

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE QUÍMICA

**REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EMPREGANDO FERRO ZERO-  
VALENTE COLOIDAL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Gabriela Lemos de Oliveira Ribeiro  
Ludymila Vasconcelos de Freitas**

Diamantina  
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

**REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PELO FERRO ZERO-VALENTE  
COLOIDAL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Gabriela Lemos de Oliveira Ribeiro  
Ludymila Vasconcelos de Freitas**

Orientadora:

**Débora Vilela Franco**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Licenciatura em Química, como parte  
dos requisitos exigidos para a conclusão do curso.

Diamantina  
2012

**Ficha Catalográfica**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM**  
**Bibliotecária: Adriana Kelly Rodrigues – CRB6ª N° 2572**

**Freitas, Ludymila Vasconcelos de**

**F866r**      **Redução do Cromo Hexavalente pelo Ferro Zero Valente coloidal em Solução Aquosa. / Ludymila Vasconcelos de Freitas, Gabriela Lemos de Oliveira Ribeiro. - Diamantina: UFVJM, 2012.**

**46 p.**

**Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Química, Faculdade de Ciências Exatas , Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e do Mucuri.**

**Orientador: Profª. Débora Vilela Franco**

**Inclui bibliografia.**

**1. Cromo hexavalente. 2. Ferro zero-valente coloidal. 3. Redução. I. Ribeiro, Gabriela Lemos de Oliveira II. Franco, Débora Vilela. III. Título.**

**CDD -540**

**REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE PELO FERRO ZERO- VALENTE  
COLOIDAL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Gabriela Lemos de Oliveira Ribeiro  
Ludymila Vasconcelos de Freitas**

Orientadora:

**Débora Vilela Franco**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Licenciatura em Química, como parte  
dos requisitos exigidos para a conclusão do curso.

APROVADO em 07/08/2012



Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup>. Flávio Santos Damos - UFVJM



Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Leonardo Moraes da Silva - UFVJM



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Débora Vilela Franco - UFVJM

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que nos proporcionou fé e força para a realização deste trabalho.

À nossa família que mesmo de perto ou longe sempre nos acompanhou e apoiou.

À Débora pela orientação.

## RESUMO

RIBEIRO, G. L. O; FREITAS, L. V. **Redução do cromo hexavalente pelo ferro zero valente coloidal em solução aquosa.** 2012. Monografia (Licenciatura em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina. Minas Gerais.

O cromo hexavalente é um poluente em muitos países. A redução do Cr(VI) a Cr(III) é ambientalmente favorável, já que a última espécie não é tóxica para a maioria dos organismos vivos e também apresenta uma baixa mobilidade e biodisponibilidade. Dessa forma, o principal objetivo foi avaliar a redução do Cr(VI) empregando o Ferro Zero Valente Coloidal (FZVcol), que é um promissor redutor. Foram preparadas soluções aquosas de Cr(VI) na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Essa solução foi colocada em contato com suspensões de FZVcol em diferentes concentrações. A concentração de Cr(VI) residual foi avaliada após a reação de redução. Os efeitos do tempo, concentração do FZVcol, pH e força iônica foram investigados. Dos cinco parâmetros analisados observou-se que tanto a temperatura quanto a força iônica não apresentaram influência na redução do Cr(VI), já para o tempo, concentração e pH as condições ideais foram respectivamente, 20 min,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 2.

Palavras-chave:cromo hexavalente; ferro zero-valente coloidal; redução.

## ABSTRACT

RIBEIRO, G. L. O; FREITAS, L. V. **Reduction of hexavalent chromium by iron zero valence colloidal in aqueous solution.** 2012. Monograph Degree in Chemistry). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina. Minas Gerais.

Hexavalent chromium is a pollutant priority in the countries. The reduction of Cr(VI) to Cr(III) is environmentally favorable, as the latter species is not toxic to most living organisms and also has a low mobility and bioavailability. This way, the main objective of this work was to evaluate the reduction of Cr(VI) by iron zero valence colloidal, which is promising. Were prepared aqueous solutions of Cr(VI) in the form of  $\text{CrO}_4^{2-}$ . This solution was placed in contact with solutions of iron zero valence colloidal in different concentrations. The concentration of Cr(VI) residual was evaluated after the reduction reaction. The effects of time, concentration of iron zero valence colloidal, pH, temperature and ionic strength were investigated in this study. The five parameters analyzed, was observed that neither the temperature or ionic strength had no influence on the reduction of Cr (VI), however the time, concentration, and pH had the optimal conditions determined, respectively, 20 min,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  and pH 2.

Keywords: hexavalent chromium; zero-valent iron colloidal; reduction.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Espectrofotômetro utilizado para as medidas espectrofotométricas.....	13
<b>Figura 3.2</b> – Aparência macroscópica das diferentes suspensões obtidas de FZV: (A) FZV sem polímero; (B) FZV com polímero.....	15
<b>Figura 4.1</b> – Estruturas químicas da (a) 1,5 difenilcarbazida (DFC) e da (b) 1,5 difenilcarbazona (DFZ).....	18
<b>Figura 4.2</b> – Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.....	19
<b>Figura 4.3</b> – Efeito da concentração do FZVcol na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; T=25 °C, Tempo reacional = 60 min.....	21
<b>Figura 4.4</b> – Esquema representativo da redução e imobilização do Cr(VI) na superfície do FZV.....	23
<b>Figura 4.5</b> – Efeito do tempo da reação na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FZVcol] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; T = 25 °C. Tempo reacional = 60 min.....	24
<b>Figura 4.6</b> – Redução do Cr(VI) a partir da variação do tempo.....	25
<b>Figura 4.7</b> – Efeito do pH na redução de Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FZVcol] = 50 mg L <sup>-1</sup> T=25 °C, Tempo reacional = 60 min.....	26
<b>Figura 4.8</b> –Esquema representativo da hidrólise parcial do CMC em meio ácido resultando na liberação do FZV.....	27
<b>Figura 4.9</b> - Efeito da temperatura na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FZVcol] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Tempo reacional = 60 min.....	28
<b>Figura 4.10</b> – Efeito da força iônica na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [FZVcol] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; T = 25 °C. Tempo reacional = 60 min.....	29

## **Lista de Siglas**

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CMC - Carboximetilcelulose

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DFC – 1,5 difenilcarbazida

DFZ – 1,5-difenilcarbazona

Fe<sup>0</sup> – Ferro metálico

FZV – Ferro zero-valente

FZVcol – Ferro zero-valente coloidal

FZVne – Ferro zero-valente não estabilizado

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV/VIS – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 A ÁGUA E A POPULAÇÃO .....	11
1.2 OCORRÊNCIA NATURAL DO CROMO NA CROSTA.....	11
1.3 ATIVIDADES ANTRÓPICAS.....	12
1.4 CROMO III E CROMO VI .....	13
1.5 OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS DE CROMO .....	14
1.6 REGULAMENTOS AMBIENTAIS.....	15
1.7 FE(II) DISSOLVIDO E MINERAIS CONTENDO ESTA ESPÉCIE .....	15
1.7.1 <i>Matéria orgânica</i> .....	17
1.8 A UTILIZAÇÃO DO FERRO NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL.....	17
1.9 NANOPÁRTICULAS E SUA INFLUÊNCIA NA QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	19
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
2.1 GERAL .....	22
2.2 ESPECÍFICO .....	22
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
3.1 REAGENTES.....	23
3.2 EQUIPAMENTO .....	23
3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	24
3.3.1 <i>Preparo da solução padrão de Cr(VI)</i> .....	24
3.3.2 <i>Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida</i> .....	24
3.4 MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE .....	24
3.4.1 <i>Preparo da suspensão de FZVcol</i> .....	25
3.5.1 <i>Efeito da concentração do FZVcol</i> .....	26
3.5.2 <i>Efeito do tempo de redução do Cr(VI)</i> .....	26
3.5.3 <i>Efeito do pH</i> .....	26
3.5.4 <i>Efeito da temperatura na redução do Cr(VI)</i> .....	27
3.5.5 <i>Efeito da força iônica na redução do Cr(VI)</i> .....	27
4.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE .....	28
4.1.1 CURVA ANALÍTICA .....	29
4.2 REDUÇÃO DO CROMO .....	30
4.3 ENSAIOS DE REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE .....	31
4.3.1 <i>Efeito da concentração do ferro zero-valente coloidal na redução do Cr(VI)</i> .....	31
4.3.2 <i>Efeito do tempo de redução do Cr(VI)</i> .....	33
4.3.3 <i>Efeito do pH na redução do Cr(VI)</i> .....	35
4.3.4 <i>Efeito da temperatura na redução do Cr(VI)</i> .....	37
4.3.5 <i>efeito da força iônica na redução do Cr(VI)</i> .....	38
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

# **1INTRODUÇÃO**

## **1.1 A água e a população**

A criação das cidades e a crescente ampliação das áreas urbanas têm contribuído para o crescimento de impactos ambientais negativos. No ambiente urbano, determinados aspectos culturais como o consumo de produtos industrializados e a necessidade da água como recurso natural vital à vida influenciam como se apresenta o ambiente. Os costumes e hábitos no uso da água e a produção de resíduos pelo exacerbado consumo de bens materiais são responsáveis por parte das alterações e impactos ambientais (MUCELIN, BELLINI, 2008).

A água é um recurso natural fundamental à existência da humanidade. O consumo humano desse recurso, entretanto, restringe-se a fontes de água doce que se tornam cada dia mais escassas. Por esse motivo, muitas campanhas de conscientização da população têm surgido, no sentido de despertar o interesse para essa questão relevante (GRASSI, 2001).

Nos últimos anos tornou-se expressiva a quantidade de áreas contaminadas identificadas nos centros urbanos. Em geral, as fontes de contaminação são decorrentes de despejos industriais e domésticos ou de vazamento de tanques subterrâneos em postos de combustível. E uma das grandes consequências da contaminação de solos é a poluição das águas subterrâneas (ZIDAN, 2007).

## **1.2 Ocorrência Natural do Cromo na Crosta**

O cromo foi descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin. Foi nomeado cromo (do grego chroma, "cor"), porque os seus compostos são encontrados em diversas cores. O cromo é um elemento 21 da Terra mais abundante e o sexto metal de transição mais abundante (MOHAN, 2006).

Ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 100 mg kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2001) sendo muito maior seu teor nos minérios. A natureza geoquímica do solo é importante fator causal de poluição por metais, particularmente em fontes de águas subterrâneas (BHATTACHERJEE et al., 1994).

A introdução de metais nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos, no intemperismo e, a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (AGUIAR et al., 2002).

### **1.3 Atividades Antrópicas**

A contaminação do meio ambiente por cromo pode ocorrer por diferentes mecanismos antrópicos. Seu uso primário é metalúrgico, na produção de ligas usadas em aço inoxidável e outros produtos especializados. Os minérios de cromo são também convertidos em dicromato de sódio e depois usados na manufatura de ácido crômico, pigmentos e agentes tânicos para couro (ZIDAN, 2007).

Este elemento é emitido no ar não somente por processos industriais, mas também por processos de combustão, incluindo as queimas de florestas. Enquanto suspenso no ar, a forma hexavalente é, provavelmente, estável; ao depositar-se no solo, pode entrar em contato com matéria orgânica e reduzir-se a cromo trivalente (WHO, 1992).

Apesar da liberação para o solo e sedimentos ocorrer de forma indireta via deposição atmosférica, constata-se que a contaminação majoritária é devida principalmente às perdas do líquido contendo cromo ou a disposição inadequada de resíduos sólidos, tais como os subprodutos do cromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ), denominado lama, a escória da liga ferro-cromo, o resíduo do processo de galvanoplastia, curtimento de couro, etc. Tais resíduos podem conter diferentes concentrações das espécies estáveis Cr(III) e Cr(VI), as quais apresentam solubilidades variadas em ambientes aquosos (FRANCO, 2008).

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados (AGUIAR et al., 2002).

Um grande número de espécies metálicas e semi-metálicas utilizadas em larga escala em diferentes processos industriais são tóxicas (e.g. Hg, Pb, Cr, Cd e As) para os seres vivos, apresentando, portanto, grandes riscos para o ecossistema, podendo

alcançar a água a partir de efluentes industriais. Há vários passivos ambientais devido à presença destas espécies espalhados por todo o mundo. Este problema ambiental é de extrema importância visto que estas espécies não são degradáveis. Como consequência, é muito frequente a verificação do acúmulo de metais, por exemplo, em diferentes ambientes onde estes manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Metais pesados em água persistem por mais tempo que outros poluentes e percolam da superfície para a camada subterrânea de água (BHATTACHERJEE et al., 1994).

As águas subterrâneas podem ser poluídas ou contaminadas quando os poluentes atravessam a porção não saturada do solo. Existem diversas formas de contaminação potencial das águas subterrâneas, dentre elas encontram-se: atividades de mineração; disposição de resíduos sólidos em lixões; uso de agrotóxicos e fertilizantes; acidentes envolvendo substâncias tóxicas; sistemas individuais ou coletivos de saneamento *in situ*; vazamento em redes coletoras de esgoto; armazenamento, manuseio inadequado e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos contaminados (CAVALCANTE, 1989). Quase todo o Cr(VI) encontrado no meio ambiente é proveniente das atividades humanas (SILVA, PEDROZO, 2001).

#### **1.4 Cromo III e Cromo VI**

O cromo ocorre nos estados de oxidação de 0 a +6, porém o Cr(III) e Cr(VI) são mais estáveis (WHO, 1992).

Em relação à toxicidade química das duas formas de cromo, os compostos de Cr(VI) são aproximadamente 100 vezes mais tóxicos que os compostos de Cr(III). O Cr(III) inorgânico é pouco móvel no solo (KONRAD, CASTILHOS, 2002) e não é absorvido rapidamente pelas plantas, devido a sua baixa solubilidade e tendência a formar compostos com óxidos de ferro e alumínio em nível de pH neutro, assim sendo, a toxicidade por Cr(III) é rara. Este último, além de menos tóxico, precipita-se rapidamente na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou como uma solução sólida de  $\text{FexCr}_{1-x}(\text{OH})_3$  em meio alcalino ou condições levemente ácidas (ZIDAN, 2007).

Por outro lado o Cr(VI) é móvel nos solos e penetra na membrana celular rapidamente (CAVALLET *et al.*, 2007). As maiores fontes de Cr(VI) são antropogênicas, originando-se principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de

petróleo e de galvanizações, e este é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água (SUSSULINI, ARRUDA 2006).

Assim, a redução do cromo hexavalente para o trivalente constitui-se numa alternativa para a remediação de solos ou água subterrânea contaminados, a qual em alguns artigos é chamada de estabilização ou manipulação redox *in situ* (ZIDAN, 2007).

Devido a estas diferenças na química, bioquímica, físico-química das espécies de Cr(III) e Cr(VI), a determinação das concentrações totais em uma variedade de amostras não dá a informação necessária para avaliar os efeitos da espécie.

Sabendo-se dessa ocorrência do cromo no meio ambiente, e considerando que a ocorrência da espécie Cr(VI) predomina sobre o Cr(III) em ambientes oxidantes, enquanto que esta forma do cromo ocorre predominantemente em meios redutores. Processos de remoção do Cr(VI) foram pesquisados no intuito de tratar os resíduos industriais antes de seu descarte para o meio aquático (FRANCO, 2008).

### **1.5 Obtenção dos compostos de Cromo**

Os compostos de cromo são obtidos através do minério cromita, o qual apresenta as seguintes composições:  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (HARTFORD, 1983). A espécie mineral  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  pode ser reduzida quimicamente por uma variedade de métodos empregando-se agentes redutores como o carbono, silício e alumínio (HATHWAY, 1989). Materiais obtidos a partir da redução são usados para a produção de ligas de cromo. O cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) é usualmente obtido pela oxidação do minério cromita, enquanto que o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), óxido de cálcio (CaO) e cromato de cálcio ( $\text{CaCrO}_4$ ) são compostos de cromo obtidos como subprodutos (SREERAM, RAMASAMI, 2001). Detalhes sobre o processo industrial para a obtenção do  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  pode ser encontrado em KIMBROUGH et al. (1999).

A presença, a forma e a concentração do cromo presente em efluentes dependem principalmente dos compostos de origem utilizados nos processos industriais e da composição do efluente. Portanto, fatores como o pH, a presença de outros resíduos orgânicos ou inorgânicos influenciam na forma como o cromo estará disponibilizado no efluente industrial (REIS, 2011).

## **1.6 Regulamentos Ambientais**

A crescente conscientização ecológica mundial, em vários segmentos da sociedade acabou impulsionando o setor industrial na busca de soluções para um problema até então colocado em segundo plano: a poluição, muitas vezes decorrente da atividade produtiva (BEAL et al., 2009). É neste contexto que o presente trabalho tem por objetivo estudar alguns fatores operacionais que podem interferir na eficiência da remediação de águas subterrâneas contaminadas por cromo.

A área será considerada contaminada se, entre outras situações, as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estiverem acima de um dado limite denominado valor de intervenção, indicando a existência de um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais, visando a minimização das vias de exposição como a restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de águas subterrâneas ou superficiais (CASARINI et al., 2002).

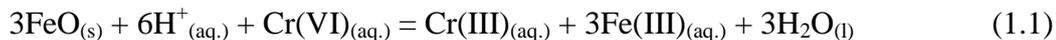
A questão da qualidade das águas ganhou evidência com a sanção da lei federal nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, tendo como um dos fundamentos gerir tais recursos, proporcionando uso múltiplo, em consonância com objetivos que assegurem “à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” (SABACK, 2007).

A portaria Nº 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004) que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece como critério de potabilidade com relação ao cromo o limite máximo de concentração de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ .

## **1.7 Fe(II) dissolvido e minerais contendo esta espécie**

Estudos laboratoriais revelam que o Fe(II) é um excelente agente para a redução do Cr(VI) a Cr(III) (SCHROEDER, LEE, 1975; DAVIS, OLSEN, 1995). Os íons de Fe(II) dissolvidos em água podem ser gerados pelo lançamento de águas residuárias industriais, bem como da ação do intemperismo sobre os minerais de ferro, visto que

numerosos minerais de silicatos, óxidos e sulfetos podem conter a espécie Fe(II) (PALMER, PULS, 1994). O envolvimento do Fe(II) na redução do Cr(VI), onde o Fe(II), na espécie FeO, é oriundo da hematita e/ou biotita, é representado a seguir (RICHARD, BOURG, 1991):



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

### 1.7.1 Enxofre reduzido

As espécies de Cr(VI) também podem ser reduzidas por compostos sulfúricos como S,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Embora a maioria dos sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ) seja insolúvel, alguns íons de  $\text{S}^{2-}$  dissolvidos podem estar presentes no ambiente devido à descarga de água residuária industrial, decomposição de matéria orgânica e redução do  $\text{SO}_4^{2-}$  (um processo comum na biodegradação de solventes químicos clorados) (JACOBS et al., 2001; STANIN, 2005; THORNTON, AMONETTE, 1999).

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

### **1.7.1 Matéria orgânica**

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

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

### **1.8A utilização do ferro na remediação ambiental**

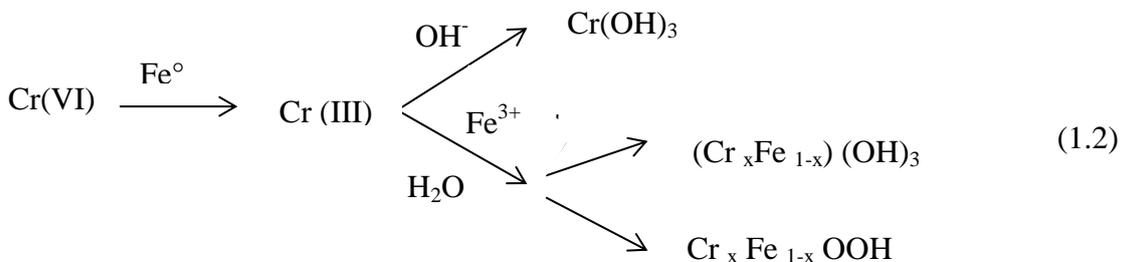
No intuito de reduzir o Cr(VI) a Cr(III) para a remediação de solos e águas subterrâneas, pesquisas foram feitas focando os processos químicos que são basicamente constituídos de reações redox (interconversões dos estados de oxidação distintos do Cr e de reações de precipitação/dissolução e de processos de adsorção/dessorção) localizados na interface sólido/líquido. Para que estes processos sejam de máxima eficiência analisou-se vários agentes redutores para que ocorra uma melhor reação redox. Dentre os analisados estão o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), bissulfeto ( $SO_4$ ) e sulfato ferroso ( $Fe^{2+}$ ). Todos apresentaram ser bons agentes redutores, entretanto o ácido sulfídrico por ser tóxico, não seria o ideal, pois agravaria os problemas ambientais. O bissulfito juntamente com o sulfato ferroso, tem como limitante o pH ácido para que a reação redox ocorra. Analisando-se mais a fundo o ferro como agente redutor e seus vários estados de oxidação pode-se concluir que o ferro zero valente por ser nanoparticulado seria o melhor e mais eficiente agente redutor para remediação de solos e águas subterrâneas.

O ferro é um elemento essencial encontrado praticamente em todos os seres vivos, ele cumpre várias das funções, está presente na hemoglobina e nosso organismo requer cerca de 0,01 mg diários (SOUZA, 2007).

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre. Dentre os metais somente o alumínio é mais abundante. As propriedades químicas do ferro são inalteráveis à temperatura ambiente e quando exposto ao ar seco, mas em presença de ar úmido sofre oxidação transformando-se em óxido de ferro. Os estados de oxidação do ferro, mais comuns, são 2+ e 3+. Através deles o ferro forma numerosos sais e complexos. Os óxidos mais conhecidos são: o óxido de ferro (II), FeO, óxido de ferro (III), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o óxido misto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (SOUZA, 2007).

Como o ferro é um dos elementos de fácil obtenção, baixo custo e efeito tóxico considerado irrelevante, suas aplicações ambientais têm sido aceitas por muitas agências reguladoras e seu emprego tem merecido destaque (GILLHAM, O'HANNESIN, 1994).

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



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

O ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) é um agente redutor relativamente forte, pois de acordo com a reação descrita abaixo este possui um potencial padrão de oxi-redução igual a -0,440 V em relação ao eletrodo de hidrogênio.



Assim, o processo de remediação utilizando-se ferro metálico, é uma reação eletroquímica, onde a meia reação é a anódica. Os compostos orgânicos como haletos de alquila reagem com as partículas de ferro, gerando substâncias mais simples, como segue ilustrado abaixo:



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



O  $\text{Fe}^0$  sofre oxidação quando exposto à água ou ao oxigênio e essas reações podem ser aceleradas ou inibidas por manipulação da solução química ou composição do metal.

Em meio aquoso, além do FZV, o íon ferroso também pode atuar como agente redutor, promovendo a degradação de algumas substâncias, porém a velocidade dessa reação costuma ser muito lenta (PEREIRA, FREIRE, 2005). A corrosão do ferro é um processo eletroquímico em que a semi-reação anódica é a oxidação do  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e a catódica varia de acordo com a reatividade das espécies aceptoras de elétrons, presentes na interface metal/meio (ZIDAN, 2007).

## **1.9 Nanopartículas e sua influência na qualidade das águas**

O ferro metálico pode reduzir efetivamente uma variedade de compostos orgânicos tais como alifáticos clorados, nitroaromáticos, bifenilpoliclorados (PCBs) e pesticidas. Portanto, sua aplicação na remediação de solos contaminados, sedimentos e aquíferos tem recebido uma atenção especial (LIEN, ZHANG, 2001). Muitas pesquisas vêm mostrando que as taxas de descloração de solventes clorados e da redução de compostos orgânicos pelo ferro de valência zero são proporcionais à área superficial do produto utilizado (SAYLES et al., 1997).

Devido ao tamanho reduzido e alta área superficial, as nanopartículas apresentam grande potencial de redução de poluentes como o cromo tanto no solo, de modo a evitar sua migração para as águas subterrâneas, como neste último meio, visando reduzir seus efeitos no meio ambiente (ZIDAN, 2007).

Diversos estudos já foram realizados buscando-se a obtenção de suspensões estáveis de partículas metálicas (e.g. ouro, prata e óxido de ferro) (KATABY et al., 1999; SUN, ZHENG, 2002; KIM et al., 2003; MAGDASSI et al., 2003; SCHRICK et al., 2004; SI et al., 2004; HE et al., 2007; XU, ZHAO, 2007). Vários agentes estabilizantes têm sido desenvolvidos e aplicados com sucesso na prevenção da aglomeração das nanopartículas de óxido de ferro, como é o caso dos tióis, ácidos carboxílicos, surfactantes e diversos tipos de polímeros (KATABY et al., 1999; SUN, ZHENG, 2002; KIM et al., 2003; SCHRICK et al., 2004; HE et al., 2007; XU, ZHAO, 2007).

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

As partículas nanométricas de ferro são redutores eficientes, possuem alta reatividade devido a sua grande área superficial se comparadas com as partículas micrométricas, possuem alta energia superficial, alta eficiência de filtração e uma maior mobilidade. Elas podem permanecer em suspensão por um longo tempo para estabilizar uma zona de tratamento *in situ* e possuem uma enorme flexibilidade para aplicações *in situ* e *ex situ* (ELLIOT, ZHANG, 2001).

Devido ao seu pequeno tamanho e sua alta reatividade, as nanopartículas de ferro podem ser injetadas diretamente sob pressão ou por ação da gravidade em solos contaminados, sedimentos ou aquíferos para tratamento *in situ* de hidrocarbonetos clorados e outros poluentes orgânicos e inorgânicos. A injeção de nanopartículas de ferro representa uma alternativa de baixo custo se comparada com as tecnologias convencionais como as barreiras reativas ou com os métodos *pump-and-treat*. Representa também um procedimento atrativo para imobilização de metais pesados e

radionucleados. Depois de injetadas, as nanopartículas irão fluir juntamente com a água subterrânea e agir diretamente no material contaminado (SOUZA, 2007).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a eficiência do redutor, ferro zero-valente nanoparticulado coloidal, *FZVcol* no tratamento de água contaminada artificialmente com Cr(VI), na forma de dicromato de potássio, para uma possível utilização em remediação de água contaminada com este metal.

### **2.2 Específico**

- Estudar e verificar o comportamento do Cr(VI) otimizando os processos redutivos como o tempo de redução, efeitos das diferentes concentrações de ferro zero valente, pH, força iônica e temperatura na redução do Cr(VI);
- Aplicar o método colorimétrico no estudo da determinação de Cr(VI) em solução aquosa;
- Reduzir a mobilidade do Cr(VI), de modo a minimizar os impactos decorrentes da poluição.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

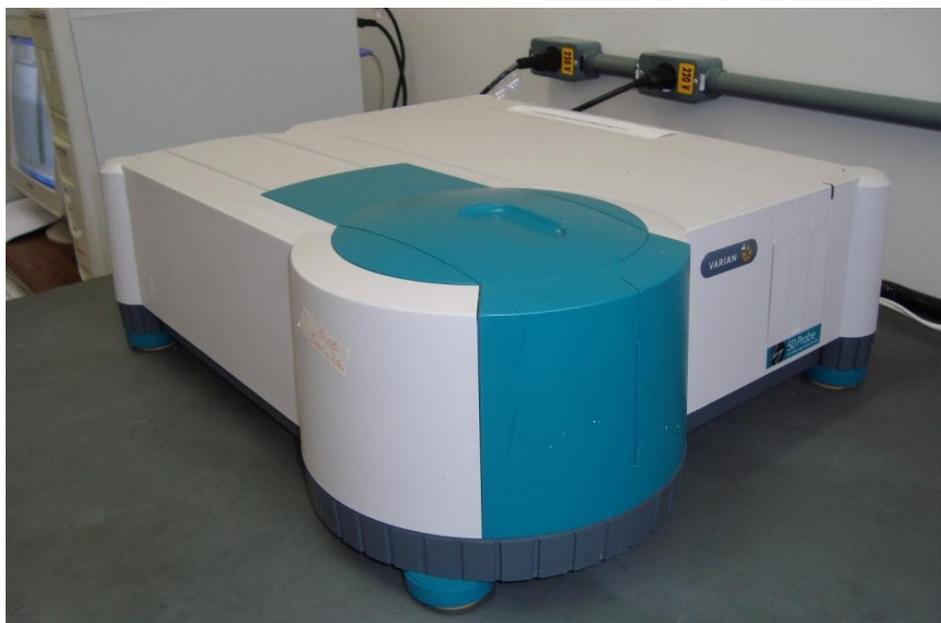
#### 3.1 Reagentes

O composto dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_4$ ), carboximetilcelulose (CMC), borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) e o Sulfato de ferro ( $FeSO_4$ ) foram adquiridos da Synth, e a difenilcarbazida ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) da Vetec.

As soluções de Cr(VI) e ferro zero valente coloidal foram preparadas em água ultra pura de 18,2 M $\Omega$  pelo sistema PURELABE e a solução de difenilcarbazida em acetona ( $CH_3COCH_3$ ) adquirida pela ECIBRA.

#### 3.2 Equipamento

As medidas foram efetuadas em um espectrofotômetro UV/Visível da Varian, modelo Cary 50, usando-se cubetas de vidro de 1,0 cm de caminho óptico e 4,5 mL de capacidade total (Figura 3.1) controlado por um microcomputador para aquisição e tratamento de dados.



**Figura 3.1** – Espectrofotômetro utilizado para as medidas espectrofotométricas.

### **3.3 Preparo das soluções**

#### **3.3.1 Preparo da solução padrão de Cr(VI)**

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de Cr(VI) com concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , para este preparo pesou-se  $0,2795 \text{ mg}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$  e diluiu-se com água deionizada em um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ . A partir dessa solução recém-preparada, dilui-se para obter uma solução padrão para o metal cromo de concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  em  $100 \text{ mL}$ . A solução estoque de Cr(VI) foi preparada para medidas realizadas no período de uma semana e a solução padrão foi preparada diariamente para o uso.

#### **3.3.2 Preparo da solução de 1,5-difenilcarbazida**

Para preparação da solução de 1,5-difenilcarbazida,  $0,125 \text{ mg}$  desse reagente foi pesado e dissolvido em  $25 \text{ mL}$  de acetona. A solução foi mantida sob refrigeração e abrigo de luz para evitar degradação fotoquímica do reagente. As soluções de 1,5-difenilcarbazida utilizadas no experimento foram refeitas semanalmente.

### **3.4 Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente**

A determinação do Cr(VI) foi efetuada empregando-se o método colorimétrico 7196A da USEPA (1992) modificado por FRANCO (2008), o qual foi baseado no uso da difenilcarbazida como agente complexante e da leitura da absorbância em  $540 \text{ nm}$ .

Para cada determinação do Cr(VI), foram transferidos  $4,0 \text{ mL}$  da amostra de água para uma cubeta de vidro onde foi adicionado  $84,2 \mu\text{L}$  da solução de difenilcarbazida ( $0,5 \text{ \% m/v}$ ) preparada em acetona e  $126,3 \mu\text{L}$  de água. Adicionou-se então solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $40\% \text{ v/v}$ ) até a obtenção de pH de  $2,0 \pm 0,5$ . A cubeta foi deixada em repouso durante  $5\text{-}10 \text{ min}$  até que a coloração da solução se estabilizasse.

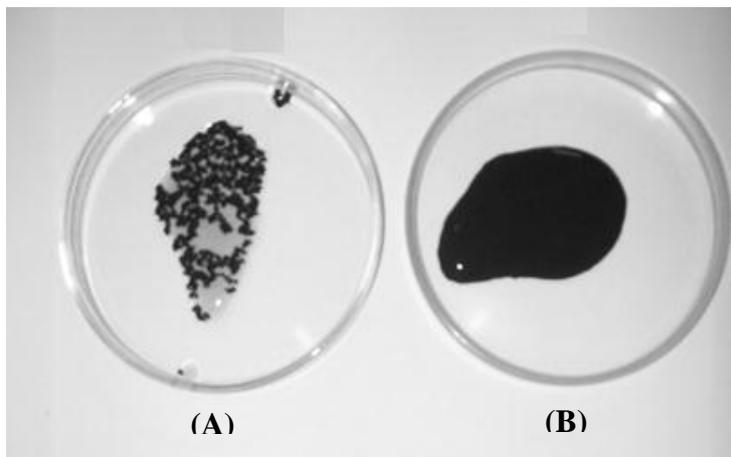
A água deionizada foi utilizada como padrão de referência (branco) para a definição da linha de base espectrofotométrica. Após isto, transferiu-se uma porção da solução colorida para uma cubeta ( $b = 1,0 \text{ cm}$ ) e a medida da absorbância em  $540 \text{ nm}$

foi realizada. A concentração do Cr(VI) foi obtida mediante interpolação gráfica da curva de calibração previamente preparada.

Volumes adequados da solução padrão foram pipetados em balões volumétricos de 100 mL para se obter concentrações na faixa de 0,04 a 1,00 mg L<sup>-1</sup>. Uma pequena porção de cada solução colorida foi transferida para a cubeta onde foi realizada a leitura da absorbância em 540 nm.

### 3.4.1 Preparo da suspensão de *FZVcol*

Para o preparo pesou-se 1,0 g de FeSO<sub>4</sub> e diluiu-se em água deionizada a 25 mL, a seguir adicionou-se 0,1 g de CMC diluído em 50 mL. Então, aguardou-se o repouso de vinte minutos, e a seguir realizou-se a adição de 0,3 g de NaBH<sub>4</sub>. A suspensão de ferro zero-valente nanoparticulado foi preparada diariamente para utilização. A Figura 3.2 mostra a diferença entre o FZV e FZVcol obtido com o uso do polímero CMC.



**Figura 3.2** – Aparência macroscópica das diferentes suspensões obtidas de FZV: (A) FZV sem polímero; (B) FZV com polímero.

**Fonte:** FRANCO, 2008

### **3.5 Procedimento geral de redução**

As reações foram conduzidas em erlenmeyers em mesa de agitação (batelada) a 150 rpm. Conjuntos de experimentos foram conduzidos para determinar os efeitos de vários parâmetros sobre a redução de Cr(VI). A concentração inicial de Cr(VI) para todos os experimentos foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que o FZVcol variou de 0 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente, quando não especificado. A redução do Cr(VI) em função da força iônica foi estudada a partir de 0,01 a 1,0 M de KCl. Da mesma forma, a temperatura foi investigada entre 4 e  $40^\circ\text{C}$ . Nos experimentos de tempo de reação sobre a redução de Cr(VI), as amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo. Cada experimento foi realizado em duplicata. A concentração de Cr(VI) residual foi medida espectrofotometricamente com difenilcarbazida.

#### **3.5.1 Efeito da concentração do FZVcol**

A concentração inicial de Cr(VI) foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e o FZVcol foi avaliado em concentrações de 2,5, 5, 10, 20, 40, 50, 100 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo para a leitura da [Cr(VI)] residual foi de 60 min.

#### **3.5.2 Efeito do tempo de redução do Cr(VI)**

Foi avaliado o tempo de redução em 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos. A concentração inicial de Cr(VI) foi de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e de ferro zero-valente coloidal de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **3.5.3 Efeito do pH**

A fim de avaliar a redução do Cr(VI) com concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em meio ácido ou básico, variou-se em valores de pH em 2, 4, 6, 8 e 11. O ajuste foi realizado com soluções tampões adequadas para cada pH analisado, e a concentração inicial de ferro zero-valente igual a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . As medidas do pH das amostras de água

contendo Cr(VI) foram realizadas empregando-se um medidor de pH da Digimed, o qual foi previamente calibrado empregando-se soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As soluções tampão foram preparadas de acordo com MORITA (2007).

#### **3.5.4 Efeito da temperatura na redução do Cr(VI)**

O efeito da temperatura para a redução do Cr(VI) foi avaliado na faixa de 4 – 40°C. A concentração inicial do Cr(VI) foi de 10 mg L<sup>-1</sup> e de FZVcol de 50 mg L<sup>-1</sup>. A temperatura da água contaminada por Cr(VI) foi efetuada utilizando-se um termômetro calibrado.

#### **3.5.5 Efeito da força iônica na redução do Cr(VI)**

O efeito da força iônica foi avaliado variando-se a concentração do cloreto de potássio na faixa de 0,01 – 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A concentração inicial do Cr(VI) utilizada foi de 10 mg L<sup>-1</sup> e de FZVcol de 50 mg L<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Método colorimétrico para determinação do cromo hexavalente

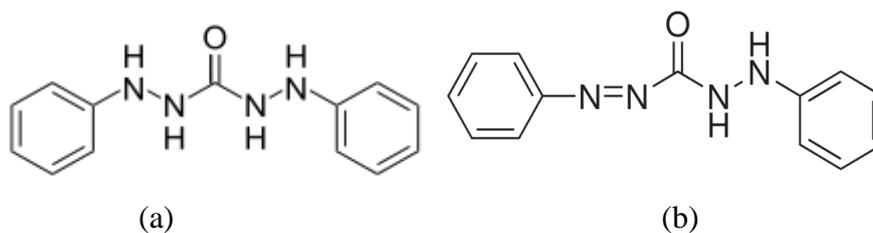
A espectrometria UV/VIS foi a técnica utilizada para determinação do Cr(VI). O agente complexante 1,5-difenilcarbazida reage com o cromo hexavalente em meio ácido, formando um complexo de cor violeta, sendo proporcional à concentração de cromo na amostra (KUMRAL, 2007).

De acordo com (WRÓBEL, 1997) a reação entre o cromato ou o dicromato e a 1,5-difenilcarbazida (DFC) ( $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ ), resulta na formação de um quelato de coloração intensa  $[Cr(C_6H_5NHNCON=NC_6H_5)_2]^+$ . Esse quelato é constituído em Cr(III) e 1,5-difenilcarbazona (DFZ) ( $C_6H_5NHNHCON=NC_6H_5$ ). A reação é representada pela equação abaixo:



Essa reação ocorre em meio ácido, no qual o cromo está na forma de cromato e, assim, o Cr(VI) é reduzido e complexado pela 1,5-difenilcarbazida (WRÓBEL, 1997).

As estruturas moleculares da 1,5-difenilcarbazida (DFC) e da 1,5-difenilcarbazona (DFZ) estão apresentadas a seguir:



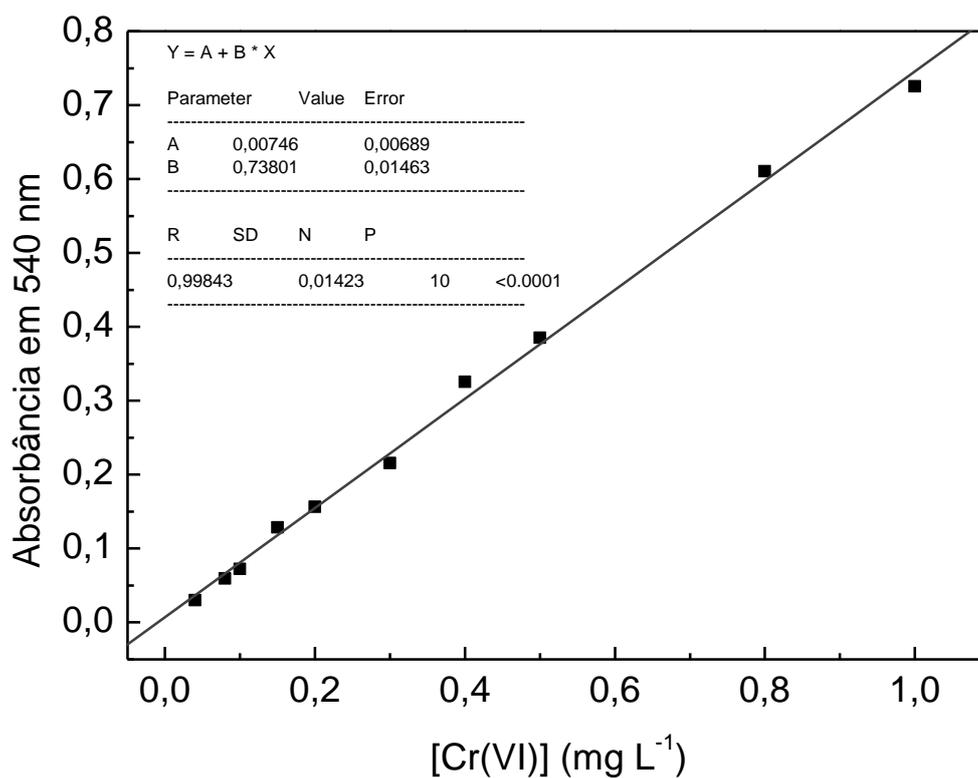
**Figura 4.1** – Estruturas químicas da (a) 1,5-difenilcarbazida (DFC) e da (b) 1,5-difenilcarbazona (DFZ)

Fonte: REIS, 2011

### 4.1.1 Curva analítica

A curva analítica usualmente é dada apenas pela faixa linear da curva que relaciona a resposta ou sinal com a quantidade ou concentração do analito, onde é maior a variação da resposta do instrumento de medição, obtendo-se melhor sensibilidade do método analítico.

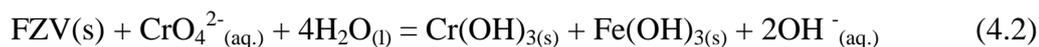
De acordo com o gráfico abaixo, pode-se verificar que a sensibilidade (inclinação da curva analítica) da curva obtida foi de  $0,738 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$  e o coeficiente de correlação linear  $0,998$ , assegurando a confiabilidade dos resultados visto que foi bem próximo de um. A concentração do Cr(VI) foi obtida mediante interpolação gráfica da curva de calibração previamente preparada.



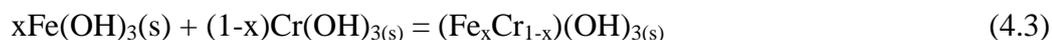
**Figura 4.2** –Curva analítica para o Cr(VI) em 540 nm.

## 4.2 Redução do cromo

De acordo com a literatura, o FZVcol reduz a espécie Cr(VI) a Cr(III) seguindo a seguinte estequiometria (PONDER et al., 2000; MELITAS et al., 2001; XU, ZHAO, 2007):



Na ausência de um agente complexante e  $\text{pH} > 4$ , o Cr(III) pode ser precipitado, de acordo com a eq. 4.3 (RAI et al., 1988; PONDER et al., 2000; XU, ZHAO, 2007):



A solubilidade da espécie  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3(\text{s})$  é inferior a do  $\text{Cr(OH)}_3$  (RAI et al., 1988, PONDER et al., 2000; XU, ZHAO, 2007).

As estratégias de redução para o Cr(VI) em solos e em ambiente aquático são baseadas no conceito que Cr(III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cr(VI). Portanto, a redução do Cr(VI) para o Cr(III) é uma forma de eliminar o perigo associado com a contaminação do cromo sem a mudança de sua concentração total (JAMES et al., 1997)

A redução química *in situ* é altamente dependente das condições físicas e químicas do sítio contaminado, incluindo-se: pH, profundidade da água (zona saturada), concentração do metal na água e da alcalinidade do meio contaminado (LENZO, 2001; HAWLEY et al., 2005).

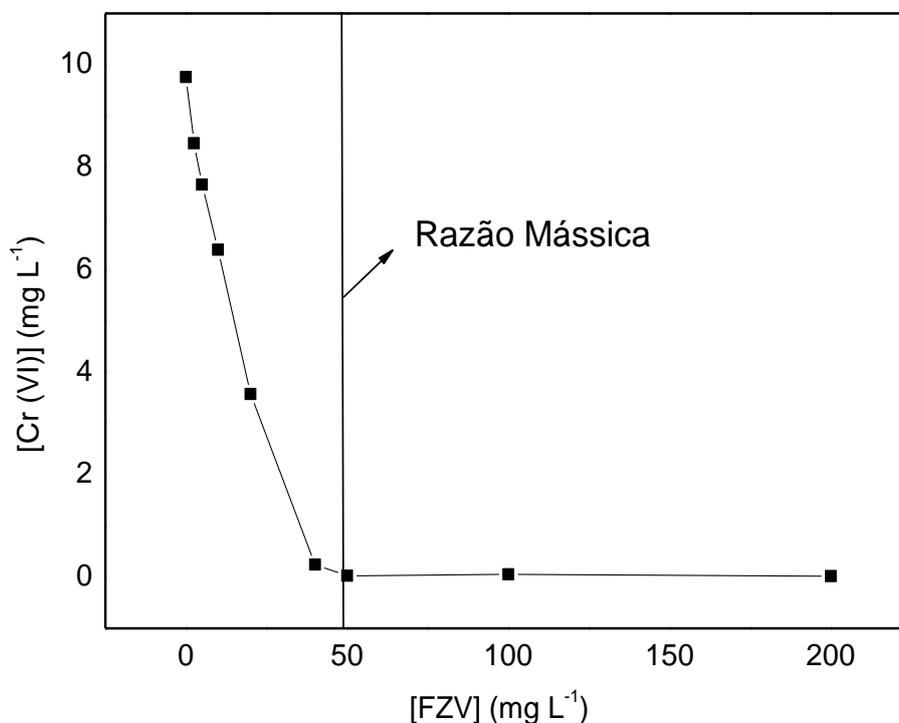
De acordo com XU, ZHAO (2007), minerais como o ferro se tornam menos móvel no solo na presença de CMC, especialmente quando as moléculas CMC são degradadas. Sua pesquisa evidencia que o FZVcol estabilizado pelo CMC pode ser usado para imobilização e redução Cr(VI) *in situ* de solos e águas contaminados. O que pode levar a uma inovadora tecnologia de remediação que é provavelmente mais rentável e menos perturbadora ao ambiente.

### 4.3 Ensaios de Redução do Cromo Hexavalente

Nos ensaios de redução de cromo hexavalente com a utilização das nanopartículas de ferro zero-valente coloidal foram avaliados alguns parâmetros considerados mais importantes para análise. A seguir apresentam-se os resultados referentes à influência da concentração do redutor, tempo, pH, temperatura e força iônica.

#### 4.3.1 Efeito da concentração do ferro zero-valente coloidal na redução do Cr(VI)

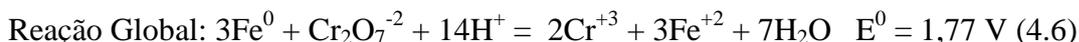
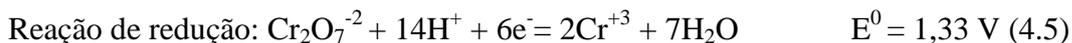
A Figura 4.3 evidencia o efeito da concentração do FZVcol na redução do Cr(VI). De acordo com as diferentes concentrações de FZVcol pode-se observar um forte decaimento da concentração inicial de Cr(VI) a partir da concentração de 50 mg/L de FZVcol, permanecendo constante a redução do Cr(VI) a partir de concentrações superiores a esta.



**Figura 4.3** – Efeito da concentração do FZVcol na redução do Cr(VI). [Cr(VI)]=10 mg L<sup>-1</sup>; T=25 °C, Tempo reacional = 60 min.

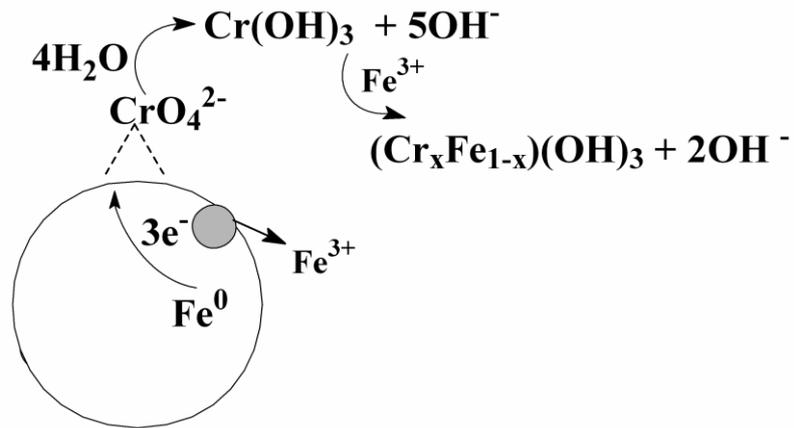
A concentração inicial de Cr(VI) foi de 10 mg/L e sua redução mostrou ser muito rápida inicialmente no decorrer da reação com solução de FVZcol de concentração 50 mg/L (relação molar 1:5).

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



Este valor mostra que o  $\text{Fe}^0$  é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitro-aromáticos). Assim, a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$  é a semi-reação anódica. Sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio. (PEREIRA, FREIRE, 2005).

A reação de redução pelo FZVcol é um processo mediado por superfície, como mostrado no esquema reacional abaixo onde o FZVcol atua como um doador de elétrons reduzindo o Cr(VI) a Cr(III) (ZHANG et al. 1998). Isto explica a influência da razão molar relativa  $[\text{Cr(VI)}]:[\text{FZVcol}]$  sobre a cinética do processo de remediação (FRANCO, 2008).

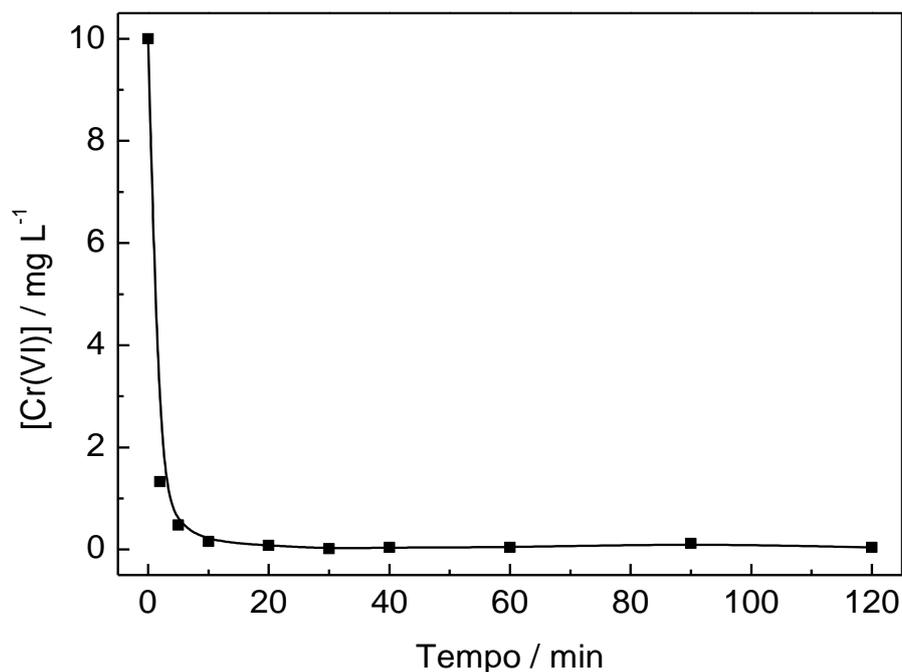


**Figura 4.4** – Esquema representativo da redução e imobilização do Cr(VI) na superfície do FZV.

**Fonte:** FRANCO, 2008

#### 4.3.2 Efeito do tempo de redução do Cr(VI)

A Figura 4.5 mostra o efeito do tempo da reação de redução do Cr(VI). De acordo com a Figura 4.5 pode-se observar que o efeito do tempo possui grande influência na redução do Cr(VI) a Cr(III).



**Figura 4.5** – Efeito do tempo da reação na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [FZVcol] = 50 mg L<sup>-1</sup>; T = 25 °C. Tempo reacional = 60 min.

De acordo com a Figura acima, observa-se que 20 minutos é o tempo suficiente para que ocorra 97% da reação de redução, chegando a zero a 120 minutos. Os resultados indicaram que o agente redutor FZVcol reduziu eficientemente a concentração de Cr(VI) considerando que apenas com dois minutos de reação a concentração de Cr(VI) foi de 10 mg/L para aproximadamente 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

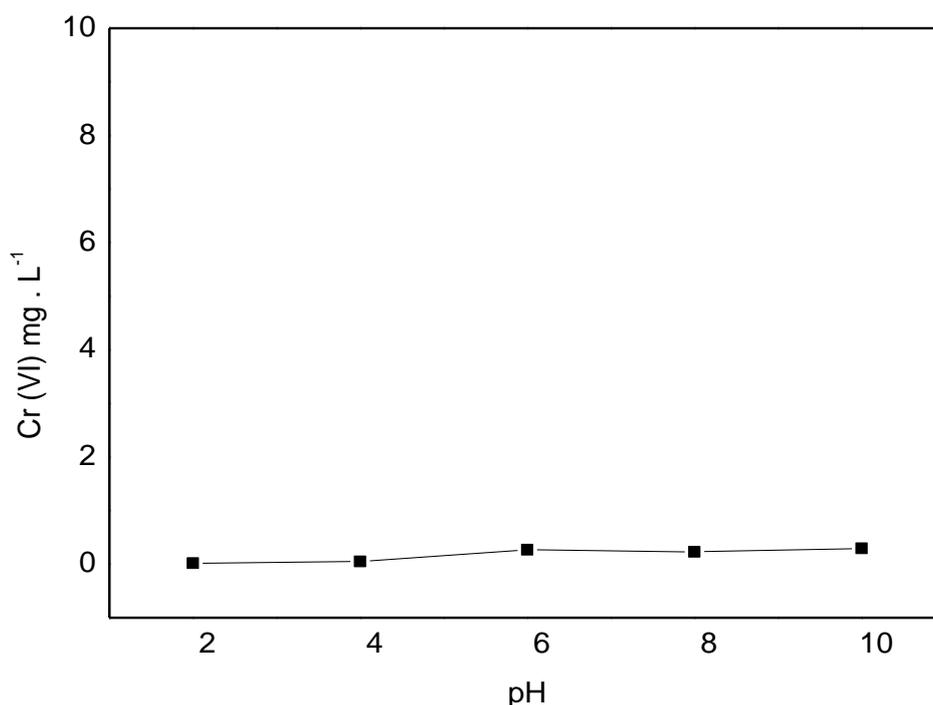
Pode-se constatar também através da Figura 4.6 que os três primeiros erlenmeyers obtiveram coloração semelhantes, ou seja, redução de Cr(VI) visivelmente próximas, a partir do tempo de 20 minutos de reação.



**Figura 4.6** – Redução do Cr(VI) a partir da variação do tempo.

### **4.3.3. Efeito do pH na redução do Cr(VI)**

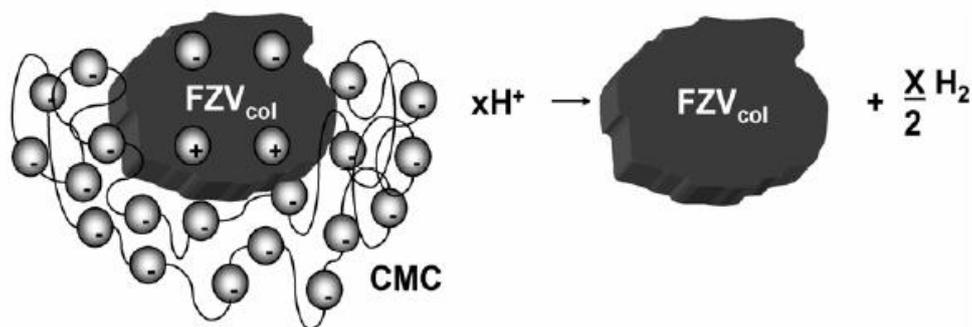
A relação entre a concentração residual de Cr(VI) e o valor de pH é apresentado na Figura 4.7. O valor de pH têm um efeito significativo na redução de Cr(VI) pelo ferro zero-valente coloidal, pode-se verificar uma melhor redução do Cr(VI) a Cr(III) na faixa de pH mais baixo (mais ácidos) o que pode ser associado à maior ativação da superfície das nanopartículas de ferro. Esta observação também foi comprovada por FRANCO (2008) e ZIDAN (2007).



**Figura 4.7** – Efeito do pH na redução de Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mgL<sup>-1</sup>; [FZVcol] = 50 mg L<sup>-1</sup> T=25 °C, Tempo reacional = 60 min.

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

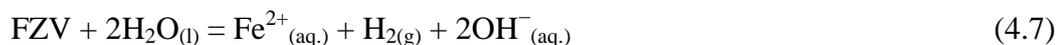
No entanto essa estabilização das nanopartículas suspensas de FZVcol também dificulta a ocorrência do processo redox com a espécie Cr(VI), conforme pode ser verificado nos experimentos onde o CMC é empregado sem o ajuste do pH (FRANCO, 2008). Ocorre que o encapsulamento das nanopartículas de FZV cria um impedimento para a transferência direta de elétrons, diminuindo assim a eficiência do processo redox de remediação. O aumento da atividade redox das partículas encapsuladas de FZVcol foi obtido diminuindo-se o pH do meio reacional. Este comportamento indica que o aumento dos íons H<sup>+</sup> na mistura reacional resulta na hidrólise parcial do CMC, elevando assim a atividade redox do FZVcol (ver Fig. 4.8).



**Figura 4.8** –Esquema representativo da hidrólise parcial do CMC em meio ácido resultando na liberação do FZV.

**Fonte:** FRANCO, 2008.

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



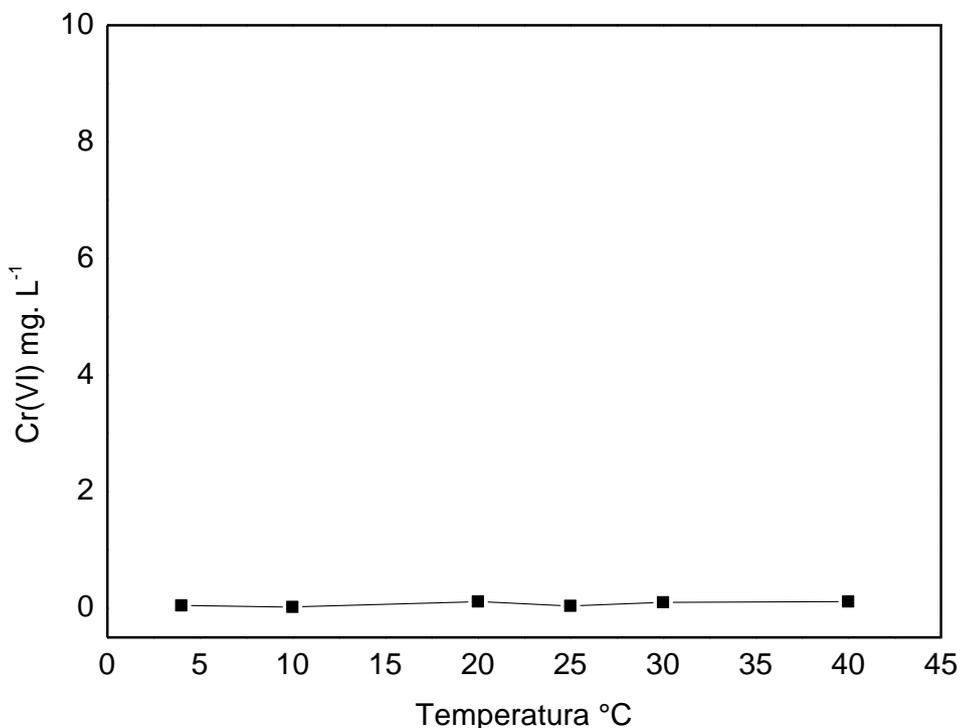
As considerações explicitadas acima estão de acordo com o fato do FZVcol não ser capaz de reduzir todo o Cr(VI) na quantidade estequiométrica, uma vez que parte do poder redox do FZVcol é consumida por reações de redox paralelas, ou seja, pelo  $O_2$  dissolvido em fase aquosa ou por qualquer outro receptor de elétrons que esteja disponível no meio (PONDER et al., 2000; HE, ZHAO, 2005):



#### 4.3.4 Efeito da temperatura na redução do Cr(VI)

De acordo com a Figura 4.9 pode-se observar que redução do Cr(VI) a Cr(III) não sofreu influência nas diferentes temperaturas avaliadas, sendo praticamente

constante na faixa de 4°C a 40°C. O que comprova que a temperatura (na faixa estudada) do meio não interfere na redução do Cr(VI).



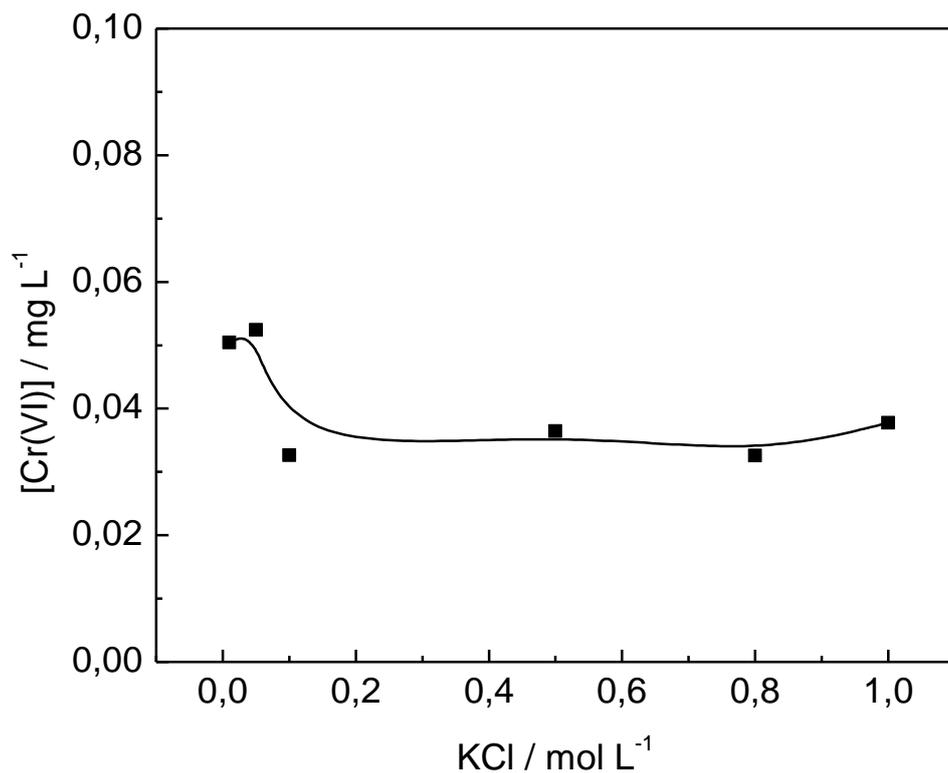
**Figura 4.9** - Efeito da temperatura na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [FZVcol] = 50 mg L<sup>-1</sup>; Tempo reacional = 60 min.

A redução do Cr(VI) não sofreu influências com as diferentes temperaturas avaliadas, pois esta ocorre de forma eficiente tanto em temperaturas baixas quanto em elevadas temperaturas. Pode-se destacar esse resultado como um ponto positivo na realização do tratamento de água, visto que pode ser realizado em diferentes locais com temperaturas variadas.

#### **4.3.5 Efeito da força iônica na redução do Cr(VI)**

De acordo com a Figura 4.10 pode-se observar que a redução do Cr(VI) a Cr(III) não sofre influência sob o efeito das diferentes concentrações do eletrólito cloreto de potássio (KCl) na faixa estudada.

A redução do Cr(VI) ocorreu de forma eficiente tanto para altas concentrações de cloreto de potássio quanto para baixas ou até nenhuma concentração do íon. Pode-se destacar esse resultado como um ponto positivo na realização do tratamento de água, visto que este procedimento pode ser realizado em diferentes meios com a existência do eletrólito com concentração na faixa estudada, sem ocorrer interferências na reação de redução.



**Figura 4.10** – Efeito da força iônica na redução do Cr(VI). [Cr(VI)] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [FZVcol] = 50 mg L<sup>-1</sup>; T = 25 °C. Tempo reacional = 60 min.

## 5 CONCLUSÃO

O processo de redução do Cr(VI) para Cr(III) com a utilização de ferro metálico mostrou-se eficiente, principalmente com a utilização das nanopartículas de ferro. O efeito do tamanho da partícula é evidente, pois com a diminuição da granulometria tem-se uma maior superfície específica e, portanto, uma maior área reativa. Estes resultados mostram a importância da dimensão da interface entre a superfície do metal e a solução. Outro fator que evidencia a importância destas nanopartículas no processo de remediação foi o tempo. Obteve-se um tempo mínimo de apenas 20 minutos, o que é considerado insignificante se comparado com outros processos que levam horas ou até dias para que a reação completa ocorra.

Dos parâmetros analisados pôde-se concluir que reação de redução em batelada ocorre na razão molar de 1[Cr(VI)]:5[FZVcol], sendo favorecida em meio ácido. A temperatura e força iônica são fatores que não influenciam no tratamento de água contaminada pelo metal Cr(VI). Sendo um ponto positivo já que a remediação pode ser realizada em vários lugares com diferentes temperaturas e concentrações iônicas.

Os experimentos realizados tiveram o intuito de confirmar a eficiência do FZVcol como bom redutor e otimizar alguns parâmetros que podem ou não influenciar na remediação do Cr(VI).

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que esta forma de redução para o Cr(VI) presente em ambientes aquáticos contaminados constitui uma alternativa viável e bastante promissora, visto que o ferro é um dos elementos de fácil obtenção, baixo custo e efeito tóxico considerado irrelevante e o Cr(III) possui toxicidade e mobilidade mínima quando comparado ao Cr(VI). Deste modo, a redução do Cr(VI) em Cr(III) é uma forma de minimizar consideravelmente o perigo associado com a contaminação do cromo.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.; GUARINO, A.; NOVAES, A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, 2002, 25(6), 1145-1154.

ANVISA, 2004. Disponível em <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/518\\_04.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/518_04.htm)> Acesso em 25/07/2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Bookman, Porto Alegre, 2002.

BEAL, A.; JÚNIOR, C.A.G.; HERMES, E.; ORSSATTO, F.; FRARE, L.M.; HERMES, M.R. Reciclagem dos banhos residuais de curtimento ao cromo, através da recuperação do mesmo por sedimentação. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, 2009, 11(2), 171-180.

BHATTACHERJEE, J.W.; GOPAL, K.; KUMAR, S.; MURTHY, R.C.; PATHAK, S.P.; RAMTEKE, P.W. Potability of water sources in relation to metal and bacterial contamination in some northern and northern-eastern districts of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, 1994, 33, 151-160.

BLOOMFIELD, C.; PRUDEN, G. The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. **Environmental Pollution**, 1980, 23(2), 103-114.

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

CARY, E.E.; ALLAWAY, W.H.; OLSON, O.E. Control of chromium concentration in food plants, II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1977, 25(2), 305-309.

CASARINI, D.P.; DIAS, C.; LEMOS, M.M. Critérios de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - Valores Orientadores. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas São Paulo, CETESB, 2002.

CAVALCANTE J. L.; EMSLEY, J. **The Elements**, Oxford University Press: Cambridge, 1989.

CAVALLET, L.E; GIANELLO, C.; SELBACH, P.A. Concentração de cromo no sistema solo-planta-percolado em função da aplicação de resíduos de curtume em um argissolo de estância velha (RS). **Scientia Agraria**, 2007, 8(1), 87-93.

CETESB, 2011. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/publicações-e-relatórios/1-Publicações/-Relatórios>>. Acesso em 25/07/2012.

DAVIS, A.; OLSEN, R.L. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface. *Ground water*, 1995, 33(5), 759-768.

EARY, L.E.; RAI, D. Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(7), 972-977.

ECKERT, J.M.; STEWART, J.J.; WAITE, T.D.; SZYMCAK, R.; WILLIAMS, K.L. Reduction of chromium(VI) at sub- $\mu\text{g L}^{-1}$  levels by fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 236(1), 357-362.

ELLIOT, D.W.; ZHANG, W.X. Field assessment of nanoscale Bimetallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science Technology*, 2001, 35, 4922-4926.

FRANCO, D.V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados por cromo hexavalente**. Unicamp. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

GILLHAM, R.W.; O'HANNESIN, S.F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, 1994, 32, 958-967.

GRASSI, M.T. As águas do planeta terra, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Edição especial, 2001, 31-40. INCOMPLETO

GROOVE, J.H., & ELLIS, B.H. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(2), 238-242.

HARTFORD, W. **Chromium chemicals**. Em: GRAYSON, M. (Ed.). *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*. 3a ed. New York: Wiley. 1983, Vol. 6. pp.83-120.

HATHWAY, J.A. Role of epidemiologic studies in evaluating the carcinogenicity of chromium compounds. *Science of the Total Environment*, 1989, 86(1-2), 169-179.

HAWLEY, E.L., DEEB, R.A., KAVANAUGH, M.C., JACOBS, J.A. **Treatment technologies for chromium(VI)**. Em: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P. *Cr(VI) handbook*. New York: CRC Press. Cap. 5, pp 156-214, 2005

HE, F.; ZHAO, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. **Environmental Science & Technology**, 2005, 39(9), 3314-3320.

HE, F.; ZHAO, D.; LIU, J.; ROBERTS, C.B. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2007, 46(1), 29-34.

JACOBS, J.; HARDISON, R.L.; ROSE, J.V. In situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies. **Hydrovisions**, 2001, 10(2), 1-4.

JAMES, B.R.; PETURA, J.C., VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R. Oxidation-reduction chemistry to chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. **Journal of Soil Contamination**. 1997, 6(6), 559-580.

KATABY, G.; COJOCARU, M.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. Coating carboxylic acids on amorphous iron nanoparticles. **Langmuir**, 1999, 15(5), 1703-1708.

KIM, C.; ZHOU, Q.; DENG, B.; THORTON, E. C.; XU, H. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. **Environmental Science & Technology**, 2001, 35(11), 2219-2225.

KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C.A. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 1999, 29(1), 1-46.

KONRAD, E.E.; CASTILHOS, D.D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2002, 26(1), 257-265.

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

KUMRAL, E. Speciation of chromium in waters via sol-gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination. Izmir. Thesis (Master of Science in Chemistry) Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology. 75pp, 2007

LENZO, F. **Reactive zone remediation**. Em: Nyer, E.K. In situ treatment technology. Boca Raton: CRC Press. Cap. 8, 2001.

LIEN, H.L.; ZHANG, W.X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001, 191, 97-105.

MAGDASSI, S.; BASSA, A.; VINETSKY, Y.; KAMYSHNY, A. Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet. **Chemistry of Materials**, 2003, 15(11), 2208-2217.

MELITAS, N., CHUFFE-MOSCOSO, Q., FARRELL, J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. **Environmental Science & Technology**, 2001, 35(19), 3948-3953.

MELLO, C. C. **Investigando Traços de Nitrato em Águas Naturais**. 1999. Monografia, Curso de Especialização em Ensino de Química Experimental para o 2º. Grau, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

MOHAN, D. and Pittman Jr. Charles U., 2006. "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", **Journal of Hazardous Materials**. Vol. B137, pp. 762-811.

MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação, Purificação, Indicadores de Segurança, Descarte de Produtos Químico**. Editora: Edgard Blucher, 2007.

MUCELIN, C.A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. **Sociedade & Natureza**, 2008, 20(1), 111-124.

PALMER, C.D.; PULS, R.W. Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. **GroundWater**, 1994, USEPA/540/S-94/505.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem Para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. **Química Nova**, 2005, 28, 130-136.

PETTINE, M.; MILLERO, F.J.; PASSINO, R. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. **Marine Chemistry**, 1994, 46(4), 335-344.

PETTINE, M.; D'ÓTTONE, L.; CAMPANELLA, L.; MILLERO, F.J.; PASSINO, R. The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1998, 62(9), 1509-1519.

PONDER, S.M., DARAB, J.G., MALLOUK, T.E. Remediation of Cr(VI) e Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science & Technology**, 2000, 34(23), 2564-2569.

RAI, D.; SASS, B.M.; MOORE, D. A. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. **Inorganic Chemistry**, 1987, 26(3), 345-349.

RAI, D.; ZACHARA, J.M.; EARY, C.T.; AINSWORTH, C.C.; AMONETTE, J.E.; COWAN, C.E.; SZELMECZKA, R.W.; RESCH, C.T.; SCHIMIDT, R.L.; GIRVIN, D.C.; SMITH, S.C. **Chromium reactions in geological materials**, Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, Palo Alto, CA, 1988

REIS, A.B.O; (2011). Redução do cromo hexavalente pelo ácido ascórbico em solução aquosa, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Faculdade de Ciências Exatas, Curso de Química, Diamantina, MG.

RICHARD, F.C., BOURG, A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, 1991, 25(7), 808-816.

SABACK, B. G. **Avaliação de Impactos Ambientais por Estudo Geoquímico na Bacia do Córrego Rico, Paracatu-MG**. 2007. Dissertação mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SASS, B.M., & RAI, D. Volubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. **Inorganic Chemistry**, 1987, 26(14), 2228-2232.

SAYLES, G.D.; YOU, M.; WANG, M.; KUPFERLE, M.J. DDT, DDD and DDE dechlorination by Zero-Valent Iron, **Environmental Science Technology**, 1997, 31, 3448-3454.

SCHRICK, B.; HYDUTSKY, B.W.; BLOUGH, J.L.; MALLOUK, T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. **Chemistry of Materials**, 2004, 16(11), 2187-2193.

SCHROEDER, D.C.; LEE, G.F. Potential transformation of chromium in natural waters. **Water, Air, & Soil Pollution**, 1975, 4(3-4), 355-365.

SI, S.; KOTAL, A.; MANDAL, T.; GIRI, S.; NAKAMURA, H.; KOHARA, T. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. **Chemistry of Materials**, 2004, 16(18), 3489-3496.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Cromo e Seus Compostos. **Série: Cadernos de Referência Ambiental** v.5. Salvador: CRA, 100p, 2001.

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

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**. Academic Press: London. Cap.3 (pp. 53-80) e Cap.7, pp.159-185, 1995.

SREERAM, K.J.; RAMASIMI, T. Speciation and recovery of chromium from chromite ore processing residues. **Journal of Environmental Monitoring**, 2001, 3(5), 526-530.

STANIN, F.T. **The transport and fate of chromium(VI) in the environment**. Em: GUERTIN, J., JACOBS, J.A., AVAKIAN, C.P. Cr(VI) Handbook. New York: CRC Press. Cap. 5. pp. 156-214, 2005.

STOLLENWERK, K.G.; GROVE, D.B. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. **Journal of Environmental Quality**, 1985, 14(1), 150-155.

SUN, S.; ZHENG, H. Size-controlled synthesis of magnetic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, 2002, 124(28), 8204-8205.

SUSSULINI, A; ARRUDA, M.A.Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, 2006, 31(1), pp 74-80.

THORNTON, E.C.; AMONETTE, J.E. Hydrogen sulfite gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site – implications for in situ remediation. **Environmental Science & Technology**, 1999, 33(22), 4096-4101.

TOKUNAGA, T.K.; WAN, J.; FIRESTONE, M.K.; HAZEN, T.C.; SCHWARTX, E.; SUTTON, S.R.; NEWWILLE, M. Chromium diffusion and reduction in soil aggregates. **Environmental Science & Technology**, 2001, 35(15), 3196-3174.

USEPA. **Method 7196A: Chromium, hexavalent (colorimetric)**. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846. Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency. 1992.

WHO – World Health Organization. **Environmental Health Criteria**, 134, Cadmium. Geneva, 1992.

WRÓBEL, K.; Lopes de Alba, P. L. Lopes Martinez, L. (1997) Enhanced spectrophotometric. *Talanta*, 44(11), 2129-36.

XU, Y.; ZHAO, D. Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil using Stabilized Iron Nanoparticles. **Water Research**, 2007, 41(10), 2101-2108.

ZHANG, W.X.; WANG, C.B.; LIEN, H.L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. **Catalysis Today**, 1998, 40(4) 387-395.

ZIDAN, P.M. **Utilização de Ferro na Remediação de Água Subterrânea Contaminada por Cromo Hexavalente**. 2007. Dissertação (Mestrado) Curso de pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ciências em engenharia metalúrgica e de materiais.

## AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.



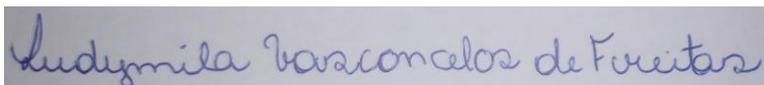
---

Gabriela Lemos de Oliveira Ribeiro

[gabrielalemos8@hotmail.com](mailto:gabrielalemos8@hotmail.com)

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

[www.ufvjm.edu.br](http://www.ufvjm.edu.br)



---

Ludymila Vasconcelos de Freitas

[ludydfreitas@hotmail.com](mailto:ludydfreitas@hotmail.com)

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

[www.ufvjm.edu.br](http://www.ufvjm.edu.br)

