quadro 36 – Resumo dos coeficientes de permeabilidade segundo vários autores.	119
Quadro 37 – Síntese dos resultados obtidos com uma coluna de areia e ferro em que o ferro ocupava a posição central da coluna.	124
Quadro 38 – Quadro síntese dos resultados dos ensaios com o ferro e areia misturados na coluna.	129
Quadro 39 – Quadro síntese dos resultados dos ensaios com o ferro e areia intercalados na coluna.....	133
Quadro 40 – Custos associados ao projecto.....	137
Quadro 41 – Custos associados à mão-de-obra.....	137

ENQUADRAMENTO GERAL E OBJECTIVOS

Enquadramento geral

Esta tese enquadra-se no mestrado em Engenharia Geotécnica e Geoambiente do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O tema escolhido está inserido no projecto POCI/ECM/59779/2004 da FCT denominado Protocolos Experimentais para Determinação dos Parâmetros de Dimensionamento de Barreiras Reactivas Permeáveis e completa e inova o trabalho desenvolvido no projecto final de licenciatura denominado: “A remediação geoambiental do crómio utilizando ferro monovalente: Um contributo” (Carvalho G. , 2007).

O elemento químico crómio está presente nas rochas, animais, vegetais e solos. No entanto, a sua quantidade no meio ambiente, em concentrações para além do limite aceitável, pode resultar em sérios danos, quer para os ecossistemas, quer para os seres humanos. Este elemento químico encontra-se principalmente no meio ambiente segundo três estados de oxidação: crómio (0), crómio (III) e crómio (VI).

O crómio (VI) é tóxico e cancerígeno para o ser humano e para os animais. Contrastando, o crómio (III) é muito menos tóxico, é imóvel e trata-se de um micronutriente para o ser humano e para os animais. Consequentemente, a redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} é favorável para o ambiente e é um método praticável na remediação ambiental.

Há uma necessidade urgente de criação de técnicas alternativas para a remediação e/ou recuperação de solos e água, técnicas que sejam eficientes e de custos financeiros baixos e que exijam reduzidos tempos de remediação.

A determinação de baixas concentrações de crómio a nível ambiental é complexa e são muitos os problemas analíticos que necessitam ser ultrapassados para obter resultados fiáveis. A maioria das concentrações de crómio na água e nos alimentos estão muito perto dos limites de detecção dos métodos analíticos convencionais de absorção atómica. Muita pesquisa focalizou-se na remediação de Cr^{6+} e muitos processos de tratamento foram desenvolvidos, nomeadamente a redução química. Muitos redutores foram empregados neste processo como o H_2S , o Fe^{2+} , o Fe^0 , aparecendo este último, segundo muitos autores (Alowitz & Scherer, 2002), (Ponder, et al., 2000), (Powell, et al., 1995) como uma das tecnologias mais prometedoras.

A utilização do ferro zerovalente apresenta-se como uma tecnologia para remediação ambiental muito recente, com cerca de 9 a 10 anos de existência e que deverá promover soluções relevantes na limpeza de solos e águas em áreas contaminadas por indústrias, fertilizantes, mineração e outros passivos ambientais relacionados com a poluição com metais pesados perigosos que se enquadram nestas características.

Este trabalho, de desenvolvimento tecnológico, trata da caracterização e aplicação do ferro zerovalente, com a finalidade de utilizar as suas propriedades químicas perante o metal pesado crómio.

No âmbito deste trabalho foram realizadas 2 publicações: o resumo “Remediation of Geo-environmental chromium using zero valent iron”, anexo 1, que foi publicado no 1º Encontro de Jovens Investigadores da Universidade do Porto em forma de poster em Fevereiro de 2008, o artigo: “Pretreatment of zero-valent iron for reactive permeable barriers in chromium (VI) remediation”, anexo 2, que foi publicado no Consoil 2008 (International Conference on Soil-Water Systems in Cooperation with Provincial di Milano), em Junho de 2008.

Objectivos gerais

O trabalho apresentado envolve ensaios de laboratório que incluem estudos estáticos em “batch” e estudos dinâmicos em colunas.

Os estudos em batch foram realizados para avaliar o potencial de remoção do crómio, utilizando o ferro como material reactivo. Para complementar os ensaios em “batch” foram efectuados ensaios em coluna para avaliar o comportamento do contaminante sob condições dinâmicas de fluxo e onde se fez variar parâmetros como a concentração inicial, a massa de ferro ou o caudal aplicado, tentando simular as condições que poderão ocorrer no campo. A avaliação do contaminante ao longo da coluna é determinada através da colecta de amostras, em intervalos de tempo pré-determinados. O principal objectivo dos ensaios em coluna é determinar o efeito do ferro como material reactivo no tratamento e redução do crómio, avaliar a influência das interacções entre ambos e o efeito do tempo de permanência do crómio na coluna e criar situações possíveis de ser aplicadas nas barreiras reactivas permeáveis.

CAPITULO 1 – METAIS PESADOS

CAPITULO 1 – Metais pesados

“So how bad is the heavy metals contamination in these waters? – Let’s just say we’ve started fishing with magnets”

“Mike Adams” www.naturalnews.com, (sd)

1.1. Introdução

O termo metais pesados é de definição ambígua, mas vem sendo intensamente utilizado na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição, contaminação e toxicidade (Amaral Sobrinho, et al., 1998).

Conceitualmente metais pesados são definidos como elementos que possuem densidade superior a 5 g/cm³ ou raio atômico maior que 20 pm. (Alloway, 1990).

Do ponto de vista ambiental, o metal pesado é aquele que em determinadas concentrações e tempo de exposição oferece risco à saúde humana e ao meio ambiente, prejudicando a actividade dos organismos vivos (Damasceno, 1996). Muitos dos metais pesados são vitais para o organismo em pequenas quantidades entretanto tornam-se muito tóxicos acima de determinadas concentrações. Assim, devido à sua perigosidade e risco ambiental os metais pesados mais importantes são: a Prata (Ag), Arsénio (As), Cádmió (Cd), Cobalto (Co), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Selênio (Se), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn). Alguns destes metais são necessários aos organismos vivos, como por exemplo o As, Co, Cr, Cu, Se, Zn. Porém, essa necessidade restringe-se a pequenas doses, daí serem classificados como micronutrientes metais, como por exemplo, o Zn, Co e Fe. Acima de determinadas concentrações esses elementos tornam-se tóxicos, (Costa, 1998), (Harada, et al., 1999), (Iregren, 1999), (Kelley, 1999) o que pode contribuir para o aparecimento de inúmeras doenças, agravado pelo efeito acumulativo, considerando as diferentes vias de contacto a que o homem está sujeito.

Os metais pesados geralmente são associados aos problemas de poluição e contaminação ambiental e surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais como os originados em indústrias extractivas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas como as indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço e indústria do petróleo, sendo muito grave a sua deposição nos sistemas aquíferos porque pode interferir na potabilidade da água.

Na água para consumo humano, os metais pesados em excesso, têm gravíssimas consequências tais como, perturbações respiratórias, corrosão dos tecidos, etc, e em algumas situações, cancro.

1.2. Contaminação das águas por metais pesados

Os metais pesados (mercúrio, chumbo, crómio, arsénio, cádmio e outros) surgem na água sobretudo através de esgotos, indústrias ou de explorações mineiras, figura 1.

A contaminação das águas por metais pesados tem-se tornado um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade e da não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações.

Têm uma grande persistência nos ecossistemas e contaminam toda a cadeia alimentar, com efeitos particularmente nefastos nos organismos do topo da cadeia, uma vez que ao consumir uma presa o predador também ingere todos os metais pesados que esta absorveu durante toda a sua vida.

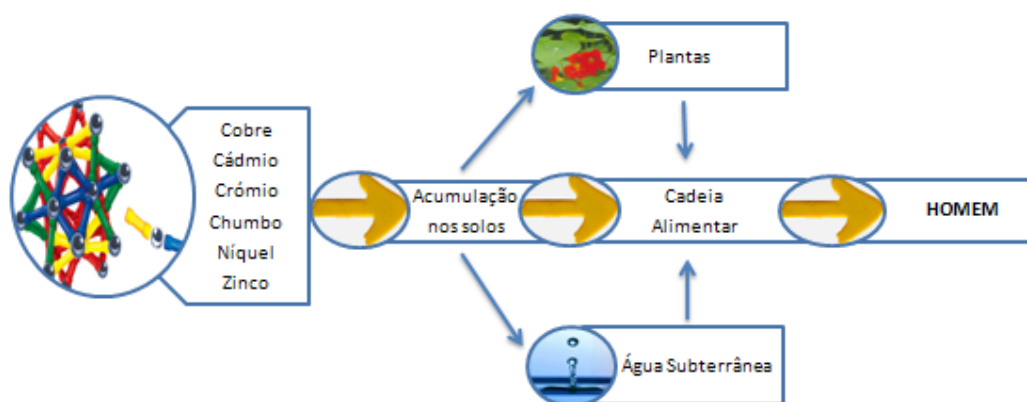


Figura 1 - Presença de metais pesados em resíduos industriais e urbanos.

O crómio é o segundo metal, depois do chumbo, mais comum, presente nos aquíferos contaminados, sendo que as principais actividades que envolvem a contaminação por crómio estão relacionadas com a indústria. Com o crescimento das actividades industriais, a contaminação através do crómio e de outros metais aumentaram consideravelmente começando a ser necessário dispor de tecnologias de tratamento altamente eficientes para promover a remoção desses contaminantes. Cerca de 97% da quantidade de água do nosso planeta encontra-se no mar, sendo o restante encontrado em água doce; destes 3% restantes, 79% encontra-se em forma de gelo, cerca de 20% são águas subterrâneas e o restante águas superficiais, e é neste ponto que reside a importância das águas subterrâneas na actual planificação hidrológica pelo seu valor estratégico (os aquíferos, graças ao grande volume de água que contêm, constituem uma importante reserva em situações de emergência, e chega a ser, em muitas regiões a única fonte natural onde podem recorrer).

A existência de solos e águas subterrâneas contaminadas com crómio é um problema com significado hoje em dia em vários locais do mundo. Muitas indústrias que usam o Cr^{6+} depositam-no sobre o solo em forma de solução, que ao lixiviar e infiltrar-se na água da chuva, produzem lixiviados. Estes lixiviados, na fase aquosa, interagindo com as partículas do solo podem chegar ao nível freático e causar a contaminação das águas subterrâneas, criando plumas de contaminação e condenando as normas de qualidade da água potável (Calder, 1988).

Por isso, é importante entender a forma como certos contaminantes penetram, migram e se dispersam nas águas subterrâneas (Figura 2) considerando que a recuperação de um aquífero contaminado é extremamente dispendiosa e representa, quando possível, um processo de longo prazo.

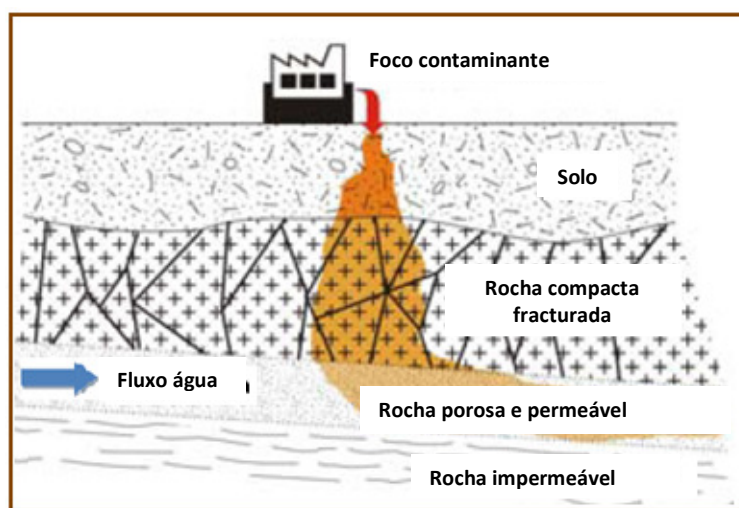


Figura 2 – Penetração e migração dos contaminantes nas águas subterrâneas. (Fonte: INETI)

1.3. Legislação aplicada aos metais pesados

A legislação portuguesa estabelece limites de emissão destes poluentes na descarga de águas residuais. Segundo o Decreto-Lei 236/1998, 1 de Agosto, o valor limite de descarga para o ferro total e crómio total é de 2,0 mg/L. Para águas de consumo humano, a legislação é, como é óbvio mais restritiva, sendo os seus valores limite de 0,05 mg/L para o crómio e 0,2 mg/L para o ferro (Decreto-Lei 243/2001, 5 de Setembro).

CAPITULO 2 – CRÓMIO

CAPITULO 2 – Crómio

2.1. Introdução

De acordo com o que foi descrito no capítulo 1 conclui-se que os metais pesados, em quantidades acima dos limites toleráveis, podem prejudicar em muito a saúde dos seres humanos. Conhecer o comportamento destes metais no solo e na água é muito importante para a previsão de acidentes ambientais e para a avaliação das possíveis soluções de remediação desses problemas.

Neste capítulo faz-se referência ao metal pesado crómio porque o objectivo do trabalho é estudar um processo de descontaminação de águas com este metal, que é um dos principais metais que contaminam o solo e a água subterrânea, referindo-se quais são os seus efeitos nos homens, nos animais e no meio ambiente, qual a sua toxicidade, uso e ocorrência.

O crómio (do grego "chrôma", cor) é um elemento químico de símbolo Cr , número atómico 24 e massa atómica 52, sólido à temperatura ambiente.

É um metal encontrado no grupo 6 (6B) da Tabela Periódica. Como características principais cita-se que o crómio é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço. É muito resistente à corrosão. O seu maior estado de oxidação é +6, ainda que estes compostos sejam muito oxidantes. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes, enquanto que os estados mais estáveis são o +2 e o +3. Está presente no ambiente em várias formas diferentes, sendo as formas mais comuns o crómio metálico (0), o crómio trivalente (III) e o crómio hexavalente (VI).

O Cr^{3+} é o mais estável; o Cr^{2+} é um bom redutor, mas é rapidamente oxidado a Cr^{3+} pelo ar e portanto só está presente em soluções sem oxigénio. Os compostos de Cr^{6+} são fortes agentes oxidantes, e apresentam-se em solução aquosa através das espécies cromatos $[\text{CrO}_4]^{2-}$ e dicromatos $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$.

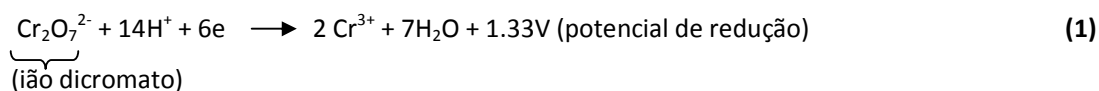
2.2. Características físico-químicas

As principais propriedades físico-químicas dos compostos mais importantes do crómio estão apresentadas no Quadro 1:

Quadro 1 – Propriedades físicas – químicas do crómio e dos seus compostos (Chemical, 1998).

Fórmula molecular	Cr	CrO ₃	Cr ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ CrO ₄
Identificação	Crómio	Óxido crómico	Óxido cromoso	Dicromato de Potássio	Cromato de Sódio
Massa molecular	51,996	100,0	151,99	294,18	161,97
Ponto de Fusão	1,900	197	2,435	398°C	-----
Ponto de ebulição	2,672	250	3,000	500	792
Densidade relativa (20°C) (H ₂ O=1)	7,2	2,70 a 20°C	5,22 a 25°C	2,676 g/cm ³ a 20°C	-----
Solubilidade em H ₂ O	Insolúvel	63g/100mL de água	Insolúvel	130g/l de água à T=20°C.	Parcialmente solúvel
Solubilidade em outros líquidos	Solúvel em ácido nítrico concentrado	Solúvel em etanol, álcool etílico, ácido sulfúrico e nítrico	Solúvel em ácidos e bases concentradas. Insolúvel em etanol e outros álcoois e em acetona.	Solubilidade restrita apenas à família metais alcalinos e amónio NH ₄ ⁺ . Insolúvel em ácido.	Parcialmente solúvel em metano

Apenas os estados de oxidação tri e hexavalente são mais comuns para a saúde humana e a sua relação é descrita na seguinte equação:



A diferença de potencial eléctrico entre os dois estados (trivalente e hexavalente) reflecte a propriedade oxidante do crómio hexavalente e a substancial energia necessária para oxidar a forma trivalente à hexavalente. A redução de Cr^{6+} no organismo ocorre espontaneamente, a não ser que a espécie se encontre na forma insolúvel, Quadro 1.

2.3. Uso e ocorrência

O crómio pode ser detectado em toda a matéria em concentrações que variam de menos de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no ar a $4 \text{ g}/\text{kg}$ nos solos. O crómio natural está quase sempre presente no estado trivalente: o crómio hexavalente no ambiente é derivado quase totalmente das actividades humanas. Merian (1995) compilou as fontes globais do crómio no ambiente, figura 3.

A entrada total (100%) consiste em emissões vulcânicas (menos de 1%); o ciclo biológico (30%) incluindo a extracção do solo pelas plantas (15%) e o desgaste pela acção atmosférica das rochas e dos solos (15%); e emissões artificiais (70%) incluindo as da produção geral do minério e do metal (3%), do uso do metal (60%), e da queimadura de carvão e dos outros processos da combustão (7%) (Merian, 1995).

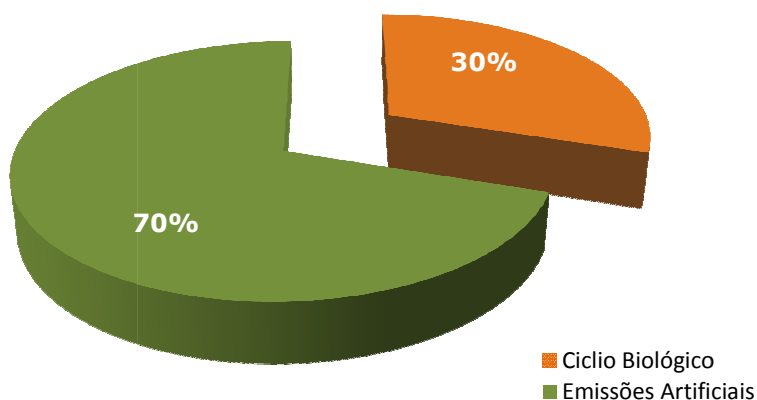


Figura 3 – Fontes globais de Crómio.

2.4. Mineralogia

A concentração do crómio varia grandemente com a natureza da rocha ou sedimentos. As maiores concentrações de crómio são encontradas geralmente associadas a grãos bastante pequenos. Richard e Bourg, 1991, apresentam exemplos de sólidos que contêm crómio (Quadro 2):

Quadro 2 – Exemplos de sólidos que contêm crómio (Richard & A.C.M., 1991).

Tipo de sólido	Concentração típica ($\mu\text{mol/g}$)	Faixa encontrada ($\mu\text{mol/g}$)
Litosfera	2,4	1,5 – 3,8
Granito	0,4	0,02 – 0,5
Carbonato	0,2	0,02 – 0,3
Sedimentos em águas marinhas profundas	1,8	1,1 – 2,1
Matéria fluvial suspensa	3,6	-----
Argila	2,3	0,6 – 11,3
Solo	1,9	0,02 - 58

Na natureza pode-se observar a adsorção de Cr^{3+} por minerais do solo. A montmorilonite, por exemplo, consegue adsorver quase de forma irreversível estes iões. A caulinite também possui comportamento semelhante.

Os sais de Cr^{3+} assemelham-se muito aos sais de alumínio e caracterizam-se pela sua forte tendência de formar complexos, quase sempre com número de coordenação +6. Os mais numerosos e mais estáveis dos complexos são aqueles em que o crómio se liga ao azoto, enxofre e carbono como doadores.

2.5. Beneficiação

O crómio é o vigésimo primeiro elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. É obtido principalmente a partir da cromite (FeCr_2O_4) e da crocoita (PbCrO_4) sendo o primeiro a principal fonte de obtenção do crómio.

É encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, cinzas vulcânicas (ATSDR, 2000). A concentração de crómio em rochas varia de 2 a 90 mg/L em rochas graníticas, 1,000 a 3,400 mg/L em rochas ultra-máficas e 30 a 590 mg/L em rochas sedimentares, xisto e argila (Bank, 2000).

O minério é extraído, em geral, de minas subterrâneas. Só alguns corpos mineralizados podem apresentar condições para extracção a céu aberto.

Aproximadamente metade da cromite é extraída na África do Sul, obtendo-se também grandes quantidades no Cazaquistão, Índia, Turquia, Zimbabué e Brasil, figura 4 e quadro 3. O Brasil possui as maiores jazidas de crómio da América Latina.

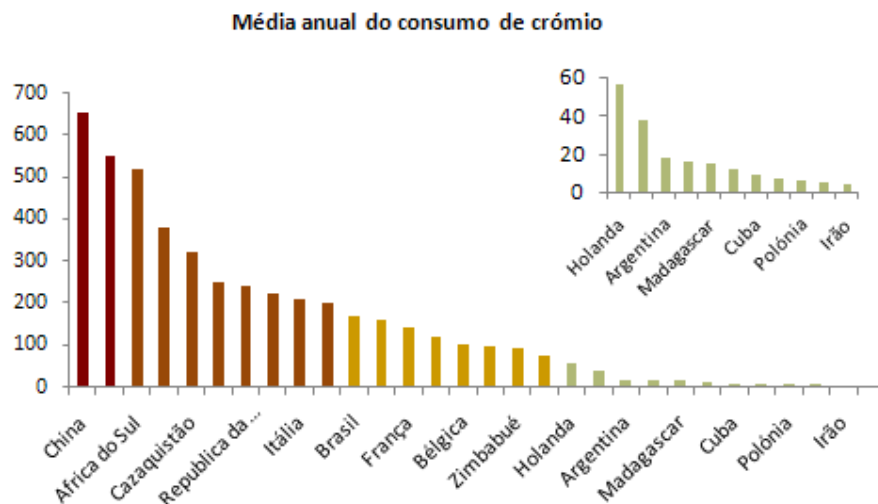


Figura 4 – Média anual do consumo de crómio, em 10³ton, por países. Adaptado de (USGS, 2008).

Quadro 3 – Produção mundial de cromite. Adaptado de (USGS, 2008).

Países	2001	2002	2003	2004	2005
	Produção - 10³ton				
Austrália	11800	132665	138826	265987	241865
Brasil	409049	283991	404477	593476	676643
China	182000	180000	200000	200000	200000
Finlândia	575126	566090	549040	579780	598000
India	1677924	2698577	2210000	2948944	3255162
Irão	145170	512640	97238	138775	223563
Cazaquistão	2045700	2369400	2927500	3267000	3579000
Madagascar	23637	11000	45040	77386	140847
Paquistão	64000	62005	98235	129500	148432
Filipinas	26932	23703	12967	70001	60424
Russia	69926	74300	116455	320200	772000
Africa do Sul	5502010	6435746	7405391	7677000	7502762
Turquia	389759	313637	229294	506421	858729
Vietnam	70300	80000	120000	150000	85000
Zimbabué	780150	749339	637099	668391	819903
Total	11,973,483	14,493,093	15,191,562	17,592,861	19,162,330

2.6. Exposição ambiental ao crómio

Pode-se estar exposto ao crómio ao respirar, beber água ou comer alimentos que o contenham ou, através do contacto da pele com crómio ou com os seus compostos. O Cr^{3+} encontra-se naturalmente em muitas verduras frescas, frutas, cereais, carne. Vários métodos de processamento, manuseamento e preparação podem alterar a quantidade de crómio nos alimentos. Os alimentos ácidos, em contacto com latas ou utensílios de cozinha de aço inoxidável podem conter níveis de crómio mais altos devido à fuga do crómio do aço. O Cr^{3+} é um elemento nutritivo essencial para os seres humanos. A dose diária de referência para o Cr^{6+} é de 0,005 mg/kg/dia e para o Cr^{3+} de 1mg/kg/d. A agência de protecção do meio ambiente dos Estados Unidos (EPA) estima que para valores inferiores aos citados em cima não ocorrem efeitos negativos no organismo (EPA, 2006).

Também se pode estar exposto ao crómio através do uso de produtos de consumo diário como por exemplo os utensílios domésticos, cimentos, produtos de limpeza, produtos têxteis, etc.

As pessoas que trabalham em indústrias que processam ou usam crómio ou compostos de crómio podem estar expostas a níveis de crómio mais altos do que o normal.

A exposição ao crómio pode ocorrer nas seguintes indústrias (Figura 5 e Quadro 4):

- Soldadura de aço inoxidável (Cr^{6+})
- Manufactura do cromato (Cr^{6+}).
- Indústrias de Ferro – Crómio (Cr^{3+} e Cr^{6+}).
- Indústria de curtumes (principalmente Cr^{3+}).

Alguns exemplos de outras ocupações onde igualmente se pode estar exposto ao crómio:

- Pintores (Cr^{3+} e Cr^{6+}).
- Fabricantes de baterias (Cr^{6+}).
- Fabricantes de velas (Cr^{6+}).
- Fabricantes de corantes (Cr^{3+}).
- Fabricantes de borracha (Cr^{3+} e Cr^{6+}).
- Trabalhadores na indústria do cimento (Cr^{3+} e Cr^{6+}).

Também se esta exposto a níveis de crómio mais alto do que o normal quando se vive perto de:

- Descargas de lixo que contenham crómio.
- Plantas industriais que usem o crómio ou composto dele originado.
- Edifícios industriais de refrigeração que no passado usaram o crómio como inibidor de corrosão.
- Correntes de água que recebam descargas de indústrias de galvanização, curtição do couro e têxteis.

- Estradas com muito tráfego, porque as emissões do revestimento dos freixos dos automóveis e dos conversores catalíticos contêm crómio.

Além disso pode-se estar exposto a níveis de crómio mais altos que o habitual caso se use produtos derivados do tabaco, porque o tabaco também contém crómio.

No ar, os compostos de crómio permanecem menos de 10 dias e encontram-se principalmente na forma de pequenas partículas de poeiras que eventualmente se irão depositar sobre a terra e a água. A deposição de partículas de crómio presentes no ar atmosférico também é uma fonte de exposição significativa, ainda que não identificável, Figura 6 (ATSDR, 2000).

No solo, a mobilidade do crómio depende da composição do solo e de outros factores ambientais e, embora a maior parte do crómio não se dissolva facilmente na água uma pequena quantidade de crómio pode dissolver-se e alcançar a água subterrânea provocando danos ambientais. O Quadro 4 mostra a emissão mundial de crómio para a atmosfera, em toneladas, proveniente de várias fontes.

Quadro 4 – Fontes de emissão de crómio para a atmosfera (Thornton, 1995).

Categoria da Fonte	Quantidade (t)
Utilidades eléctricas	18 – 72
Doméstica e industrial	87 – 580
Manufactura de aço e ferro – ligas	2800 – 28400
Incineração de resíduos municipal	98 – 980
Produção de cimento	890 – 1780

A maioria do crómio contido nas águas superficiais encontra-se sob a forma de partículas, ou depositado. Algumas partículas podem permanecer suspensas e posteriormente ser depositadas nos sedimentos.

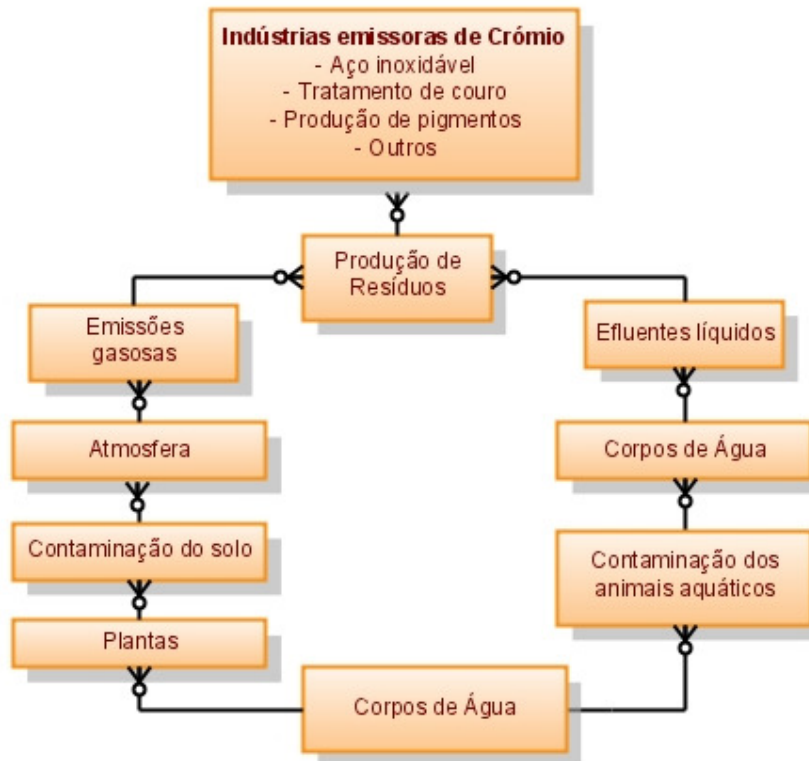


Figura 5 – Diagrama esquemático da contaminação com crómio. Adaptado de (Ferreira, 2002).

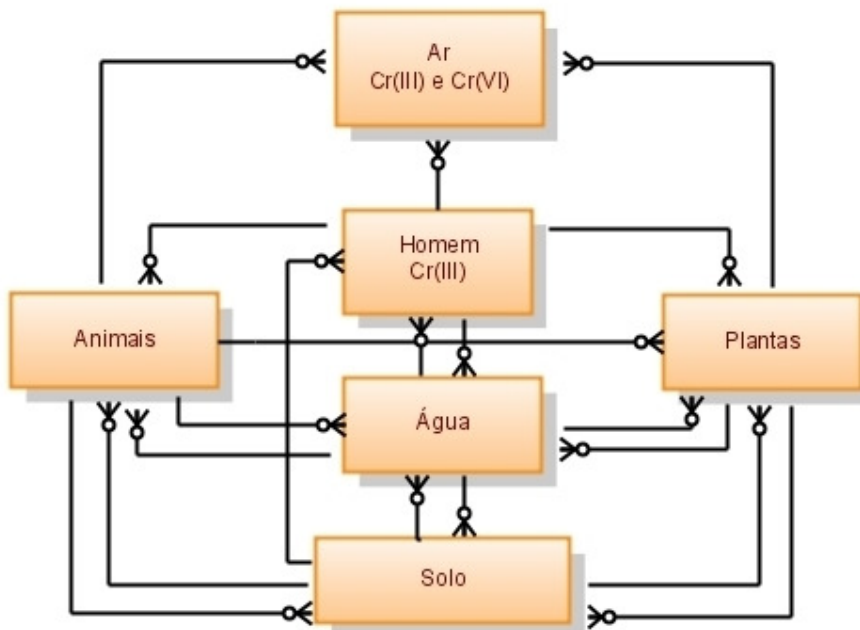


Figura 6 – Ciclo ambiental do crómio. (Silva & M. Pedroso, 2001)

A maioria dos microrganismos (protozoários, fungos, algas, bactérias) é capaz de absorver crómio. O Quadro 5 mostra a concentração de crómio, em mg/L, presente na natureza, em determinadas condições.

Quadro 5 – Distribuição do crómio na Natureza. Adaptado de (Rollinson, 1975).

Material	Concentração de crómio (mg/L)
Solos	5 – 3000
Água Doce	0,001 – 0,08
Água do mar	5×10^{-5} - 3×10^{-5}
Plantas terrestres	0,23
Plantas marinhas	0,075
Animais marinhos	0,2 – 1
Tecidos (mamíferos)	0,025 – 0,85
Euritrócitos	0,0015

2.6.1. Crómio no meio aquático

O crómio também é tóxico para a vida aquática, Quadro 6, dependendo das espécies, tempo de exposição e factores ambientais como temperatura, pH, oxigénio dissolvido e dureza.

O Cr^{3+} e o Cr^{6+} acumulam-se em muitas espécies aquáticas, especialmente em peixes que se alimentam mais na profundidade.

Quadro 6 – Quantidade mundial de crómio lançada nos ecossistemas aquáticos. Adaptado de (Shacklette, et al., 1970).

Categoria da Fonte	Quantidade (t)
Resíduos de águas domésticas	14.1 – 78
Produção de manufacturas	
Metais	15 – 58
Produtos químicos	2.5 – 24
Polpa e papel	0.36 – 42
Produtos de petróleo	0 – 0.1
Partículas radioactivas da atmosfera	2.2 – 1.6

2.6.2. Crómio nas plantas

A absorção de micro elementos pelas plantas é determinada por diversos factores inerentes às suas características, relacionados ao meio onde se desenvolvem (pH, material de origem, etc.) e dependentes do elemento. O interesse pelo crómio presente no tecido vegetal tem sido motivado pelas descobertas da sua participação em alguns processos metabólicos importantes, sendo as plantas a principal fonte para a nutrição animal e humana.

A concentração de crómio nas plantas está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. Na forma hexavalente, o crómio aparece como um anião solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte acção tóxica (já que é um poderoso agente tóxico). Por sua vez, o Cr^{6+} apresenta-se somente na forma solúvel para valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular. A absorção destas espécies de crómio pelas plantas ocorre por diferentes mecanismos. A absorção de Cr^{6+} ocorre de forma activa, já que a aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva diminui este processo. Porém a absorção de Cr^{3+} ocorre por osmose (forma passiva) através das raízes. O Cr^{6+} é considerado a forma mais tóxica também para as plantas, independente das condições do meio, já o Cr^{3+} apenas apresenta efeitos tóxicos em meios muito ácidos pois a sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH superior a 5 (Simões e Barros, sd).

Os sintomas de toxicidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de crómio são a diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e em algumas culturas, folhas com manchas vermelho – acastanhadas contendo áreas de necrose.

2.6.3. Crómio no corpo humano

A actividade biológica do crómio está relacionada com a potencialização dos efeitos da insulina na conversão da glicose em CO_2 ou em lípidos. Os efeitos metabólicos da insulina iniciam-se com a sua ligação ao domínio extra celular do receptor da insulina junto à membrana plasmática do músculo, nas células adiposas e do fígado.

Apesar de o crómio ser um nutriente essencial que pode ser encontrado em alimentos naturais, estudos revelam que a ingestão desse elemento está abaixo da quantidade diária recomendada, mesmo em pessoas saudáveis, conduzindo consequentemente, ao consumo de suplementos sintéticos (Queiroz Ferreira, 2002).

O crómio pode entrar no corpo humano quando se respira ar, quando se come alimentos ou se toma água que contém crómio, como já foi referido anteriormente. Em geral, o Cr^{6+} é absorvido pelo corpo mais facilmente que o Cr^{3+} mas uma vez no corpo, o Cr^{6+} é transformado em Cr^{3+} .

Quando se respira ar que contém crómio, as partículas de crómio podem depositar-se nos pulmões. As partículas que se depositam na parte superior dos pulmões podem ser expelidas para a garganta e logo podem ser engolidas e, as partículas que se depositam em áreas profundas provavelmente permanecem aí algum tempo, tempo suficiente para que possam, através dos pulmões, entrar na corrente sanguínea. Uma vez na corrente sanguínea, o crómio é distribuído por todo o corpo, passa através dos rins e é eliminado pela urina em poucos dias. Todos nós consumimos diariamente pequenas quantidades de crómio. A maior parte do crómio que o corpo traz consigo abandona-o, por vezes, em poucos dias sem passar para o sangue e uma pequena quantidade (aproximadamente 0,4 a 2,1%) entra na corrente sanguínea. O Cr^{3+} que se encontra nos alimentos pode-se juntar a outros compostos, facilitando a entrada do crómio na corrente sanguínea. Esta forma do Cr^{3+} é usada pelo corpo humano para levar a cabo funções essenciais.

Catalogado por alguns investigadores como “o milagre dos anos 90” por afirmarem que ingerir complementos diários do elemento queima gorduras, acelera a perda de peso e previne diabetes, o crómio é um nutriente e oligoelemento que, em pequenas quantidades, é indispensável à saúde, assim como o ferro, o zinco e o selénio também o são.

Os fabricantes foram, no entanto, obrigados pela Comissão Federal de Comércio dos Estados Unidos (CFC), que regula os suplementos dietéticos, a voltar atrás com tais afirmações por causa da falta de provas científicas.

Mas, alguns cientistas que estudaram o crómio asseguram que o elemento contribui para o controlo das concentrações de açúcar no sangue dos diabéticos, bem como para a diminuição do risco de doenças crónicas em pessoas com excesso de peso.

O crómio é um dos alergénicos melhor estudado no ambiente ocupacional, e o cromato é a principal causa de dermatite de contacto nos homens. O eczema provocado pelo cimento é uma doença ocupacional frequente em trabalhadores da construção. Esta doença também ocorre em trabalhadores no sector dos curtumes, em laboratórios fotográficos e em indivíduos que contactam com o cromato em processos de tratamento de madeira. Apesar do Cr^{6+} ser o agente primário de sensibilização, reacções subseqüentes podem alegadamente ser desencadeadas pelo Cr^{3+} . Em alguns casos o cromato foi também identificado como causa de asma, provavelmente mediada por uma “reacção alérgica”.

2.7. Toxicidade

De entre os factores que devem ser considerados na avaliação da toxicidade dos compostos de crómio, destaca-se a pureza desses compostos.

O grau de toxicidade do crómio pode variar com seu estado de oxidação. Os compostos de Cr^{6+} são mais nocivos que os compostos de Cr^{3+} . Os sais de Cr^{6+} são, em geral, solúveis no pH biológico, possuindo uma fácil penetração e são provavelmente os mais absorvidos. De um modo geral, os compostos hexavalentes são mais solúveis do que os trivalentes. O ião cromato é altamente oxidante e tem a capacidade de atravessar membranas biológicas. O crómio trivalente é menos tóxico, aparentemente devido à sua menor solubilidade e conseqüente menor mobilidade biológica, contudo pode ser o composto tóxico final envolvido nos efeitos tóxicos do Cr^{6+} . O Cr^{6+} penetra através das membranas biológicas e é reduzido para Cr^{3+} causando danos à estrutura celular. Neste caso também ocorre um aumento na concentração de Cr^{3+} acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o Cr^{3+} em tóxico.

Estes compostos são geralmente irritantes e corrosivos, e as partes mais atingidas são a pele e o sistema respiratório, podendo causar ulcerações, reacções alérgicas e até perfuração no septo nasal. A intoxicação torna-se séria quando há adsorção pelo trato intestinal.

A principal via de introdução dos compostos de crómio é a pulmonar. Estes compostos atingem o tracto respiratório na forma de vapor, fumos e poeiras.

A velocidade de absorção depende do diâmetro da partícula, da solubilidade (já referida anteriormente) do composto nas membranas celulares e do número de oxidação do crómio no composto.

A absorção por via oral é variável. Os compostos insolúveis de Cr^{3+} , como o óxido de crómio, praticamente não são absorvidos por esta via. Na ingestão de crómio hexavalente, este é rapidamente reduzido pelos compostos presentes na saliva e no suco gástrico, a Cr^{3+} , menos absorvido. A velocidade de absorção depende das propriedades físico-químicas do composto, do veículo e da integridade da pele. Soluções concentradas de compostos contendo Cr^{6+} , como o cromato de potássio, podem causar queimaduras químicas e facilitar a absorção.

Uma vez absorvido, o crómio é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos. O estado de oxidação do metal apresenta um papel fundamental na distribuição do sangue e na retenção pelos diferentes órgãos. O crómio transportado pelo sangue concentra-se, especialmente, no pulmão, fígado e rim (EHC, 1988).

2.8. Cancerogenicidade – Evolução dos estudos

Bidstrup e Case em 1956 relataram carcinomas pulmonares em trabalhadores de três indústrias produtoras de dicromatos, situadas em diferentes locais da Grã Bretanha. Em 1949 o número de trabalhadores expostos era de 723, dos quais 12 faleceram em consequência de cancro nos pulmões. A expectativa de mortalidade para este tipo de neoplasia era de 3,3 casos/ano.

Enterline em 1974 através de um estudo epidemiológico realizado em 7 fábricas de produção de cromatos a partir do mineral de cromite, no período de 1930 a 1947, verificou que o risco relativo de cancro pulmonar era 20 vezes maior para estes trabalhadores expostos do que para trabalhadores de uma refinaria de petróleo.

Langard & Norseth em 1980 ao estudar trabalhadores expostos a ferro-crómio na Noruega, entre 1928 e 1977, verificou a incidência de cancro em 976 trabalhadores incluindo os trabalhadores já reformados.

Fukuda, et al., 1981 com estudos realizados em 896 trabalhadores de uma fábrica de compostos de crómio em Tóquio, no período de 1918 a 1975, encontrou 31 casos de morte por cancro no tracto respiratório. Porém, quando estes casos de óbitos foram estratificados por tempo de exposição, verificou 5 casos observados para 1,181 esperados, para um tempo de exposição de 1 a 10 anos, 9 casos observados para 1,2 esperados, para um tempo de exposição entre 11 e 20 anos, 17 casos observados para 0,973 esperados, para 21 ou mais anos de exposição, indicando aumento de risco com o tempo de exposição.

Langard e Vigander em 1983 verificaram a ocorrência de cancro pulmonar em 133 trabalhadores de uma fábrica de produção de pigmentos com cromato de zinco na Noruega, entre os períodos de 1948 e 1972. Foram encontrados 13 casos de cancro, sendo 7 de cancro pulmonar. 4 novos casos de cancro apareceram durante o período de estudo. Fazendo uma análise mais restrita a 24 trabalhadores com mais de 3 anos de exposição, constataram 6 casos de cancro pulmonar para um número esperado de 0,135.

Franchini, Mutti, et al., em 1984 estudaram a mortalidade em 178 trabalhadores italianos de empresas de crómio. 116 deles trabalhavam em empresas de crómio duro e 62 em empresas de crómio decorativo. Observaram que nos trabalhadores de crómio duro (também chamado de crómio industrial, envolve a deposição de uma camada grossa de crómio directamente sobre o substrato. O depósito de crómio duro confere à peça uma combinação de propriedades físicas e mecânicas, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção, boa resistência à corrosão e alta resistência ao calor), para um período de exposição inferior a 10 anos, 3 óbitos por cancro pulmonar para 0,6 esperados para a população local, 2 casos de cancro gastrointestinal para 1,0 esperados e 1 caso de cancro do estômago para 0,06 esperado.

Em relação aos trabalhadores de cromo decorativo constataram 1 caso de óbito por cancro gastrointestinal para 0,26 esperado e 1 óbito de cancro de estômago para 0,02 esperado.

Langard e Melkid, 1989 estudaram a incidência de cancro entre 4778 trabalhadores, com mais de 3 meses de trabalho, de um estaleiro norueguês, incluindo 783 soldadores, num período entre Janeiro de 1946 e Março de 1977. Foram observados 53 óbitos por cancro pulmonar para 31,3 esperados e 22 casos de cancro nos olhos (provocando a cegueira) para 15,2 esperados.

Takahashi e Okubo, 1990 por meio de um estudo prospectivo em 415 pequenas indústrias de cromo do Japão, verificaram a mortalidade de 1193 trabalhadores masculinos no período de 1970 a 1976. Os óbitos por cancro pulmonar foram significativamente maiores que os esperados (16 observados para 8,9 esperados).

CAPITULO 3 – REMEDIAÇÃO GEOAMBIENTAL

CAPITULO 3 – Remediação Geoambiental

3.1. Introdução

Este capítulo pretende contribuir para o conhecimento das tecnologias geoambientais associadas à remediação de águas contaminadas com Cr^{6+} com a utilização de ferro zerovalente, de forma a estabelecer parâmetros de aplicabilidade no terreno. Analisam-se as técnicas de remediação de solos e águas subterrâneas de um modo geral e, especificamente a técnica de remediação através de barreiras reactivas permeáveis, tecnologia estudada neste projecto e cujo procedimento de descontaminação envolve a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} por processos químicos com a incorporação de Fe^0 , simuladas através de ensaios em coluna.

Como o ferro é um dos elementos de fácil obtenção, baixo custo, efeito tóxico considerado irrelevante e um agente redutor relativamente forte, as suas aplicações ambientais, nomeadamente em barreiras reactivas permeáveis, têm merecido destaque.

3.2. Remediação de solos e águas subterrâneas

A prática de remediação de solos e águas subterrâneas é normalmente uma tarefa complexa e exige o envolvimento de profissionais qualificados e experientes na elaboração de diagnósticos precisos e definição da alternativa mais adequada para o cumprimento dos padrões pré-estabelecidos em projecto. Assim, o conhecimento das actuais tecnologias de remediação, as suas limitações, as relações custo-benefício e a aplicabilidade quanto às questões hidrogeológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes no sucesso do programa de remediação.

De salientar que, independentemente da solução adoptada, esta deve ser aplicada conforme as condições intrínsecas e singulares de cada sítio contaminado.

Dessa forma, as técnicas de remediação devem atender não só às características físico-químicas dos contaminantes envolvidos como também à aplicabilidade dos mesmos nas condições hidrogeológicas específicas do local contaminado. E tudo isto dentro dos objectivos que acompanhem a legislação ambiental e que sejam compatíveis com o risco que a contaminação representa e com os custos de remediação associados.

3.3. Tecnologias de remediação de águas subterrâneas com crómio

As várias técnicas de remediação praticadas actualmente podem ser distinguidas em dois tipos de aplicação, as ditas tecnologias consagradas ou convencionais e as tecnologias inovadoras.

Técnicas consagradas são aquelas sobre as quais já se possui suficiente conhecimento técnico para prever resultados, que não requerem mais testes de laboratório ou testes piloto, podendo ser aplicadas directamente no campo, em larga escala, como por exemplo o método de bombeamento.

Tecnologias inovadoras são tecnologias em desenvolvimento, como opções alternativas de tratamento de locais contaminados àquelas tradicionalmente empregadas. O princípio em que se baseia o desenvolvimento destas tecnologias é o de diminuir o nível de toxicidade dos contaminantes presentes numa determinada área, avaliados quer por processos biológicos ou químicos, e utilizando reacções cuja função será decompor ou neutralizar esses compostos contaminantes. Entre os objectivos destas tecnologias está, além da redução ou eliminação da periculosidade, a redução de custos associados a este tratamento, embora por vezes a redução do tempo de recuperação não seja conseguido simultaneamente.

São exemplos de tecnologias inovadoras as barreiras reactivas permeáveis ou a biorremediação.

Nos métodos de remediação que têm sido mais utilizados ao longo dos anos, seja “in situ” ou “ex situ” incluem-se a remoção e re-disposição dos solos, o bombeamento e tratamento de águas subterrâneas, a injeção de ar na zona saturada (air sparging), a extracção de vapores, a biorremediação, as barreiras reactivas e a atenuação natural monitorizada.

3.4. Barreiras reactivas permeáveis

O desenvolvimento das barreiras reactivas permeáveis (BRPs), que consiste em sistemas de engenharia que favorecem a passagem das águas subterrâneas através de porções reactivas é uma tentativa de fazer melhor uso das tecnologias naturais, de forma a remediar os locais de contaminação. A Figura 7 mostra o esquema de uma barreira reactiva permeável.

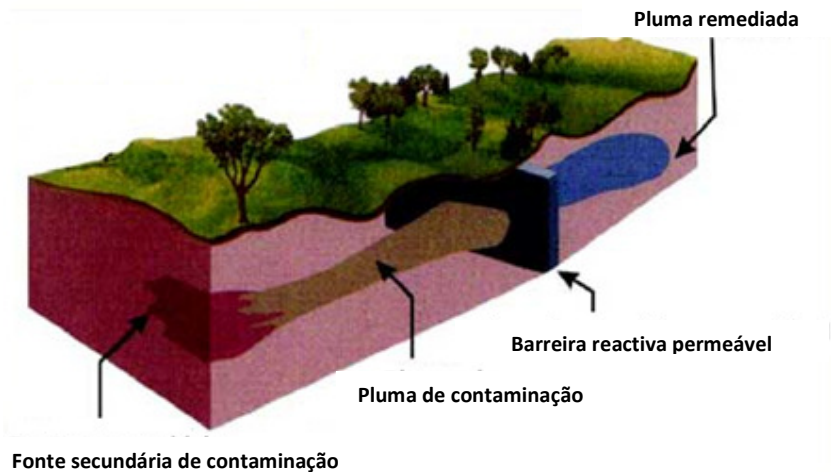


Figura 7 – Representação de uma BRP. Adaptado de (EPA, Environmental Protection Agency, 2002).

Primeiramente as barreiras reativas são preenchidas por material poroso mais permeável que o aquífero que contém a água subterrânea contaminada. Assim, a permeabilidades da barreira torna-se um factor importante, devendo ser maior do que a permeabilidade do material geológico de forma a permitir a convergência do fluxo da água à cortina.

O tratamento hidráulico e o dimensionamento da barreira dependem de medidas de condutividade hidráulica no campo e de uma modelagem de fluxo e de transporte através das barreiras para se obter um rendimento óptimo do sistema, e que ofereça um tempo de residência adequado dentro da barreira.

A lei de Darcy é usada para descrever o fluxo em meios porosos saturados e não saturados. Segundo esta lei a velocidade do fluxo da água através de uma massa de solo é proporcional ao gradiente hidráulico aplicado. Matematicamente tem-se:

$$V_w = -K_w \times \frac{\partial h_w}{\partial y} \quad (2)$$

Onde:

V_w - Velocidade de fluxo da água

K_w - Condutividade hidráulica relativamente á agua

$\frac{\partial h_w}{\partial y}$ - Gradiente hidráulico na direcção y.

O coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade do fluxo da água e o gradiente hidráulico é o chamado de coeficiente de permeabilidade, K_w , ou também conhecido como condutividade hidráulica. A condutividade hidráulica é relativamente constante para solos saturados e pode ser expressa em termos da permeabilidade real do meio (propriedade independente da viscosidade do fluido) e da viscosidade do fluido que permeia o meio poroso.

O material reactivo é escolhido de acordo com o contaminante. O contaminante pode sofrer diferentes reacções, dependendo do material existente na barreira:

Adsorção – por exemplo: pode-se utilizar carvão activado para a remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos, que ficam retidos na superfície do material adsorvente.

Precipitação – por exemplo: crómio hexavalente pode ser tratado numa barreira preenchida com uma mistura de calcário, transformando o crómio para uma forma sólida que precipita na barreira, ou com Ferro.

Degradação – por exemplo uma barreira com adição de ferro metálico que decompõe compostos organoclorados (abiótica), ou adição de oxigénio e nutrientes que decompõe compostos orgânicos aromáticos (biobarreira).

Os meios reactivos utilizados em barreiras devem ser compatíveis com o ambiente subterrâneo encontrado. Podem ser variados e podem actuar no contaminante por meio de adsorção ou por reacções redox, onde há um receptor e doador de electrões.

Vários compostos actuam como receptores de electrões, entre eles pode-se destacar o oxigénio, os óxidos de Ferro (III), o sulfato (SO_4^{-2}), entre outros. Segundo Galvão, et al., 2004 as tecnologias de oxidação química utilizam compostos químicos para transformar os contaminantes *in-situ*, convertendo-os em formas menos tóxicas ou até não tóxicas dependendo dos casos. Possíveis agentes oxidantes são o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogénio e ozono. Nos agentes redutores podem-se incluir o ferro metálico, o zinco, os ácidos orgânicos e o sulfato ferroso. A Figura 8 indica os diversos meios reactivos utilizados nas barreiras, num estudo que envolveu 57 casos (Galvão, et al., 2004). Nestes 57 casos verifica-se a predominância da utilização do ferro como meio reactivo, relativamente a outros tipos de meios.

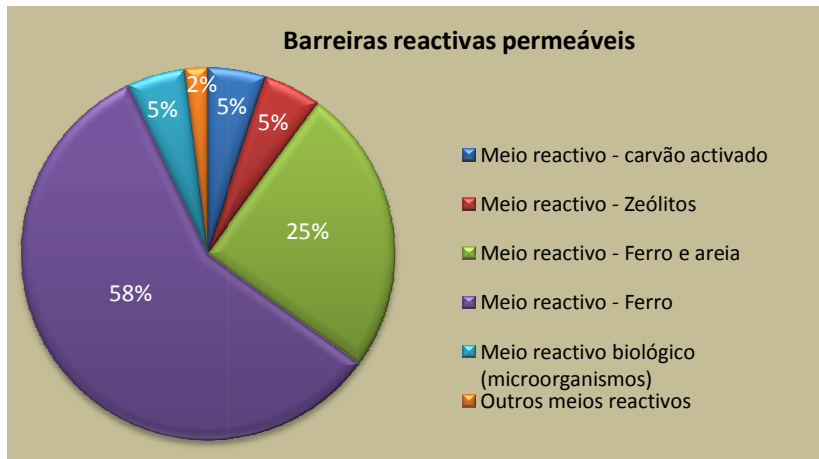


Figura 8 – Diferentes meios reactivos utilizados em BRP. (Adaptado de: Lourenço, 2006)

As principais considerações na hora de identificar o melhor meio reactivo são:

- Reactividade
- Actuação hidráulica
- Estabilidade
- Compatibilidade ambiental
- Disponibilidade e preço

3.4.1. Caracterização dos locais

O desenho e a colocação de uma barreira permeável baseia-se principalmente na boa caracterização do local, nas provas de avaliação da eficácia do material que compõe a barreira e numa modelação correcta. Se uma avaliação preliminar indica que o lugar é apto, o próximo passo é ver se os dados de caracterização do lugar são suficientes para localizar e desenhar a barreira. A informação importante requerida para um determinado lugar inclui o seguinte:

- Caracterização do aquífero
- Caracterização dos contaminantes

3.4.2. Factores limitantes à construção

Os factores que limitam e decidem o tipo de barreira a utilizar são:

- Profundidade do local
- Permeabilidade requerida para o material reactivo e porosidade
- Topografia do local
- O acesso ao local e o espaço disponível para o trabalho
- Imposições geotécnicas
- Características do solo e facilidade ou não de escavação
- Custos

3.4.2.1. Porosidade

Todas as rochas possuem vazios denominados poros ou interstícios. Quando uma rocha apresenta maior numero de poros do que outra diz-se que tem maior porosidade. Assim diz-se que a porosidade de uma rocha é o número de vazios que ela contém e define-se como a razão entre o volume de vazios e o volume da rocha, em percentagem.

Existem vários tipos de porosidade:

- 1) Porosidade inter-granular → areias e argilas;
- 2) Porosidade de fissuras → granitos e gnaisses;
- 3) Porosidade de canais → calcários, dolomites e rochas carbonatadas;
- 4) Porosidade não comunicante → basaltos.

No Quadro 7 enumeram-se os valores da porosidade para vários materiais:

Quadro 7 – Valores de porosidade para vários materiais. (Fetter, 1988)

Material	Porosidade (%)
Argila comum	45 - 55
Silte	40-50
Mistura de areia média a grossa	35-40
Areia média uniforme	30-40
Areia fina a média	30-35
Pedregulho	30-40
Pedregulho e areia	20-35
Arenito	10-20
Xisto	1-10
Calcário	1-10

Também é importante observar que nem toda a água armazenada nos poros pode ser libertada, uma vez que alguns poros não são interconectados ou porque algumas gotículas permanecem agarradas ao material sólido. Desta forma, é comum definir a porosidade efectiva para o fluxo como sendo a relação entre o volume de vazios drenáveis e o volume total do solo ou rocha. A porosidade efectiva assume a seguinte expressão:

$$\eta_{ef} = \frac{V_{VD}}{V_T} \quad (3)$$

sendo η_{ef} a porosidade efectiva, V_{VD} o volume de vazios drenáveis e V_T o volume total.

3.4.2.2. Condutividade hidráulica

É um coeficiente de proporcionalidade que leva em conta as características do meio, incluindo a porosidade, tamanho e distribuição das partículas, forma das partículas, arranjo das partículas, bem como as características do fluido de escoamento (Quadro 8).

Um aquífero é considerado anisotrópico quando a condutividade hidráulica é diferente para cada uma das direcções dos eixos coordenados. Um aquífero heterogéneo é formado por regiões com condutividades diferentes. Num meio isotrópico a condutividade hidráulica pode ser definida como a velocidade aparente para a água atravessar uma unidade de área da secção transversal do solo quando a perda de carga (gradiente hidráulico) for igual à unidade.

Quadro 8 - Faixa de valores de condutividade hidráulica para diversos materiais. (Fetter, 1988)

Material	Condutividade hidráulica (cm/s)
Argila	$10^{-9} - 10^{-6}$
Silte, silte arenoso	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia argilosa	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia siltosa, areia fina	$10^{-5} - 10^{-3}$
Areia bem distribuída	$10^{-3} - 10^{-1}$
Cascalho bem distribuído	$10^{-2} - 10^{-1}$

3.4.2.3. Permeabilidade dos materiais

A permeabilidade é a propriedade do solo que permite o escoamento de água através dele, sendo que todos os solos são mais ou menos permeáveis.

O conhecimento do valor da permeabilidade é muito importante em algumas obras de engenharia, principalmente na estimativa do caudal que percolará através do maciço e de fundações de barragens de terra, em obras de drenagem, rebaixamento do nível de água, etc.

O coeficiente de permeabilidade (Quadro 9) pode ser determinado através de ensaios de laboratório em amostras indeformadas ou através de ensaios "in situ". É função do tipo de material poroso, da granulometria e da disposição estrutural.

Quadro 9 - Faixa de valores de permeabilidade para diversos materiais (Fetter, 1988).

Material	Permeabilidade (cm/s)
Argila	10^{-6} ou menos
Silte	5×10^{-4} – 5×10^{-5}
Areia fina	5×10^{-2} – 5×10^{-3}
Areia grossa	$1 - 10^{-2}$
Cascalho	1.0 ou mais

3.4.3. Estimativa da longevidade

É de interesse determinar como a actuação da barreira se vê afectada com o passar do tempo e compreender exactamente que processos são os responsáveis pelo decréscimo dessa qualidade de actuação. Existem alguns métodos que podem ser utilizados previamente no laboratório para determinar se a actuação da barreira se está a deteriorar nomeadamente:

- Comparação de medidas tomadas em séries de tempo diferentes e de parâmetros hidrológicos.
- Análises de amostras retiradas do núcleo da célula reactiva.

Espera-se que o pico de efectividade da célula se dê quando as partículas metálicas reactivas são relativamente novas e só alguns minerais precipitados se tenham depositado nos poros intersticiais. Como o meio reactivo se oxida e corrói, e os poros vão-se obturando pelos precipitados dos minerais, a actuação da célula reactiva deverá diminuir com o tempo. Como tal alguns parâmetros importantes das águas subterrâneas deverão ser supervisionados tais como: pH, o potencial de oxidação-redução e o oxigénio dissolvido.

Estes estudos podem ser realizados através de ensaios em coluna, que permitem ter uma visualização mais próxima do que ocorrerá na realidade.

3.4.4. Ensaio de eficiência do material reactivo para a construção da barreira

Podem-se realizar ensaios de laboratório em “Batch” para uma rápida determinação do material reactivo e da sua eficiência, ou através de ensaios em coluna, que são ensaios mais representativos das condições encontradas “*in-situ*” e proporciona uma informação mais exacta.

4. Mecanismo de transporte

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo e águas subterrâneas dependem principalmente da natureza do contaminante e das características e tipo de solo/água subterrânea que se encontra, contudo, se for possível estimar as propriedades físicas e químicas mais importantes dos contaminantes poderemos compreender melhor o seu transporte e, assim, dimensionar melhor as barreiras para essas áreas contaminadas. Muitas são as variáveis que afectam os mecanismos, algumas das quais podem ser encontradas no Quadro 10.

Quadro 10 - Variáveis da interacção solo/solução contaminada. (Nobre, 1987)

Variáveis da solução contaminada	Variáveis do solo	Variáveis do ambiente
Tipo de Poluente	Tipo de Solo (origem, formação, etc.)	Condições Hidrogeológicas (antes e após a disposição)
Concentrações do contaminante e de outras substâncias presentes	Mineralogia	Condições aeróbicas
Densidade (variação com a temperatura)	Distribuição granulométrica	Condições anaeróbicas
Viscosidade (variação com a temperatura)	Estrutura do Solo	Temperatura (variação com o tempo e profundidade)
pH	Permeabilidade Porosidade efectiva	Microorganismos Presentes
Difusibilidade	Capacidade de Troca Iónica	Potencial de Óxidação - Redução
Radioactividade	Tipo e Teor de Matéria Orgânica Presente	-----

A água é o agente transportador de contaminante mais importante na obtenção e no entendimento da interacção solo-água (Mohamed, et al., 1992).

Num solo encontram-se três fases fundamentais, a sólida formada por minerais e matéria orgânica, a líquida, formada por água e a gasosa formada pelo ar do solo. Respectivamente, essas fases têm, em geral, 50%, 25% e 25 % (em volume) (Luchese, et al., 2002).

Assim, percebe-se que o solo pode ser entendido não apenas como material sólido, porque a água e o ar também são importantes na sua composição, e podem influenciar directamente na degradação ambiental de uma região.

Relativamente aos principais factores que controlam a migração de contaminantes através de meios porosos estes podem ser classificados em processos físicos ou processos químicos e biológicos por isso torna-se cada vez mais importante entender os mecanismos fundamentais do transporte de poluentes.

No Quadro 11 estão resumidos alguns aspectos desses mecanismos e que serão discutidos adiante.

Quadro 11 - Processos que afectam o transporte de poluentes no subsolo. Adaptado de (Gillham, 1981)

	Processos
Processos físicos e Processos químicos	Advecção
	Dispersão
	Difusão molecular
	Adsorção
	Intercambio Iónico
	Complexação
	Precipitação
	Partição de fases imiscíveis
	Reacções de oxidação – redução
Processos biológicos	Degradação aeróbica
	Degradação anaeróbica
	Co-metabolismo
	Ingestão biológica

4.1. Processos Físicos e Químicos

Dos processos indicados no Quadro 11 considera-se como processos de maior importância no transporte de contaminantes a advecção, a dispersão e a difusão molecular. As reacções químicas também devem ser consideradas no transporte de poluentes, dependendo do solo e da solução contaminada, em cada situação. As reacções químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração de contaminantes podem ser agrupadas em categorias, representadas no Quadro 11 (Gillham, 1981).

4.1.1. Advecção

Denomina-se de advecção o transporte de contaminantes devido ao processo de fluxo da água no solo. É o principal mecanismo de transporte dos contaminantes e pode variar muito, em função da condutividade hidráulica pois esta representa a maior ou menor resistência que o meio oferece à percolação da água e conseqüentemente aos contaminantes dissolvidos nela. Maiores valores de advecção proporcionam a circulação mais rápida do contaminante e, por sua vez o aumento do volume de água afectado, dificultando eventuais processos de remediação.

O tempo necessário para que uma pluma de contaminante se mova de uma distância L é determinado dividindo-se L pela velocidade de percolação, V_p , como ilustra a Figura 9.

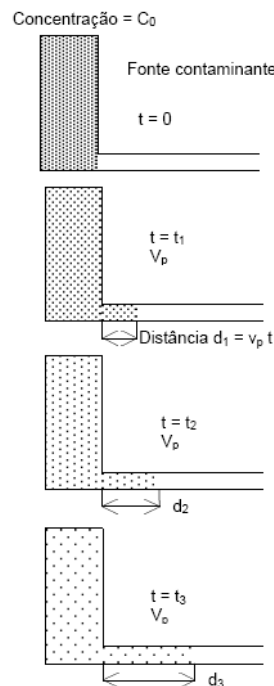


Figura 9 – Esquema do transporte advectivo e do decréscimo da concentração do contaminante com o tempo. (Booker, Quigley, & Rowe, 1995)

4.1.2. Dispersão mecânica

Este fenómeno causa um espalhamento do poluente devido às variações de velocidade de fluxo dentro do meio poroso (Nobre, 1987). A dispersão mecânica, em visão microscópica, resulta de três mecanismos básicos (Cherry e Freeze, 1979) . O primeiro ocorre em canais individuais, devido á rugosidade da superfície dos poros. As moléculas que estão mais próximas dos grãos têm maior atrito, portanto movem-se mais lentamente (Figura 10a).

O segundo depende do tamanho dos poros na trajetória. Com a diferença na área superficial de contacto entre o fluido e a superfície rugosa, a velocidade será maior ou menor (Figura 10b). O terceiro processo está relacionado com o comprimento da trajetória de fluxo (Figura 10c).

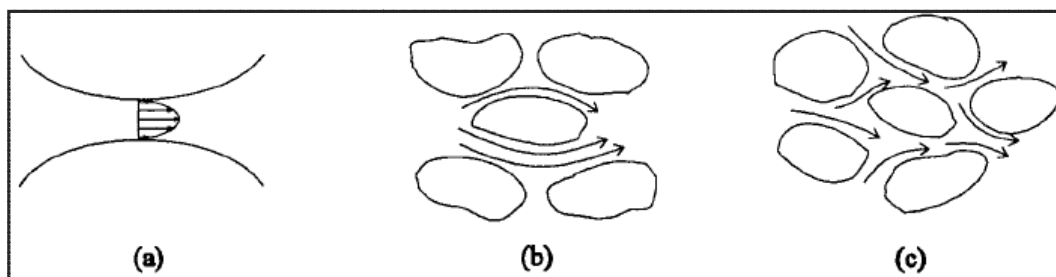


Figura 10 – Mecanismos físicos de dispersão mecânica em escala microscópica (Cherry & Freeze, 1979).

4.1.3. Difusão molecular

A difusão molecular caracteriza-se pela difusão de iões, átomos ou moléculas por forças de natureza molecular. Este tipo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas e envolve o movimento do contaminante de pontos de concentração mais baixa (baixo potencial osmótico) para pontos de mais altas concentrações, Figura 11. É caracterizado por um espalhamento do material quando há uma diferença de concentração, e predomina nos meios porosos onde a velocidade é mais lenta. O transporte desse tipo pode com o passar do tempo atingir grandes distâncias, mesmo quando o material percolado é de baixa permeabilidade.

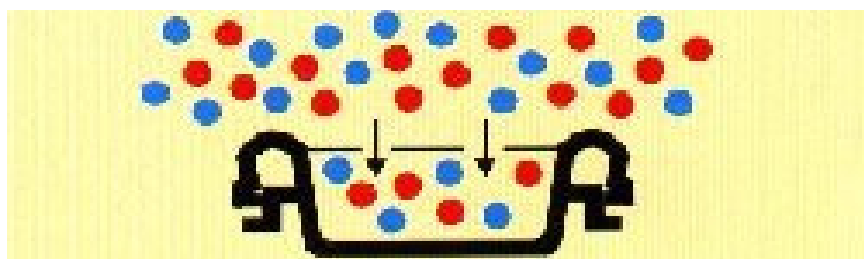


Figura 11 – Processo de difusão molecular. (Booker et al., 1995)

A densidade da solução contaminante tem influência no processo de difusão molecular porque determina para onde irá migrar a pluma de contaminação; se a densidade dessa solução é maior do que a da água subterrânea ela irá deslocar-se para as partes mais baixas do aquífero, no caso de densidades semelhantes ela espalhar-se-á pelo nível freático. (Leite & Zuquette, 1995b)

Esses processos dependem de características locais tais como permeabilidade, estratigrafia dos terrenos, capacidade de troca catiónica do solo, pH (potencial de hidrogénio), textura do solo, velocidade do fluxo, etc. Tais parâmetros tornam difícil a detecção, controle e previsão dos caminhos seguidos pela "pluma contaminante ou poluidora".

4.1.4. Sorção

Os processos de interacção entre o solo e o soluto que maior atenção merecem são os que resultam na acumulação do soluto no solo, pela sua transferência do fluido percolante para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção (Hasset & Banwart, 1989).

De acordo com Booker, et al., 1995 sorção corresponde ao processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reacção química. Deste modo, e de acordo com vários autores (Mitchell, 1991; Boscov, 1997) a sorção incluiria os processos de adsorção, absorção, sorção química e troca iónica.

4.1.5. Adsorção/desadsorção

A adsorção - desadsorção é um dos principais mecanismos que afecta o transporte de poluentes em meio subterrâneo. O termo adsorção designa o processo pelo qual os poluentes em solução ficam atraídos na superfície da matriz sólida envolvente, e desadsorção o processo pelo qual as espécies previamente adsorvidas, são libertadas para a fase líquida.

A adsorção positiva envolve a atracção dos catiões metálicos existentes na água, por partículas do solo carregadas negativamente. Deste modo, a adsorção diminui as concentrações dos metais em solução na água e retarda o seu movimento.

A adsorção de metais ocorre devido à presença de minerais de argila, matéria orgânica e outras substâncias cristalinas e amorfas que constituem o meio poroso (Freeze e Cherry, 1979).

As argilas, os óxidos e hidróxidos metálicos e a matéria orgânica constituem importantes substractos para a adsorção de diversas espécies dissolvidas.

4.1.6. Troca Iónica

A troca iónica é uma categoria específica de adsorção (Knox et al., 1993) e envolve a troca entre iões adsorvidos à superfície da matriz sólida e os iões presentes na solução aquosa.

Ocorre, geralmente, quando uma deficiência de carga no adsorvente, pode ser neutralizada mais eficientemente pelos iões em solução, do que pelos iões adsorvidos. Para determinar o potencial de troca iónica, deve ter-se em consideração a hierarquia dos iões preferenciais para os locais de troca. Os iões de maior valência substituem os de menor valência. No caso de iões com o mesmo estado de valência, observou-se que os de menor tamanho são preferencialmente trocados pelos de maior tamanho (Knox et al., 1993).

O substrato sólido geralmente envolvido na troca iónica é constituído por argilas, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos metálicos (Fe, Mn, Al).

O grau de adsorção dos iões permutáveis é um aspecto importante no transporte de elementos químicos sujeitos a troca iónica porque o grau de adsorção de um meio poroso é fortemente influenciado pela área de superfície disponível (Knox et al., 1993).

Geralmente, os solos argilosos têm capacidades de troca iónica (CTI) mais elevadas do que outros solos segundo Hamidi, 2000. A esmectite e a vermiculite são os minerais de argila que maior capacidade possuem para trocar catiões (e assim, possuem igualmente a maior capacidade para diminuir a sua mobilidade nos solos). Inserem-se, por isso, no grupo das argilas com elevada capacidade de troca catiónica (CTC), entre 40 e 120 meq/100g. A caulinite e a illite, pelo contrário, inserem-se no grupo das argilas de baixa CTC (rondando os 10 meq/100g) (Knox et al., 1993).

4.1.7. Precipitação – Dissolução

A circulação das águas subterrâneas por entre os materiais porosos ou rochosos com os quais contacta proporciona a sua dissolução parcial. Assim, a qualidade final das águas é marcada pela composição mineralógica do solo ou das formações rochosas, pela textura e permeabilidade e pelo tempo de contacto (Runnells, 1976).

Assim sendo, a composição natural das águas subterrâneas é fortemente influenciada pela dissolução e também pela dissolução incongruente dos minerais. A dissolução refere-se à completa solubilização de todos os elementos constituintes de um mineral (Knox et al., 1993). A dissolução incongruente consiste na solubilização parcial de determinados elementos constituintes de um mineral.

O inverso da dissolução é a precipitação, que ocorre devido a uma alteração das condições do meio (pH, potencial redox, temperatura, massa do elemento químico, etc.) capaz de conduzir ao

limite de saturação de um elemento químico na água, acabando este por precipitar (Knox et al., 1993).

A precipitação ocorre quando o pH das águas se torna mais alcalino favorecendo a reacção dos iões metálicos com a água para formar produtos de reacção, que precipitam como óxidos ou hidróxidos minerais, ou formando um revestimento sob os minerais do solo de óxidos e hidróxidos. É comum a precipitação de metais como hidróxidos, sulfuretos e carbonatos (Hamidi, 2000). Diversos autores analisaram a distribuição de metais pesados através de processos de extracção química sequencial (Harrison et al., 1981) tendo chegado à conclusão que os carbonatos e os óxidos de Fe-Mn são os compostos que retêm preferencialmente o Pb, Cd e Zn, enquanto que para o Cu as fases orgânica e residual são mais importantes.

CAPITULO 4 – FERRO

CAPITULO 4 – Ferro

4.1. Introdução

Este capítulo irá fazer referência a algumas propriedades do ferro e explicar a forma de como o ferro pode ser usado na remediação geoambiental. O ferro foi escolhido por possuir características físico-químicas adequadas, transformando os contaminantes em compostos potencialmente não perigosos, além de ser um metal de fácil aquisição e de existir sob a forma de resíduo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objectivo avaliar a eficiência do ferro metálico na remoção de Cr^{6+} .

O ferro (do latim *ferrum*) é um elemento químico, símbolo Fe, número atómico 26 e massa atómica 56, sólido em temperatura ambiente. O Quadro 12 indica algumas das principais características do metal.

Quadro 12 – Características gerais do ferro.

ESTADO FÍSICO E APARÊNCIA	Metálico brilhante com tons cinzentos e aspecto lustroso.
DENSIDADE	7,87
NUMERO ATÓMICO	26
MASSA ATÓMICA RELATIVA	55,845
PONTO DE FUSÃO	1538 °C
PONTO DE EBULIÇÃO	2861 °C

É um metal encontrado no grupo 8 (8B) da Tabela Periódica. Como características principais cita-se que é um metal de transição, é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 5%); entre os metais só o alumínio é mais abundante.

Encontra-se na Natureza a fazer parte da composição de diversos minerais, entre eles a cromite (FeCr_2O_4), a hematite (Fe_2O_3), a ilmenite (FeTiO_3), a magnetite (Fe_3O_4), e a pirite (FeS_2) entre outros. Para se obter ferro no estado elementar, os óxidos são reduzidos com carbono, e imediatamente são submetidos a um processo de refinação para retirar as impurezas presentes. Caracteriza-se pela grande ductilidade, que permite transformá-lo em fios e arames, e maleabilidade, que facilita a fabricação de folhas laminares. Entre as suas propriedades físicas destaca-se o magnetismo, que o torna um óptimo material para fabricar ímanes.

As propriedades químicas do ferro são inalteráveis à temperatura ambiente e quando exposto ao ar seco, mas em presença de ar húmido sofre oxidação e transforma-se lentamente em ferrugem (óxido de ferro), o que pode ser evitado se o ferro for revestido de metal mais resistente à corrosão, como zinco (ferro galvanizado), estanho (folha-de-flandres) ou crómio (ferro cromado). Na natureza, apresenta-se principalmente combinado com o oxigénio em forma de óxidos: hematite (Fe_2O_3) de teor elevado, cerca de 60 a 70%, magnetite (Fe_3O_4) com elevado teor 72%, limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NH}_2\text{O}$) de teor inferior a 60% e na forma de carbonato: siderite (FeCO_3) com médio teor por volta dos 48% (quadro 13).

Quadro 13 – Principais minérios de ferro de ocorrência Natural.

Tipo	Exemplos	Fórmula
Sulfuretos	Pirite	FeS_2
	Calcopirite	FeCuS_2
Óxidos e Hidróxidos	Hematite	Fe_2O_3
	Magnetite	Fe_3O_4
	Cromite	FeCr_2O_4
Carbonatos	Siderite	FeCO_3
Silicatos	Olivina	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
	Clorite	$(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

O ferro é um elemento essencial encontrado praticamente em todos os seres vivos. Ele cumpre variadas funções, está presente na hemoglobina e o nosso organismo requer cerca de 0,01 mg de dose diária (Oliveira de Sousa, 2007).

Faz parte da cultura humana há séculos, sendo que as suas propriedades físicas e químicas lhe conferem uma enorme importância nos mais diversos ramos produtivos (Freire e Pereira, 2004).

4.2. Uso e ocorrência

No mercado mundial do minério de ferro a China, no ano de 2007, o Brasil e a Austrália destacam-se como principais países produtores de Ferro. As reservas mundiais atingem 370 bilhões de toneladas, com a Ucrânia a possuir 18,4%, o Brasil 7,2%, a China 12,4% e a Austrália 10,8% e a Rússia 15,1%. Segundo (António e Jesus, 2007) estes são os países detentores das maiores reservas deste minério, Quadro 14.

Quadro 14 – Discriminação dos países produtores de Ferro (António & Jesus, 2007).

Discriminação	Reservas (10 ⁶ t)		Produção (10 ³ t)		
	Países	2004 ^(e)	%	2003 ^(e)	2004 ^(e)
Brasil	26.706	7,2	234.478	262.029	20,8
Austrália	40.000	10,8	187.000	220.000	17,5
China	46.000	12,4	261.000	280.000	22,2
Rússia	56.000	15,1	92.000	95.000	7,5
Ucrânia	68.000	18,4	62.000	66.000	5,2
Total	370.000	63,9,0	1.160.000	1.260.000	73,2,0

Este elemento aparece ainda como constituinte subsidiário em quase todas as rochas e seres vivos, tanto vegetais como animais.

4.3. Aplicações

Na Europa, o trabalho com o ferro remonta ao ano de 1700 a.c. Desde o tempo dos Hititas até ao final da Idade Média, a preparação do ferro era feita da mesma forma: camadas alternadas de minério de ferro e madeira (ou carvão) eram aquecidas até se obter uma massa de metal fundido, a qual era necessário martelar enquanto quente, para remover as impurezas, de forma a obter o ferro em bruto, pronto a ser forjado. A forja era feita a pouca distância do local onde o metal era preparado, e consistia originalmente num buraco cónico, onde o terreno funcionava como uma fornalha. O processo foi sendo gradualmente aperfeiçoado: de poucos quilogramas no início, a quantidade de ferro obtido aumentou para os 50 a 60 quilogramas por altura da Idade Média. (Associação Portuguesa de construção metálica e mista)

O ferro é o metal mais usado, com 95% em peso da produção mundial de metais. Devido ao seu baixo preço e dureza, é especialmente empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios.

Os óxidos de ferro apresentam variadas aplicações em pinturas. A magnetite (Fe₃O₄) e o óxido de ferro III (Fe₂O₃) têm aplicações magnéticas.

4.4. Exposição ambiental ao ferro

No ar, segundo Jugsujinda e W.H., 1996, os níveis médios de ferro no ar em áreas urbanas são de $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pode-se encontrar níveis superiores a $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas adjacentes a indústrias siderúrgicas.

O processo siderúrgico liberta para o ambiente um conjunto de substâncias na forma de material particulado, gases e vapores.

Na água, destinada ao abastecimento doméstico, o limite de ferro (na forma solúvel) é de $0,2 \text{ mg}/\text{L}$ (Decreto-Lei 243/2001, 5 de Setembro).

4.5. Toxicidade

O ferro é citotóxico e pode ser letal afectando quase todos os órgãos, sendo considerado um “veneno” sistémico intracelular. A absorção de ferro é normalmente regulada de modo a evitar a acumulação no organismo, porque não há nenhum mecanismo fisiológico que consiga eliminar o excesso de ferro no corpo. A toxicidade do ferro deve-se à sua acumulação no organismo na forma livre ou seja, não ligado a moléculas protectoras como a transferrina ou a ferritina e está relacionada em grande parte com o processo de absorção do mesmo, uma vez que quanto maior for a sua ingestão maior o risco de surgirem os efeitos tóxicos do metal. Os valores de dose potencialmente fatal para os adultos é de $30\text{mg}/\text{Kg}$ de peso corporal e a dose tóxica estimada para uma criança é de $20 \text{ mg Fe}/\text{kg}$ de peso corporal.

4.5.1. Toxicidade crónica

A sobrecarga crónica em ferro não produz sintomas óbvios até ocorrer um significativo dano num tecido de um órgão vital. Assim, os primeiros sinais indicativos de intoxicação crónica por ferro envolvem desconforto abdominal, letargia e fadiga. A falta de sintomas específicos e a gravidade associada aos danos que podem causar sugere um acompanhamento e detecção de pacientes de alto risco. Os principais órgãos alvos da toxicidade do ferro são o coração, o fígado, o sistema endócrino apesar de outros sistemas também poderem ser afectados.

4.5.2. Toxicidade aguda

A toxicidade aguda está associada à ingestão de elevadas quantidades de ferro e ao contrário do que acontece na toxicidade crónica à qual não existem sintomas óbvios associados, a intoxicação aguda por ingestão (é a mais frequente) inclui numerosos sintomas que aparecem progressiva e rapidamente, sendo estes de natureza gastrointestinal (nas primeiras horas após a ingestão) que se devem não só à lesão directa da mucosa como também à translocação de fluido para ao lúmen do tracto gastrointestinal (Skocznska, et al., 2007).

Algum tempo após a ingestão segue-se um período de estabilização, em que o ferro absorvido é rapidamente removido da circulação por uptake celular, mas depois vai afectar a função mitocondrial por indução de fenómenos de stress oxidativo. A alteração desta função é caracterizada por choque, acidose, coagulopatia, hiper ou hipoglicémia e necrose tubular aguda. A falha hepática aguda pode ocorrer até dois dias após a intoxicação aguda e em quatro semanas scarring gastrointestinal. Assim apesar do mecanismo de toxicidade ser igual verifica-se que os efeitos tóxicos crónicos e agudos do metal são sentidos ao nível de diferentes órgãos e tecidos sendo que a toxicidade aguda atinge principalmente o sistema gastrointestinal, a função mitocondrial e hepática.

4.5.3. Toxicidade por exposição ocular

A exposição ocular ao ferro metálico tem acção local e provoca sensação de irritação, hiperemia da conjuntiva, formação de um anel cor de ferrugem a volta da córnea.

4.5.4. Toxicidade celular

Quando ligada a transferrina, a outros transportadores ou proteínas de armazenamento o ferro não causa danos celulares uma vez que não pode participar em reacções oxidativas. No entanto, quando os níveis deste estão aumentados a capacidade dessas proteínas em neutralizar os efeitos tóxicos do ferro é excedida. Assim, o ferro estabelece ligações fracas com várias proteínas de baixo peso molecular no plasma e nas células e nesta forma propaga os danos celulares por um mecanismo de peroxidação de organelos como a mitocôndria, lisossomas e membranas sarcoplasmáticas.

4.6. Recuperação geoambiental pelo ferro zerovalente

Desde à muito tempo que se sabe que a presença de compostos orgânicos em meio aquoso pode acelerar a corrosão de materiais metálicos, principalmente os à base de ferro (Gillam e O'hannesin, 1994).

Desta maneira, chega a ser surpreendente que a reacção inversa, ou seja, a modificação/degradação de compostos orgânicos por metais de valência zero, não tenha recebido muita atenção até o final do século passado (Gillam e O'hannesin, 1994).

A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada, na forma de patente, em 1972 (Fischer e Sweeny, 1972). Contudo, o volume de trabalhos sobre a remediação de compostos poluentes via degradação redutiva com metais elementares só se tornou expressivo na década de 90 (Cheng et al., 2002; Zhang, 2003). Vários metais (tais como Zn, Sn, Pt, etc) podem ser utilizados neste tipo de degradação, mas a utilização do ferro tem merecido grande destaque (Cheng et al., 2002; Zhang, 2003).

Vários laboratórios de pesquisas por todo o mundo têm demonstrado, no decorrer dos últimos anos, que partículas de ferro podem degradar muitos compostos orgânicos. O pesquisador R. W. Gilham (Gillam e O'hannesin, 1994) coordenou um trabalho de despoluição *in situ* de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos clorados. Nesta experiência foi construída uma barreira permeável, Figura 12, onde no centro foi colocado pó de ferro metálico com partículas de tamanhos micrométricos, e nas extremidades areia. Esta barreira foi colocada em posição perpendicular ao fluxo das águas subterrâneas. Durante o processo de difusão dos compostos orgânicos clorados no interior da barreira, ocorreu uma interacção dos poluentes com o Fe^0 , que promoveu a desintegração dos compostos químicos orgânico-clorados, obtendo-se água pura (Gillam e O'hannesin, 1994; Wang e Zhang, 1997; Wang, 2003).

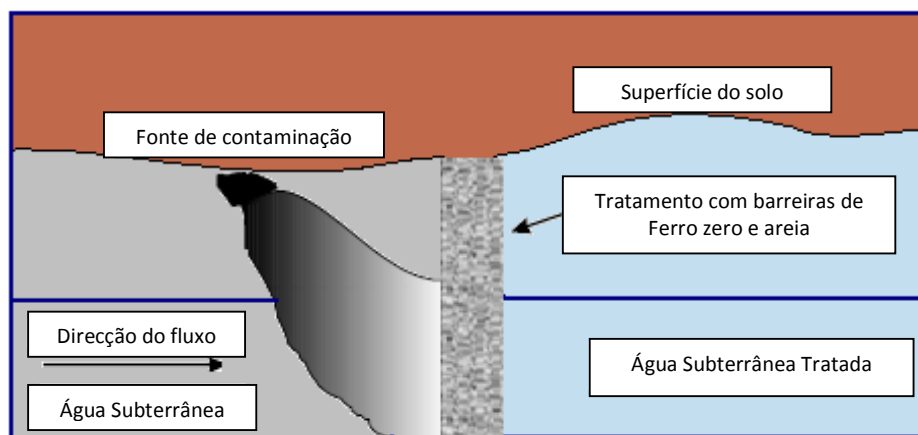


Figura 12 - Barreira permeável constituída por areia e Fe^0 , utilizada na descontaminação de águas subterrâneas contaminadas (Gillam e O'hannesin, 1994; Wang e Zhang, 1997; Wang, 2003).

Daí que a ampliação de aplicabilidade dos processos redutivos com Fe^0 tem sido objecto de esforços constantes e de novos estudos. Com este objectivo várias pesquisas estão a ser direccionadas para que esta técnica possa ser cada vez mais utilizada na remediação de solos e águas contaminadas com metais pesados altamente oxidados, como por exemplo, a redução do tóxico Cr^{6+} para Cr^{3+} , processo estudado neste trabalho.

4.7. Evolução na remediação com ferro zero

Pesquisas demonstraram que a redução de muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos poderia estar associada ao processo de oxidação do ferro, (Gillam e O'Hannesin, 1994) no qual esses contaminantes são transformados em espécies menos tóxicas ou isentas de toxicidade.

Alguns autores (Roy et al., 2003) utilizaram o ferro de valência zero no processo de degradação redutiva de corantes e observaram que no tratamento oxidativo sob condições aeróbias, ocorre a redução da molécula do corante pelo Fe^0 e posterior oxidação dos produtos por reacções do tipo Fenton:



Segundo estes investigadores, o O_2 e Fe^0 em meio ácido geram condições favoráveis à formação de peróxido de hidrogénio que reage com os iões Fe^{2+} , levando à formação de hidroxilos. Esses hidroxilos são espécies com grande potencial de oxidação capazes de degradar muitos compostos orgânicos.

Foi estudado por Gauch, em 2001, a redução, pelo Fe^0 , de alguns pesticidas organoclorados e observou-se a sua completa degradação em poucos minutos de tratamento. Concluiu-se também que, quanto mais escasso de electrões for o composto a ser degradado mais favorável seria a sua redução pelo Fe^0 .

Powell et al., em 1995 sugeriram que os mecanismos da redução de Cr^{6+} por Fe^0 são um ciclo e consistem na corrosão eletroquímica das múltiplas reacções.

Alowitz e Scherer, 2002 avaliaram o efeito do tipo de ferro, da massa e a área de Fe^0 e o valor do pH na taxa da redução de Cr^{6+} por Fe^0 .

Ponder, et al., 2000 testou partículas nanométricas de Fe^0 com o objectivo de separar e imobilizar os iões de Cr^{6+} numa solução aquosa. Entretanto, devido à reactividade extremamente elevada, as nanopartículas de Fe^0 inicialmente formadas tendem a reagir rapidamente com os meios circundantes ou a aglomerarem-se rapidamente, resultando na formação de numerosas partículas grandes e na rápida perda de reactividade.

CAPITULO 5 – TÉCNICAS E METODOLOGIAS

CAPITULO 5 – Técnicas e metodologias

5.1. Introdução

Com o objectivo de analisar o comportamento do crómio ao ser transportado através de materiais de características diferentes, simulou-se o transporte desse contaminante, em laboratório, através de ensaios em coluna. Para representar o meio poroso, foram utilizados dois materiais de características diferentes, areia granítica e areia calcária.

A caracterização física destes materiais foi realizada recorrendo à determinação de curvas granulométricas. O conhecimento das propriedades do material tem a finalidade de fornecer os parâmetros que permitam estipular comparações entre eles nos resultados finais dos ensaios.

Como contaminante, foi utilizado o crómio hexavalente, preparado a partir da solução de dicromato de potássio.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção do Instituto Superior de Engenharia do Porto, no laboratório do GRAQ (Grupo de Reacções de Análises Químicas) do Instituto Superior de Engenharia do Porto e no CIGAR (Centro de Investigação Geo-Ambiental e Recursos) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

No presente capítulo, apresentam-se as metodologias e os resultados obtidos para a caracterização do material. Além disso, detalham-se os procedimentos adoptados para a execução dos ensaios de coluna e para a execução dos ensaios em “batch” utilizados na parte inicial das experiências, bem como os reagentes, materiais e equipamentos necessários à execução dos ensaios laboratoriais.

5.2. Metodologias dos ensaios em “batch” ou ensaios em solução

O objectivo principal deste trabalho consiste na avaliação e comparação do desempenho do ferro na remoção do Cr^{6+} . O trabalho envolve, além da componente experimental, a análise de resultados, e com este propósito foi desenvolvido uma linha de trabalho que consistiu no estudo da degradação em “batch” do Cr^{6+} , aplicando o ferro granular. Os parâmetros analisados foram a temperatura, concentração, pH e a massa de ferro que possibilita assim a comparação da cinética de remoção de Cr^{6+} .

As soluções de Cr^{6+} foram preparadas a partir do dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

O crómio hexavalente é determinado colorimetricamente através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2N). Optou-se pela concentração de ácido sulfúrico de 0,2 Normal porque se adoptou por seguir o procedimento utilizado pelo Standard Methods (APHA A. W., 2005) ou seja, método colorimétrico.

Uma porção apropriada dessa solução é transferida para o espectrofotómetro e determina-se a absorvância. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, como o procedimento do Standard Methods o indicava.

Antecipadamente à análise da absorvância das amostras recolhidas, construiu-se uma curva de calibração com soluções de concentrações diferentes de crómio para verificar se existia uma correlação linear entre as absorvâncias e as concentrações de crómio.

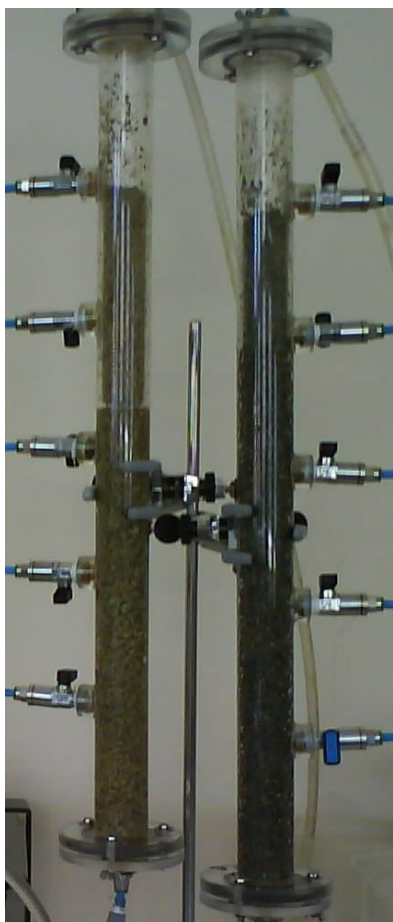
Após a análise dos resultados obtidos com ferro granular, procederam-se a outros estudos, também em “batch” mas com o objectivo de comparar a eficácia na remoção do Cr^{6+} de três tipos de ferro de granulometria diferentes.

Para o objectivo pretendido, procedeu-se aos seguintes passos:

- Caracterização dos 3 tipos de ferro sujeitos à análise.
- Lavagem dos ferros com soluções de ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico e hidróxido de sódio de concentrações de 0,02N, 0,06N e 0,2N.
- Preparação da solução de Cr^{6+} .
- Realização de ensaios com os ferros não sujeitos a qualquer tipo de tratamento para comparação com os sujeitos a pré-tratamento.
- Análise da solução no espectrofotómetro.
- Comparação entre os resultados obtidos com os diferentes tipos de ferro e as diferentes concentrações dos reagentes escolhidos para o pré-tratamento.

Os resultados destes ensaios são pormenorizadamente referidos no capítulo referente à análise de resultados, capítulo 6 – desenvolvimento do estudo.

5.3. Metodologias dos ensaios em coluna



Os ensaios de coluna são realizados para simular uma lavagem de solo “*in situ*” ou de um processo industrial de lavagem em coluna. Com este ensaio, obtém-se o perfil de concentração de um contaminante e os seus subprodutos ao longo da coluna.

Estes ensaios são úteis para determinar taxas de remoção de contaminantes, em condições mais aproximadas às encontradas na realidade, com a fixação da velocidade de fluxo de uma bomba peristáltica. Estas taxas podem servir de base para parâmetros que vão permitir determinar o tempo de residência do contaminante no material reactivo. Utilizando o tempo de residência e a taxa de fluxo, a espessura da zona de tratamento pode ser determinada.

As concentrações do contaminante são medidas na entrada e ao longo da coluna, figura 13, onde existem pontos de amostragem, até que um estado estacionário da concentração esteja conseguido, isto é, até que as concentrações sejam aproximadamente constantes. (Blowes et al., 1997)

Figura 13 – Colunas utilizadas nos ensaios.

A taxa de degradação ou do desaparecimento do contaminante são determinadas usando modelos cinéticos.

O ponto de ruptura de uma coluna é definido arbitrariamente mas geralmente considera-se como 5% da concentração inicial ($C/C_0=5\%$). O ponto de exaustão indica o completo esgotamento da coluna ($C/C_0=1$), existindo no entanto outros critérios de definição de ponto de ruptura. Neste trabalho para efeitos de comparação de gráficos utilizou-se como ponto de ruptura $C/C_0=5\%$.

Embora os ensaios de coluna sejam mais caros e dispensem mais tempo, conduzem normalmente a umas taxas de desempenho mais aproximadas ao que acontece no campo e fornecem uma melhor oportunidade de examinar os produtos das reacções, podendo proporcionar informação útil referente ao funcionamento a longo prazo.

O ensaio consistiu em fazer percolar o contaminante, crómio, com o auxílio de uma bomba peristáltica que o encaminhou para as duas colunas, cada coluna era preenchida com areia tendo-se experimentado dois tipos; areia granítica (Figura 14) e areia calcária (Figura 15).

O ferro também foi colocado em contacto com o material e procedeu-se à realização de diferentes ensaios com configurações diferentes na coluna.

O objectivo foi observar as diferenças de comportamento entre esses posicionamentos e avaliar outros parâmetros como a permeabilidade, a porosidade e o caudal.



Figura 14 – Areia granítica dividida em lotes.



Figura 15 – Areia calcária dividida em lotes.

Montadas as colunas foram colhidas amostras nos pontos de amostragem escolhidos e as amostras foram analisadas no espectrofotómetro para a determinação da absorvância e consequente determinação da concentração final de crómio.

5.3. Descrição do equipamento

O equipamento utilizado é representado na Figura 16 e Figura 17. Nelas se pode visualizar a configuração básica já descrita e que consta de uma bomba peristáltica modelo ISMATEC BV-GES, ligada por intermédio de tubos de silicone às duas colunas. As colunas foram mandadas construir especificamente para este trabalho, de material em pespex, comprimento 65cm, diâmetro interior 3cm, com 5 pontos de amostragem distribuídos uniformemente pela coluna e espaçados entre eles em 10cm. O espectrofotómetro de ultra violeta é de marca JENWAY modelo 6100.



Figura 16 – Espectrofotómetro.

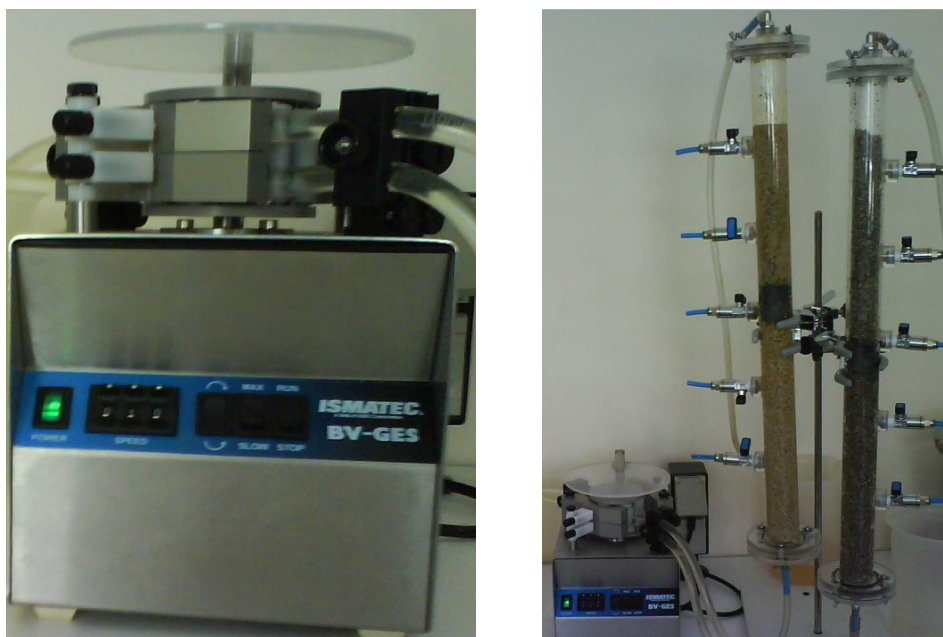


Figura 17 – Bomba peristáltica e aspecto geral da ligação do equipamento às colunas do ensaio.

5.4. Descrição do material e reagentes

Os reagentes necessários, Figura 20, para os ensaios foram a difenil carbazida (Figura 18), o dicromato de potássio (figura 19), ácido sulfúrico, acetona, água desmineralizada e o ferro. Foram utilizados três tipos de ferro: ferro comercial granulometria entre 0,3mm-0,6mm, ferro de granulometria grossa (código do reagente: I/0850/60, número CAS: 7439-89-6, produtor: Fisher Scientific) e ferro de granulometria fina (código do reagente: I/0850/63, número CAS: 7439-89-6, produtor: Fisher Scientific).



Figura 18 – Solução de crómio (VI) após complexação pela difenilcarbazida.

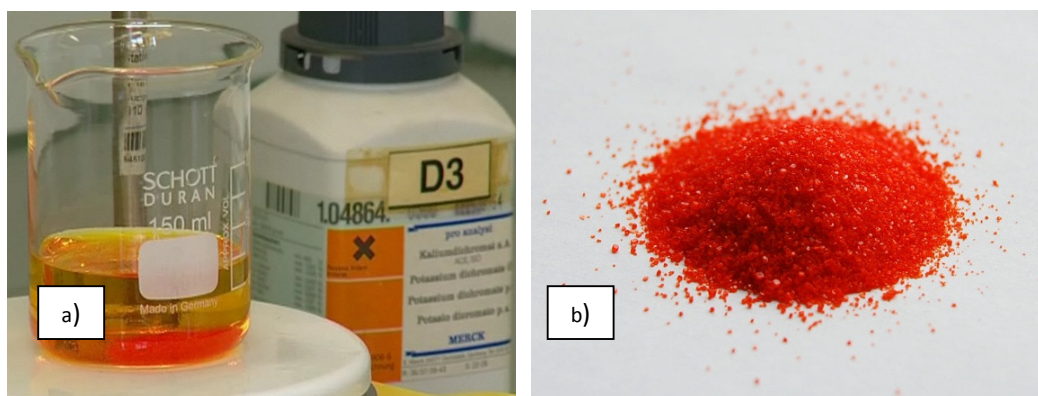


Figura 19 – Dicromato de potássio em solução aquosa (a) e dicromato de potássio sólido (b).

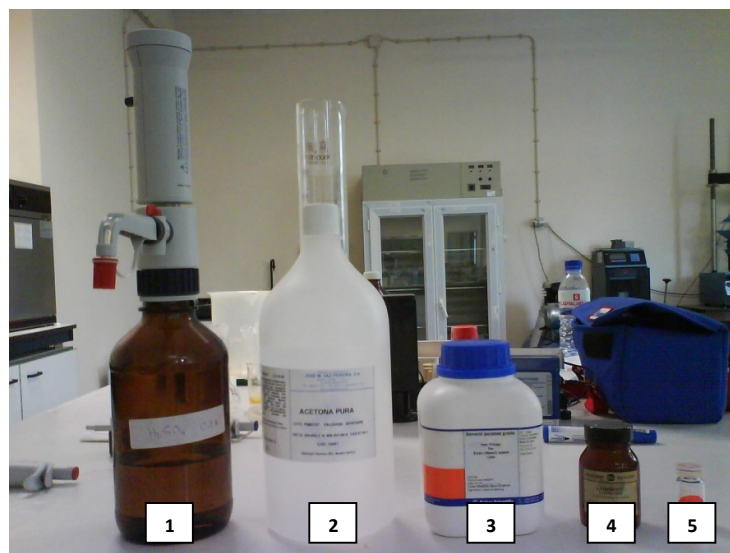


Figura 20 – Reagentes: 1-ácido sulfúrico. 2-Acetona. 3-Ferro 4-Difenil carbazida. 5-Dicromato de potássio.

5.5.1. Caracterização hidrogeológica dos materiais

Foram realizados ensaios de caracterização geotécnica nas duas areias utilizadas nos ensaios. Essa caracterização passa por uma análise granulométrica e pelo estudo da permeabilidade e da porosidade do material.

A análise da distribuição do tamanho das partículas permite obter conhecimentos sobre a textura, a uniformidade e o tamanho médio dos grãos.

A distribuição do tamanho do grão pode indicar um possível potencial de movimento da água através do material, assim como a sua compressibilidade. A análise da distribuição das dimensões dos grãos, denominada análise granulométrica, tem como objectivo determinar os tamanhos dos diâmetros equivalentes das partículas sólidas em conjunto com a proporção de cada fracção constituinte do solo em relação ao peso de solo seco. A curva granulométrica é normalmente apresentada num gráfico semi-log, com o diâmetro equivalente das partículas numa escala logarítmica e a percentagem de partículas com diâmetro inferior à abertura dos peneiros (percentagem que passa) em escala linear. No entanto existem outros tipos de representação de curvas granulométricas como por exemplo curvas de crescimento descritas por Naime et al., (2001), Fredlund et al., (2000), Haverkamp & Parlange (1986), (Lima & Silva, 2002) entre outros.

Os coeficientes de uniformidade e curvatura de uma determinada curva granulométrica são obtidos a partir de alguns diâmetros equivalentes característicos do solo na curva granulométrica.

São eles: D_{10} (diâmetro efectivo, diâmetro equivalente da partícula para o qual 10% das partículas são mais finas que o diâmetro efectivo), D_{30} e D_{60} (o mesmo que o diâmetro efectivo mas para as percentagens de 30 e 60%, respectivamente).

O ensaio de granulometria é realizado com base em 3 procedimentos distintos: peneiramento, Figura 21, sedimentação e difracção de raios-x.



Figura 21 – Sequência de peneiros.

5.5. Cinética

É muito importante estudar a velocidade das reacções químicas. O estudo da velocidade das reacções e dos factores que nela influem é exactamente o objecto de estudo da cinética química. Um aumento de temperatura sempre acarreta um aumento na velocidade das reacções. No final do século XIX, Van't Hoff estabeleceu uma lei que dizia o seguinte: *“uma elevação de 10°C na temperatura duplica a velocidade de uma reacção química”*. Actualmente existem muitas excepções a essa lei reconhecendo contudo sempre que, a temperatura é um dos factores que mais influencia a velocidade de uma reacção e que de facto um aumento da temperatura provoca um aumento não só da frequência de choques entre as moléculas reagentes como também, a energia com que as moléculas se chocam.

Para a reacção química genérica:



Tem-se uma equação cinética da forma:

$$\text{velocidade} = k [A]^x \cdot [B]^y \quad (6)$$

Onde:

k = constante de velocidade da reacção (velocidade específica).

$[A]$ = concentração molar de A

$[B]$ = concentração molar de B

Obs: a soma $x + y$ denomina-se de ordem da reacção.

- Temperatura. Normalmente a velocidade das reacções aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que a temperatura afecta a velocidade específica;

- Estado de agregação dos reagentes. Normalmente a velocidade segue esta ordem: gases > soluções > líquidos puros > sólidos;

- Presença de um catalizador ou inibidor. O catalizador acelera a velocidade da reacção e o inibidor diminui a velocidade de uma reacção química;

- Luz. A presença de luz de certo comprimento de onda também pode acelerar certas reacções químicas.

A energia mínima que as moléculas devem possuir para reagirem ao choque, isto é, para se obter uma colisão efectiva, denomina-se de energia de activação (E_a).

Pode-se dizer que a energia de activação é uma barreira de energia que deve ser transposta para que a reacção possa vir a ocorrer.

A energia que uma molécula possui depende da natureza da molécula. Se a molécula é um único átomo, ela possui energia cinética devido à sua movimentação e também, possui energia adicional se alguns dos seus electrões estiverem num estado de energia maior do que o estado normal, chamado de estado original. Diz-se que um átomo ou molécula está no estado excitado, quando possui esta energia adicional.

A energia pode ser distribuída por si mesma entre uma série de colisões das moléculas, e a maior parte do estado excitado tem curta duração e suficiente para elas retornarem ao estado original rapidamente.

A distribuição da energia total numa reacção química segue a distribuição de Maxwell - Boltzmann, a qual simplificando para fins de uso em cinética química toma a forma:

$$M_E/M = e^{(-E_a/RT)} \quad (7)$$

Ou:

$$[M_E]/[M] = A e^{(-E_a/RT)} \quad (8)$$

Onde:

M = número total de moléculas

M_E = número de moléculas que possuem uma energia maior que E_a

R = constante geral dos gases

T = temperatura absoluta (K)

A = absorvância

A curva de Maxwell – Boltzmann (Figura 22) mostra que a maior parte das moléculas tem uma energia média, E_{med} , no entanto, só as moléculas com energia igual ou superior à energia de activação (E_a) é que conseguem reagir.

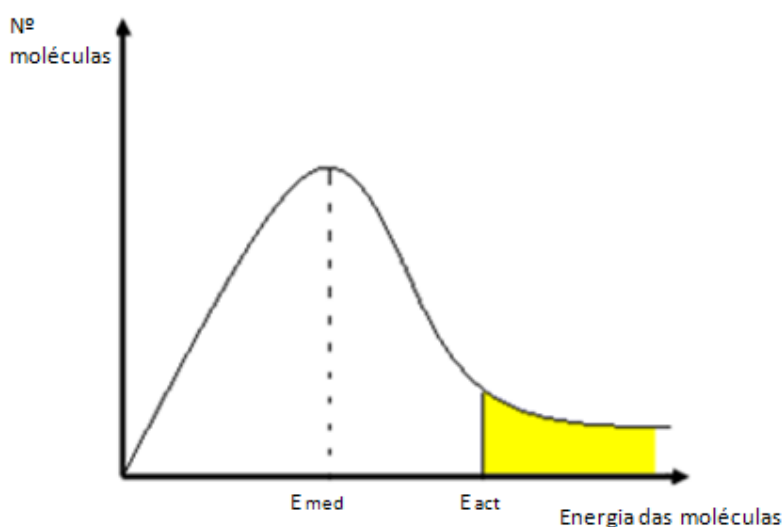


Figura 22 – Curva de Maxwell – Boltzmann.

Em 1889 foi sugerida uma equação denominada de equação de Arrhenius que estabelece a base de relacionamento entre a energia de activação e a velocidade na qual a reacção se processara.

A equação de Arrhenius pode ser explicada em termos de uma simples teoria cinética (Figura 23).

E_a representa a barreira de energia para uma reacção química, de acordo com a Figura 24, e $e^{-E_a/RT}$ representa a proporção de moléculas que possuem energia maior que a E_a e, portanto capazes de transpor a barreira de energia. À medida que a temperatura aumenta $e^{-E_a/RT}$ também aumenta.

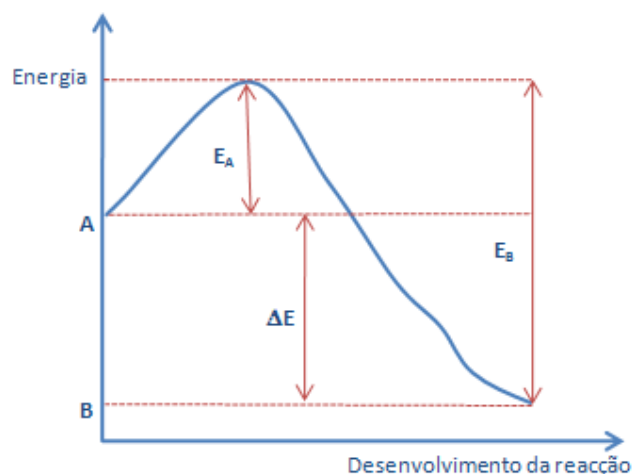


Figura 23 – Equação de Arrhenius explicada pela teoria cinética. Adaptado de Encyclopedia, 2008.

Da equação de Arrhenius, a energia de activação pode ser expressa como:

$$\ln (k_2/k_1) = (E_a/R) (1/T_1 - 1/T_2) \quad (9)$$

onde k_2 e k_1 são as constantes de velocidade às temperaturas T_2 e T_1 , em graus Kelvin, E_a é a energia de activação para a reacção, dada $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, e R é a constante dos gases ideais, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Uma relação de $\ln (k_2/k_1)$ em função de $1/T$ resulta numa recta cuja inclinação é o valor de E_a/R .

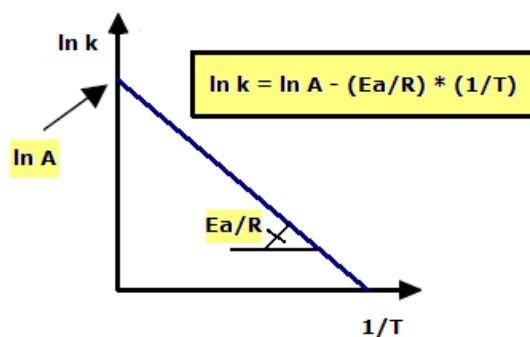


Figura 24 – Representação gráfica da equação de Arrhenius.

Os dados cinéticos obtidos podem ser apresentados na forma de uma tabela de valores X, Y ou na forma de um gráfico de acordo com uma função $y = f(x)$. Além de ser uma maneira mais económica de apresentar os dados, o gráfico é também mais efectivo por proporcionar ao experimentador, uma visão mais intuitiva de como as variáveis da experiência estão relacionadas.

5.6.1. Ordem das Reacções

Toda a ordem cinética de uma reacção é definida pelo número de moléculas que aparecem no lado direito da expressão da velocidade da reacção (quadro 15). A ordem da reacção em relação a espécies particulares é definida se estas espécies aparecem uma ou mais vezes. Por exemplo, se o lado direito de uma equação de velocidade é $[A]^m [B]^n$, então a ordem da reacção será $m + n$ e a ordem da reacção será "m" em relação à [A] e "n" em relação à [B]. Ordem zero significa que a velocidade de reacção não varia em função da concentração das espécies presentes.

Quadro 15 – Exemplos de ordens de reacção.

Lei da Velocidade	Ordem
$V = k$	0
$V = k[A]$	1
$V = k[A]^2$	2
$V = k[A][B]$	1 em [A] e 1 em [B] Total = 2
$V = k[A]^{1/2}$	1/2
$V = k[A][B]^{1/2}$	1 em [A] e 1/2 em [B] Total = 3/2

5.6.2. Reacção de ordem zero

“A reacção é de ordem zero quando a velocidade da reacção química é independente da concentração do reagente”.

Leis de velocidade de ordem zero não são muito comuns. A maioria das reacções químicas segue leis de velocidades de primeira e segunda ordem.

A lei de velocidade de ordem zero M é descrita pela equação:

$$-d[M]/dt = k$$

na qual a integração de ambos os termos resulta em:

$$-[M] = kt + \text{constante}$$

No início da reacção, quando $t = 0$, $[M]$ é a concentração original do reagente M, $[M]_0$ e a constante de integração deve ser então $-[M]_0$.

Integrando a lei da velocidade para a reacção de ordem zero surge:

$$[M]_0 - [M] = kt \text{ ou } [M] = -kt + [M]_0$$

A forma integrada da lei de velocidade mostra que a reacção de ordem zero dá uma recta. A inclinação da recta será a constante da velocidade, k (Figura 25). As unidades de k são, por exemplo, $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{molL}^{-1}\text{min}^{-1}$.

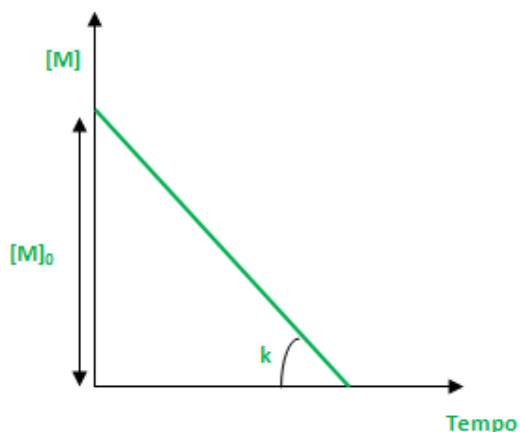


Figura 25 – Representação gráfica da lei integrada de velocidade para uma reacção cuja cinética é de ordem zero.

5.6.3. Reacção de primeira ordem

“Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reacção química é proporcional à concentração de um reagente”

A lei da velocidade de primeira ordem é uma das formas mais comuns da lei da velocidade.

A lei da velocidade de primeira ordem é dada pela equação:

$$-d[M]/dt = k[M]$$

Esta lei de velocidade pode ser rearranjada para:

$$d[M]/[M] = -kdt$$

a qual por integração de ambos os lados fornece:

$$\ln[M] = -kt + \text{constante}$$

Uma vez que a concentração inicial $[M]_0$ estava presente no início da reacção onde $t = 0$, então a constante de integração = $\ln[M]_0$. A lei da velocidade integrada para a reacção de primeira ordem será então:

$$\ln[M] = -kt + \ln[M]_0 \text{ ou } \ln([M]/[M]_0) = -kt$$

Uma reacção de primeira ordem apresenta uma linha recta se os valores medidos tanto de $\ln[M]$ ou $\ln([M]/[M]_0)$ forem colocados num gráfico em função do tempo (Lavorenti) como mostra a figura 26.

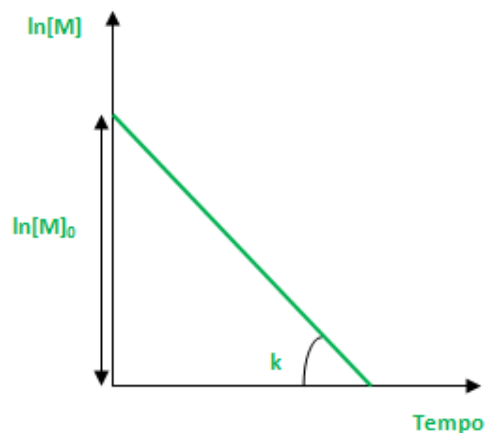


Figura 26 – Representação gráfica da lei integrada de velocidade para uma reacção cuja cinética é de primeira ordem.

A inclinação da recta será a constante da velocidade de primeira ordem, k , podendo ser expressa em T^{-1} .

5.6.4. Reacção de segunda ordem

A lei da velocidade de uma reacção que segue uma cinética de segunda ordem será escrita como:

$$-d[M]/dt = k[M]^2$$

Esta equação da lei da velocidade pode ser rearranjada para:

$$d[M]/[M]^2 = -kdt$$

onde pela integração de ambos os lados resulta:

$$[M]^{-1}/(-2 + 1) = -kt + \text{constante}$$

ou:

$$1/[M] = kt - \text{constante}$$

Uma vez que a concentração inicial $[M]_0$ estava presente no início da reacção, onde $t = 0$:

$$-1/[M]_0 \text{ é o valor da constante de integração.}$$

Para uma reacção que envolve apenas um tipo de reagente, a lei da velocidade para uma reacção de segunda ordem será:

$$1/[M] = kt + (1/[M]_0)$$

ou:

$$[M]_0/[M] = k[M]_0t + 1$$

Representado a lei integrada graficamente, Figura 27, obtém-se uma recta cujo declive será a constante da velocidade, k , em que as unidades podem ser $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$.

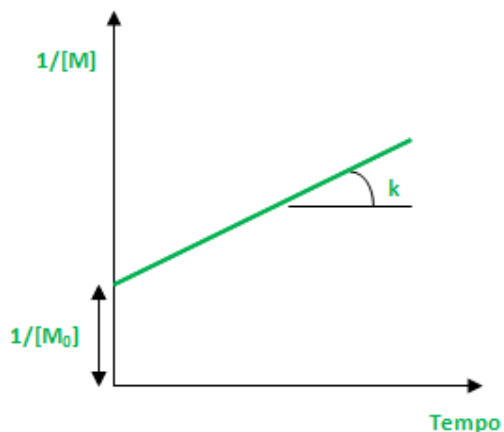


Figura 27 - Cinética de segunda ordem.

5.6.5. Comparação entre cinéticas

Para qualquer reacção de primeira ordem existe um decaimento exponencial na concentração do reagente e, para qualquer reacção de segunda ordem esse decaimento também ocorre, parecendo até similares entre si. Contudo são diferentes porque é diferente a forma de calcular a constante de velocidade.

Entre as três cinéticas verifica-se que a curvatura é maior para a cinética de segunda ordem e que vai diminuindo até á cinética de ordem zero, que não apresenta qualquer curvatura.

A velocidade da reacção num determinado instante (velocidade instantânea) é o declive da tangente à curva do gráfico concentração vs tempo nesse instante.

No crómio, a diminuição da concentração à medida que o tempo passa manifesta-se por uma perda de cor da solução.

A Figura 28 mostra como a concentração de determinada espécie muda em função do tempo conforme a cinética for de primeira, segunda ou de ordem zero.

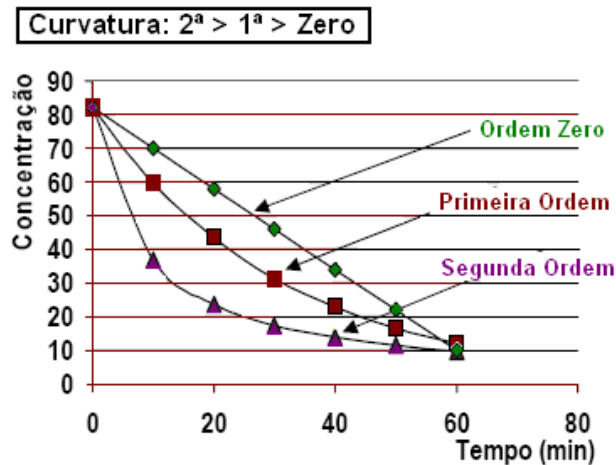


Figura 28 – Comparação entre curvaturas de cinéticas.

O Quadro 16 explica, em resumo, a cinética das reacções de ordem zero, 1.^a ordem e 2.^a ordem indicando a forma de como construir o gráfico para a ordem de reacção e como determinar a lei da velocidade.

Quadro 16 – Quadro síntese da cinética das reacções.

	Ordem Zero	Primeira Ordem	Segunda Ordem	n Ordem
Lei da Velocidade	$-\frac{d[M]}{dt} = k$	$-\frac{d[M]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[M]}{dt} = k[A]^2$	$-\frac{d[M]}{dt} = k[A]^n$
Construção do gráfico linear para determinar k	[M] vs t	ln[M] vs t	$\frac{1}{[M]}$ vs t	$\frac{1}{[M]^{n-1}}$ vs t

5.6. Método colorimétrico

O método colorimétrico é uma técnica de determinação quantitativa, que compara a densidade da cor da amostra com a da cor de uma solução padrão. O nome colorimetria originou-se da comparação das densidades de cores.

A amostra colorida tem características especiais de absorção e desta forma a sua cor complementar é absorvida na região do visível.

A quantidade ou concentração de uma substância pode ser determinada pela medição do quantum de cor complementar absorvida. Isto é o princípio das análises colorimétricas.

Se a amostra for incolor ou transparente, adicionam-se reagentes que, através de reacções químicas produzem a cor. As substâncias assim coloridas podem ser medidas pela análise colorimétrica, ou se a amostra tiver características de absorção nas regiões do ultravioleta e infravermelho próximo, usa-se essa absorção em análises quantitativas.

O instrumento usado em colorimetria é o "Colorímetro" mas, actualmente estes instrumentos apenas são usados para medições na região visível. Para a região ultravioleta e visível usam-se espectrofotómetros.

No caso do crómio hexavalente, este reage com a difenilcarbazida em meio acidificado para formar uma cor vermelho – violeta (figura 29). A intensidade da cor está em proporção directa com a concentração de crómio hexavalente. Os resultados são expressos em mg/L (mg/L) e a determinação é efectuada num espectrofotómetro a 540 nm.



Figura 29 – Solução de crómio (VI) após complexação com a difenilcarbazida.

5.7.1. A Espectrofotometria



Método inventado em 1807 por Lóseph Fourier. A espectrofotometria é um método analítico que mede a quantidade de luz absorvida por uma substância em solução.

Num sentido amplo, a espectrometria trata todas as interações da radiação electromagnética com a matéria, e por isso também inclui a dispersão de luz e a rotação do plano da luz polarizada por substâncias opticamente activas.

5.7.1.1. A Absorvância

A absorvância é, por definição, $A = -\log(I/I_0)$, ou seja, é o logaritmo decimal do quociente entre as intensidades das radiações, incidente e transmitida e simbolizado pela letra A.

O poder de relacionar a quantidade de uma substância com a quantidade de luz que absorve pode ser usado para determinar a quantidade de uma substância em solução.

5.7.1.2. Lei de Lambert – Beer

Lambert estudou a transmissão de luz por sólidos homogéneos. Beer estendeu o trabalho de Lambert ao estudo de soluções. Com a contribuição de Beer, podem-se apresentar as conclusões dos dois pesquisadores na forma de uma lei conhecida como a Lei de Lambert – Beer.

A lei de Beer-Lambert estabelece a proporcionalidade entre a absorvância (ou "densidade óptica") a um determinado comprimento de onda, de uma solução, e a sua concentração:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times b \times c \quad (10)$$

A - Absorvância

I_0 – Intensidade da luz incidente

I – Intensidade da luz transmitida (não absorvida pela amostra)

c - Concentração da solução (mol L^{-1})

b – Percurso óptico (cm)

ε - Coeficiente de extinção molar ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

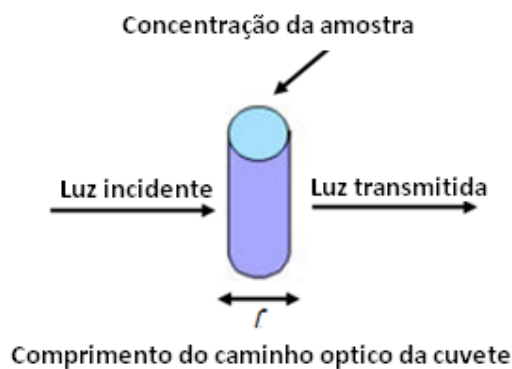


Figura 30 – Representação da lei de Lambert – Beer.

A Figura 30 e Figura 33 mostram uma luz incidente de intensidade (I_0) que atravessa a substância e transmite uma luz de intensidade (I_t), resultando na equação:

$$I_t = I_0 \times 10^{-\alpha Cl} \quad (11)$$

Em que:

α - Coeficiente de absorção (L/(molxcm))

C – Concentração da substância em absorção (molxL⁻¹)

l – Comprimento do caminho da cuvete (cm)

Os seguintes pontos devem ser considerados relevantes para a aplicação da lei de Lambert – Beer:

1. São considerados desprezáveis os efeitos de reflexão, refração e espalhamento.
2. A radiação incidente deve ser monocromática, isto é, conter somente um comprimento de onda. O que foi observado por Beer, ao estudar a radiação incidente sobre soluções é que, a intensidade transmitida decai exponencialmente com o aumento do caminho percorrido na solução e também com o aumento da concentração.

O equipamento utilizado para medir a espectrometria denomina-se de espectrofotómetro (Figura 31).

A fonte de radiação normalmente é uma lâmpada incandescente. Existe também um controle de intensidade da radiação, mas fundamental é um meio de controlo do comprimento da onda (por exemplo, filtros ou monocromadores como prismas ou grades de difração).

No aparelho, pode-se seleccionar o comprimento de onda da luz incidente através de um controle manual (Figura 32). A amostra deve estar contida num recipiente apropriado do tipo tubos de ensaio ou cuvetes (Figura 31).

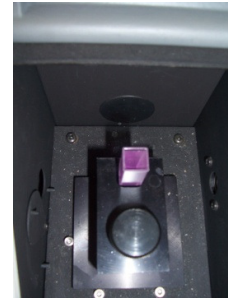


Figura 31 – A figura representa o espectrofotômetro utilizado e a respectiva cuvete.

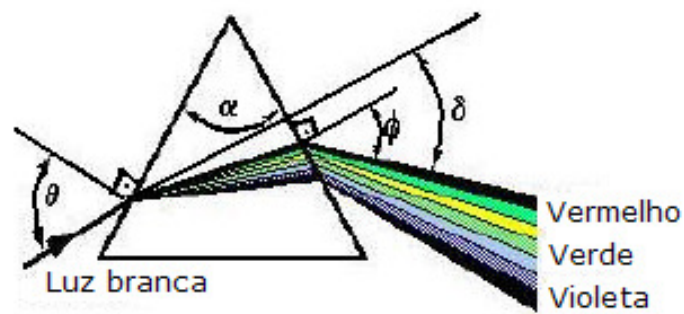


Figura 32 – Decomposição da luz branca nas cores fundamentais num espectrofotômetro.

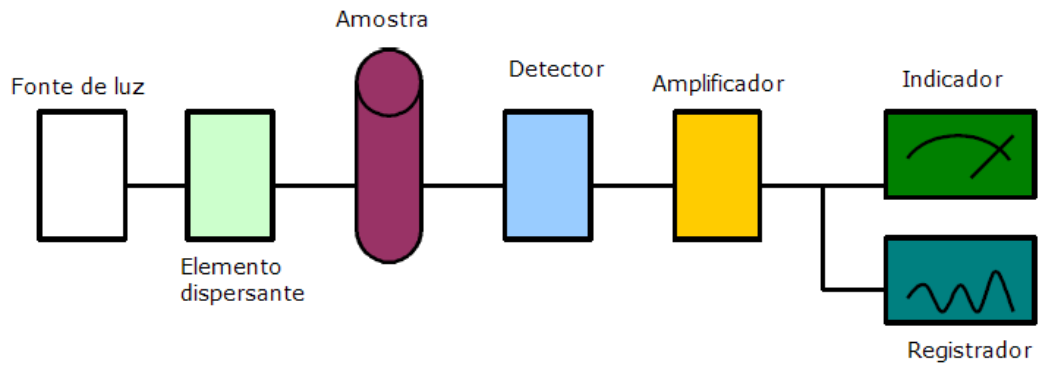


Figura 33 – Esquema básico de um equipamento para medir a Absorção. Fonte: (Micronal)

5.7.2. Espectrofotómetro

O espectrofotómetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma quantidade conhecida da mesma substância. É utilizado no trabalho para permitir a determinação das absorvâncias.

5.7.2.1. Espectrofotómetro ultra-violeta

O espectrofotómetro de ultra violeta proporciona grande informação sobre as propriedades internas da substância (composição química, impurezas, análise de grupos funcionais, etc.) pelo que é de grande importância em análise qualitativa.

A técnica também é útil para análises quantitativas, podendo-se classificar uma substância numa mistura complexa sem a realização de grande trabalho prévio de preparação.

As aplicações são múltiplas: análises de polímeros, aditivos, identificação de contaminantes ambientais, medicina, diversas áreas da química (orgânica, inorgânica, industrial, agrícola, etc.).

Quando a radiação electromagnética da região do ultra-violeta passa através de um composto que tem ligações múltiplas (duplas e triplas) uma parcela da radiação é, usualmente absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção ocorre pela subtracção de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos electrões de orbitais de energia baixa para orbitais de energia mais elevada, provocando, por isso, transições electrónicas. Logo, para que um composto seja detectado com radiações ultra violeta é, necessário que esse composto possua electrões capazes de ser excitados.

No espectrofotómetro, um feixe de luz é dividido em dois: uma das metades do feixe passa através de uma célula transparente que contém a solução do composto que será analisado e a outra metade do feixe passa através de outra célula, contendo apenas o solvente que está a ser utilizado. Solventes comuns e apropriados para espectrometria ultravioleta é a água, etanol, ou outro solvente desde que incolor. O equipamento opera fazendo uma comparação entre as intensidades dos dois feixes em cada comprimento de onda da região.

5.7.2.2. Procedimento

As primeiras etapas de uma análise envolvem o estabelecimento de condições de trabalho e a preparação de uma curva de calibração relacionando a concentração com a absorvância.

As variáveis comuns que influenciam a absorvância de uma substância são a natureza do solvente, o pH da solução, a temperatura, as concentrações de electrólitos e a presença de substâncias interferentes. Os efeitos dessas variáveis precisam de ser conhecidos. As condições para a análise devem ser escolhidas de modo que a absorvância não seja influenciada.

A análise espectrométrica exacta requer o uso de cuvetes de boa qualidade. Estas devem ser regularmente calibradas uma contra a outra para detectar diferenças que podem surgir de riscos, arranhões e desgaste.

Igualmente importante é o uso de técnicas adequadas de limpeza e estocagem das cuvetes. Assim, deverão ser limpas com papel para lentes, embebido com metanol. O papel é seguro com uma pinça hemostática; após esfregar, deixa-se o metanol evaporar, deixando as superfícies da cuvete sem contaminantes.

É necessário preparar uma curva de calibração com uma série de soluções padrão que englobem a região de concentração esperada para as amostras. Dificilmente é seguro pressupor uma concordância com a lei de Beer e usar apenas um padrão para determinar a absorvidade molar. Os resultados de uma análise nunca devem ser baseados num valor de literatura para absorvidade molar, deve ser sempre executada a curva de calibração.

CAPITULO 6 – DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO

CAPITULO 6 – Desenvolvimento do estudo

6.1. Introdução

Este capítulo é dedicado a toda a parte laboratorial desenvolvida no projecto. Faz-se referência aos ensaios efectuados, ao material usado, bem como todos os procedimentos necessários para a execução dos ensaios. Primeiramente faz-se uma análise às areias utilizadas, areia granítica e areia calcária, depois à solução contaminante, ao ferro utilizado e por fim a interpretação dos resultados obtidos.

6.2. Ensaios laboratoriais

6.2.1 Material para ensaios em “batch”

Os materiais utilizados e indispensáveis para a elaboração do ensaio foram:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1) Pipeta de 5000 | 6) Gobelés |
| 2) Pipeta de 1000 | 7) Matrazes |
| 3) Pontas da pipeta | 8) Balões de 50mL |
| 4) Cuvetes | 9) Balões de 100 mL |
| 5) Viais | |

6.2.2 Material para ensaios em coluna

- | | |
|------------------------------------|----------------------|
| 1) Pipeta de 5000 | 6) Cuvetes |
| 2) Pipeta de 1000 | 7) Viais |
| 3) Bomba peristáltica | 8) Gobelés |
| 4) Colunas (2) | 9) Balões de 50mL |
| 5) Pontas da pipeta | 10) Balões de 100 mL |
| 11) Balões de 1000, 2000 e 5000 mL | |

6.2.3 Caracterização da areia granítica

Para a caracterização da areia foi feito o ensaio de análise granulométrica utilizando através do método de peneiração, com lavagem seguida de peneiração a seco.

O procedimento foi o seguinte:

- Pesou-se 1Kg de areia e efectuou-se a lavagem para retirar os excessos de finos presentes no material e que, nos ensaios em coluna obstruíam todos os filtros.
- Despejou-se o material lavado e seco na série de peneiros. A série é constituída por um certo número de peneiros encaixados e dispostos de cima para baixo por ordem decrescente da dimensão das aberturas, com fundo e tampa.
- Recorreu-se ao agitador de peneiros mecânico, o qual imprimiu aos peneiros movimentos verticais e horizontais que viabilizaram a peneiração das partículas. A Figura 34 mostra um exemplo de um agitador de peneiros. O tempo de peneiração foi em média 20 minutos, tempo que se achou suficiente para uma boa agitação da amostra.



Figura 34 – Agitador de peneiros.

- Após a peneiração, pesou-se cuidadosamente o material retido em cada um dos peneiros. Utilizou-se uma balança digital com duas casas decimais. É normal que o peso total das fracções seja um pouco inferior ao da amostra original devido a pequenas perdas de material durante o processo.

- Registaram-se os valores das pesagens e construiu-se a curva granulométrica, cujos resultados estão presentes no Quadro 17 e na figura 35.

Quadro 17 – Resultados da análise granulométrica.

M1 - Massa total da amostra seca			1000,0 g	
Abertura do peneiro (mm)	Massa retida (g)	Percentagem retida (%)	Percentagem retida acumulada (%)	Percentagem acumulados passados (%)
10	0,00	0,00	0,00	100,00
4	46,74	4,67	4,67	95,33
2	262,00	26,20	30,88	69,12
0,5	422,35	42,24	73,12	26,88
0,25	156,47	15,65	88,77	11,23
0,125	86,72	8,67	97,44	2,56
0,063	23,54	2,35	99,79	0,21
Resto	2,05	0,21	100,00	0,00
Total	999,87			

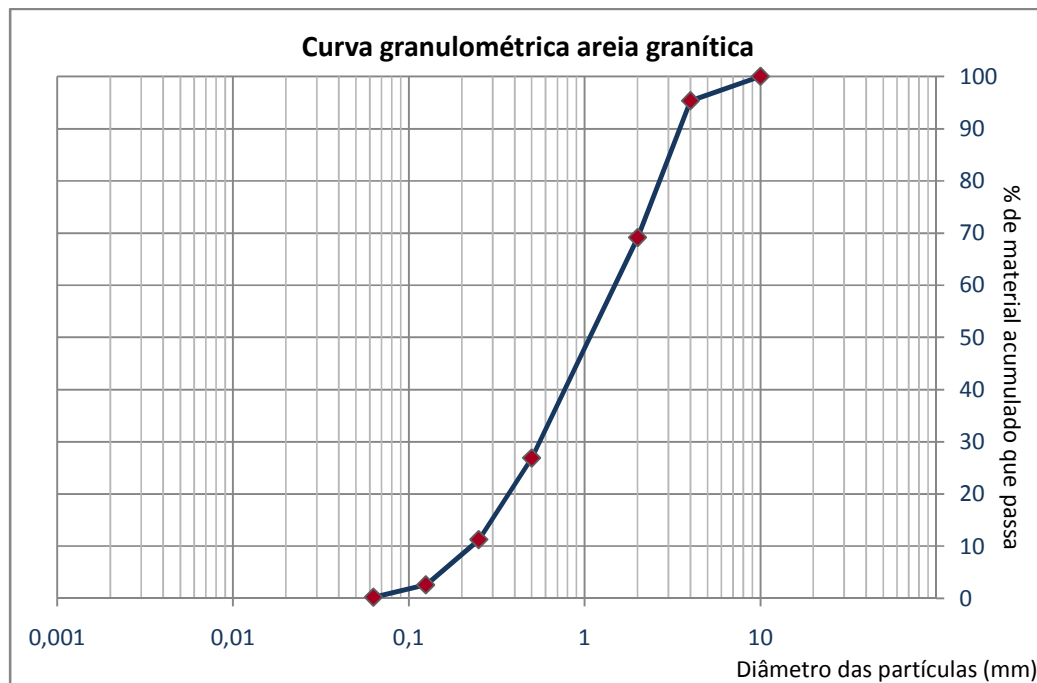


Figura 35 – Curva granulométrica da areia granítica.

6.2.4. Caracterização da areia calcária

A caracterização da areia calcária segue os mesmos procedimentos da areia granítica assim, a descrição dos passos para obter a curva granulométrica não se irá repetir para esta areia.

Os resultados obtidos pela pesagem do material e a respectiva curva granulométrica estão representados no Quadro 18 e na Figura 36.

Quadro 18 – Resultados da análise granulométrica.

M2 - Massa total da amostra seca			1000,0 g	
Abertura do peneiro (mm)	Massa retida (g)	Percentagem retida (%)	Percentagem retida acumulada (%)	Percentagem acumulados passados (%)
10	0,00	0,00	0,00	100,00
4	94,51	9,46	9,46	90,54
2	350,44	35,07	44,53	55,47
0,5	390,21	39,05	83,59	16,41
0,25	133,98	13,41	97,00	3,00
0,125	26,47	2,65	99,65	0,35
0,063	3,52	0,35	100,00	0,00
Resto	0,00	0,00	100,00	0,00
Total	999,13			

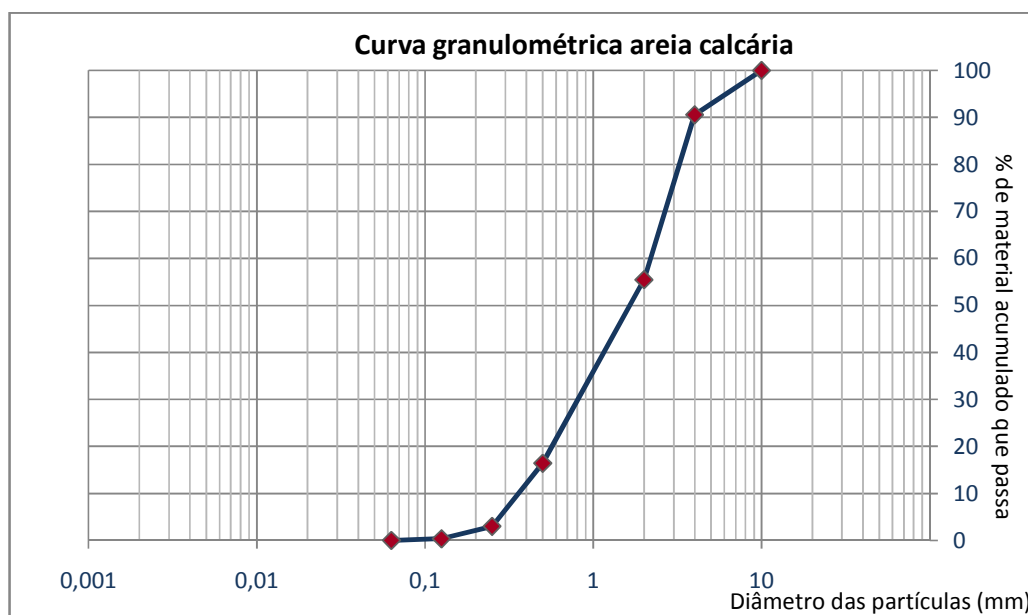


Figura 36 – Curva granulométrica da areia calcária.

Para a classificação do material utilizou-se a classificação ASTM e observou-se que:

- Segundo a classificação ASTM (Figura 37) a areia granítica apresenta 30,88% de areia grossa, 57,98% de areia média e 11,03% de areia fina, podendo ser designada como areia granítica média a grossa.
- Segundo a classificação ASTM (Figura 37) a areia calcária apresenta 44,53% de areia grossa, 52,46% de areia média e 3% de areia fina, podendo ser classificada de areia calcária média a grossa.

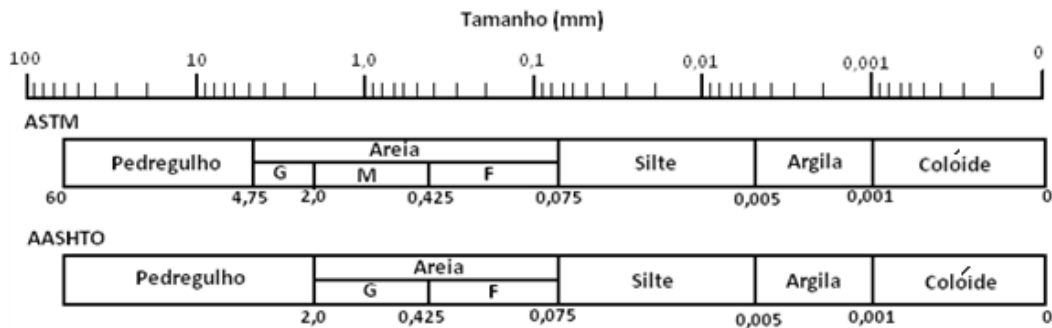


Figura 37 – Escalas granulométricas adoptadas pelas classificações ASTM e AASHTO.

Existem algumas grandezas que podem ser retiradas do exame da curva granulométrica e que fornecem informações úteis sobre o solo.

Uma das grandezas chama-se “diâmetro efectivo, D_{10} ”. Um solo com determinado diâmetro efectivo tem 10% em peso de partículas com diâmetros inferiores a D_{10} . Uma outra grandeza que se tira da curva granulométrica é o chamado coeficiente de uniformidade, C_U , em que D_{60} tem um significado análogo a D_{10} . O coeficiente de uniformidade dá uma ideia da variedade de dimensões que as partículas de um dado solo possuem. Quanto maior for C_U , maior será essa variedade e diz-se que o solo é bem graduado. Pelo contrário um C_U baixo corresponderá a solos de granulometria “pobre” ou mal graduados. Em geral, considera-se que um solo é bem graduado quando C_U for maior do que 4 a 6. Quando C_U é próximo da unidade o solo diz-se uniforme.

A formula que permite calcular o coeficiente de uniformidade é dada por:

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (12)$$

Finalmente a terceira grandeza é o coeficiente de curvatura, C_C :

$$C_C = \frac{(D_{30})^2}{D_{10} \times D_{60}} \quad (13)$$

Em que D_{30} tem um significado análogo a D_{10} ou D_{60} e C_c está relacionado com a forma da curva entre D_{10} e D_{60} . Se entre estes diâmetros a curva tiver uma evolução suave, C_c estará compreendido entre valores da ordem de 1 a 3 e o solo será bem graduado.

O Quadro 19 e o Quadro 20 resumem as características gerais apresentadas pelos dois materiais estudados, a areia granítica e a areia calcária.

Quadro 19 – Resumo das características – Areia Granítica.

Características gerais AREIA GRANÍTICA				$C_u =$	7	$C_c =$	0,88
(D _{efectivo})	D_{10}	0,230	mm	Graduação:	SOLO MAL GRADUADO		
	D_{30}	0,550	mm		Uniformidade:	SOLO MUITO UNIFORME	
	D_{50}	1,1	mm				
	D_{60}	1,5	mm				

Quadro 20 – Resumo das características – Areia Calcária.

Características gerais AREIA CALCÁRIA				$C_u =$	5	$C_c =$	0,58
(D _{efectivo})	D_{10}	0,480	mm	Graduação:	SOLO MAL GRADUADO		
	D_{30}	0,800	mm		Uniformidade:	SOLO MUITO UNIFORME	
	D_{50}	1,7	mm				
	D_{60}	2,3	mm				

6.2.5. Preparação da solução de Cr^{6+}

1.º Passo – Pesar uma massa de 0,141 g de $K_2Cr_2O_7$, seguindo o Colorimetric Method – Standard Methods 3500 – Cr para uma concentração de 500 mg de Cr.

2.º Passo – Diluir essa massa num balão de 100 ml. Todas as soluções de Cr^{6+} usadas no trabalho foram preparadas por diluição rigorosa desta solução stock.

Doseamento do Cr^{6+}

1.º Passo – Medir rigorosamente um volume de amostra adequado para um balão de 50 ml.

2.º Passo – Adicionar 3 ml de ácido sulfúrico 0.2 N de modo a obter um pH próximo de 2.

3.º Passo – Adicionar 1 ml de difenilcarbazida.

4.º Passo – Acertar o volume a 50,00 mL com água desmineralizada.

Resultado Final → Solução rosa – violeta.

5.º Passo - Medir a absorvancia obtida atraves do espectometro ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

6.2.6. Construção da curva de calibração

A construção de uma curva de calibração é um método geralmente usado para determinar a concentração de uma substância numa amostra desconhecida.

Cria-se uma série de padrões com concentrações conhecidas diferentes que permitem assim produzir uma série de leituras diferentes. O resultado, para a maioria das análises, cria uma correlação linear.

Para se encontrar a melhor linha recta usa-se a análise da regressão linear.

O modelo de regressão assume que a variável aleatória x é conhecida e a variável dependente y é desconhecida. Através dos mínimos quadrados calcula-se as estimativas do coeficiente angular e do intercepto da curva de regressão resultante. Este modelo é utilizado para predizer os valores de y a partir dos valores de x .

Neste caso, usou-se sempre o mesmo comprimento de onda, e obteve-se resultados da absorvância das soluções em função da concentração da solução. Nesse sentido, retiram-se da solução de $5 \mu\text{g/mL}$ volumes de 2 a 20mL para dar concentrações de 10 a $100 \mu\text{g/mL}$ de Cr^{6+} .

Com os resultados obtidos construiu-se a curva de calibração, Figura 38.

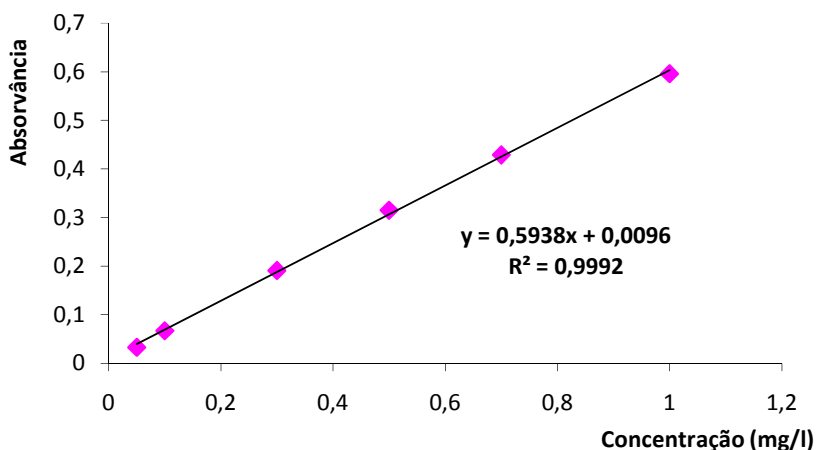


Figura 38 – Curva de calibração.

Verifica-se que existe uma correlação praticamente linear ($r^2=0.9992$) entre os valores da concentração de Cr^{6+} e os valores obtidos para a absorvância.

6.3. Análise e interpretação dos ensaios preliminares em “batch”

Os ensaios preliminares foram realizados em “batch” com a finalidade de se obter uma sensibilidade aos métodos aplicados e, avaliar os resultados, comparando-os com outros estudos já realizados. O ferro utilizado foi o denominado ferro comercial, por se tratar de um ferro de baixo custo e analisaram-se parâmetros considerados possíveis influenciadores da remoção de Cr^{6+} , tais como a temperatura, a concentração inicial, a massa de ferro e ainda o pH.

O ferro foi colocado em viais, Figura 39, onde depois se adicionou a solução de crómio. Dependendo das condições em que se realizava a experiência os balões que continham essa solução iam ou não a um agitador com velocidade constante de 100 rpm. Esta agitação permite um maior contacto do ferro com a solução de crómio daí ser utilizada esta técnica em quase todos os testes preliminares. Foram retiradas amostras em tempos diferentes para se determinar a absorvância.



Figura 39 - Viais com ferro e solução de crómio.

Foram realizados ensaios com ferro sem tratamento e outros em que este foi submetido a pré – tratamento e lavagem, uma vez que os primeiros resultados obtidos ficaram aquém das expectativas.

Os testes preliminares foram feitos usando o ferro sem qualquer tratamento precedente. Diferentes massas de ferro foram postas em contacto com uma solução de 10 mg/L de Cr^{6+} durante 2,5 horas e não houve praticamente nenhuma redução na concentração do crómio.

Estes resultados indicaram que o ferro sem qualquer tipo de tratamento não tinha capacidade para promover a redução do crómio.

Estes resultados não iam de acordo com as referências de literatura, e então pensou-se que o ferro poderia não estar em boas condições para os ensaios. Investigou-se se com algum tipo de tratamento químico o ferro teria resultados mais próximos ao que se esperava obter.

Assim, foram testados diferentes tipos de pré-tratamentos químicos no ferro. Testou-se a reacção do ferro com a água, acetona, hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

Depois foi colocado em contacto com uma solução de 10 mg/L de Cr^{6+} . Os resultados apresentam-se no Quadro 21.

Quadro 21 – Pré-tratamentos do ferro.

Substância Testada	Concentração	Redução do Crómio (%)
Nenhuma	-	3,32
Água	-	4,61
Acetona	-	9,61
HCl	0,006 N	16,91
	0,2N	18,63
	1,5N	95,86
H_2SO_4	0,002N	9,30
	0,006N	1605
	0,2N	99,44
HNO_3	0,007N	10,33
	0,2N	16,62
	1,5N	30,07
NaOH	10%	2,32

Os resultados obtidos depois de que o ferro foi lavado com água, acetona e hidróxido de sódio não são significativamente diferentes relativamente à redução obtida sem pré – tratamento do ferro. A lavagem com ácido promove melhores desempenhos mas divulgou uma dependência importante na concentração do ácido.

As taxas mais baixas de redução foram observadas quando foi usado o ácido nítrico e a solução que obteve taxas de redução mais altas foi a de ácido sulfúrico de concentração 0,2N. Não se usou concentrações acima dos 0,2N porque com este valor já se obteve uma remoção na ordem dos 99%. Poderia ter-se tentado encontrar a concentração óptima mas para estes estudos não era necessário fazê-lo. Bastava chegar à conclusão de que o ferro sujeito a lavagem com o ácido de concentração 0,2N remove o crómio quase na totalidade.

Quando as pequenas partículas de ferro foram lavadas em ácido sulfúrico, 30 minutos foram suficientes para realizar uma redução de uma concentração de 10 mg/L de Cr^{6+} para a 0.07 mg/L, num “vial” com 1.1 g de ferro.

Para verificar os resultados anteriores fizeram-se dois ensaios onde se colocou diferentes massas de ferro tratado em ácido sulfúrico, Figura 40, e sem tratamento, Figura 41, em contacto com uma solução de dicromato de potássio durante 30 minutos.

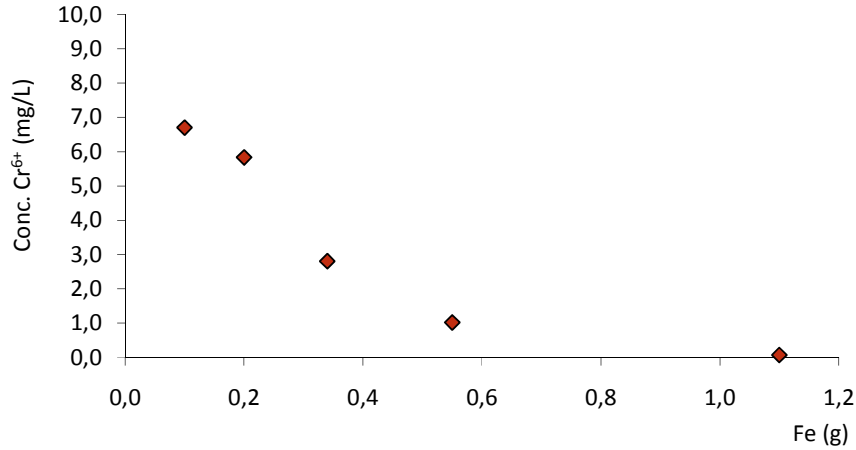


Figura 40 – Remoção de Cr⁶⁺ com ferro comercial tratado com H₂SO₄ 0,2N.

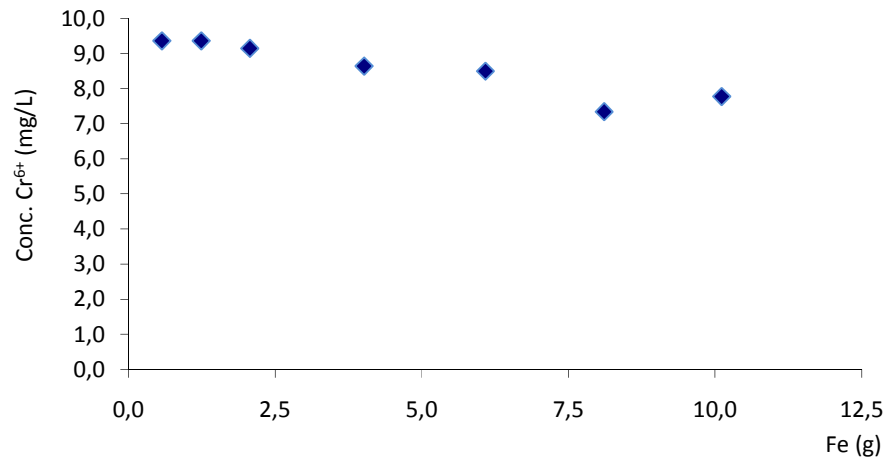


Figura 41 – Remoção de Cr⁶⁺ com ferro comercial sem tratamento.

Efectivamente o tratamento de superfície potencia a reacção, verificando-se que se atinge em 30 minutos e com apenas 1g de ferro, uma taxa de remoção de crómio dez vezes superior à obtida para 10 g de ferro sem tratamento e com duas horas e meia de contacto. Os ensaios posteriores foram todos realizados com pré-lavagem do ferro com ácido sulfúrico.

Com o intuito de avaliar a cinética da reacção foi efectuado um ensaio onde a massa de ferro utilizada foi próxima de 0.3 g (Quadro 22) e a concentração inicial de Cr⁶⁺ foi de 10mg/L (C₀). Este valor foi escolhido para que a reacção fosse suficientemente rápida, mas permitisse simultaneamente a existência de medidas ao longo do tempo.

Quadro 22 – Resultados obtidos para avaliação preliminar da cinética da reacção.

						Cinética 1.ª Ordem	Cinética 2.ª Ordem
Massa de ferro (g)	t (min)	Absorvância	Conc. Inicial de Cr ⁶⁺ (mg/L)	Factor de diluição	Conc. Final de Cr ⁶⁺ [C] (mg/L)	ln Co/C	1/C
0,299	15	0,150	0,208	25,000	5,189	0,656	0,193
0,314	37	0,122	0,167	25,000	4,179	0,872	0,239
0,298	77	0,172	0,239	10,000	2,393	1,430	0,418
0,296	105	0,187	0,261	3,333	0,870	2,442	1,150
0,319	127	0,165	0,229	3,333	0,764	2,572	1,309
Solução inicial [Co]	0	0,157	0,218	50,000	10,000	0,000	0,100

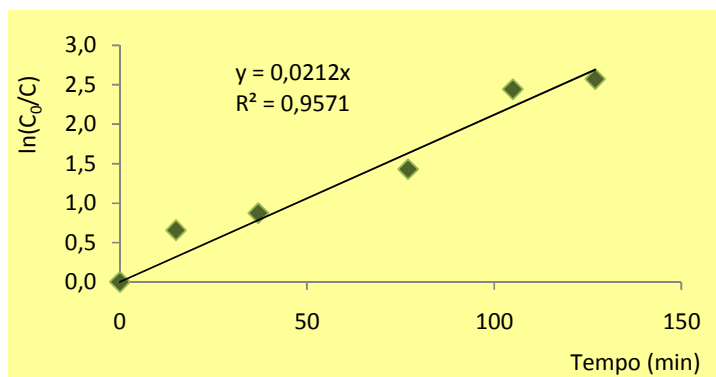


Figura 42 - Ajuste a uma cinética de 1ª ordem.

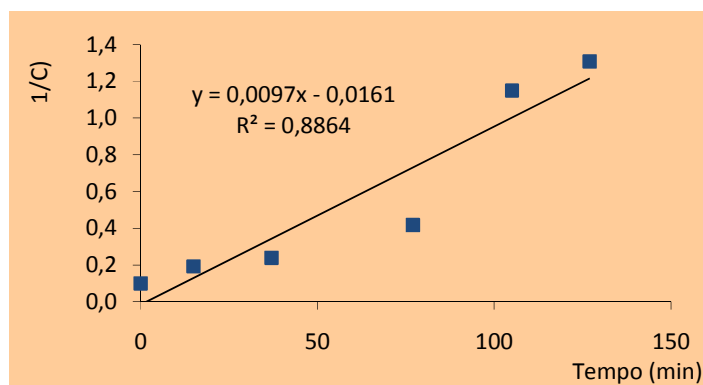


Figura 43 - Ajuste a uma cinética de 2ª ordem.

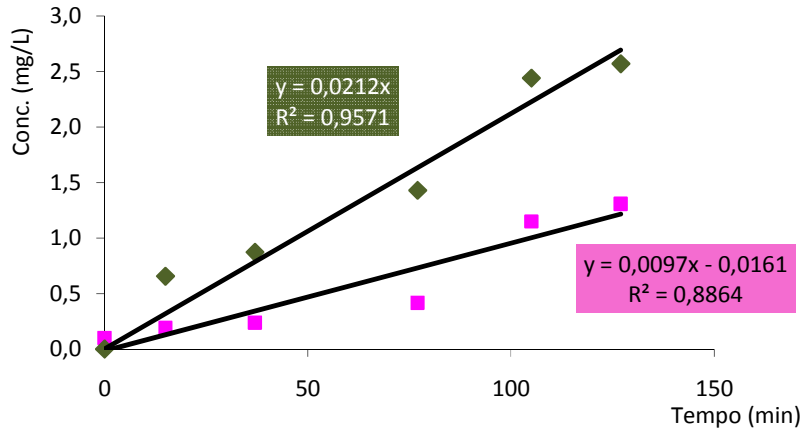


Figura 44 – Comparação dos ajustes efectuados.

Através da linearização da concentração de crómio em função do tempo e da construção da recta de 1.ª ordem, Figura 42, e de 2.ª ordem, Figura 43, constatou-se que o ajuste de 1.ª ordem representa melhor os dados obtidos conduzindo a um coeficiente de correlação de 0.95. A recta de 2.ª ordem conduz a um coeficiente de correlação de 0.88 (Figura 44).

Foram efectuadas réplicas deste ensaio cujos resultados se apresentam no Quadro 23.

Quadro 23 - Resultados obtidos para avaliação da cinética da reacção – 2º ensaio.

Massa Fe (g)	t min	Absorvância	Concentração inicial de Cr ⁶⁺ (mg/L)	Factor de diluição	Concentração final de Cr ⁶⁺ (mg/L)
0,330	30	0,040	0,042	3,333	0,140
0,316	50	0,042	0,045	3,333	0,150
0,335	80	0,028	0,024	5,000	0,122

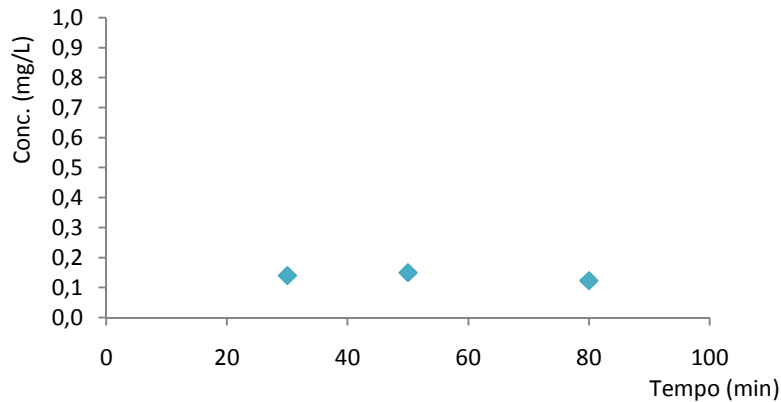


Figura 45 - Variação da concentração de Cr⁶⁺ em função do tempo.

Neste segundo ensaio verificou-se que praticamente não foi detectado Cr^{6+} para massas aproximadas a 0,3g de ferro (Figura 45). Estes resultados não são concordantes com os anteriores, aqui 30 minutos após o início do ensaio o Cr^{6+} já se apresentava em concentrações muito baixas.

Mantendo as proporções aumentou-se o volume de solução de crómio (250 mL) e a massa de ferro para 1.049g (Quadro 24) e mediu-se a variação da concentração em função do tempo – 3.º ensaio. O que se pretendia era encontrar resultados parecidos com o método de referência (Lee et al., 2003).

Quadro 24 - Resultados obtidos para avaliação da cinética da reacção – 3º ensaio.

Massa Fe (g)	t min	ABS	Conc. Inicial Cr^{6+} (mg/L)	Factor de diluição	Conc. Final Cr^{6+} (mg/L)
1,049	10	0,114	0,150	50,000	7,492
	40	0,113	0,148	50,000	7,419
	70	0,091	0,116	50,000	5,815
	130	0,084	0,106	50,000	5,305
Conc. Inicial	0	-----	-----	-----	10

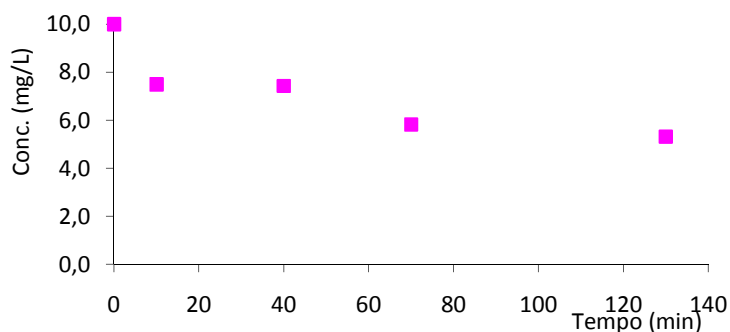


Figura 46 - Variação da concentração de Cr^{6+} em função do tempo.

Efectivamente este resultado também não é concordante com os anteriores, havendo suspeitas de que a temperatura seria um factor importante na velocidade da reacção, e que poderia justificar os resultados díspares anteriormente obtidos.

Neste ensaio mantiveram-se as massas de ferro em aproximadamente 0,3 gramas e variou-se a temperatura (Quadro 25). Os resultados obtidos foram os seguintes:

Quadro 25 – Influência da temperatura na velocidade de reacção.

Massa Fe (g)	tempo (min)	ABS	Concentração Cr ⁶⁺ (mg/L)	Factor diluição	Concentração final Cr ⁶⁺ (mg/L)
Solução Padrão	0	0,158	0,214	50,000	10,698
Temperatura = 26°C					
0,31	15	0,074	0,092	50,000	4,577
0,3	25	0,053	0,061	50,000	3,046
0,33	35	0,280	0,392	10,000	3,918
0,33	58	0,165	0,224	10,000	2,242
0,33	69	0,153	0,207	10,000	2,067
Temperatura = 35°C					
0,31	10	0,211	0,291	10,000	2,912
0,34	20	0,199	0,274	10,000	2,737
0,34	30	0,159	0,215	10,000	2,154
0,3	41	0,184	0,252	10,000	2,519
0,33	60	0,156	0,211	10,000	2,110
0,33	80	0,095	0,122	3,333	0,407
Temperatura = 50°C					
0,28	6	0,105	0,137	10,000	1,367
0,33	16	0,073	0,090	10,000	0,901
0,29	27	0,123	0,163	10,000	1,630
0,32	40	0,152	0,205	3,333	0,684
0,3	51	0,055	0,064	3,333	0,213
0,32	70	0,053	0,061	3,333	0,203

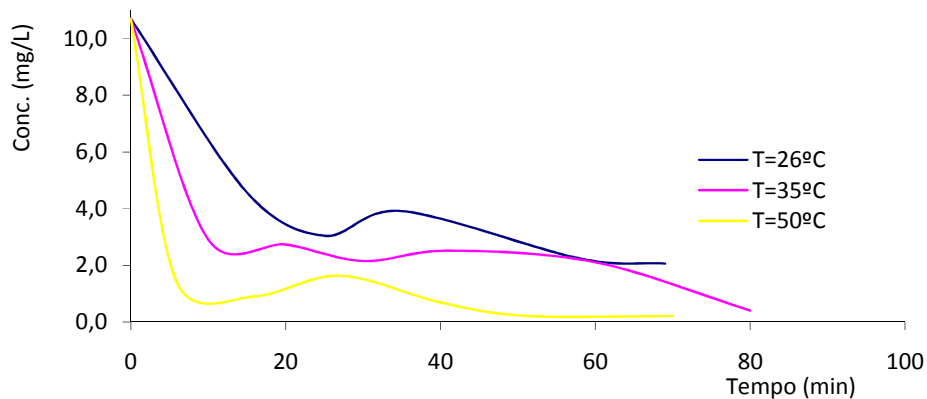


Figura 47 – Influência da temperatura na velocidade de reacção.

Verifica-se efectivamente que a reacção é favorecida a temperaturas mais elevadas, Figura 47, sendo essencial para obter resultados comparáveis controlar este parâmetro. Optou-se então por efectuar os ensaios numa câmara termoestabilizada (20°C) ou para temperaturas mais altas utilizou-se um banho com agitação e aquecimento.

Foi então efectuado um outro ensaio, com 3 réplicas, retirando amostras ao longo do tempo sempre de um mesmo matraz com massas de ferro próximas dos 1,5 g e concentração de Cr⁶⁺ de 10,698 mg/L (C₀). Utilizou-se um volume de 100,00 mL e o ensaio foi efectuado a temperatura constante de 20°C.

Os resultados obtidos estão descritos no Quadro 26, na Figura 48 e Figura 49.

Quadro 26 - Resultados para avaliação da cinética da reacção.

Massa Fe (g)	tempo (min)	Absorvância	Concentração Cr ⁶⁺ (mg/L)	Factor de diluição	Conc. Final [C] Cr ⁶⁺ (mg/L)	Ln (C ₀ /C)
Réplica 1						
1,539	0	0.158	0,214	50,000	10,698	0,000
	8	0.071	0,087	50,000	4,358	0,898
	17	0.039	0,041	50,000	2,026	1,664
	27	0.063	0,075	16,667	1,258	2,140
	50	0.078	0,097	3,333	0,325	3,495
	67	0.137	0,183	1,250	0,229	3,843
Réplica 2						
1,507	0	0.158	0,214	50,000	10,698	0,000
	7	0.079	0,099	50,000	4,941	0,773
	16	0.045	0,049	50,000	2,463	1,469
	26	0.077	0,096	16,667	1,598	1,901
	49	0.102	0,132	3,333	0,441	3,188
	66	0.174	0,237	1,250	0,297	3,585
Réplica 3						
1,498	0	0.158	0,214	50,000	10,698	0,000
	6	0.087	0,110	50,000	5,524	0,661
	15	0.051	0,058	50,000	2,900	1,305
	25	0.088	0,112	16,667	1,866	1,746
	48	0.111	0,145	3,333	0,485	3,094
	65	0.187	0,256	1,250	0,320	3,509

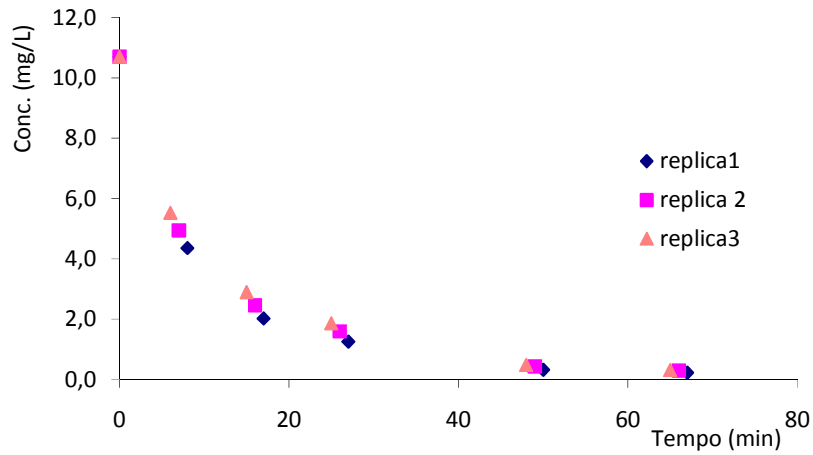


Figura 48 - Variação da concentração de Cr⁶⁺ em função do tempo.

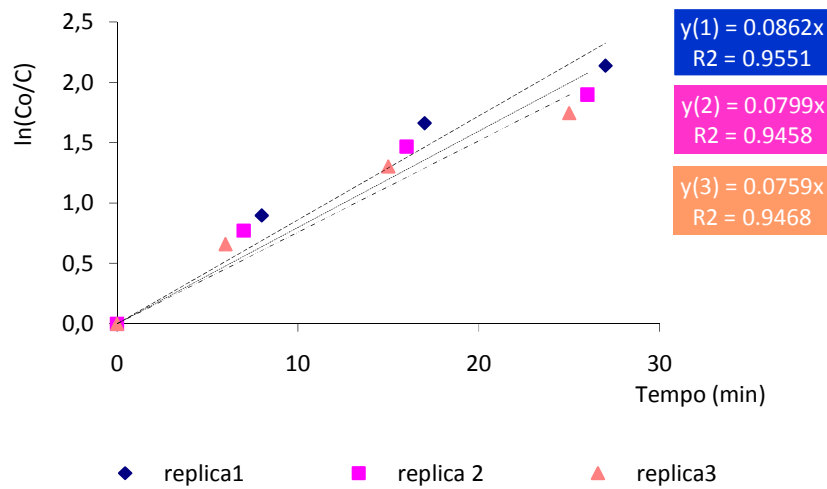


Figura 49 - Ajuste cinético da variação da concentração de Cr⁶⁺ em função do tempo.

Verifica-se efectivamente concordância de resultados entre os três ensaios.

Tendo sido estabelecida uma metodologia experimental que conduz a resultados reprodutíveis, estudaram-se alguns parâmetros (influência da massa de ferro, influência da temperatura, influência do pH, influência da concentração inicial), que influenciam a reacção, descritos nos pontos seguintes.

6.3.1. Influência da massa de ferro

Num primeiro ensaio utilizou-se uma massa de ferro de aproximadamente 0,1 gramas, pré-tratado com ácido sulfúrico, e determinou-se qual era a taxa de redução de Cr^{6+} . Os resultados apresentam-se no quadro 27 e na figura 50.

Quadro 27 – Influência da massa de ferro.

Tempo (h)	Massa Fe (g)	Absorvância	Concentração final (mg/L)	Taxa de remoção (%)
1	0,122	0,167	8,359	0,164
2	0,118	0,161	8,070	0,193
3	0,110	0,150	7,493	0,251
4	0,091	0,122	6,123	0,388
6	0,139	0,192	1,917	0,808

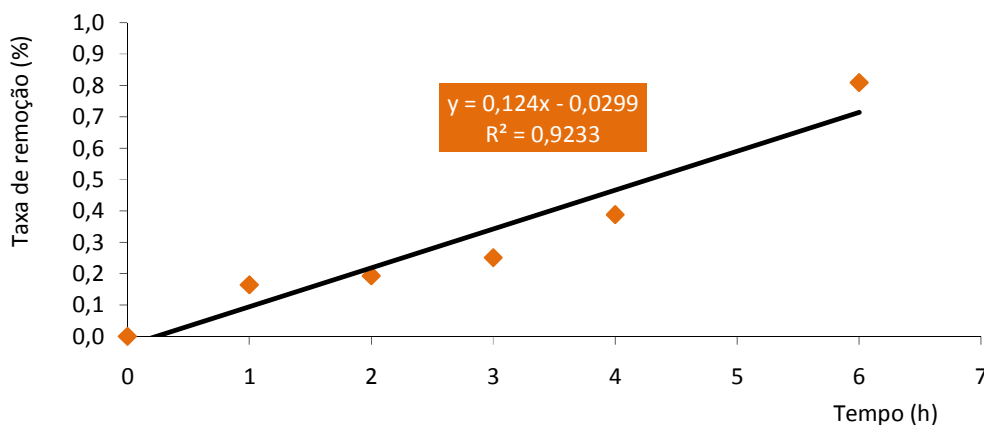


Figura 50 - Variação da concentração de Cr (VI) em função do tempo.

Efectuando medições da concentração de crómio hexavalente em tempos diferentes, obteve-se uma taxa de remoção em 6 horas, de aproximadamente 80%, sem controlo de temperatura. Este resultado não está no entanto de acordo com o descrito na literatura que prevê cinéticas rápidas (Lee et al., 2003).

Tentou-se então aumentar a massa de ferro para estimar qual a quantidade de ferro necessária a um desempenho razoável do processo.

Fez-se uma avaliação da concentração em função do tempo usando uma massa de 10g de ferro. Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro 28 e na Figura 51.

Quadro 28 – Influência da massa de ferro (2º ensaio).

Tempo (h)	Absorvância	Concentração (mg/L)	Factor de diluição	Concentração Final de Cr ⁶⁺ (mg/L)	Taxa de remoção (%)
0	-----	-----	-----	10,000	0,000
1,0	0,114	0,156	50	7,782	0,222
2,5	0,091	0,123	50	6,123	0,388
3,5	0,062	0,081	50	4,031	0,597
5,5	0,041	0,050	50	2,517	0,748

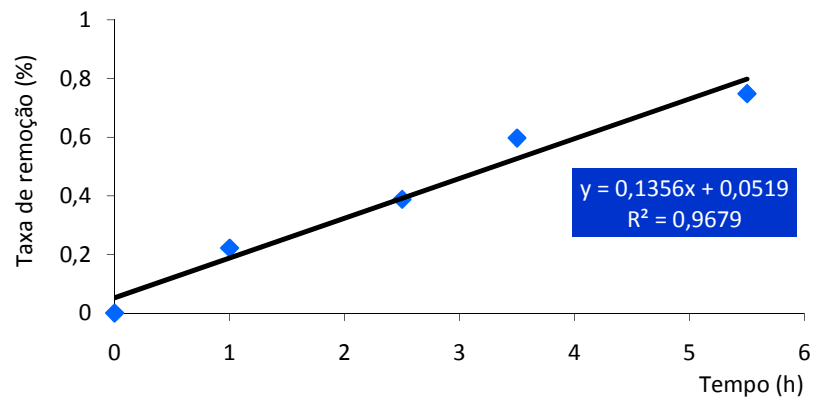


Figura 51 – Taxa de remoção de Cr⁶⁺ em função do tempo (2º ensaio).

Efectivamente os resultados obtidos indicam uma cinética muito lenta. Admitindo a hipótese da superfície do ferro se encontrar oxidada, foi ensaiado um tratamento de activação da superfície que consiste numa lavagem com ácido sulfúrico e posterior passagem por acetona para remover o excesso de ácido. Fez-se então variar a massa de ferro. Os resultados apresentam-se no Quadro 29 e a respectiva representação na figura 52.

Quadro 29 – Influência da massa de ferro (3º ensaio).

Massa Fe (g)	t (min)	ABS	Conc. inicial (mg/L)	Factor de diluição	Conc. Final [C] Cr ⁶⁺ (mg/L)	C/Co	ln (Co/C)
Solução padrão	0	0,183	0,250	50	12,520	1,000	0,000
1,137	7	0,151	0,204	50	10,188	0,814	0,206
	13	0,134	0,179	50	8,949	0,715	0,336
	18	0,126	0,167	50	8,366	0,668	0,403
	28	0,117	0,154	50	7,710	0,616	0,485
	38	0,104	0,135	50	6,763	0,540	0,616
	50	0,459	0,653	50	6,527	0,521	0,651
	60	0,445	0,632	10	6,323	0,505	0,683
	80	0,442	0,628	10	6,279	0,502	0,690
2,061	7	0,134	0,179	50,000	8,949	0,715	0,336
	13	0,106	0,138	50,000	6,909	0,552	0,595
	18	0,098	0,127	50,000	6,326	0,505	0,683
	28	0,083	0,105	50,000	5,232	0,418	0,872
	38	0,075	0,093	50,000	4,649	0,371	0,991
	50	0,240	0,333	10,000	3,335	0,266	1,323
	60	0,196	0,269	10,000	2,693	0,215	1,536
	80	0,145	0,195	10,000	1,950	0,156	1,859
3,238	7	0,120	0,159	50,000	7,929	0,633	0,457
	13	0,086	0,109	50,000	5,451	0,435	0,832
	18	0,071	0,087	50,000	4,358	0,348	1,055
	28	0,051	0,058	50,000	2,900	0,232	1,462
	38	0,039	0,041	50,000	2,026	0,162	1,821
	50	0,097	0,125	10,000	1,251	0,100	2,304
	60	0,067	0,081	10,000	0,813	0,065	2,734
	80	0,000	0,000	-----	0,000	0,000	-----

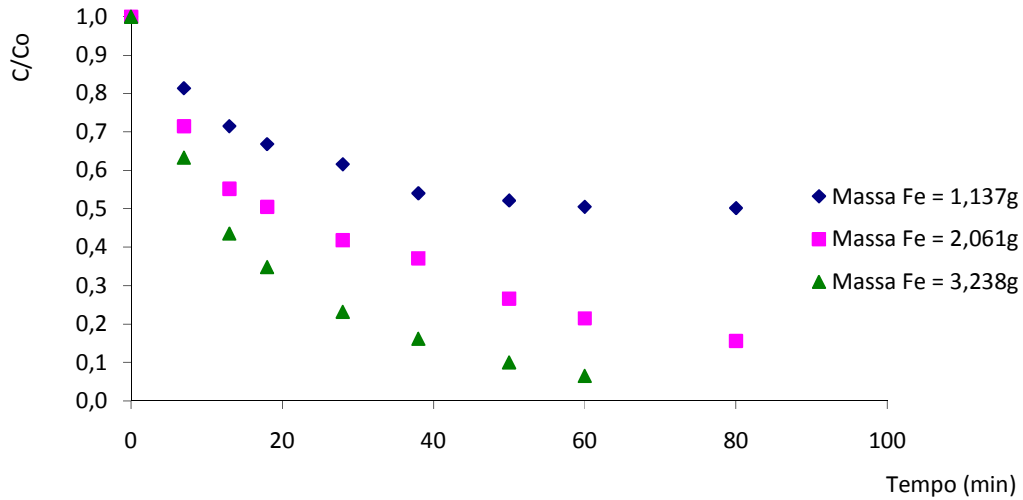


Figura 52 – Taxa de remoção de Cr^{6+} em função do tempo (3º ensaio).

A estes resultados foram ajustadas curvas de 1ª ordem, para avaliar a influência da massa de ferro na constante cinética (Figura 53).

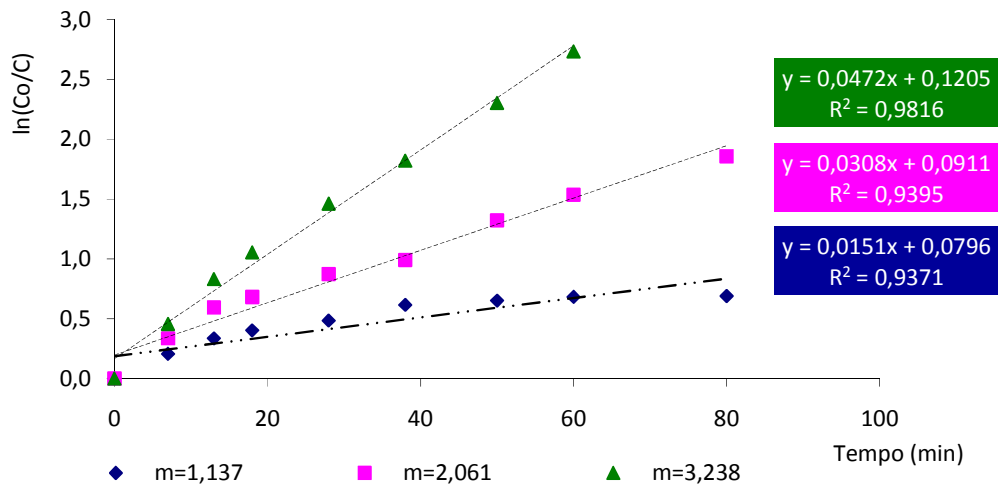


Figura 53 – Influência da massa de Fe na constante cinética.

Quadro 30 – Quadro síntese dos ajustes cinéticos para diferentes massas de Fe.

Massa de Fe (g)	K observada (min^{-1})	R^2
1,137	0,0151	0,9371
2,061	0,0308	0,9395
3,238	0,0472	0,9816

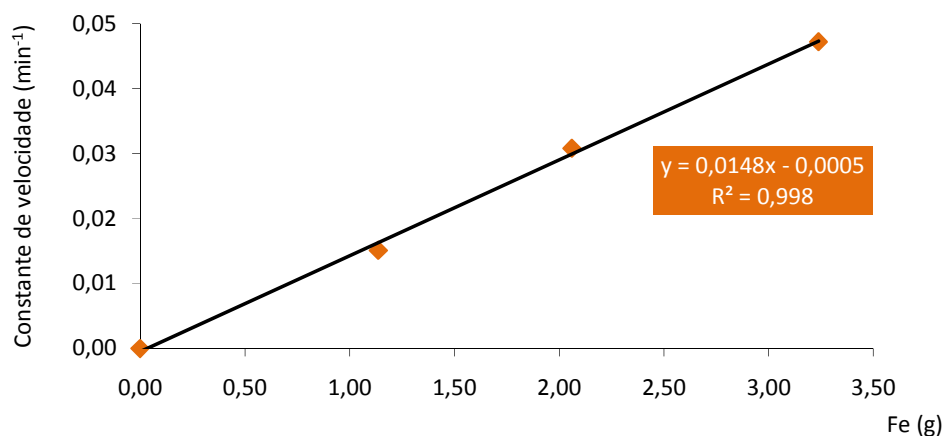


Figura 54 – Variação da constante de velocidade em função da massa de Fe.

Analisando estes resultados conclui-se que existe efectivamente uma dependência da velocidade da reacção em função da massa de ferro, Figura 54 e resumo no Quadro 30. Isto deve ser provavelmente devido à variação da área disponível para a reacção já que, sendo o ferro um reagente usado sempre em excesso a variação da sua massa por si só não deveria influenciar a constante de velocidade.

6.3.2. Influência da temperatura

O efeito da temperatura na redução do crómio foi estudado. A solução de crómio foi usada sem qualquer ajuste de pH e, a massa de ferro nesta experiência foi de 1,4853 g e uma solução padrão de 8,5 mg/L.

Efectuou-se os ensaios numa câmara termoestabilizada (20°C) ou para temperaturas mais altas utilizou-se um banho com agitação e aquecimento, Quadro 31.

Do ponto de vista termodinâmico, aumentando a temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas reagentes. De acordo com a teoria dos complexos activados, este aumento de temperatura aumenta a energia de impacto da colisão a qual, faz com que aumente a probabilidade de mais moléculas excederem a energia de activação (energia mínima necessária para que a reacção ocorra).

Quadro 31 - Representação da redução do crómio (VI) em função da temperatura (22,6°C, 35°C, 60°C).

Massa Fe (g)	tempo (min)	ABS	Conc. (mg/L)	Factor de diluição	Conc.Final [C] de Cr ⁶⁺ (mg/L)	ln (C/C ₀)
T=22,6°C						
1,493	6	0,092	0,118	50	5,888	0,377
	16	0,076	0,094	50	4,722	0,598
	26	0,059	0,070	50	3,483	0,902
	36	0,040	0,042	50	2,099	1,409
	46	0,114	0,150	10	1,499	1,746
	73	0,030	0,027	1,087	0,030	5,664
T=35°C						
1,493	8	0,072	0,089	50	4,431	0,661
	15	0,053	0,061	50	3,046	1,036
	28	0,071	0,087	10	0,872	2,287
	38	0,086	0,109	1	0,119	4,283
T=60°C						
1,493	1	0,115	0,151	50	7,564	0,127
	5	0,077	0,096	50	4,795	0,582
	12	0,035	0,035	50	1,734	1,599
	22	0,000	0,000	1,087	0,000	0,000
Concentração inicial [C ₀] de Cr ⁶⁺ = 8,58 mg/L						

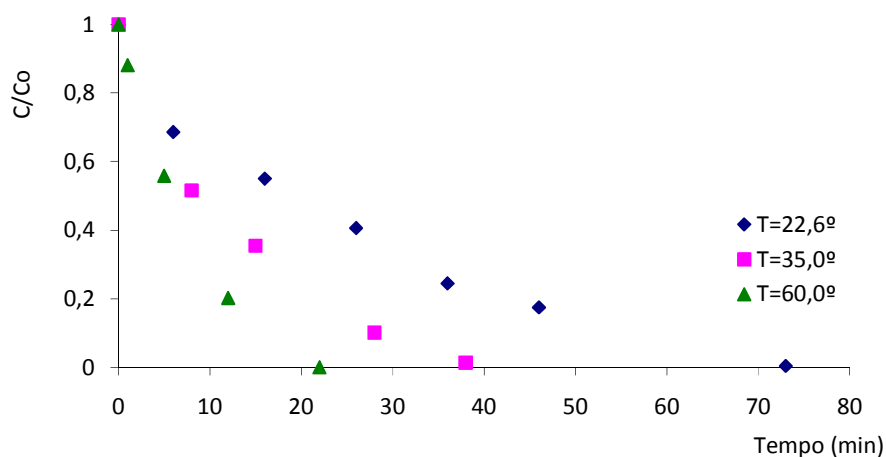


Figura 55 – Efeito representativo da redução de crómio em função da temperatura.

A análise destes resultados confirma, as conclusões dos ensaios preliminares, efectivamente a velocidade da reacção depende da temperatura, níveis de remoção obtidos em 12 minutos a 60°C só se alcançam a 22.6°C após 46 minutos de reacção, Figura 55.

A estes resultados, foram feitos ajustes a uma cinética de 1.ª ordem ($\ln(C/C_0)$ vs tempo), e obtiveram-se rectas cujos coeficientes de correlação são aceitáveis (Figura 56).

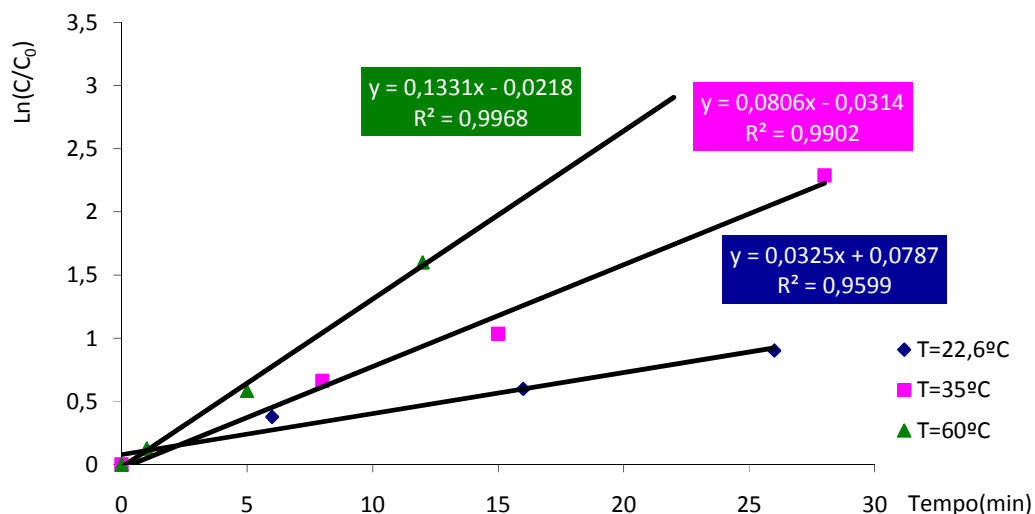


Figura 56 - Curva de ajuste cinético de 1.ª ordem para a variação de temperatura.

6.3.3. Influência do pH

A influência do pH foi estudada usando uma solução de 10,488 mg/L de Cr^{6+} e uma massa de ferro de 1,5 g. A temperatura foi estabilizada para $23,6^\circ\text{C}$ e a agitação manteve-se constante, nas 100 rpm. Foi estudada uma gama de pH com a adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio, e com a adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico. O Quadro 32 apresenta os resultados obtidos no ensaio.

Quadro 32 – Concentrações finais e cinética da remoção.

Massa Fe (g)	t min	ABS	Conc. (mg/L)	Factor diluição	Conc.Final [C] (mg/L)	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
pH=5,48							
Solução Padrão [C ₀]	0	0,160	0,217	50	10,844	-----	-----
1,483	5	0.120	0.159	50	7.929	0.731	0.313
	18	0.085	0.108	50	5.378	0.496	0.701
	37	0.070	0.086	50	4.285	0.395	0.928
	50	0.064	0.077	50	3.848	0.355	1.036
	65	0.260	0.363	10	3.626	0.334	1.095
	96	0.184	0.252	10	2.519	0.232	1.460
pH=7,40							
1,483	5	0.111	0.	50	7.273	0.671	0.399
	18	0.095	0.	50	6.107	0.563	0.574
	37	0.084	0.	50	5.305	0.489	0.715
	50	0.082	0.	50	5.160	0.476	0.746
	65	0.328	0.	10	4.617	0.426	0.854
	96	0.283	0.	10	3.962	0.365	1.007
pH=9							
1,483	5	0.118	0.156	50	7.783	0.718	0.332
	18	0.099	0.128	50	6.398	0.590	0.528
	37	0.092	0.118	50	5.888	0.543	0.611
	50	0.085	0.108	50	5.378	0.496	0.701
	65	0.362	0.511	10	5.113	0.472	0.752
	96	0.332	0.468	10	4.676	0.431	0.841
pH=11							
1,483	5	0.148	0.199	50	9.969	0.919	0.084
	18	0.145	0.195	50	9.751	0.899	0.106
	37	0.148	0.199	50	9.969	0.919	0.084
	50	0.148	0.199	50	9.969	0.919	0.084
	65	0.145	0.195	50	9.751	0.899	0.106
	96	0.154	0.208	50	10.407	0.960	0.041

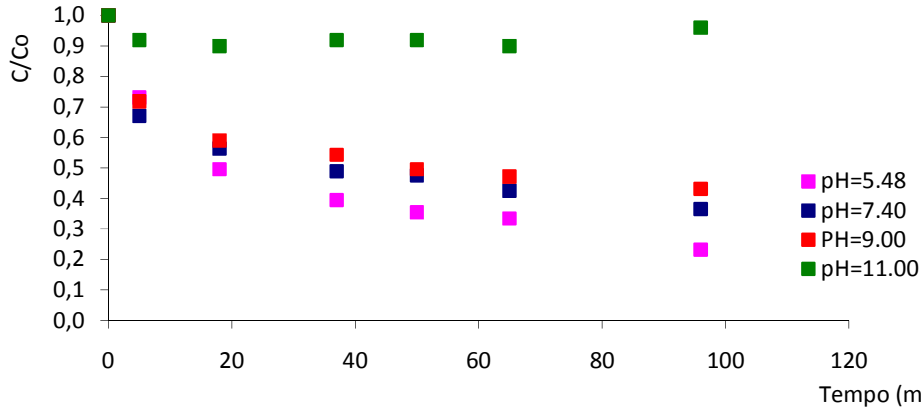


Figura 57 – Representação gráfica da evolução da concentração de crómio para pH diferentes.

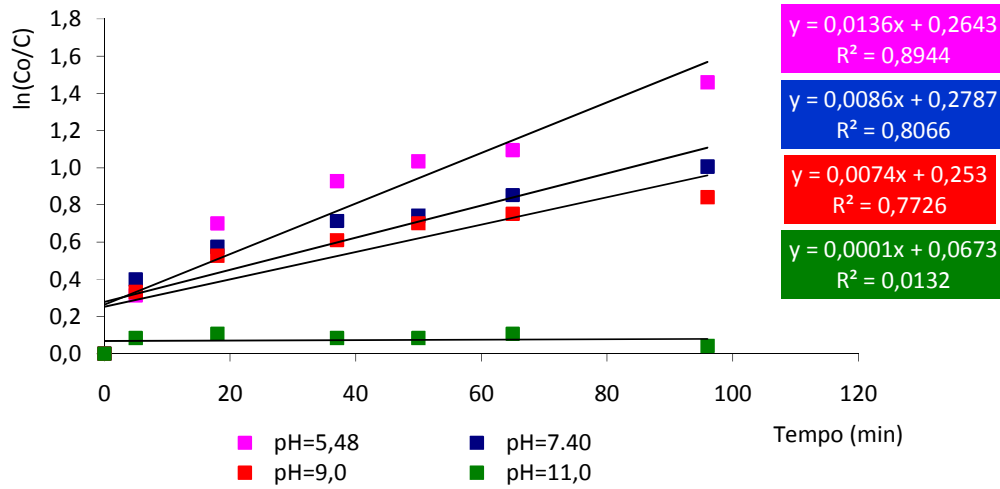


Figura 58 – Curva de ajuste cinético para diferentes valores de pH.

Verifica-se (Figura 57 e Figura 58) que a reacção ocorre preferencialmente a pH ligeiramente ácidos, não perdendo no entanto muita eficiência para valores neutros e pouco alcalinos. A pH 11 praticamente não ocorre remoção do crómio.

6.3.4. Influência da concentração de crómio

Com o objectivo de ver o efeito da concentração inicial de Cr^{6+} , foram colocadas, em contacto com aproximadamente 1,5 g de ferro, soluções de crómio entre 2,5 e 20 mg/L de volume 100 mL. A experiência foi executada a uma temperatura de 20°C. O resultado é fornecido no Quadro 33.

Quadro 33 – Efeito da concentração inicial na remoção de Cr⁶⁺.

Massa Fe (g)	t min	ABS	Conc.	Factor de diluição	Conc. Final [C] Cr6 ⁺ (mg/L)	C/Co	ln (Co/C)
C₀ = Concentração inicial de 2,5 mg/L							
1,538	0	----	----	----	2,500	1,000	0,000
	2	0,030	0,027	50,000	1,370	0,548	0,601
	7	0,025	0,020	25,000	0,503	0,201	1,604
	11	0,024	0,019	16,667	0,311	0,124	2,084
	18	0,080	0,100	2,500	0,251	0,100	2,300
	26	0,089	0,113	1,087	0,123	0,049	3,010
C₀ = Concentração inicial de 5 mg/L							
1,526	0	---	---	----	5,000	1,000	0,000
	2	0,060	0,071	50,000	3,556	0,711	0,341
	7	0,073	0,090	25,000	2,252	0,450	0,798
	11	0,078	0,097	16,667	1,623	0,325	1,125
	18	0,097	0,125	2,500	0,313	0,063	2,772
	26	0,069	0,084	1,087	0,092	0,018	4,000
C₀ = Concentração inicial de 10 mg/L							
1,523	0	----	----	----	10,000	1,000	0,000
	1	0,128	0,170	50	8,512	0,851	-----
	4	0,119	0,157	50	7,856	0,786	0,241
	8	0,103	0,134	50	6,690	0,669	0,402
	24	0,069	0,084	50	4,212	0,421	0,865
	33	0,200	0,275	12,5	3,440	0,344	1,067
	58	0,127	0,169	12,5	2,110	0,211	1,556
C₀ = Concentração inicial de 20 mg/L							
1,523	0	---	----	----	20,300	1,000	0,000
	1	0,288	0,403	50	20,172	0,994	0,006
	4	0,275	0,384	50	19,225	0,947	0,054
	8	0,264	0,368	50	18,423	0,908	0,097
	24	0,252	0,351	50	17,548	0,864	0,146
	33	0,243	0,338	50	16,893	0,832	0,184
	58	0,240	0,333	50	16,674	0,821	0,197

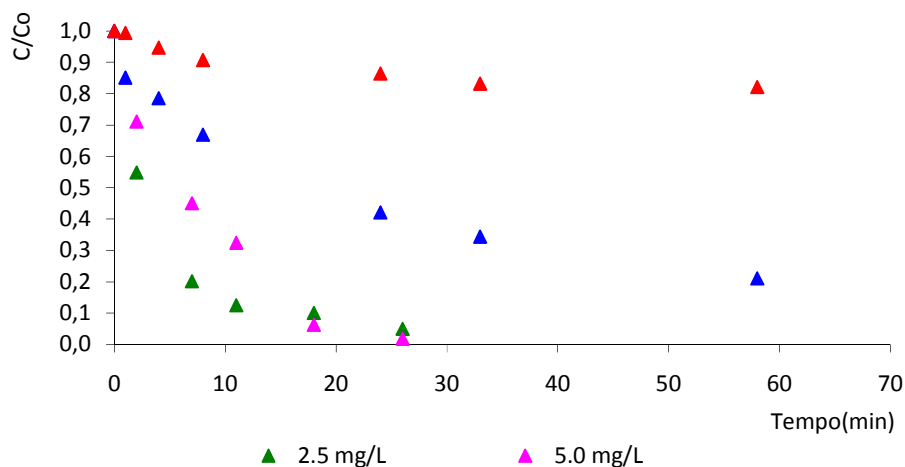


Figura 59 – Concentração de Cr (VI) VS tempo em diferentes concentrações iniciais de crómio.

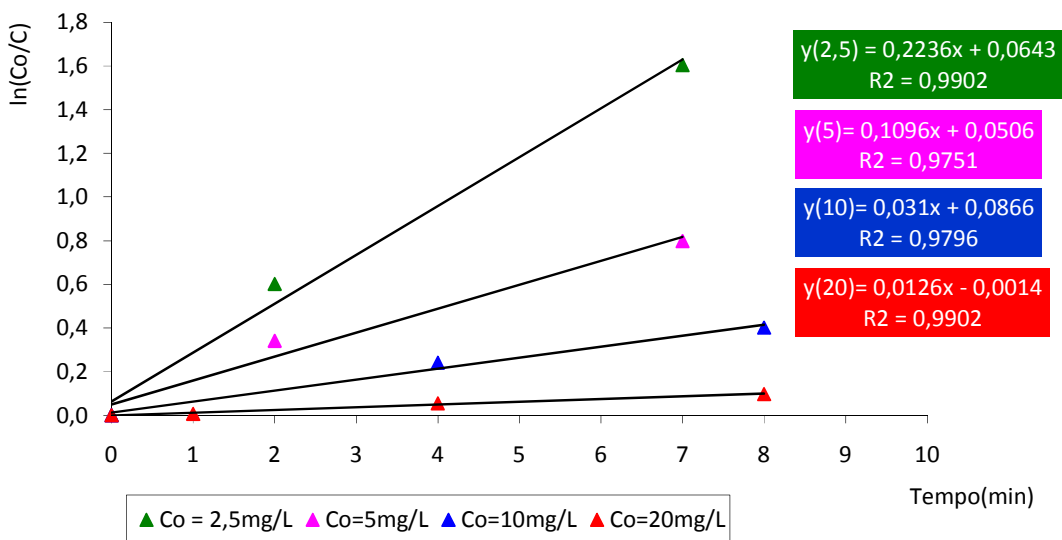


Figura 60 – Curva de ajuste cinético para diferentes concentrações iniciais de Cr⁶⁺.

Constata-se a partir da análise da Figura 59 que existe uma diminuição de velocidade com o aumento da concentração inicial de crómio. Isto pode ser devido à variação da proporção crómio ferro e não directamente às condições cinéticas da reacção. Talvez poderá existir uma taxa óptima Fe/Cr.

6.4. Escolha do ferro metálico

Com os resultados obtidos nos ensaios em “batch” e verificando que o ferro apresenta bons resultados na remoção do crômio, o passo seguinte foi analisar outros tipos de ferro metálico, de granulometrias diferentes para comparar resultados com os obtidos na remoção com ferro comercial.

Caracterizaram-se 3 tipos de ferro (Figura 61): ferro comercial granulometria entre 0,3mm-0,6mm, ferro de granulometria grossa (código do regente: I/0850/60, número CAS: 7439-89-6, produtor: Fisher Scientific) e ferro de granulometria fina (código do regente: I/0850/63, número CAS: 7439-89-6, produtor: Fisher Scientific) recorrendo a ensaios em “batch” com a finalidade de escolher o melhor ferro a utilizar nos ensaios em coluna.

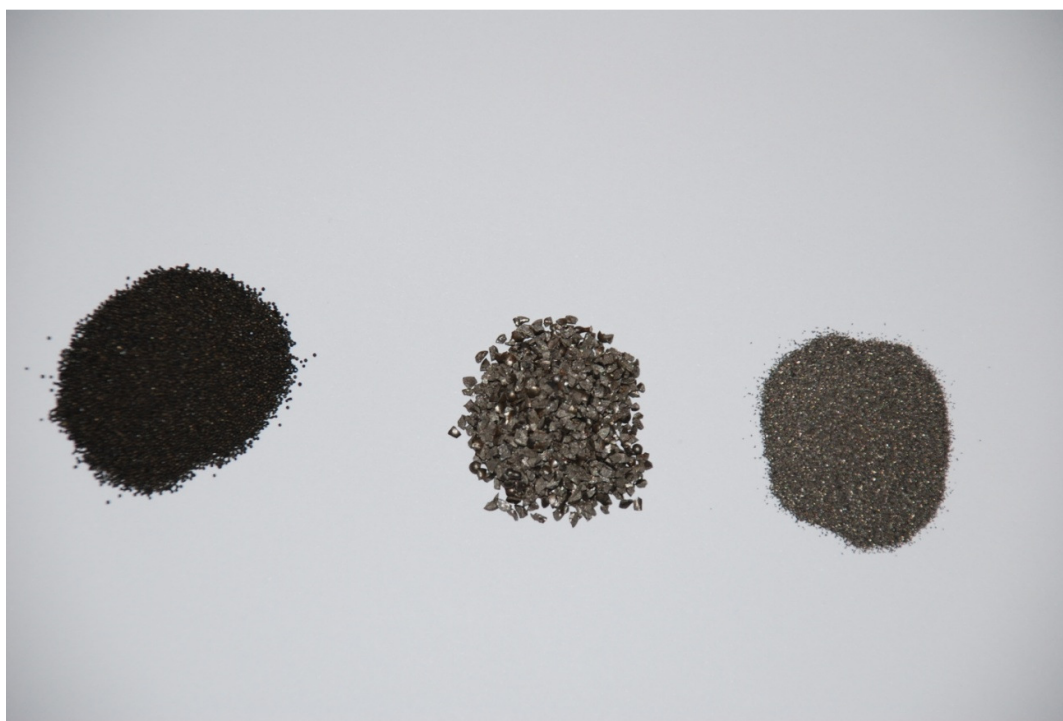


Figura 61 – Tipos de ferro usados.

Para os 3 tipos de ferros foi feito um pré-tratamento (lavagem) utilizando 4 reagentes diferentes tais como: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl) e também sem qualquer tipo de tratamento. No Quadro 34 estão presentes os resultados da união dos diferentes tipos de ferro com as diferentes concentrações e a percentagem de remoção de Cr^{6+} .

Quadro 34 – Redução do crómio após diferentes pré-tratamentos do ferro.

		Ferro comercial	Ferro granulometria grossa	Ferro granulometria fina
		% Remoção Cr ⁶⁺	% Remoção Cr ⁶⁺	% Remoção Cr ⁶⁺
H₂SO₄	0,02N	19,00	31,52	68,41
	0,06N	28,21	39,93	88,45
	0,2N	51,18	48,13	98,50
<hr/>				
HCl	0,02N	11,15	0,54	7,77
	0,06N	13,76	13,09	15,54
	0,2N	21,95	13,30	39,65
<hr/>				
HNO₃	0,02N	7,11	7,31	11,57
	0,06N	5,10	14,24	14,72
	0,2N	15,32	9,06	35,60
<hr/>				
NaOH	0,02N	10,24	16,71	57,26
	0,06N	9,99	17,89	50,99
	0,2N	10,71	16,79	39,73
<hr/>				
Sem Tratamento		4,61	11,52	21,61

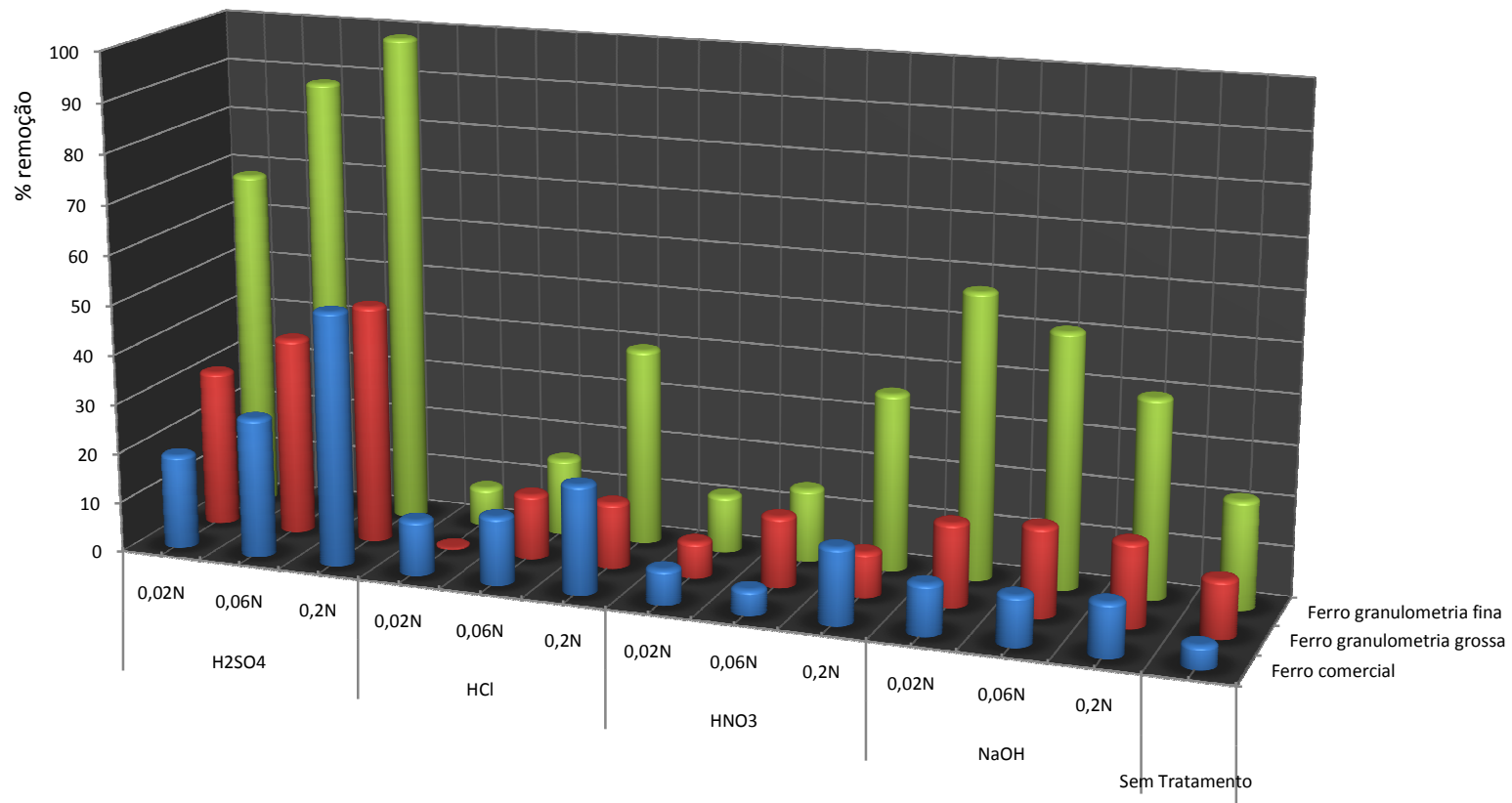


Figura 62 – Representação gráfica da redução do crómio após diferentes pré-tratamentos do ferro.

A mesma massa de ferro foi colocada em contacto com uma solução de 10 mg/L de Cr^{6+} , pelo mesmo período de tempo, 60 minutos.

Estes resultados, figura 62 indicaram que um pré-tratamento do ferro com ácido é recomendável para melhorar a remoção do crómio, tal como já foi comprovado no ponto anterior, na análise do ferro comercial. Os resultados com todos os tipos de ferro testados foram conclusivos e as cinéticas mostraram-se de grande significância. O ácido sulfúrico revelou-se como o melhor agente químico na lavagem do ferro entre todos os produtos químicos testados e o ferro de granulometria fina o melhor ferro na remoção de Cr^{6+} , atingindo valores de remoção, com lavagem com ácido sulfúrico 0,2 N de 98,5%. Atendendo a estes valores experimentais concluiu-se que para os ensaios em coluna o melhor ferro a usar seria o de granulometria fina, o que se justifica pela sua maior área específica.

6.5. Verificação, em “batch” da remoção de Cr^{6+} em contacto com as areias

Através de ensaios em “batch” tentou-se verificar se as areias (calcária e granítica), em contacto com o crómio, influenciavam a sua redução, sem qualquer adição de ferro.

O ensaio consistiu em colocar uma solução de crómio, de concentração 10 mg/L, em contacto com as duas areias, em gobelés diferentes. Cada gobelé continha 100 g de areia, e 100 mL de solução de crómio. Permaneceram em contacto muitos dias e foram retiradas amostras diariamente para verificar se existia ou não uma redução da concentração de Cr^{6+} .

Observou-se após mais de uma semana que a solução adicionada ao gobelé, de 10 mg/L em crómio, mantinha a sua concentração constante após esse período de contacto, o que levou a concluir que a areia somente em contacto com a solução não promove qualquer remoção. E com este ensaio em batch concluiu-se que é importante nos ensaios em coluna utilizar o ferro em contacto com as areias, procedendo a partir deste ponto ao estudo em coluna utilizando o ferro que melhores resultados obteve para a redução de Cr^{6+} , ferro de granulometria fina, simulando condições de fluxo em meios porosos, numa tentativa de observação do perfil do comportamento do contaminante ao longo da coluna.

6.6. Análise dos resultados em ensaio de coluna

Para os ensaios utilizaram-se 2 colunas, especialmente projectadas para a realização dos mesmos, onde a A coluna 1 recebeu sempre a areia calcária e a coluna 2 recebeu sempre a areia granítica, fazendo o ensaio em simultâneo com as duas areias (Figura 63).

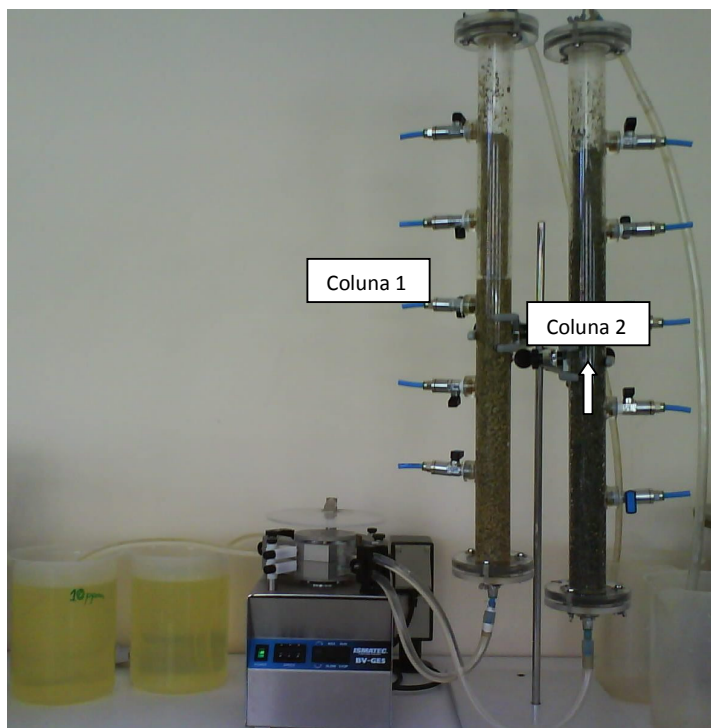


Figura 63 – Colunas do ensaio.

Foram analisadas 3 configurações de colunas. Estas configurações foram pensadas com o objectivo de observar se o comportamento do contaminante ao longo dos ensaios variava conforme as configurações. Optou-se então por dispor o ferro na parte central da coluna (Figura 64) depois o ferro intercalado com o material, Figura 65, disposto por isso em camadas e por último tentou-se observar o comportamento do crómio quando o ferro era disposto na coluna misturado com a areia (Figura 66).

Os principais pontos de amostragem usados foram o inicial, primeiro ponto da coluna e o final, ultimo ponto da coluna, embora em alguns ensaios e para ajudar a compreender melhor o desenvolvimento do ensaio foram retiradas amostras em pontos intermédios, nomeadamente no ponto número 3, em particular nas situações onde o ferro foi disposto na coluna misturado com a areia. O fluxo foi sempre ascendente, entrada pela parte inferior da coluna e saída pela parte superior da mesma.



Figura 64 – Ferro na posição central da coluna.



Figura 65 – Ferro intercalado com a areia.



Figura 66 – Ferro misturado com a areia em toda a coluna.

6.6.1. Ensaio de condutividade hidráulica dos materiais

A condutividade hidráulica foi determinada empiricamente utilizando dois métodos: *método de Hazen (1911)* e *Alyamani et Sem (1993)* através de parâmetros obtidos na curva granulométrica dos materiais.

O *método de Hazen* é aplicado a sedimentos em que o diâmetro efectivo do grão (d_{10}) situa-se aproximadamente entre 0,1 e 3,0 mm. A fórmula aplicada ao método de Hazen é:

$$K = C (d_{10})^2 \quad (14)$$

Onde:

K - condutividade hidráulica (cm/s);

d_{10} - diâmetro efectivo do grão (cm);

C - valor adimensional que pode ser obtido a partir do Quadro 35.

Quadro 35 – Coeficiente do método de Hazen.

Material	C
Areia muito fina, mal graduada	40 – 80
Areia fina argilosa ou siltosa	40 – 80
Areia média, bem graduada	80 – 120
Areia grossa, mal graduada	80 – 120
Areia grossa, bem graduada	120 – 150

Aplicando a fórmula de *Hazen* à areia granítica será:

$$K = C (d_{10})^2 = 130 \times (0,23)^2 = 6,87 \text{ mm/s} = 0,069 \text{ cm/s} = 6,9 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

Aplicando a fórmula de *Hazen* à areia calcária será:

$$K = C (d_{10})^2 = 130 \times (0,48)^2 = 29,9 \text{ mm/s} = 0,30 \text{ cm/s} = 3,0 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$$

O método de *Alyamani et Sen* consiste numa equação que também depende da análise granulométrica e estabelece uma fórmula geral do tipo:

$$K = 1300 [I_0 + 0,025 (d_{50} - d_{10})]^2 \quad (15)$$

Em que:

K - condutividade hidráulica (m/dia);

I_0 - Intercepção (em milímetros) da linha formada pelo D_{50} e D_{10} com o eixo do diâmetro das partículas (Figura 67);

Aplicando a fórmula de *Alyamani* à areia granítica será:

$$K = 1300 [I_0 + 0,025 (d_{50} - d_{10})]^2 = 1300 \times [0,18 + 0,025(1,1 - 0,23)]^2 = 52,91 \text{ m/dia} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

Aplicando a fórmula de *Alyamani* à areia calcária será:

$$K = 1300 [I_0 + 0,025 (d_{50} - d_{10})]^2 = 1300 \times [0,27 + 0,025(1,7 - 0,48)]^2 = 117,39 \text{ m/d} = 1,36 \times 10^{-1} \text{ cm/s}$$

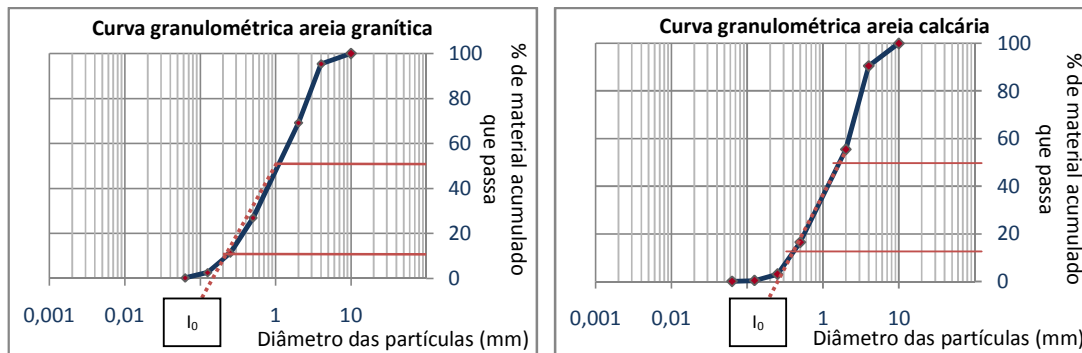


Figura 67 – Determinação do l_0 da fórmula de Alyamani e Sem.

Estes resultados vão de acordo ao ensaio preliminar que foi realizado em laboratório (Figura 68).



Figura 68 – Fases do ensaio preliminar em laboratório.

A classificação ASTM a areia granítica e a areia calcária são classificadas como areias médias a grossas e, segundo Fetter (1988), a permeabilidade da areia encontra-se entre 1 a 5×10^{-3} sendo que o valor 1 está classificado para valores de areia grossa e o valor 5×10^{-3} para valores de areia fina, Quadro 36. Pode-se referir que quer a areia granítica quer para a areia calcária possivelmente encontrarão permeabilidades na faixa de valores próximos de 1 a 10^{-2} .

Segundo Cardoso & Matos Fernandes, 1987, as areias possuem valores de permeabilidade entre 10^{-3} e 10^{-7} m/s e os siltes apresentam permeabilidades compreendidas entre 10^{-7} e 10^{-9} m/s. Neste caso a permeabilidade rondaria entre 10^{-3} e 10^{-7} m/s, sendo que mais próximo dos 10^{-3} , Quadro 36.

Segundo Terzaghi & Peck, 1967, os coeficientes de permeabilidade para a areia grossa estão compreendidos entre 10^{-2} a 10^{-3} , para a areia média entre 10^{-3} a 10^{-4} e para a areia fina entre 10^{-4} a 10^{-5} , quadro 36.

Quadro 36 – Resumo dos coeficientes de permeabilidade segundo vários autores.

	Coeficientes de permeabilidade		
Segundo Terzaghi & Peck, 1967	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina
	10^{-2} a 10^{-3}	10^{-3} a 10^{-4}	10^{-4} a 10^{-5}
Segundo Cardoso e Matos Fernandes (1987)	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina
	10^{-3} a 10^{-7}		
Segundo Fetter (1988)	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina
	$1 - 10^{-2}$	-----	5×10^{-2} a 5×10^{-3}

Como a areia calcária e a areia granítica estão enquadradas no tipo de areias médias a grossas poderão apresentar coeficientes de permeabilidade na ordem dos 10^{-1} a 10^{-2} .

6.6.2. Ferro na coluna – Estudos preliminares

Os ensaios de coluna começaram com experiências realizadas com uma coluna mais pequena de cerca de 40 cm de altura e 1 cm de diâmetro interior.

O fluxo adoptado também foi ascendente (Figura 70), e as amostras foram retiradas apenas no fim através de um vial que era colocado no fim do tubo que ligava a coluna ao reservatório final de Cr^{6+} .

Nessa coluna (Figura 69) foram estudados parâmetros como a influência da massa de ferro e da concentração inicial de Cr^{6+} e do caudal aplicado ao sistema. A coluna foi montada com o ferro em diferentes disposições onde se fez passar uma solução de Cr^{6+} . O objectivo foi avaliar a extensão da reacção do Fe com o Cr^{6+} e portanto a redução/eliminação do Cr^{6+} .

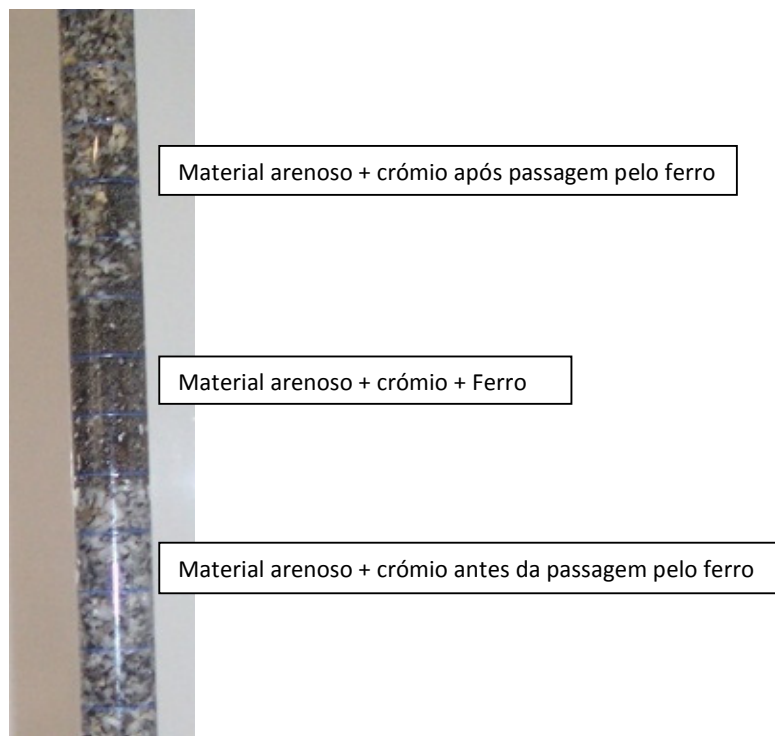
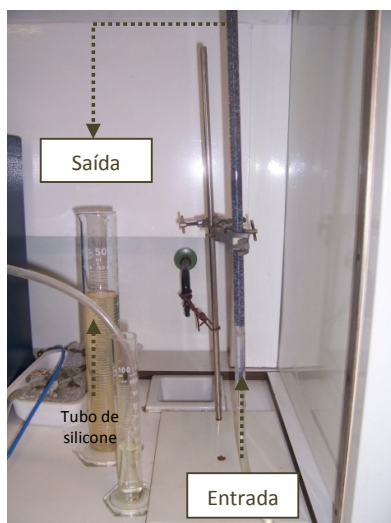


Figura 69 – Esquema da coluna preliminar.

Estes estudos preliminares permitiram obter algum conhecimento sobre o possível comportamento do ferro na coluna.



O valor da massa de ferro rondou entre 1 a 15 g, valores estipulados sem qualquer conhecimento prévio de resultados.

Utilizou-se a bomba peristáltica modelo ISMATEC BV-GES, ligada por intermédio de tubos de silicone (Figura 70) à coluna.

Figura 70 – Esquema do fluxo da coluna preliminar.

Para a análise da variação da concentração de Cr^{6+} em ordem ao tempo para diferentes massas de ferro utilizou-se uma concentração de Cr^{6+} aproximada a 10 mg/L e aplicou-se um caudal fixo através da imposição da velocidade da bomba, que foi de 10 rotação por minuto. Os resultados obtidos encontram-se registados na Figura 71.

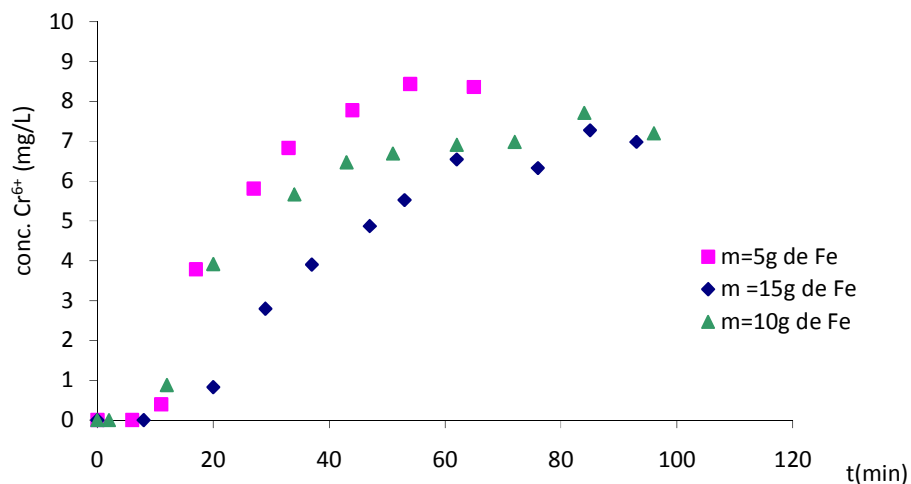


Figura 71 – Variação da concentração de Cr⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes massas de ferro.

Para uma velocidade da bomba de 10 rpm e uma massa de ferro de 10g fez-se variar a concentração inicial de Cr⁶⁺ cujos resultados obtidos encontram-se registados na Figura 72.

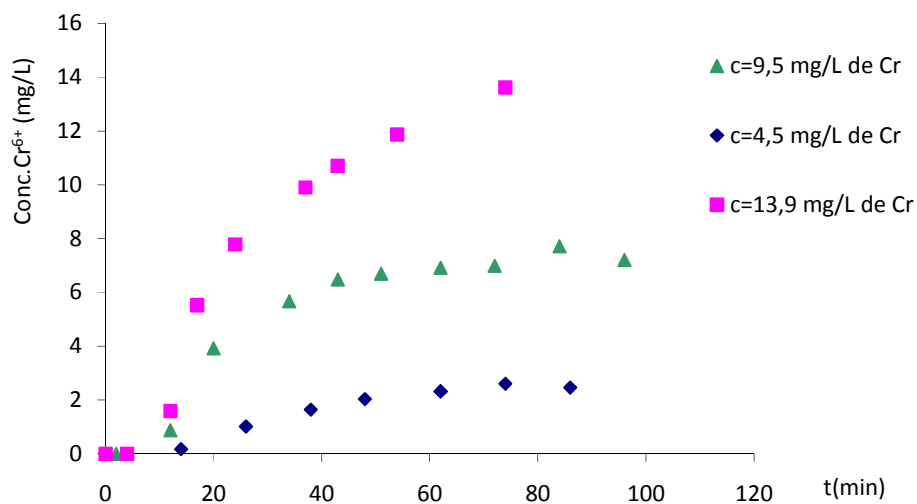


Figura 72 – Variação da concentração de Cr⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr⁶⁺.

Mantendo a velocidade da bomba fez-se variar a disposição do ferro na coluna. Num dos ensaios foi colocado o ferro na posição central da coluna e noutro a mesma massa de ferro foi colocada em patamares. Os resultados apresentam-se na Figura 73.

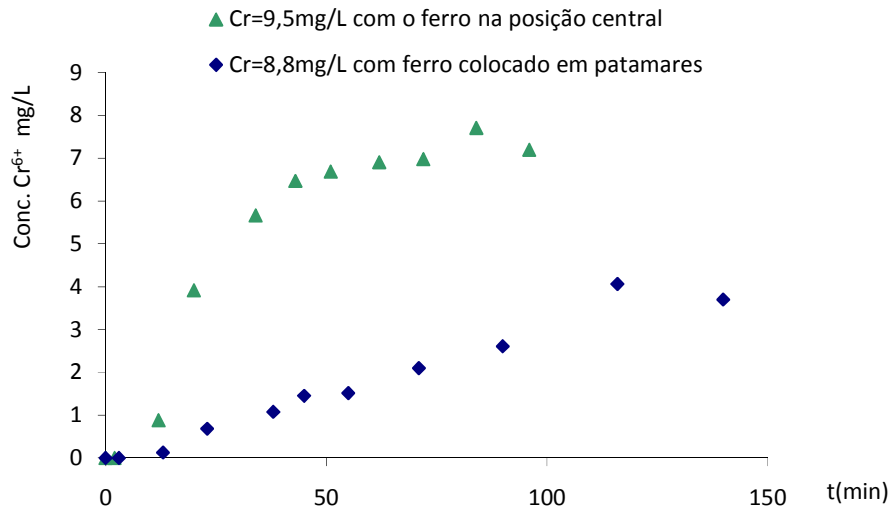


Figura 73 – Variação da concentração de Cr⁶⁺ em ordem ao tempo para diferentes concentrações iniciais de Cr⁶⁺.

Os estudos mostraram que os melhores resultados verificaram-se para uma massa de 5 g de ferro, obtendo cerca de 85% de remoção de Cr⁶⁺ ao fim de 65 min. Em relação à variação de concentração inicial de crómio, a concentração mais elevada, ou seja, 13,9 mg/L é a que atinge mais rapidamente a remoção total, num período de aproximadamente 80min. A concentração de 4,5 mg/L e 13,9 mg/L atingiu uma remoção de aproximadamente 50% em 90 e 100min respectivamente.

No que se refere à disposição do ferro na coluna, quer de uma só vez, quer por patamares, verificaram-se melhores resultados quando este é colocado de uma só vez na coluna, atingindo remoções próximas dos 80% em 100min.

Com estes resultados preliminares passou-se à análise dos resultados já com as duas colunas de 65 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interior executando-se várias experiências registando-se o comportamento do contaminante Cr⁶⁺ e do ferro ao longo da coluna.

6.6.3. Ferro na posição central da coluna

O sistema utilizado para o estudo do comportamento do ferro está apresentado na Figura 74. Na parte central da coluna foi colocado o material reactivo, ferro, e foi accionada uma velocidade à bomba peristáltica de rotação de 10 rpm. O caudal da solução nas colunas de areia granítica e da areia calcária circulou entre 9,5 e 11 ml/min, com um tempo de reacção entre 180 a 360 minutos.

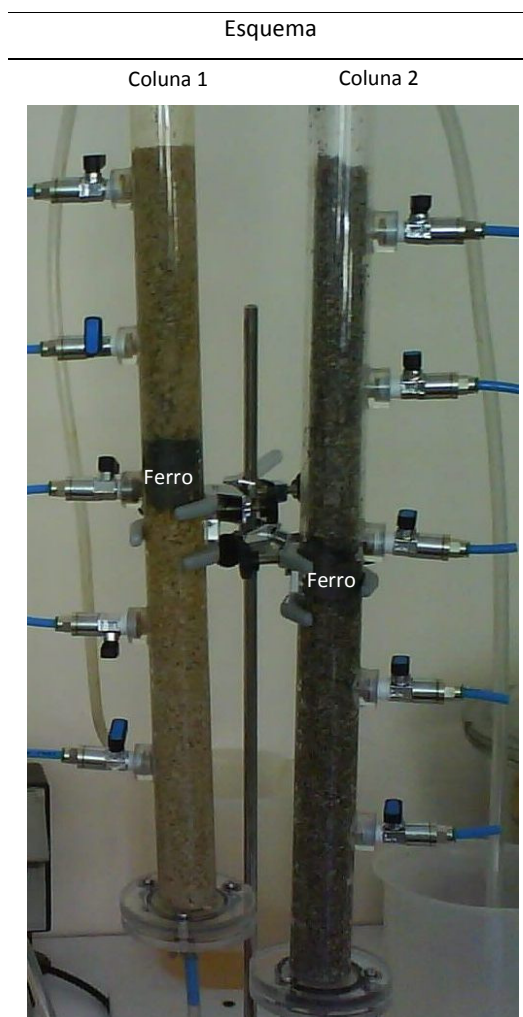


Figura 74 – Esquema da disposição do ferro na coluna.

O Quadro 37 indica, em resumo, as características mais importantes do ensaio, a percentagem de remoção do crómio no final do ensaio e o volume necessário para atingir a respectiva remoção.

Quadro 37 – Síntese dos resultados obtidos com uma coluna de areia e ferro em que o ferro ocupava a posição central da coluna.

Material	tempo (min)	Conc. Inicial (mg/L)	m Fe (g)	Temperatura	Caudal (ml/min)	Volume necessário para o ensaio (ml)	% Remoção Cr
Areia Calcária	180	30	100	Ambiente	11	2700	83,7
Areia Calcária	180	25	100	Ambiente	11	2000	49,9
Areia Calcária	180	8,5	100	Ambiente	11	2235	0
Areia Calcária	180	7	50	Ambiente	7	2526,5	56,6
Areia Calcária	360	7	25	Ambiente	9,5	5000	97,6
Areia	210	7	50	Ambiente	11	2676,5	96,4
Areia	280	30	100	Ambiente	11	4300	14,6
Areia	360	7	25	Ambiente	10	5000	77,1

Para esta coluna e tendo em conta a dimensão ser bastante superior a aquelas onde os primeiros testes foram realizados utilizaram-se 100g de ferro e duas soluções de Cr^{6+} de concentrações 30mg/L e 25mg/L respectivamente. De seguida passou-se a reduzir a massa de ferro para metade (50g) e a reduzir também a concentração de entrada de Cr^{6+} para 7mg/L. O terceiro passo foi reduzir ainda mais a massa de ferro (25g) mantendo a concentração da solução de Cr^{6+} a 7mg/L. O Figura 75 faz uma comparação das remoções de crómio para a areia calcária, evidenciando a massa de ferro e a concentração inicial do crómio.

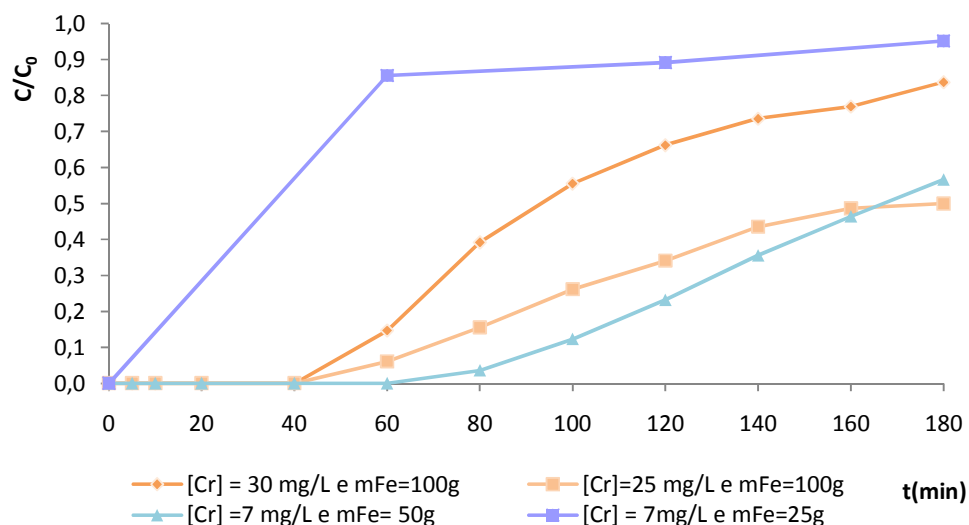


Figura 75 – Efeito da areia calcária.

A Figura 76 faz uma comparação das remoções de crómio para a areia granítica, para diferentes massas de ferro e a concentrações inicial de Cr^{6+} . A curva que representa a concentração de 7mg/L e massa de ferro de 50g apresenta-se com uma inclinação bastante acentuada no intervalo 120 a 140 minutos podendo ter ocorrido nesse intervalo a passagem do crómio pelo ferro.

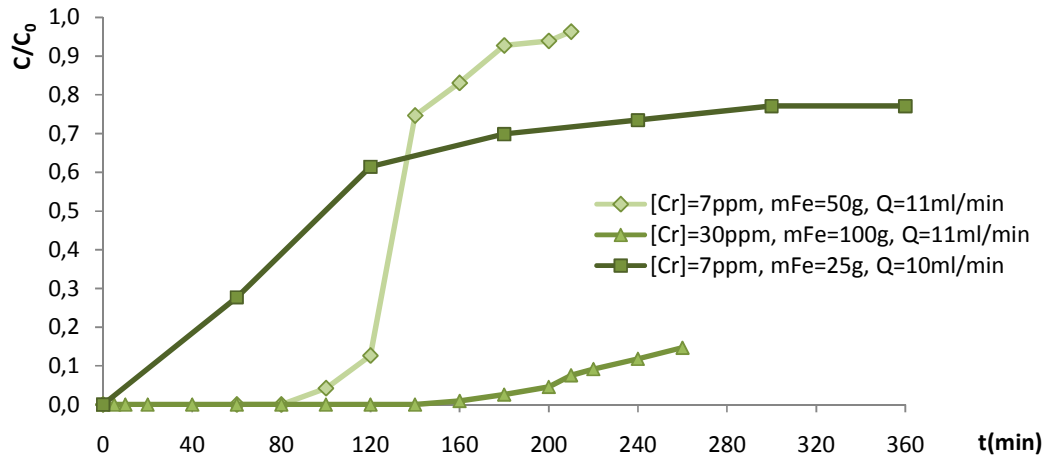


Figura 76 – Efeito da areia granítica.

Efectuaram-se outros estudos comparativos entre areias diferentes e condições iguais de ensaio ou entre areias iguais e condições diferentes de ensaio:

A Figura 77 permite avaliar o possível efeito que provoca a variação da concentração inicial de Cr^{6+} . Sob as mesmas condições de ensaio a concentração inicial de crómio foi aumentada de 25 mg/L para 30 mg/L e o que se pode observar é que com uma maior concentração inicial mais rápido é o avanço do contaminante na coluna para o mesmo tempo de ensaio, 180 minutos.

No Quadro 37, em areia calcária, a concentração de entrada na coluna é de 7mg/L e a massa de ferro varia entre 25 e 50 g. O que se pode observar é que para a massa de 25g de ferro é mais rápido o esgotamento da coluna e a inclinação das curvas não apresenta o mesmo sentido. Esta razão pode-se prender pelo facto de que para a concentração de 7mg/L e 25g de ferro foram retiradas menos amostras na fase inicial até aos 60 minutos. É muito provável que tenham a mesma curvatura embora a recta apresente sempre uma maior inclinação.

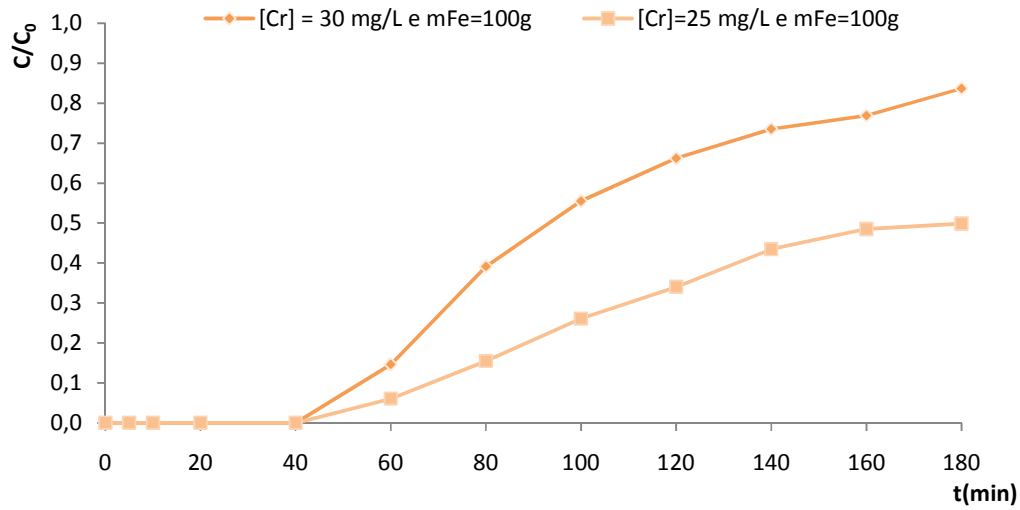


Figura 77 – Comparação entre condições diferentes em areia calcária.

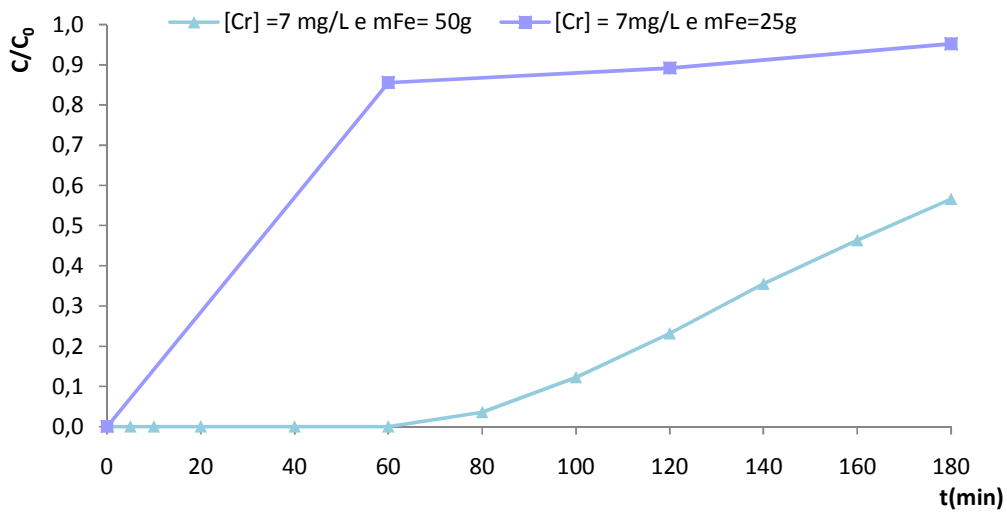


Figura 78 – Comparação entre condições semelhantes de ensaio em areia calcária.

A Figura 79 faz uma comparação entre as duas areias, mantendo a mesma concentração e massa de ferro.

Efectuando uma comparação, Figura 79 e Figura 80, verifica-se que para a areia calcária, para uma mesma concentração inicial de crómio (7mg/L) e para o mesmo período de contacto na coluna, 180 minutos, existe uma dependência da massa ferro, provocando uma massa de ferro mais baixa um rápido esgotamento da solução contaminante.

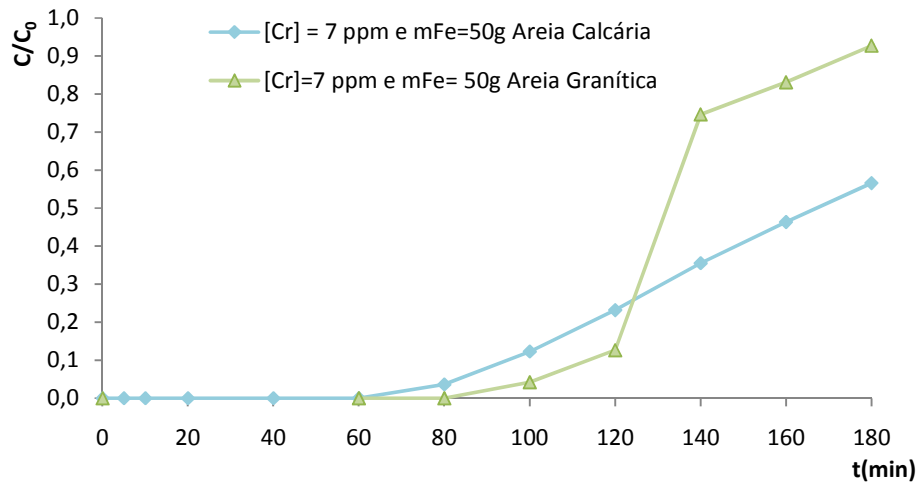


Figura 79 – Comparação entre condições iguais de ensaio em areias diferentes.

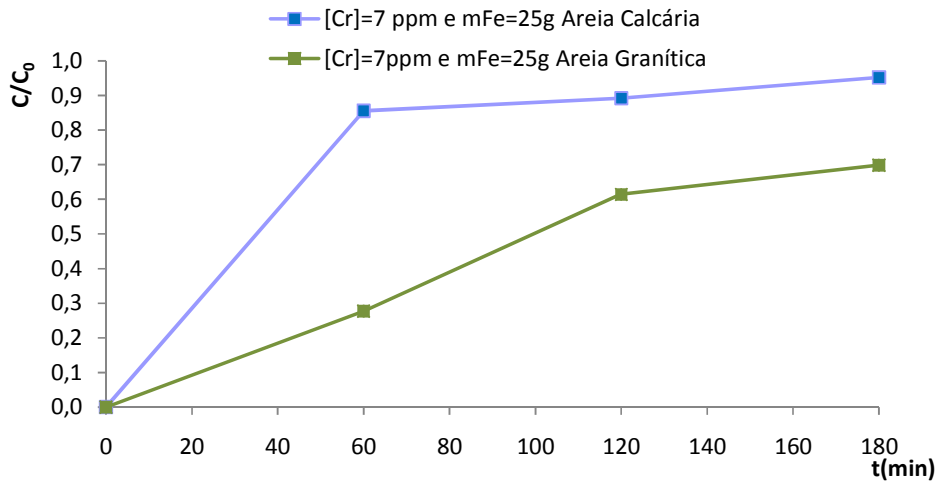


Figura 80 – Comparação entre condições iguais e areias diferentes.

6.6.4. Ferro e areia misturados na coluna

O sistema utilizado para o estudo do comportamento do ferro está apresentado na Figura 81. Na coluna foi colocado o material reactivo envolvido nas areias. A coluna foi alimentada com uma solução de Cr^{6+} usando uma bomba peristáltica cuja velocidade era de 10 e 20 rpm a que correspondia caudais que oscilavam entre 11 e 20 ml/min para areias graníticas e 12 e 25 ml/min para as areias calcárias, respectivamente. O tempo dos ensaios oscilou entre 420 a 1470 minutos.



Figura 81 - Esquema da disposição do ferro na coluna, misturado com as areias.

O Quadro 1 indica, em resumo, as características mais importantes do ensaio e a percentagem de remoção do crómio no final do ensaio.

Quadro 38 – Quadro síntese dos resultados dos ensaios com o ferro e areia misturados na coluna.

Material	Tempo (min)	Conc. Inicial (mg/L)	m Fe (g)	Temperatura	Velocidade Rotação (rot/min)	Caudal (mL/min)	Volume necessário para o ensaio (mL)	% Remoção Cr
Areia Calcária	1470	10	100	Ambiente	10	10	20000	22,6
Areia Granítica	1470	10	100	Ambiente	10	10,6	21000	0
Areia Calcária	480	11	20	Ambiente	10	12	2235	91,5
Areia Granítica	480	11	20	Ambiente	10	11	5400	55,8
Areia Calcária	420	9	20	Ambiente	20	25	8377	99,3
Areia Granítica	420	9	20	Ambiente	20	20	9312	86,5

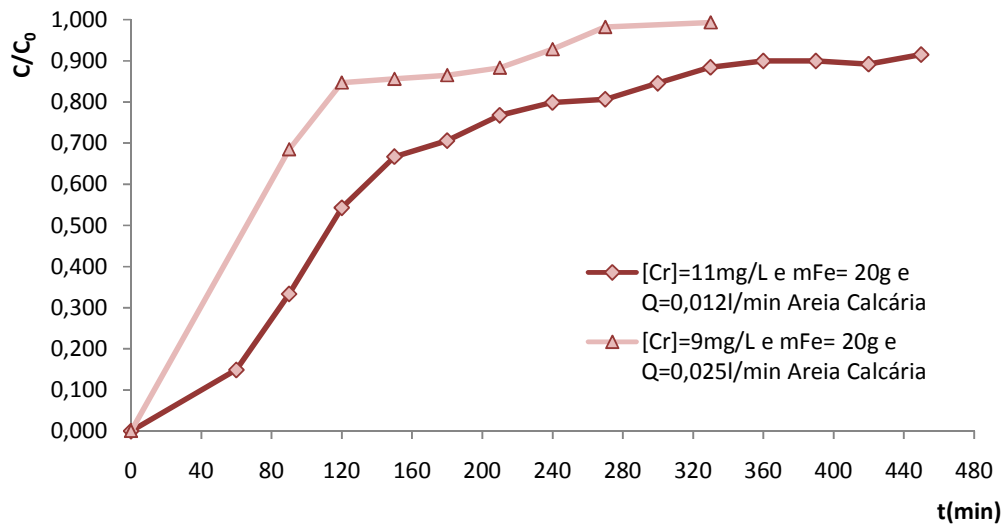


Figura 82 – Comparação entre condições diferentes e mesmo material (areia calcária).

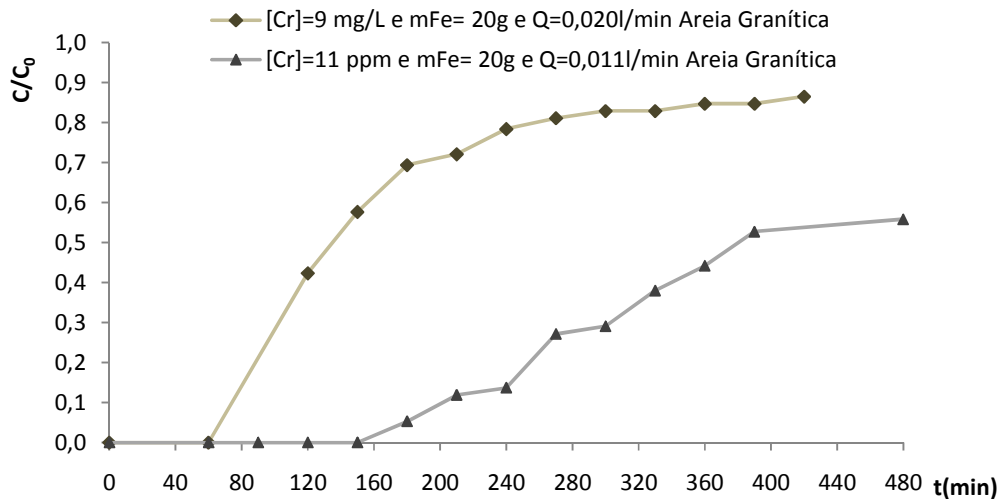


Figura 83 – Comparação entre condições diferentes e mesmo material (granítico).

Nestes ensaios pode-se analisar a variação do caudal no ensaio e os efeitos oriundos dessa alteração. O caudal foi alterado de 11 ml/min para 20 ml/min na areia granítica (Figura 83) e de 12 ml/min para 25 ml/min na areia calcária (Figura 82) e observa-se que a curva de rotura da solução de crómio torna-se mais acentuada e mais rápida com o aumento de caudal.

Observa-se quer na Figura 82 quer na Figura 83 um avanço mais rápido e mais rápido esgotamento do perfil quando a taxa de fluxo aumentou para 20 ou 25 ml/min respectivamente para areia granítica e calcária e, também se pode verificar que sendo as concentrações semelhantes e a mesma quantidade de ferro na mistura as curvas apresentam-se com um comportamento muito semelhante de crescimento para o mesmo período de contacto na coluna. A saturação, para a areia calcária, ocorre em 350 minutos para um caudal de 25 ml/min, enquanto que, para um caudal de 12 ml/min são necessários aproximadamente 450 minutos, o que leva a dizer que o aumento do caudal na alimentação provocou uma saturação mais rápida do reagente.

Com estes resultados efectuaram-se outros estudos comparativos, mas agora entre areias diferentes e com condições semelhantes de ensaio.

A Figura 84 apresenta a curva de ruptura obtida para a remoção de crómio com concentração inicial de 9 mg/l, variando o caudal de alimentação da coluna.

Através da análise dos resultados, e Figura 84 e Figura 85, pode-se conferir que a eficiência da remoção do crómio diminui conforme aumenta o caudal e isto provavelmente pode ser devido ao tempo insuficiente entre o contacto da solução de crómio e o material reagente; o tempo de contacto com os iões metálicos é mais curto causando uma redução na eficiência da remoção.

O crómio apresenta afinidade com ambas as areias mas o tempo de saturação da areia granítica é mais longo, ou seja, mesmo depois de cerca de 3,5 horas a areia granítica ainda se encontra activa para remover o crómio.

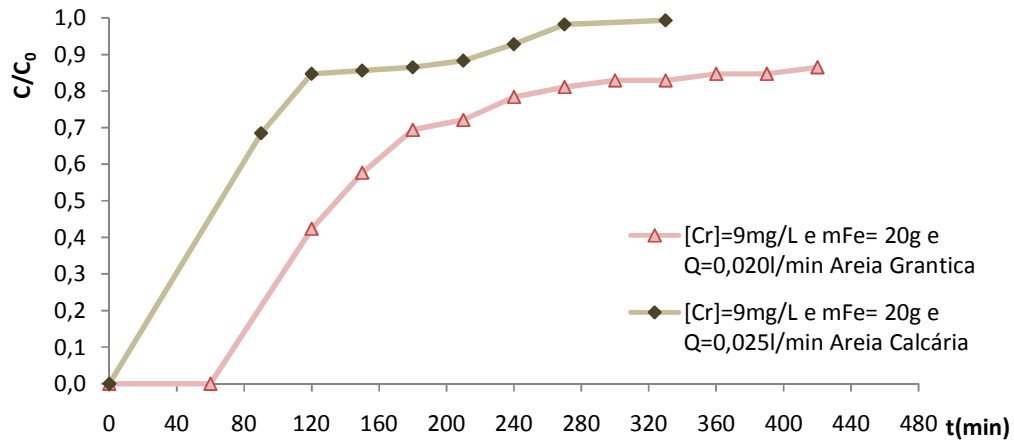


Figura 84 - Comparação entre condições semelhantes de concentração e igual massa de ferro para caudais diferentes.

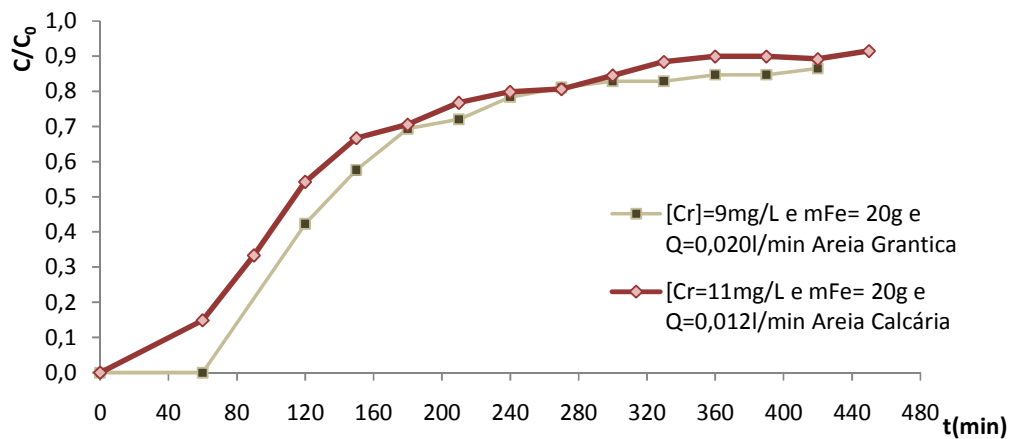


Figura 85 - Comparação entre os melhores resultados obtidos pelas duas areias.

Na Figura 86 comparam-se condições iguais de ensaio variando só o material de preenchimento da coluna. Pode-se observar que a saturação ocorre mais rapidamente para a coluna preenchida por areia calcária talvez devido á diferença de permeabilidade entre as areias.

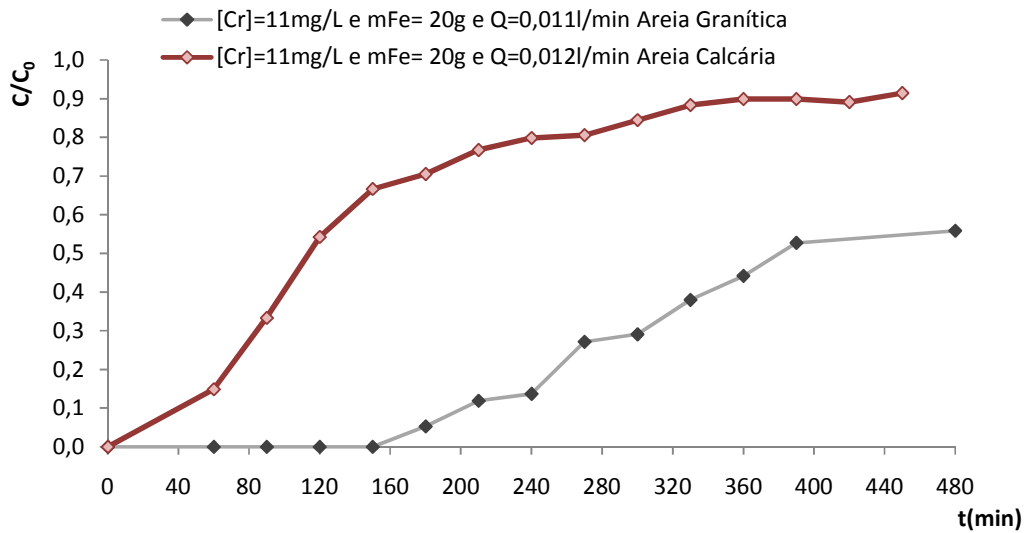


Figura 86 - Comparação entre condições iguais de concentração e massa de ferro e areias diferentes.

6.6.5. Ferro e areia intercalados na coluna

O sistema utilizado para o estudo do comportamento do ferro está apresentado na Figura 87. Na coluna foi colocado o material reactivo intercalado com a areia e foram estudados os parâmetros que condicionam o ensaio, tais como a variação do caudal, da massa de ferro e da concentração inicial.



Figura 87 – Estrutura dos ensaios com ferro intercalado com areia ao longo da coluna.

O Quadro 39 indica, em resumo, as características mais importantes do ensaio e a percentagem de remoção do crómio no final do ensaio.

Quadro 39 – Quadro síntese dos resultados dos ensaios com o ferro e areia intercalados na coluna.

Material	Tempo (min)	Conc. Inicial (mg/L)	m Fe (g)	Temperatura	Caudal ml/min	Volume necessário para o ensaio (ml)	% remoção Cr
Areia Granítica	360	7	40	Ambiente	22	7800	60,2
Areia Calcária	360	7	40	Ambiente	22	8200	89,2
Areia Granítica	405	10	20	Ambiente	24	8409,5	91,8
Areia Calcária	345	10	20	Ambiente	21	8716,5	91,8

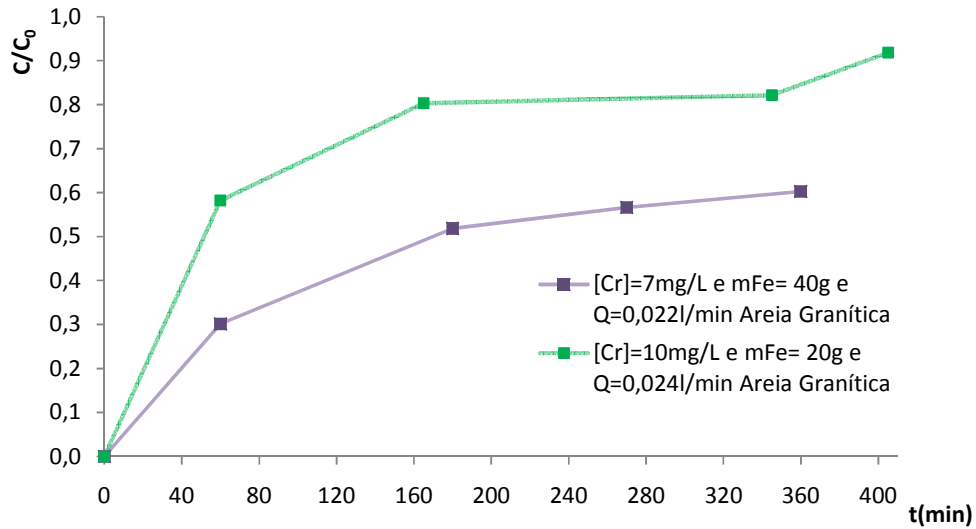


Figura 88 - Comparação entre diferentes condições de ensaio para a areia granítica.

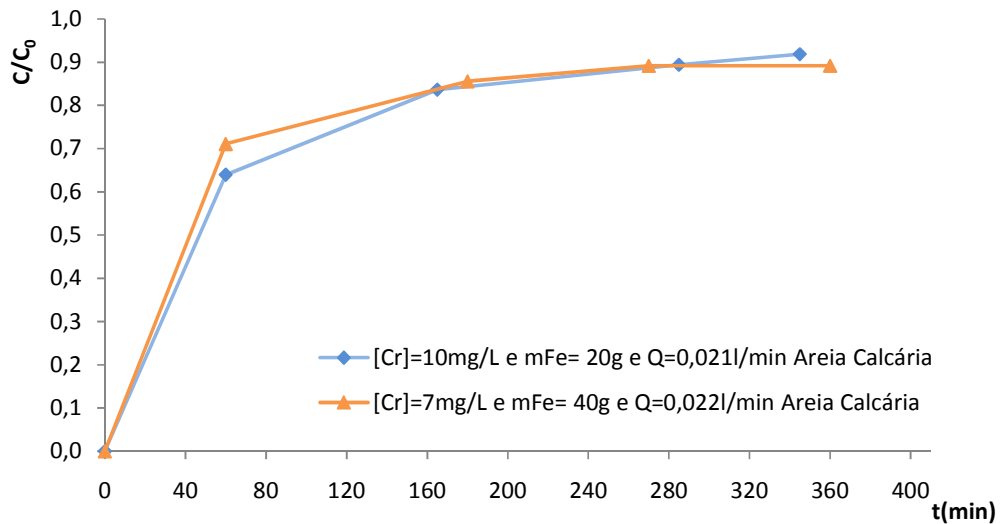


Figura 89 - Comparação entre diferentes condições de ensaio para a areia calcária.

Verifica-se que as quantidades removidas aumentaram com o aumento da concentração, quando o caudal é aproximadamente o mesmo. É mais significativo esse aumento da remoção na areia granítica (Figura 88) do que na areia calcária (Figura 89). Estes resultados não vão de acordo com todos os outros experimentalmente obtidos, podendo-se pensar que podem ter ocorrido erros na análise experimental.

A Figura 90 e a Figura 91 comparam os ensaios realizados para os dois tipos de areias, submetidos às mesmas condições de concentração e massa de ferro.

Sendo fixada a concentração e a massa de ferro e fazendo variar o caudal, verifica-se que a areia calcária tem uma mais rápida saturação, atinge mais rapidamente a curva de ruptura e que o comportamento da areia granítica segue um caminho muito similar ao da areia calcária no entanto o período de saturação é mais lento.

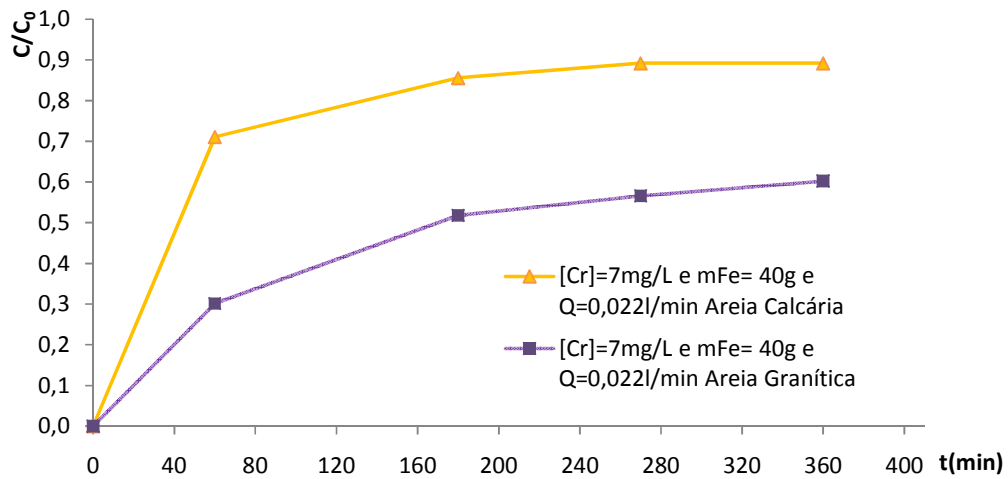


Figura 90 – Comparação entre materiais diferentes nas mesmas condições de ensaio.

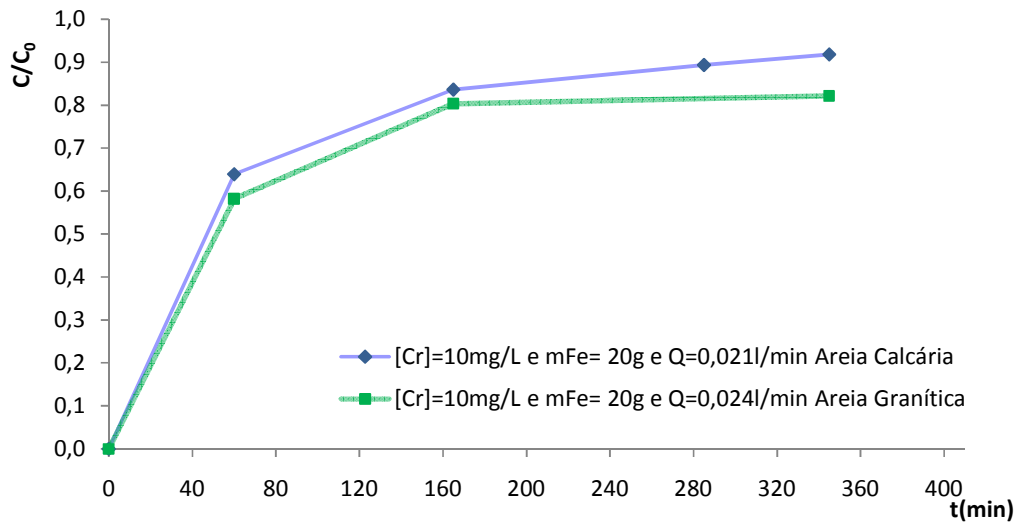


Figura 91 - Comparação entre materiais diferentes nas mesmas condições de ensaio.

6.7. Breve análise de custos dos ensaios de laboratório

No período de Março a Outubro a realização das experiências decorreram no laboratório associado ao departamento de química, denominado pelas siglas *GRAQ - Grupo de Reações e Análises Química*, e no *Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção* do departamento de Engenharia Geotécnica, ambos no Instituto Superior de Engenharia do Porto, e no laboratório associado ao *CIGAR - Centro de Investigação Geo-Ambiental e Recursos* da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

O equipamento necessário á realização dos ensaios e o material inerente a esses ensaios foram disponibilizados pelo GRAQ e pelo CIGAR não tendo por isso custos associados.

Citando os equipamentos:

- Espectrofotómetro;
- Aparelho de medição de pH;
- Bomba peristáltica;

Citando o material:

- Balões volumétricos de 50 mL
- Balão volumétrico de 500 mL para a solução de dicromato de potássio
- Cuvete
- Gobelés de várias medidas
- Pipeta de 1000
- Pipeta de 5000
- Pontas da pipeta
- Proveta
- Viais

Assim como custos de ensaio serão referidos os custos envolvidos com a aquisição dos reagentes necessários para a execução dos trabalhos, das duas colunas construídas especificamente para os ensaios (Quadro 40) e o custo de mão-de-obra especializada necessária para o acompanhamento dos mesmos (Quadro 41).

Quadro 40 – Custos associados ao projecto.

Designação	Fórmula Química	Preço Comercial	Quantidade utilizada e custo associado
Ácido sulfúrico comercial (peso por Kg)	H ₂ SO ₄	2,66€	1x2,66€
Acetona para análise (2,5 L)	CH ₃ (CO)CH ₃	7,45€	2x7,45€
Filtros (caixa de 100)	-----	70€	1x70€
DifenilCarbazida (25g)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	46€	1x46€
Dicromato de potássio (Kg)	K ₂ Cr ₂ O ₇	29€	1x29€
Embalagem ferro comercial	Fe ⁰	30€	2x30€
Embalagem ferro granulometria fina	Fe ⁰	30€	1x30€
Embalagem ferro granulometria grossa	Fe ⁰	30€	1x30€
Colunas em perspex		150€	2x150€
TOTAL			575,11€

Quadro 41 – Custos associados à mão-de-obra.

Custo associado à mão-de-obra especializada	2007						
	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET
	1500 €	1500 €	1500 €	1500 €	1500 €	1500 €	1500 €
Total	12000€						

CAPITULO 7 – Conclusões

CAPITULO 7 – Conclusões

A redução do Cr^{6+} da água subterrânea por reacção com o ferro metálico é acompanhada pela formação de precipitados de Cr^{3+} . Como estes e outros compostos precipitam nas superfícies do metal reactivo, a barreira pode tornar-se menos efectiva no tratamento da água subterrânea contaminada. Uma característica particularmente atraente do ferro zero-valente é o potencial para a redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} .

Neste trabalho estudou-se a utilização do ferro como agente redutor do crómio presente em águas ambientalmente contaminadas, com o objectivo de avaliar a sua aplicação em barreiras reactivas permeáveis, como sistemas de remediação. Foram utilizados três tipos de ferro de diferentes granulometrias.

Na primeira fase do trabalho experimental, efectuaram-se estudos em sistema fechado para fazer uma avaliação da cinética envolvida no processo. Verificou-se que o ferro comercial se encontrava não reagia e a reacção era demasiado lenta; em 2,5h verificou-se apenas 3% de remoção de Cr^{6+} . Testaram-se vários pré-tratamentos e concluiu-se que o ácido sulfúrico 0,2N é o agente que conduz a um melhor condicionamento da superfície do ferro, tendo-se obtido uma remoção de 99% do Cr^{6+} em apenas 30 minutos. Nos ensaios efectuados o ferro de granulometria fina conduziu sempre aos melhores resultados de remoção.

Após estabelecidas as condições de pré-tratamento do ferro, procedeu-se à avaliação de factores intervenientes na cinética da reacção como: a temperatura; o pH, a concentração inicial de crómio e a massa de ferro.

Conclui-se que a velocidade de reacção depende efectivamente da temperatura, sendo as velocidades mais altas associadas às temperaturas mais elevadas. A 22,6 °C, o tempo necessário à obtenção de uma taxa de remoção de 99,0% foi cerca de quatro vezes superior ao necessário à temperatura de 60 °C.

No que respeita ao pH os melhores resultados foram obtidos quando a reacção ocorre preferencialmente a pH ligeiramente ácido (5,48) que promove uma remoção de Cr^{6+} de 76,8%, não perdendo no entanto muita eficiência para valores neutros e pouco alcalinos. A pH 11 constatou-se que praticamente não ocorre remoção do crómio. Este estudo foi realizado partindo de uma concentração inicial de crómio de 10,8 mg/L, temperatura de 23,6 °C e tempo total de contacto de 96 minutos.

Fez-se variar ainda a concentração inicial do crómio mantendo todos os outros parâmetros constantes (massa de ferro 1,5g, temperatura 20°C). Verificou-se experimentalmente uma diminuição de velocidade com o aumento da concentração inicial de crómio. Isto pode ser devido à variação da proporção crómio ferro e não directamente às condições cinéticas da reacção.

Variou-se também a massa de ferro e conseqüentemente a área disponível para a reacção. Verificou-se que este parâmetro influencia directamente a velocidade da reacção, sendo a constante cinética maior, quanto maior for a massa de ferro utilizada.

Finalizados os ensaios em sistema descontínuo, testou-se a aplicação em coluna. Nesta parte do trabalho usou-se sempre ferro de granulometria fina e não foi efectuado controlo de temperatura.

Através destes ensaios, estudou-se a disposição do ferro na coluna, a influência do caudal, da concentração inicial de crómio e da massa de ferro. Fez-se ainda um estudo de dois materiais de suporte (areia granítica e calcária).

Estudaram-se três disposições para o ferro, na primeira toda a massa de ferro foi colocada a meia altura da coluna, na segunda o ferro foi misturado com o material de suporte a toda a altura disponível da coluna, por último o ferro foi dividido em quatro patamares contendo aproximadamente a mesma massa de ferro e separados em intervalos regulares. Os resultados experimentais indicam que a disposição que leva a melhores resultados (tempos de ruptura maiores) é o ferro espalhado em toda a altura da coluna, que será provavelmente devido a um maior contacto do sistema ferro/crómio.

Conclui-se que o caudal aplicado é um factor importante na eficiência do processo. Quanto maior for o caudal menor é o tempo de residência do contaminante na coluna, e mais rapidamente ocorre o ponto de ruptura, agravado frequentemente pela ocorrência de caminhos preferenciais que diminuem o contacto entre o agente redutor e o crómio. Isto ocorre independentemente da disposição do ferro adoptada.

Foi feito um ensaio para verificar se o material de suporte teria capacidade de adsorver o contaminante e conclui-se que tal não ocorria. Fez-se o ensaio de condutividade hidráulica tendo-se determinado os valores de $6,9 \times 10^{-2}$ e $6,1 \times 10^{-2}$ cm/s para areia granítica e $3,0 \times 10^{-1}$ e $1,36 \times 10^{-1}$ para a areia calcária. Considera-se a diferença de permeabilidade pouco significativa.

Para os dois tipos de suporte utilizados, os dados experimentais confirmam os resultados previamente obtidos nos ensaios em "batch", o aumento da concentração inicial de crómio conduz a um esgotamento precoce da coluna, e o aumento da massa de ferro utilizada leva ao incremento da durabilidade da mesma.

A utilização do ferro monovalente apresenta-se assim como uma tecnologia para remediação ambiental que poderá promover soluções relevantes na limpeza de solos e águas em áreas contaminadas por indústrias, fertilizantes, mineração e outros passivos ambientais relacionados com a poluição com o metal crómio.

Propostas de desenvolvimento no seguimento desta linha de investigação:

As reacções químicas em fase heterogénea são uma questão de complexidade elevada. Embora os resultados experimentais obtidos neste trabalho, indiquem uma cinética de 1ª ordem é necessário explorar outros modelos, já que teoricamente a reacção apresenta duas fases, uma primeira de reacção superficial do ferro e outra de oxidação-redução, não sendo claro qual é o passo controlante. Para isto, propõe-se a realização de ensaios para auferimento do processo segundo os modelos cinéticos heterogéneos, por exemplo o modelo de “shrinking core”.

Torna-se necessário fazer um estudo aprofundado dos fenómenos de transporte envolvidos no processo, nomeadamente a advecção e difusão através do meio reactivo para melhor compreender o fenómeno da migração do crómio. Para o dimensionamento correcto das barreiras será preciso caracterizar o meio poroso que vai constituir o núcleo das mesmas desde um ponto de vista hidrogeológico e geotécnico, e assim, investigar o percurso dos iões de crómio no seu interior.

A reacção entre o ferro e o crómio origina hidróxidos insolúveis, estes irão condicionar a permeabilidade da barreira e conduzir a uma potencial diminuição do tempo de residência, por obstrução dos poros. Para estudar a durabilidade funcional de uma barreira seria conveniente estudar este fenómeno em ensaios de longa duração, em colunas, e posteriormente em escala piloto.

CAPITULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPITULO 8 – Referências bibliográficas

Alloway, B. J. (1990). *Heavy metals in soils*. New York: ISBN.

Alowitz, M. J., & Scherer, M. M. (2002). Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ Sci Technol*, 299-306.

Alyamani, M. S., & Sen, Z. (1993). Determination of hydraulic conductivity from complete grain-size distribution curves. *Groundwater*, 551-555.

Amaral Sobrinho, N. M., Velloso, A. C., Costa, L. M., & Oliveira, C. d. (1998). Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. *Revista Brasileira de ciência do solo*, v.22, n.1, pp. 1-9.

Antônio, C., & Jesus, G. d. (2007). *DNPM/MG*. Obtido em 10 de Outubro de 2007, de Departamento nacional de produção mineral: <http://www.dnpm.gov.br>

APHA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th edition, Method 3500-Cr(D) - Colorimetric Method*.

APHA, A. W. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21ª ed. *Método 3500 - Cr*. Washington: American Public Health Association.

ATSDR. (2000). *Toxicological profile for chromium*. ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry.

Bank, H. S. (2000). Toxicology, Occupational Medicine and Environmental Series: Copper. *Tomes Cps System*.

Bidstrup, P. L., & Case, R. A. (1956). Carcinoma of the lung in workmen in the bichromates - producing industry in Great Britain. *Br J Ind Med*, 260-264.

Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Jambor, J. L. (1997). In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls. *Environ. Sci. Technol*.

Booker, J. R., Quigley, R. M., & Rowe, R. K. (1995). Clayey barrier systems for waste disposal facilities. *E&FN Spon*, 390.

Boskov, M. (1997). *Contribuição ao projeto de sistemas de contenção d resíduos perigosos utilizando solos lateríticos*. Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, Escola politécnica.

Calder, L. M. (1988). Chromium contamination of groundwater. In: Chromium in the natural and human Environments. *J.O.Nriagu and E.Nieboer Editors*.

Camargo, E. C. (2004b). *Divisão de processamento e imagens*. Obtido em 17 de Junho de 2008, de DPI: <http://www.dpi.inpe.br/teses/eduardo/>>

Canter, L. W., & Fairchild, D. M. (1987). Ground Water Quality Protection. *Lewis Publishers*, 562.

Cardoso, A., & Matos Fernandes, M. (1987). Conceitos em mecânica dos solos, caracterização mecânica dos solos e impulsos de terras. *Curso de extensão universitária em estabilidade de taludes. Modulo II* .

Carvalho, G. (2007). *Remediação geoambiental do crómio utilizando ferro monovalente: Um contributo*. Projecto final de licenciatura - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Departamento de Engenharia Geotécnica, Porto, 132pp.

Chemical, I. (1998). Promotes a safe and healthy working environment by providing information and advice about occupational health and safety. *Canadian center for occupational health and safety*.

Cheng, I. F., Hutcheson, R., & Morales, J. (2002). Dechlorination of chlorinate phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles. *J. Hazard. Mater* , 90,97-108.

Cherry, J. A., & Freeze, R. A. (1979). Groundwater. *Prentice-Hall Inc.* , 604.

Costa, M. (1998). Carcinogenic metals. *Science Progress* , 91, n.4, 329-339.

Damasceno, S. (1996). *Remoção de metais pesados em sistemas de tratamento de esgotos sanitários por processo de lodos ativados e por um reator compartimentado anaeróbio*. São Carlos: Dissertação (Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Decreto-Lei 236/1998. (1 de Agosto). Diário da República.

Decreto-Lei 243/2001. (5 de Setembro). Diário da República.

EHC. (1988). International program on chemical safety, Environmental health criteria 61 - chromium. *World health organization* .

Enterline, P. (1974). Respiratory cancer among chromate workers. *J Occup Med* , 523-526.

EPA. (2002). *Environmental Protection Agency*. Obtido de EPA: <http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-ioc/chromium.html>

EPA. (2006). *Environmental Protection Agency*. Obtido em 2007 de Agosto de 4, de EPA: <http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-ioc/chromium.html>

EPA. (Setembro de 1998). Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. 18-21.

Ferreira, A. (2002). *O impacto do crómio nos sistemas biológicos* (Vol. 25). Quimica Nova.

Fetter, C. (1988). *Applied Hydrogeology 2nd Edition* . Columbus, Ohio: Merrill Publishing Co.

Fischer, J. R., & Sweeny, K. H. (1972). US pat. 3,640,821.

Franchini, R., Mutti, A., & al, e. (1984). Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals. *Commission of the European communities* , 31-51.

- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater* Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ07632. 604.
- Freire, R. S., & Pereira, W. d. (2004). Ferro Zero: Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, publicado na web em 9/9/04, *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 130-136, 2005, Rio de Janeiro, Brasil. *Quimica Nova*, 28, pp. 130-136.
- Fukuda, Y., Katsuno, H., Toril, K., & Satoh, B. K. (1981). Epidemiological study of workers engaged in the manufacture of chromium compounds. *J. Occup. Med*, 835-838.
- Galvão, A. S., Nobre, M. M., & Nobre, R. C. (2004). A permeable reactive barrier to control mercury contamination in groundwater. *Fourth Internacional Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey - CA USA.
- Gauch, A. (2001). Degradation of benomyl picloram and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, 43, 1109-1117.
- Gillam, R. W., & O'hannesin, S. F. (1994). Enhanced degradation of halogenates aliphatics by iron. *Ground Water*, 958-967.
- Gillham, R. W. (1981). *Physical processes and mathematical models of contaminant migration. Migration from mine and mill waste impoundments*. Colorado State university.
- Hamidi, A. (2000). Groundwater and surface water pollution e subsurface site investigation in groundwater and surface water pollution edited by David H. F. Lui e Béla G. Lipták. *Lewis Publishers*, 150.
- Harada, M., Nakanishi, J., Konuma, S., Ohno, K., Kimura, T., Yamaguchi, H., et al. (1999). The present mercury contents of scalp hair and clinical symptoms in inhabitants of the Minamata area. *Environ. Resp.*, 77, n. 2, 160-164.
- Harrison, R. M., Laxen, D. P., & Wilson, S. J. (1981). Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental science & technology*, 1378-1383.
- Hasset, J. J., & Banwart, W. L. (1989). The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. Reactions and movements of organic chemicals in soils. *American society of agronomy*, 31-44.
- Hazen, A. (1911). Discussion: Dams on sand foundations. *American Society of Civil Engineers*, nº 3, 199.
- Ineti. (s.d.). *Instituto geológico mineiro*. Obtido em 10 de Agosto de 2008, de http://e-geo.ineti.pt/bds/lexico_hidro/lexico.aspx?Termo=Hidrogeologia
- Iregren, A. (1999). Manganese neurotoxicity in industrial exposure. Proof of effects, critical exposure level and sensitive test. *Neurotoxicity*, 20, n.2-3, 315-323.
- Journel, A. G., & Huijbregts, C. J. (1978). *Mining geostatistics*. London: Academic Press.
- Jugsujinda, A., & W.H.Patrick, J. (1996). Methane and water-soluble iron production under controlled soil pH and redox conditions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 2221-2227.
- Kelley, C. (1999). Cadmium therapeutic agents. *Curr. Pharm. Des*, 5, n. 4, 229-240.

- Knox, R. C., Sabatini, D. A., & Canter, L. W. (1993). Subsurface transport and fate processes. *Lewis publishers* , 430.
- Landim, P. M. (2000). *UNESP*. Obtido de <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. (Texto Didático 02, interpo.pdf)
- Langard, S., & Melkid, A. (1989). Incidence of cancer among welders and other workers in a Norwegian shipyard. *The National Academies Press* , 15, 387-394.
- Langard, S., & Norseth, T. (1980). A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers. *Br. J. Ind. Med* , 1-9.
- Langard, S., & Vigander, T. (1983). Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments. *Br. J. Ind. Med* , 71-74.
- Lee, T., Lim, H., Lee, Y., & Park, J. W. (2003). Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water. *Chemosphere*, 53 , 479-485.
- Leite, J. C., & Zuquette, L. V. (1995b). Prevenção da contaminação e poluição de aquíferos: a utilização de liners. *Geociências* , 14, n.º1, 167-178.
- Lourenço, E. S. (2006). *Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná , Cascavel.
- Luchese, E. B., Favero, L. O., & Lenzi. (2002). *Fundamentos da química do solo*. Rio de Janeiro: Bastos Editora.
- Merian, E. (1995). Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives. *Environmental and Toxicological Chemistry* , 3-32.
- Mestrinho, S. S. (1997). Investigações na zona não saturada, impactos ambientais e águas subterrâneas no Brasil. Rio de Janeiro - 1 a 3 Outubro .
- Mingote, S. A., & Silva, A. F. (1995). Um exemplo de aplicação das técnicas de geoestatística: uma análise do nível piezométrico do aquífero de Wolfcamp (Estados Unidos). *Revista Escola de Minas* , 49, 96-100.
- Mitchell, J. (1991). Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnique* , 299-340.
- Mohamed, A. M., Warkentin, B. P., & Yong, R. N. (1992). Contaminant transport soils. *Elsevier* , 327.
- Nobre, M. M. (1987). *Estudo experimental do transporte de poluentes em solos argilosos compactados*. Dissertação de mestrado, Universidade católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia civil, Rio de Janeiro.

Oliveira de Sousa, M. G. (2007). *Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos*. Obtido em 22 de Abril de 2008, de Coppe: http://teses.ufrj.br/COPPE_M/MilenaGouveiaOliveiraDeSouza.pdf

Pedelty, J., & Schnase, J. (2003). *USGS Biology*. Obtido em 16 de Junho de 2008, de [http://biology.usgs.gov/invasive/Publications/Geospatial%20modeling%20of%20biospheric%20re sources%20june%202003.pdf](http://biology.usgs.gov/invasive/Publications/Geospatial%20modeling%20of%20biospheric%20re%20sources%20june%202003.pdf)

Ponder, S. M., Darab, J. G., & Mallouk, T. E. (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science Technology*, 34, 2564-6569.

Powell, R., Hightower, S., Puls, R., & Sabantini, D. (1995). Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*

Queiroz Ferreira, A. D. (2002). O impacto do crômio nos sistemas biológicos. *Scientific Electronic Library Online*, 576-577.

Richard, F. C., & A.C.M., B. (1991). Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review. *Water Research*, 807-816.

Rollinson, C. L. (1975). The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten. *Elmsford N.Y.*, 678-679.

Roy, G., Barres, O., Danato, P., & Gorner, T. (2003). Study of trapaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism. *Water Research*, 37, 4954-4964.

Runnells, D. D. (1976). Basic contaminant fate and transport processes in the Vadose Zone. *Environmental Science and engineering series - Lewis*, pp. 79-92.

Shackelford, C. D. (1993). Contaminant transport. Geotechnical practice for waste disposal. *Chapman & Hall*, 33-65.

Shacklette, H. T., Sauer, H. I., & Miesch, A. T. (1970). Geochemical environments and cardiovascular mortality rates in Georgia. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, C1-C39.

Shepherd, R. (1989). Correlations of permeability and grain size. *Groundwater*, 5, nº 27, 633-638.

Silva, C. S., & M. Pedroso, M. d. (2001). Ecotoxicologia do crômio e seus compostos. *Caderno de Referência Ambiental*.

Silva, E. A. (2002). Programa computacional para produção e ajuste de modelos teóricos a semivariogramas experimentais em variáveis regionalizadas - GEOCAC. *Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola*, (p. 31).

Simões, M. A., & Barros, D. (sd). *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica*. Obtido em 2007, de <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulo1.pdf>

Skocznska, A., Kwiecinska, D., Kielbinski, M., & Lukaszewski, m. (26 de Aug de 2007). Acute iron poisoning in adult female. *Human Experimental Toxicology*, pp. 663-666.

Sule, P. A., & Ingle, J. D. (1996). Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. *ANALYTICA CHIMICA ACTA* , 85-93.

Takahashi, K., & Okubo, T. A. (1990). Prospective cohort study of chromium plating workers in Japan. *Archive environmental health* , 45, 107-111.

Terzaghi, K., & Peck, R. B. (1967). *Soil mechanics in engineering practice*. A wiley international edition.

Thornton, I. (1995). Metals in the global environmental: facts and misconceptions. *The international council on metal and the environment* .

USGS. (2008). *USGS minerals information*. Obtido em 5 de Agosto de 2008, de <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/>

Wang, C. B. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation. *Journal of Nanoparticle Research* , 323-332.

Wang, C. B., & Zhang, W. X. (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environm. Sci. Techn.* , 31, n.º7, 2154-2156.

Zhang, W. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Of Nanoparticle Research* , 323-332.

ANEXOS

Resumos e/ou actas de congressos

Anexo 1 - "Remediation of Geo-environmental chromium using zero valent iron"

Anexo 2 - "Pretreatment of zero-valent iron for reactive permeable barriers in chromium (VI) remediation.

Nome do arquivo: VERSAO FINALISSIMA
Diretório: C:\Goreti\Dados pessoais
Modelo: C:\Documents and Settings\Goreti\Application
Data\Microsoft\Modelos\Normal.dotm
Título:
Assunto:
Autor: Goreti
Palavras-chave:
Comentários:
Data de criação: 11/17/2008 4:11:00 PM
Número de alterações: 8
Última gravação: 1/5/2009 10:40:00 PM
Salvo por: Goreti
Tempo total de edição: 1.796 Minutos
Última impressão: 1/5/2009 10:40:00 PM
Como a última impressão
Número de páginas: 170
Número de palavras: 32.642 (aprox.)
Número de caracteres: 186.061 (aprox.)