

Fenomenologia e Modelação da Acção de Barreiras Reactivas Permeáveis de Ferro Elementar Microgranulado sobre a Água Contaminada com Crómio (VI)

António Vega y de la Fuente



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia de Minas

Dissertação para obtenção de grau de Doutor em Engenharia do Ambiente sob orientação científica do Professor Doutor António Manuel Antunes Fúza e co-orientação da Professora Doutora Cristina Maria Fernandes Delarue Alvim de Matos

Outubro 2011



Doutoramento financiado pelo programa PROTEC e PFA-IPP

Dedico este trabajo a tres personas, fundamentales en mi vida, que me vieron empezar y tristemente no pudieron verme terminarlo: a mi padre, a mi abuela y a mi amigo Fernando, donde quiera que estéis ...

Resumo

As barreiras reactivas permeáveis são uma solução tecnológica à remediação de aquíferos contaminados com poluentes de diferente origem e natureza. Embora o ferro elementar seja o material mais utilizado para enchimento das barreiras como agente remediador, e o Cr(VI) esteja entre os contaminantes mais relevantes nos que se aplica esta técnica, ainda existem algumas lacunas referentes ao processo químico e suas implicações. Neste trabalho foi estudado o processo de remediação de soluções de Cr(VI) com $Fe(0)$ com o objectivo de cobrir algumas dessas lacunas, e desta forma dar indicações das suas implicações no dimensionamento das barreiras.

Foram ensaiados diferentes tipos de ferro para determinar a sua eficácia na remoção do Cr(VI) em função de parâmetros como a temperatura, a concentração inicial, o pH, etc..., e verificou-se a existência de camadas de passivação na superfície de algumas partículas de ferro, que afectavam substancialmente a cinética do processo. A aproximação homogénea clássica à cinética do processo foi contrastada com uma aproximação heterogénea que foi considerada como mais adequada e ajustada. Foi, assim, proposto o valor de $2/3$ como a ordem da reacção. Foram conduzidos ensaios para a determinação da evolução temporal da granulometria do ferro em contacto com soluções aquosas de Cr(VI) de forma a obter dados que serviram de base para ajustar modelos cinéticos heterogéneos. Os modelos propostos são o “shrinking particle” e o “shrinking core”.

Foi estabelecido que a existência de diferentes tipos de camadas superficiais de alteração provoca diferentes comportamentos nas partículas, e em consequência, seguem de forma mais acentuada apenas um dos modelos cinéticos propostos: para partículas sem camada de alteração, um modelo “shrinking particle” se ajusta melhor; para partículas com camada de alteração, ajustam-se melhor a modelos tipo “shrinking core”. Foram também analisados os precipitados, e comprovou-se que existem vários tipos de precipitados, o que indica que para além da formação de precipitados pode existir outros processos como co-precipitação, e que estes estão ligados também à existência da camada de passivação. Por último, foram determinados parâmetros cinéticos para diferentes cenários que podem dar indicações no dimensionamento das barreiras.

Palavras Chave:

Barreiras reactivas permeáveis, crómio hexavalente, ferro elementar, cinética heterogénea

Abstract

The permeable reactive barriers are a technological solution to the remediation of aquifers contaminated with pollutants of different origin and nature. Although the elemental iron is the most common material used to backfill barriers as remedial agent, and Cr (VI) is among the most important contaminants in the when this technique is applied, there are still some gaps in the chemical process knowledge and its implications. In this work, it was studied the remediation process of aqueous solutions of Cr(VI) with Fe(0) in order to fill some of these gaps, and thus give an indication of their implications in the design of barriers.

We tested different types of iron to determine its effectiveness in the removal of Cr(VI) in relation to some parameters, such as the temperature, the initial concentration, pH, etc ..., and found the existence of passivation layers on the surface of some iron particles, which substantially affect the kinetics of the process.

The approach to the classical homogeneous kinetic process was contrasted with a heterogeneous approach that was considered most appropriate and accurated. It was thus proposed the value of $2/3$ as the order of the reaction. Trials have been conducted to determine the temporal evolution of particle size of the iron in contact with aqueous solutions of CR (VI) to obtain necessary data for adjusting heterogeneous kinetic models. The models proposed are shrinking particle model and the shrinking core models.

It was established that the existence of different types of altered surface layers causes different behaviors in the particles, and consequently, they follow preponderantly one of the proposed models: for particles with no altered layer, a shrinking particle model fits better, for particles with an altered layer, they fit shrinking core models better.

Precipitates were also analyzed, and it was verified that there are several types of precipitates, which indicates that besides the formation of precipitates, it can be other processes such as co-precipitation, and these are also linked to the existence of the passivation layer. Finally, It was determined kinetic parameters for different scenarios that may give clues for the barriers design.

Key words:

Permeable reactive barriers, hexavalent chromium, elemental iron, heterogeneous kinetic

Agradecimentos

Um trabalho de investigação destas características apresenta sempre, para o seu autor, duas vertentes normalmente diferenciadas; uma parte pessoal, introspectiva, isolada que com esforço, dedicação, por vezes cansaço e até angústia acompanha o percurso até o seu fim, e uma outra parte colectiva, integradora, aberta, e que também com profissionalismo, empatia, e porquê não dizer, com paciência e afecto caminha com o autor e segue com ele até esta etapa acabar.

Devo dizer que, se bem a fadiga e o stress fizeram curtas aparições, nunca me senti isolado, sempre pude contar com um grupo de pessoas fantástico que me acompanhou, ajudou, encorajou e “aturou” durante este período. Embora a listagem seja cumprida, é mais que merecido referir individualmente a todos os que de alguma forma me acompanharam neste percurso e fizeram dele uma caminhada em conjunto; a todos eles envio os meus sinceros agradecimentos:

Em primeiro lugar tive a fortuna e a honra de ser orientado pelo, Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza. Sem a sua presença, sabedoria, rigor científico e apoio este trabalho não teria sido possível. A dívida de agradecimento é grande.

A minha co-orientadora Professora Doutora Cristina Maria Fernandes Delarue Alvim de Matos, que teve a paciência, empenho e dedicação para me colocar no caminho certo e que em muito me ajudou para chegar aqui.

À Dra Fernanda Matos Gonçalves Guimarães, pela sua disponibilidade e perícia na utilização da microsonda electrónica.

Ao Dr. Anthony Steven Danko pela sua ajuda e conselhos nas nossas conversas sobre ambientes anóxicos e na utilização das câmaras anaeróbias.

A minha orientada mestre Goreti Filomena Oliveira Carvalho e a minha co-orientada mestre Elsa Margarida dos Santos Branco Guedes, pela sua ajuda e trabalho na recolha de dados nas suas teses.

Ao Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos (CIGAR) e ao Departamento de Minas da FEUP por disponibilizar as suas instalações e equipamentos completamente para a realização deste trabalho, e especialmente a

os professores Doutor Abílio Augusto Tinoco Cavalheiro, Doutora Aurora Magalhães Futuro da Silva e Doutor José Manuel Soutelo Soeiro de Carvalho.

Ao Grupo de Reacção e Análises Químicas (GRAQ-REQUINTE) pelo seu apoio e disponibilidade na cessão de equipamentos, e especialmente à mestre Maria Aurora Soares Silva pela sua ajuda inestimável no laboratório e por ensinar-me o mundo da espectrofotometria.

Ao Laboratório de S. Mamede de Infesta do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), e pessoalmente ao Professor Dr. Mário Rui Machado Leite, vogal do Conselho Directivo, pela sua ajuda e disponibilidade para a realização deste trabalho.

À Professora Dra. Maria Margarida Marques Ribeiro pela cedência do equipamento para captação de imagens.

Ao Professor Dr. José António Simões Cortez pela sua amabilidade e apoio no mundo da hidrogeologia.

Ao Departamento de Engenharia Geotécnica e Geoambiente do ISEP, pelas facilidades concedidas e o apoio demonstrado.

Ao ISEP, na pessoa do seu presidente Professor Dr. João Manuel Simões da Rocha pela sua política de apoio aos docentes em formação e as ajudas concedidas.

Ao IPP, na pessoa da sua presidente Professora Dra. Maria do Rosário Gamboa Lopes de Carvalho pelos apoios concedidos no marco do programa de Formação Avançada.

Ao grupo BRIDGE da Universidade do Minho nas pessoas da Dra. Madalena Alves e Joana Alves e ao LEPAE da Universidade do Porto na pessoa da Dra. Olga Nunes pela cedência de espaço nas suas respectivas câmaras anaeróbias.

Também agradeço a todos os investigadores que, antes que eu, já estudaram problemas relacionados com as barreiras reactivas permeáveis, com o Cr(VI) e com o Fe(0), e cujas publicações permitiram o desenvolvimento deste estudo.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo seu apoio financeiro.

Por último tenho que agradecer pessoalmente por muitas razões às duas pessoas que mais se preocupam comigo:

A minha mãe, que me sofreu durante estes anos todos, e que sempre esteve presente,

e embora colocada no fim, mas sempre em primeiro lugar, a minha mulher Joana, pela sua cumplicidade, paciência e sacrifício que fizeram tudo mais fácil.

Obrigado a todos.

Índice

Resumo	v
Abstract	vi
Agradecimentos.....	vii
Índice	xi
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas	xxi
Acrónimos.....	xxiii
Objectivos	xxiv
Estrutura da tese	xxv
1. Introdução	3
1.1 Sumário do capítulo	3
1.2 Introdução.....	3
1.3 O contaminante crómio.....	4
1.4 Barreiras reactivas permeáveis.....	6
1.4.1 Breve história.....	8
1.4.2 Materiais utilizados e mecanismos de remoção	9
1.4.3 Tipos construtivos de BRP	12
1.4.4 As BRP com ferro zero-valente para remediação do Cr(VI)	15
1.4.5 Limitações das BRP para tratamento de metais	17
1.5 Bibliografia	18
2. Pré-tratamento do Ferro zero-valente	33
2.1 Sumário do capítulo	33
2.2 Introdução.....	34
2.3 Materiais e Métodos.....	35
2.3.1 Materiais.....	35
2.3.2 Equipamento	37
2.3.3 Métodos.....	37

2.4	Resultados e Discussão	39
2.4.1	Método da curva de calibração para análise de Cr(VI) por espectrofotometria de UV-VIS	39
2.4.2	Estudo do pré-tratamento do ferro tipo a), b) e c) usados na reacção com Cr(VI) em solução	40
2.4.3	Ferro tratado com solução de ácido nítrico	42
2.4.4	Estudo do pré-tratamento do ferro tipo d) usado na reacção com Cr(VI) em solução	48
2.5	Conclusões	50
2.6	Bibliografia	51
3.	Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem clássica	55
3.1	Sumário do Capítulo	55
3.2	Introdução	55
3.3	Materiais e Métodos	58
3.3.1	Materiais	58
3.3.2	Métodos	59
3.4	Determinação da cinética da reacção de redução de Cr(VI) com ferro zero-valente: modelos de ordem zero, um e dois	60
3.4.1	Influência de alguns parâmetros na reacção de redução do Cr(VI) com ferro zero-valente	64
3.5	Cinética heterogénea da redução de Cr(VI) com ferro zero-valentes: Primeira aproximação	73
3.5.1	Estudos cinéticos	73
3.5.2	Determinação da ordem da reacção química	79
3.5.3	Determinação da constante cinética	80
3.6	Conclusões	81
3.7	Bibliografia	82
4.	Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem heterogénea	89
4.1	Sumário do Capítulo	89
4.2	Introdução	90
4.2.1	Modelos heterogéneos: “Shrinking Core/ Shrinking Particle”	91
4.3	Materiais e Métodos	102
4.3.1	Materiais	102

4.3.2	Métodos.....	104
4.4	Evolução temporal da granulometria das esferas de ferro metálico na reacção com Cr(VI) em solução	106
4.4.1	Captação de imagens e medida do diâmetro das esferas de ferro.....	106
4.4.2	Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 1	110
4.4.3	Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 2	113
4.4.4	Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 3	116
4.4.5	Estudo comparativo dos ensaios com ferro das amostras tipo 1, tipo 2 e tipo 3	118
4.5	Conclusões	120
4.6	Bibliografia	120
4.7	Anexo. Captação e Tratamento das imagens das Esferas de Ferro.....	123
4.7.1	Captação das imagens	123
4.7.2	Tratamento de imagem.....	123
5.	<i>Fenomenologia da Redução de Cr(VI) com Fe(0)</i>	131
5.1	Sumário do Capítulo	131
5.2	Introdução.....	132
5.3	Materiais e Métodos.....	133
5.3.1	Materiais.....	133
5.3.2	Métodos.....	135
5.4	Análise das esferas de ferro e dos precipitados com recurso à EPMA.....	138
5.4.1	Amostra 1. Esferas de Fe sem tratamento e sem contacto com Cr(VI) em solução	138
5.4.2	Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H ₂ SO ₄ 0,2 N, sem contacto com Cr(VI).....	141
5.4.3	Amostra 3. Esferas, com pré-tratamento com H ₂ SO ₄ 0,2 N após reacção	144
5.4.4	Amostra 4. Esferas com lavagens intermédias com H ₂ SO ₄ 0,2 N, após reacção.....	150
5.4.5	Amostra 5. Partículas irregulares de Fe de grande pureza com pré-tratamento após reacção	152
5.4.6	Amostra 6. Precipitados	153
5.5	Conclusões	155

5.6	Bibliografia	156
6.	Estudo dos Precipitados da reacção Cr(VI) – Fe(0).	161
6.1	Sumário do Capítulo	161
6.2	Introdução.....	162
6.3	Materiais e métodos.....	164
6.3.1	Materiais.....	164
6.3.2	Métodos.....	166
6.4	Ambiente aeróbio	167
6.4.1	Caso 1 - Esferas de ferro de calibre grosso. Precipitados formados na reacção.	167
6.4.2	Caso 2 - Esferas de ferro de calibre fino. Precipitados formados na reacção 173	
6.4.3	Conclusões.....	175
6.5	Caso 3 - Ambiente anaeróbio	176
6.6	Conclusões	184
6.7	Bibliografia	185
7.	Modelos Heterogéneos. Aplicação e Determinação de Parâmetros da Reacção Fe(0) e Cr(VI)	191
7.1	Sumário do Capítulo	191
7.2	Introdução.....	191
7.3	Materiais e Métodos.....	193
7.3.1	Materiais.....	193
7.3.2	Métodos.....	194
7.4	Aplicação dos modelos	195
7.4.1	Modelo Shrinking Particle (SPM).....	197
7.4.2	Modelo “Shrinking Core” (SCM).....	200
7.5	Conclusões	208
7.6	Bibliografia	211
8.	Conclusões Finais e Proposta de Trabalho Futuro	217
8.1	Conclusões Finais	217
8.2	Proposta de Trabalhos Finais.....	219

Índice de Figuras

Fig. 1.1 - Modelo conceptual duma Barreira Reactiva Permeável. Adaptado de (Birke, et al., 2006)	7
Fig. 1.2 - Configurações em trincheira contínua	13
Fig. 1.3 - Configurações de BRP com o sistema funil e porta	14
Fig. 2.1 - Tipos de ferro utilizados: a) Ferro comercial, b) Enchimentos de ferro metálico de granulometria grossa, c) Enchimentos de ferro metálico de granulometria fina e d) "Chips" de ferro.....	36
Fig. 2.2 - Reactor descontínuo.....	38
Fig. 2.3 - Recta de calibração para análise do Cr(VI).	39
Fig. 2.4 - Variação da concentração do Cr(VI) com o tempo para os diferentes tipos de ferro	40
Fig. 2.5 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo a) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N.....	44
Fig. 2.6 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo b) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N.....	45
Fig. 2.7 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo c) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N.....	46
Fig. 2.8 - Remoção de Cr(VI) com diferentes massas de ferro tipo c) sem pré-tratamento.....	46
Fig. 2.9 - Remoção de Cr(VI) com diferentes massas de ferro c) pré-tratado com H ₂ SO ₄ 0,2 N.....	47
Fig. 2.10 - Remoção de Cr(VI) sem e após tratamento com soluções 0,2N de NaOH, HNO ₃ e H ₂ SO ₄ dos ferros tipo a), b) e c) com um tempo de contacto de 60 minutos.....	48
Fig. 2.11 - Taxas de remoção do Cr(VI) do ferro tipo d) sem pré-tratamento ou lavado com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N.	49
Fig. 3.1 - Ajuste a uma cinética de 1ª ordem.....	61
Fig. 3.2 - Ajuste a uma cinética de 2ª ordem.....	61
Fig. 3.3 - Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo a temperatura controlada (20°C).....	62
Fig. 3.4 - Ajuste cinético (1ª ordem) da variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo.	63
Fig. 3.5 - Ajuste cinético (2ª ordem) da variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo.	63
Fig. 3.6 – Taxa de remoção da concentração de crómio (VI) em função do tempo.	66
Fig. 3.7 – Influência da massa de Fe na constante de velocidade.....	66

Fig. 3.8 – Variação da constante de velocidade em função da massa de Fe.	67
Fig. 3.9 – Taxa de remoção da concentração de crómio (VI) em função da temperatura.	68
Fig. 3.10 - Curva de ajuste cinético de 1. ^a ordem para diferentes temperaturas.....	68
Fig. 3.11 – Taxa de remoção da concentração de crómio (VI) em função do pH inicial da solução.....	70
Fig. 3.12 – Curva de ajuste cinético para diferentes valores de pH.	70
Fig. 3.13 – Concentração de Cr (VI) VS tempo para diferentes concentrações iniciais de crómio.....	72
Fig. 3.14 – Curva de ajuste cinético para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI).....	72
Fig. 3.15 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$ para diferentes quantidades de ferro.....	74
Fig. 3.16 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$ para diferentes temperaturas	75
Fig. 3.17 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$, para diferentes pH	76
Fig. 3.18 - <i>Diagrama de Pourbaix de Crómio-em-Água</i> (Puigdomenech, 2004/2010)	77
Fig. 3.19 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$, para diferentes concentrações iniciais de crómio.....	78
Fig. 3.20 - Valores de $1-(1-\eta)^{-\alpha+1}$, ajuste e correspondente evolução da concentração em função do tempo.	80
Fig. 4.1 – Modelo de “Shrinking Core”	91
Fig. 4.2 -Imagem da secção duma bola de ferro alterada seguindo o modelo shrinking core obtida com electron probe	92
Fig. 4.3 - Difusão através da camada limite. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera (sólido poroso)	93
Fig. 4.4 - Difusão através da camada de produtos. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera	96
Fig. 4.5 - Reacção química na superfície. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera	98
Fig. 4.6 - Controlo misto. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera	99
Fig. 4.7 -Modelo “Shrinking Particle”	100
Fig. 4.8 - Difusão através da camada limite. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera	100
Fig. 4.9 - Dispositivo de captação das imagens das esferas de ferro em solução de Cr(VI)	105
Fig. 4.10 - Esferas de ferro embebidas em resina e polidas (ampliação x40)	106
Fig. 4.11 - Dispositivo para a determinação da evolução granulométrica das partículas de ferro	107
Fig. 4.12 - Formação de precipitados e aumento da turbidez	107
Fig. 4.13 - Filtros com precipitado	108

Fig. 4.14 - Imagens de partículas de ferro em solução. Amostra 1 (0,3-0,6 mm)	108
Fig. 4.15 - Imagens de partículas de ferro em solução. Amostras 2 e 3 (0,8-1,2 mm).....	108
Fig. 4.16 - Medição do diâmetro das esferas de ferro	109
Fig. 4.17 - Distribuição granulométrica, função de repartição e ajuste a distribuição log-normal da amostra 1, dia 0	110
Fig. 4.18 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 1	111
Fig. 4.19 - Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 1	111
Fig. 4.20 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 1	112
Fig. 4.21 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios e mediana das esferas da amostra 1.....	112
Fig. 4.22 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 2	113
Fig. 4.23.- Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 2 no ensaio.....	114
Fig. 4.24 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 2 no ensaio.....	115
Fig. 4.25 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios das esferas da amostra 2	115
Fig. 4.26 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 3	116
Fig. 4.27 - Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 3 no ensaio.....	117
Fig. 4.28 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 3	117
Fig. 4.29 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios das esferas da amostra 3	118
Fig. 4.30 - Curvas granulométricas inicial e final dos ensaios com esferas de ferro tipos 1, 2 e 3	119
Fig. 4.31 - Captação de imagem com CAMWARE v 2.12.....	123
Fig. 4.32 - Imagem de esferas com quadrícula de fundo.	124
Fig. 4.33 - Cálculo da relação entre o pixel e a medida.....	124
Fig. 4.34 - Imagem de esferas, quadrícula e lado escolhido para escala correspondente a 1 mm	125
Fig. 4.35 - Cálculo da escala da imagem Fig. 4.34	125
Fig. 4.36 - Imagem de esferas, quadrícula e lado escolhido para escala correspondente	126
Fig. 5.1 - Electron Probe Micro Analyser – EPMA.....	135

Fig. 5.2 - Moldes e epoxy para montagem das amostras para polimento.....	137
Fig - 5.3.- Filtro com precipitados.....	137
Fig. 5.4 - Amostra 1. Diferentes tipos de esferas de ferro (aumento x50).....	138
Fig. 5.5 - Amostra 1. Partículas de ferro sem camada de produtos de oxidação.....	139
Fig. 5.6 - Amostra 1. Partículas de ferro com camada parcial de produtos de oxidação.....	139
Fig. 5.7 - Amostra 1. Partículas de ferro com camada completa de produtos de oxidação.....	139
Fig. 5.8.- Amostra 1. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa partícula sem camada externa de produtos.	140
Fig. 5.9 - Amostra 1. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa esfera de ferro com camada externa parcial de produtos.....	141
Fig. 5.10 - Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H_2SO_4 0,2 N, sem contacto com Cr(VI). Remoção total da camada de alteração.....	142
Fig. 5.11 - Amostra 2. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa partícula lavada sem camada externa de produtos.....	142
Fig. 5.12 - Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H_2SO_4 0,2 N, sem contacto com Cr(VI). Remoção incompleta da camada alterada.....	143
Fig. 5.13 - Amostra 2. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa esfera de ferro lavada com camada parcial de produtos por remoção incompleta.....	143
Fig. 5.14 - Amostra 3. Esferas de Fe pré tratadas com H_2SO_4 0,2 N, após reacção com solução de Cr(VI).....	144
Fig. 5.15 - Amostra 3. Partícula a) de Fe seleccionada para análise.....	145
Fig. 5.16 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe partícula a).....	145
Fig. 5.17 - Amostra 3. Partícula b) de Fe seleccionada para análise	146
Fig. 5.18 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na esfera b)	146
Fig. 5.19 - Amostra 3. Partícula c) de Fe seleccionada para análise.....	147
Fig. 5.20 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na esfera c)	148
Fig. 5.21 - Amostra 3. Ampliação da zona de formação de precipitado na esfera c)....	149
Fig. 5.22.- Amostra 3. Ampliação 3D da zona de formação de precipitado na esfera c)	149
Fig. 5.23.- Amostra 4. Esferas de Fe pré-tratadas com H_2SO_4 0,2 N com lavagens intermédias, após reacção com solução de Cr(VI).	150
Fig - 5.24.- Amostra 4. Partícula de Fe seleccionada para análise	151
Fig - 5.25.- Amostra 4. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na partícula....	151
Fig. 5.26 - Amostra 5. Partícula de Fe seleccionada para análise.....	152
Fig. 5.27 - Amostra 5. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na partícula da Fig. 5.26.....	153
Fig - 5.28.- Amostra 6. Precipitados da reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI)	154
Fig. 5.29 - Amostra 6. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe nos precipitados	154

Fig. 5.30.- Amostra 6. Partícula de precipitado	155
Fig. 6.1 - Amostras preparadas para análise	165
Fig - 6.2. Câmara anaeróbia.....	166
Fig. 6.3 - Precipitados da reacção com as esferas grossas em ambiente aeróbio	168
Fig. 6.4 - Mapeamento por raio X de oxigénio, crómio e ferro dos precipitados da reacção com as esferas de calibre grosso em ambiente óxido da Fig. 6.3.....	168
Fig. 6.5 - Imagem do precipitado originado pela reacção com esferas de calibre grosso em ambiente aeróbio.....	169
Fig. 6.6 - Partícula dum precipitado de Fe-Cr em ambiente aeróbio (reacção com ferro de granulometria de calibre grosso)	171
Fig. 6.7 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.6	171
Fig. 6.8 - Partícula dum precipitado de Fe-Cr em ambiente aeróbio (reacção com ferro de granulometria fina).....	173
Fig. 6.9 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.8	174
Fig. 6.10 - Imagem dum conjunto de partículas de ferro após reacção com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio	177
Fig. 6.11 - Mapeamento por raio-X numa particular esférica de Fe(0) após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio.....	177
Fig. 6.12 - Detalhe numa partícula esférica de Fe(0) e da camada de produtos após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio	178
Fig. 6.13 - Mapeamento por raio-X do detalhe da partícula de Fe(0) da Fig. 6.12 após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio	178
Fig. 6.14 - Precipitados da reacção em ambiente anaeróbio.....	179
Fig. 6.15 - Mapeamento por raio X de oxigénio, crómio e ferro dos precipitados em ambiente anaeróbio da Fig. 6.14.....	180
Fig. 6.16 - Partícula de precipitado em ambiente anaeróbio seleccionada para determinação de distribuição de concentrações dos elementos O, Fe e Cr.....	180
Fig. 6.17 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.16	181
Fig. 6.18 - Ampliação da partícula relativa às Fig. 6.16 e Fig. 6.17	182
Fig. 6.19. Mapeamento por raio-X numa particular de precipitado com uma estrutura em camadas circulares alternadas	183
Fig. 7.1 - Evolução do raio médio das esferas (0,8-1,2 mm, sujeitas a lavagens periódicas)	196
Fig. 7.2 - Variação da concentração de Cr(VI) com o tempo de reacção	196
Fig. 7.3 - Modelo “Shrinking Particle”. Evolução do raio das partículas com o tempo de reacção.....	198
Fig. 7.4 - Variação do rendimento do processo para o modelo “shrinking particle” com o tempo de reacção	199

Fig. 7.5 - Valor de $k \cdot b$ calculados a partir dos dados da Tabela 7.1	201
Fig. 7.6 - SCM, difusão através da camada limite. Evolução do raio das esferas variando o $k \cdot b$	202
Fig. 7.7 - SCM, difusão através da camada limite. Tempo para consumir completamente o ferro variando o $k \cdot b$	202
Fig. 7.8 - SCM, difusão através da camada limite. Variação dos rendimentos com o tempo para diferentes valores de $k \cdot b$	203
Fig. 7.9 - SCM, difusão através da camada limite. Raio das esferas e ferro consumido por esfera para diferentes $k \cdot b$ correspondentes a um período de 40 dias.....	204
Fig. 7.10 - Valor de $D_e \cdot b$ calculados a partir dos dados da Tabela 7.1	205
Fig. 7.11 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Variação do raio das esferas com o tempo da reacção para diferentes $D_e \cdot b$	206
Fig. 7.12 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Tempo para consumir completamente o ferro variando o $D_e \cdot b$	206
Fig. 7.13 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Variação de rendimentos com o tempo para diferentes $D_e \cdot b$	207
Fig. 7.14 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Raio das esferas e ferro consumido por esfera para diferentes $D_e \cdot b$ correspondentes a um período de 40 dias	207
Fig. 7.15 - Imagem obtida com EPMA. Assinaladas com 1 esferas sem camada externa de produtos	209
Fig. 7.16 - Imagem obtida com EPMA duma esfera sem camada externa de produtos	209
Fig. 7.17 - Imagem da secção duma bola de ferro com camada externa de produtos (izda.) e duma com fracturas (dta.), obtidas com EPMA, seguindo SCM	210
Fig. 8.1. Ensaio com colunas	220

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Doses de referência e factores cancerígenos de Cr(III) e Cr(VI)	6
Tabela 1.2 - Reactivos utilizados para remediar compostos orgânicos	10
Tabela 1.3 - Reactivos utilizados para remediar compostos inorgânicos	11
Tabela 2.1 - Remoção de Cr(VI) com os diferentes tipos de ferro sem pré-tratamento.....	41
Tabela 2.2 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com solução de hidróxido de sódio	42
Tabela 2.3 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com ácido nítrico	43
Tabela 2.4 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com ácido clorídrico	43
Tabela 3.1 – Resultados obtidos na avaliação preliminar da cinética da reacção.	60
Tabela 3.2 - Resultados para avaliação da cinética da reacção (1ª ordem).....	62
Tabela 3.3 – Influência da massa de ferro na cinética da reacção.....	65
Tabela 3.4 – Quadro síntese dos ajustes cinéticos para diferentes massas de Fe.....	66
Tabela 3.5 – Influência da temperatura na cinética da reacção	67
Tabela 3.6 – Influência do pH inicial da solução na cinética da reacção.....	69
Tabela 3.7 – Efeito da concentração inicial na remoção de Cr(VI).....	71
Tabela 3.8 - Evolução da ordem da reacção e respectiva constante cinética.....	81
Tabela 4.1 - Tipos de ferros utilizados.....	103
Tabela 4.2 - Resultados do cálculo de perímetro, diâmetro e área superficial das esferas.....	127
Tabela 6.1 - Composição química das diferentes zonas com estrutura de banda.....	169
Tabela 6.2 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.5.....	170
Tabela 6.3 - Composição química da partícula da Fig. 6.6	172
Tabela 6.4 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.6.....	172
Tabela 6.5 - Composição química da partícula da Fig. 6.8	174
Tabela 6.6 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.8.....	175
Tabela 6.7 - Composição química dos pontos assinalados na Fig. 6.18.....	182
Tabela 6.8. Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.18.....	183
Tabela 7.1 - Evolução temporal do raio médio das esferas (0,8-1,2 mm, sujeitas a lavagens periódicas)	195
Tabela 7.2 - SCM, difusão através da camada limite. Estimativa de b.....	204

Tabela 7.3 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Estimativa de b e D_e	208
---	-----

Acrónimos

AFO - Óxido Férrico Amorfo

APHA - American Public Health Association

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA

AWWA - American Water Works Association

BSE - Back-Scattered Electrons

BRP – Barreira Reativa Permeável

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, and Xilenos

CHC – Hidrocarbonetos Clorados

DCE - Dicloroetano

DDT - Difenil-tricloroetano

EPA – Environmental Protection Agency, USA

EPMA – Electron Probe Microanalyzer

FCHC – Hidrocarbonetos Fluorados e Clorados

IRIS - Integrated Risk Information System, EPA USA

Kf – Coeficiente de Permeabilidade

OD -Oxigênio dissolvido

PAH – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PCE – Percloroetileno, Tetracloroetileno.

RfD – Dose de Referência

SMZ – Zeolites Modificadas com Surfactante

SCM – Shrinking Core Model

SPM - Shrinking Particle Model

TCE – Tricloroetano, Tricloroetileno

VC - Cloreto de Vinilo

WDS – Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

WEA - Water Environment Federation

Objectivos

Este trabalho de investigação tem por objectivo analisar em profundidade a fenomenologia associada à remediação de crómio hexavalente existente na água subterrânea com recurso a ferro elementar em barreiras reactivas permeáveis (BRP), de forma a compreender este processo e assim, dar indicações que permitam aos projectistas adoptar este tipo de soluções com um dimensionamento mais ajustado e preciso.

Para a compreensão da fenomenologia envolvida na redução do Cr(VI) pelo Fe elementar (formação de soluções sólidas aderentes ou não aderentes, precipitados coloidais, etc), foram realizados uma grande quantidade de ensaios descontínuos com vários tipos de Fe elementar, utilizando ensaios químicos clássicos, e outros, como espectrofotometria, difracção raios X, etc. A complexidade crescente do processo fez com que, para compreender determinados aspectos, fora necessário recorrer a ensaios mais sofisticados, com utilização de equipamentos como microsondas electrónicas ou câmaras anaeróbias, e incluso desenvolver metodologias e desenhar ensaios para captação de imagens.

Em resumo, os objectivos desta tese podem ser sumariados nas seguintes perguntas:

Será que o ferro zero-valente, de tipo comercial, que se aplica nas barreiras tem a mesma eficiência que nos ensaios em laboratório?

Qual é a influência de alguns parâmetros físicos e químicos como a temperatura, o pH a concentração inicial, etc., no processo?

Uma vez que a reacção ferro-crómio neste caso é heterogénea, será adequada uma abordagem de cinética homogénea clássica, ou é mais ajustado propor modelos cinéticos homogéneos para caracterizar este processo?

Qual é a verdadeira natureza da reacção entre a solução de Cr(VI) e as partículas sólidas de ferro?

Qual é a influência da resposta a estas perguntas no dimensionamento das barreiras reactivas permeáveis clássicas?

Estrutura da tese

Optou-se por uma estrutura formal da tese de forma que cada capítulo pudera ser considerado de forma isolada, e tenha um formato semelhante a um artigo científico. Esta escolha apresenta a vantagem de que não é necessário ler toda a tese para poder utilizar correctamente a informação que se encontra num determinado capítulo; como grande inconveniente, existe uma repetição de informação duns capítulos para outros, por exemplo, nos materiais e métodos analíticos, que se repetem em vários capítulos. Portanto, esta solução foi adoptada tendo em consideração estes factos, e assumindo que o leitor da totalidade da tese, poderá ter que saltar alguns parágrafos se não quer voltar a ler a informação repetida.

Em resumo, com a excepção do capítulo 8, a tese apresenta uma estrutura em capítulos com formato de artigos científicos independentes. O trabalho distribui-se pelos capítulos, da seguinte forma:

O capítulo 1, a modo de introdução, faz uma breve descrição da tecnologia das barreiras reactivas permeáveis e a sua aplicação à descontaminação do Cr(VI).

O capítulo 2 tenta responder à primeira das perguntas propostas no ponto anterior, analisando as grandes perdas de eficiência que provoca a alteração superficial prévia das partículas de ferro.

O capítulo 3 aporta informação que responde à segunda questão colocada. É também realizada uma abordagem homogénea da cinética da reacção, que é a escolha da prática totalidade dos autores nesta matéria, para depois propor uma abordagem heterogénea, e desta forma dar indicações para responder à terceira questão.

O capítulo 4 apresenta os modelos cinéticos heterogéneos, a metodologia adoptada para parametrizar os modelos e os resultados dos ensaios conduzidos ao efeito e desta forma contribuir também para o esclarecimento da terceira questão.

O capítulo 5 estabelece a base para compreender melhor a natureza da reacção de Cr(VI) aquoso com o Fe(0) sólido. Com recurso a tecnologia muito sofisticada, foram analisadas amostras de forma a produzir informação para fundamentar a resposta à quarta questão colocada.

O capítulo 6 complementa o capítulo anterior, clarificando determinados aspectos do processo, como é a influência do oxigénio dissolvido (ambientes óxicos e anóxicos). As conclusões contidas contribuem para uma melhor resposta à questão quarta.

O capítulo 7 apresenta os resultados obtidos a partir dos modelos, com parâmetros calculados a partir dos dados, e tenta, assim, responder à última questão colocada.

O Capítulo 8, por último, apresenta as conclusões finais e propõe linhas de investigação em seguimento do trabalho desenvolvido.

Capítulo 1. Introdução

1. Introdução

1.1 Sumário do capítulo

Neste capítulo, em primeiro lugar, faz-se uma pequena introdução ao crómio como contaminante ambiental. Posteriormente introduz-se o conceito de barreiras reactivas permeáveis com uma pequena resenha histórica, descrevendo pormenorizadamente os princípios de funcionamento, a tecnologia associada, os materiais utilizados, o seu campo de aplicação e as suas limitações.

1.2 Introdução

A classificação dum solo como contaminado pode variar segundo as fontes de informação, mas em geral, pode-se afirmar que um solo está contaminado quando nele estão presentes uma, ou várias substâncias poluentes, de procedência antrópica ou natural, em concentrações superiores aos limites legais estabelecidos ou, na ausência destes, quando se torna necessária uma intervenção especializada para a sua remediação.

Na realidade, quando se fala de solos contaminados, deve interpretar-se no sentido mais lato do termo, entendendo que um solo é formado por três fases: a) uma fase sólida constituída pelos grãos dos diferentes minerais presentes e também pela matéria orgânica, quando existir, b) uma fase líquida, a água presente, que diferencia assim duas zonas no solo, a não saturada e a saturada, e por último, a c) fase gasosa, constituída por ar enriquecido em CO₂ e pelos gases e os vapores que circulam ou estão presos dentro dos poros. Em resumo, seria restritivo referir-se à contaminação dum solo pensando apenas na contaminação de alguma das suas fases e não no seu conjunto; de facto, normalmente existe contaminante repartido por todas as fases presentes.

A terminologia mais correcta deveria ser a de local contaminado, já que retira ambiguidades, permitindo assim estabelecer estratégias integradas para determinar o

risco associado e o plano de remediação. A decisão de catalogar e priorizar em termos de risco associado, corresponderia ao Estado, como, por exemplo, é feito nos Estados Unidos com a “*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA)*” de 1980, mais conhecida como “*Superfund*”, e a “*Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA)*”(Sharma, et al., 2004) de 1986, junto com a “*National Priorities List (NPL)*” que estabelecem um enquadramento financeiro para recuperar um conjunto de locais classificados como poluídos numa determinada sequência (EPA, 2010).

Evidentemente, em termos de risco associado e de gestão do mesmo é importante o estado físico e químico em que se encontram os contaminantes e os condicionantes de cada local. A decisão de aplicação duma ou várias tecnologias de remediação vai depender, portanto, do padrão estabelecido pela legislação dos diferentes estados e dos valores limites para cada poluente o conjunto de poluentes e ainda dependerá das propriedades físicas e químicas desses contaminantes. Uma vez tomada a decisão referente à recuperação dum local, a selecção das tecnologias a aplicar, pelas suas próprias características, pode ser direccionada para remediar uma ou mais fases do solo e um ou vários contaminantes simultaneamente.

Os contaminantes mais frequentes nos solos podem classificar-se em três grandes grupos: os contaminantes orgânicos, os contaminantes inorgânicos e os contaminantes radioactivos. Algumas tecnologias são mais especificamente direccionadas para apenas um destes grupos, enquanto outras, podem ser aplicadas a contaminantes de todos estes grupos, como é o caso das barreiras reactivas permeáveis (BRP) (Gillham, et al., 1994; Matheson, et al., 1994; Naftz, et al., 1996; Gillham, et al., 1998; Gu, et al., 1998; Blowes, et al., 2000; Simon, 2000; Korte, 2001).

1.3 O contaminante crómio

A utilização do termo “metais pesados”, embora de definição ambígua, vem sendo amplamente aplicada na literatura científica e não só, quando se refere um grupo de elementos amplamente associados à contaminação de locais. Conceitualmente, os metais pesados podem ser definidos como elementos que possuem densidade superior a $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ou raio atómico maior que 20 (Alloway, 1990). Assim, devido á sua periculosidade e ao risco ambiental associado, os metais pesados mais importantes são: Arsénio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Prata (Ag), Selénio (Se) e Zinco (Zn). Acima de determinadas concentrações estes elementos tornam-se tóxicos (Katz, et al., 1993; Costa, 1998; Harada, et al., 1999; Iregren, 1999; Kelley, 1999), o que pode

contribuir para o aparecimento de respostas toxicológicas prejudiciais, agravadas pelo efeito acumulativo, considerando as diferentes vias de contacto a que o homem está sujeito.

O crómio (do grego "chrôma", cor), contaminante estudado neste trabalho, é um metal dos denominados "de transição", duro, frágil e de coloração cinza semelhante ao aço. O crómio é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre e o sexto dentro dos elementos de transição (Barnhart, 1997; Gallios, et al., 2008). Está presente no ambiente em vários estados de oxidação diferentes, sendo as formas mais estáveis, o crómio trivalente (III) e o crómio hexavalente (VI) (Shupack, 1991; ATSDR, 2010). Aparece praticamente em toda a matéria, em concentrações que podem variar entre $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no ar, até 2 ppb na água potável (EPA, 2000; ATSDR, 2010) e até 4 g/kg nos solos (Rollinson, 1975). O crómio, na natureza, está quase sempre presente no estado trivalente, uma vez que seria preciso uma grande quantidade de energia para mudar este estado de oxidação, enquanto o crómio hexavalente existente no ambiente tem uma origem quase exclusivamente antrópica (Calder, 1988; Alimonti, et al., 2000; Guertin, et al., 2004; Johnson, et al., 2006; ATSDR, 2010). Em condições oxidantes, as formas hexavalentes do crómio prevalecem, enquanto em ambientes redutores são as formas trivalentes as que tomam importância (Fendorf, et al., 2000).

O crómio hexavalente pode existir em solução com uma molécula neutra de ácido crómico (H_2CrO_4), ou como os aniões cromato (CrO_4^{2-}) ou hidrogenocromato (HCrO_4^-), e a pH entre 2 e 6 o cromato pode dimerizar formando o anião dicromato (CrO_7^{2-}), (Cotton, et al., 1999), (Gheju, 2011).

O crómio, como consequência das suas características químicas e bioquímicas é um dos elementos mais relevantes em relação aos seus efeitos adversos para seres humanos, animais e plantas (EHC, 1988; Langard, et al., 1989; Takahashi, et al., 1990; Vega, 1994; Kimbrough, et al., 1999; Langard, 2007). Portanto, em matéria de avaliação de risco associado a solos contaminados, a sua presença em concentrações elevadas é de extrema relevância, quer quando considerado como elemento tóxico, quer quando considerado como elemento cancerígeno.

A legislação referente a elementos tóxicos no que respeita ao crómio, parece singular,, uma vez que estabelece diferentes regulações específicas para o crómio (III) e para o crómio (VI), em contraste com outros contaminantes onde não é diferenciado o seu estado de oxidação. Isto deve-se fundamentalmente ao facto de que os efeitos no meio ambiente de ambos são muito diferentes: em primeiro lugar, os compostos de Cr (VI) são consideravelmente mais tóxicos que os compostos de Cr (III) (Grevatt, 1998; O'Flaherty, et al., 2001) em segundo lugar, o Cr(VI) é considerado como composto

cancerígeno da classe A (conhecido carcinógeno humano) por exposição via inalação, enquanto que o Cr(III) é considerado classe D (não classificado como carcinógeno humano) (EPA, 1996); e por último, os sais de Cr(VI) são, em geral, solúveis, portanto com uma maior bio-mobilidade que os de Cr (III), possuindo uma fácil penetração (por exemplo, o ião cromato, ao ser altamente oxidante, apresenta a capacidade de atravessar membranas celulares) e consequentemente são provavelmente mais absorvidos. Contudo, quer em cenários urbanos, quer na natureza, o Cr (III) pode ser o composto tóxico final envolvido nos efeitos tóxicos do Cr (VI), uma vez que na maioria das situações ambientais, é favorecida a redução do segundo para o primeiro (Kimbrough, et al., 1999), (Shi, et al., 1999). Na Tabela 1.1 aparecem as Doses de Referência (RfD) e os factores cancerígenos (“Slope factor”) para os dois iões de crómio segundo a base de dados IRIS da EPA americana.

Tabela 1.1 - Doses de referência e factores cancerígenos de Cr(III) e Cr(VI)

Fonte: Adaptado de IRIS Database – US-EPA

Compostos	RfD Oral Crónica (mg/kg-dia)	RfD Dérmica Crónica (mg/kg-dia)	RfD Oral Subcrónica (mg/kg-dia)	RfD Dérmica Subcrónica (mg/kg-dia)	RfD Inalação Crónica (mg/kg-dia)	Factor câncer. Inalação (mg/kg-dia) ⁻¹
Crómio (III) (Sais Insolúveis)	1.50E+00 ^a	7,50E-03	1.00E+00 ^{b,e}	5,00E-03		
Crómio VI (Vapores ácidos)	3.00E-03 ^a	6,00E-05	2.00E-02 ^{b,e}	4,00E-04	2,29E-06	4.10E+01 ^b
Crómio VI (partículas)	3.00E-03 ^a	6,00E-05	2.00E-02 ^{b,e}	4,00E-04	2,86E-05	4.10E+01 ^b

Por último, o carácter dual do crómio manifesta-se na aparente contradição de ser, por um lado considerado cancerígeno, e por outro, ser um nutriente essencial (Queiroz Ferreira, 2002; Pechova, et al., 2007) e ainda ser considerado por alguns cientistas como um elemento que 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, uma vez que a actividade biológica do crómio está relacionada com a potencialização dos efeitos da insulina na conversão da glicose em CO₂ ou em lípidos (Davis, et al., 1997; Anderson, 1998; Sun, et al., 1999; Anderson, 2000; Nguyen, et al., 2008).

1.4 Barreiras reactivas permeáveis

Existem várias tecnologias para a remediação de locais contaminados que podem ser consideradas segundo as condicionantes de cada caso. Entre elas, as BRP têm sofrido nos últimos anos um grande desenvolvimento devido principalmente à sua

versatilidade e capacidade de adaptação às diferentes situações, e fundamentalmente a sua boa relação custo/benefício quando comparada com outras.

Trata-se duma tecnologia *in-situ* para remediação de contaminantes orgânicos, inorgânicos e radionuclídeos das águas subsuperficiais ou subterrâneas. Consiste em fazer passar a pluma de contaminação através duma barreira permeável construída no próprio local com materiais que contêm um meio reactivo, químico ou bioquímico, que transforma ou imobiliza os contaminantes em questão e dimensionada de forma que a água, após passagem pelo seu interior, não apresente concentrações superiores aos limites estabelecidos por lei (Ver Fig. 1.1).

As águas podem atravessar a barreira devido ao gradiente natural do fluxo, ou s-ao forçadas utilizando bombas e poços de forma a obrigar a circulação através da barreira. Normalmente, são construídas perpendicularmente ao sentido de fluxo das águas a tratar. Portanto, trata-se duma tecnologia passiva ou semi-passiva e consequentemente, com uma muito boa relação custo/benefício quando comparada com outros tipos de remediação, nomeadamente os sistemas de “bombagem e tratamento”, e o controlo de emissões; as PRB não são uma barreira para a água, mais sim para o contaminante (Blowes, et al., 2000; Gavaskar, et al., 2000).

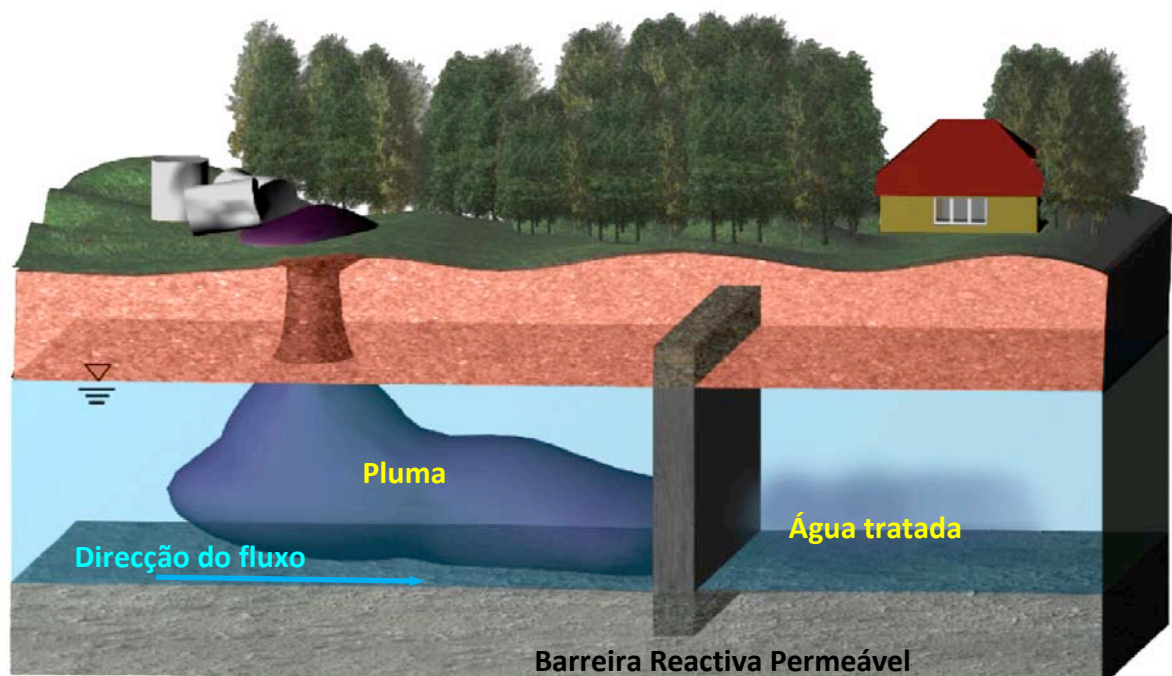


Fig. 1.1 - Modelo conceptual duma Barreira Reactiva Permeável. Adaptado de (Birke, et al., 2006)

O projecto duma BRP depende fundamentalmente duma caracterização do local completa e precisa; a recolha de dados hidrogeológicos, geoquímicos, microbiológicos e geotécnicos junto com a determinação exacta da dimensão e localização vertical e horizontal da pluma são elementos necessários para a mesma. 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 avaliação dos parâmetros hidráulicos, geoquímicos e microbiológicos fazem parte da avaliação do rendimento dos sistemas de BRPs, assim como a determinação da sua longevidade.

Esta tecnologia, portanto, quando pode ser utilizada, é especialmente recomendada para a descontaminação de águas subterrâneas, uma vez que é energeticamente sustentável, conserva a água na sua localização original e é potencialmente mais barata que outros tipos de tratamento devido a seus baixos custos de operação e manutenção. Têm um campo de aplicabilidade bastante amplo, especialmente nos casos em que a fonte de contaminação não está bem localizada, ou quando se deseja tratar um volume de água considerável ou em zonas edificadas, uma vez que não precisa de infra-estruturas de superfície, e portanto, permite a utilização contínua do terreno.

1.4.1 Breve história

Os metais podem reagir com determinadas substâncias e dessa forma mudar o seu estado de oxidação. Na segunda metade do século XX, começou-se a investigar a corrosão de determinados metais por solventes orgânicos clorados, e verificou-se que para além da corrosão do metal, os próprios compostos orgânicos também sofriam uma significativa degradação (Archer, et al., 1977; Archer, 1979).

Os primeiros registos da utilização de metais de transição zero-valentes para remoção de hidrocarbonetos clorados, aparecem nos informes para duas patentes nos anos 1972 e 1973, as quais propunham a utilização de zinco metálico em ambiente ácido para tratamento de difenil-tricloroetano (DDT) (Lo, et al., 2006). Embora em 1980 fora patenteado um método para o tratamento de certos hidrocarbonetos utilizando ferro (Sweeny, 1980), demorou quase uma década em obter-se novos resultados (Senzaki, et al., 1988) que foram aplicados nos anos 90 por investigadores da Universidade de Waterloo no Canadá (Reynolds, et al., 1990). Verificaram que o ferro elementar

poderia ser utilizado em BRP para remediar águas subterrâneas contaminadas com solventes orgânicos halogenados (Gillham, et al., 1992). A primeira barreira baseada na tecnologia do ferro elementar, à escala piloto, foi instalada na base militar de Borden, em Ontário (Canadá) em 1991 (Morrison, et al., 2002) para remediação duma pluma constituída por tetracloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE). O primeiro sistema à escala industrial, foi instalado em Sunnyvale, Califórnia em 1995 para tratamento de TCE, dicloroeteno (DCE), cloreto de vinilo (VC) clorofluorhidrocarbonetos. (CFHC)

Nos inícios dos anos 80, já era investigado o ferro metálico como redutor do Cr (VI) (Gould, 1982), mas é na década seguinte que os investigadores desenvolvem trabalhos laboratoriais para determinar a reactividade do ferro elementar para precipitar metais como o crómio (Blowes, et al., 1992), selénio (McRae, et al., 1997), tecnécio (Bostick, et al., 1990; Cantrell, et al., 1995), arsénio (McRae, et al., 1999; Smyth, et al., 2001) e urânio (Cantrell, et al., 1995; Gu, et al., 1998).

Nos últimos 15 anos, um grande número de instituições e centros de investigação têm testado a eficácia, quer do ferro e outros metais zero-valentes, quer de outros compostos, para remediar uma ampla variedade de contaminantes e assim compreender os mecanismos e processos envolvidos com recurso a esta tecnologia; tem sido publicado um significativo volume de artigos e livros sobre esta matéria para suporte aos estudos relativos à localização, dimensionamento, projecto, construção e monitorização de BRP.

1.4.2 Materiais utilizados e mecanismos de remoção

Os materiais reactivos das barreiras são estudados em função dos contaminantes a remediar e do resultado pretendido. As principais características que o material deve satisfazer são as seguintes (Gavaskar, et al., 2000; Roehl, et al., 2000):

- ✓ Reactividade suficiente para reduzir a concentração do contaminante aos valores procurados. É avaliada quantitativamente pelo tempo de residência e a cinética da reacção de forma que a BRP tenha uma espessura dentro de limites aceitáveis.
- ✓ Eficácia durante um período de tempo pré-determinado, portanto deve ser suficientemente estável a mudanças nas condições de funcionamento: pH, temperatura, etc.

- ✓ Adaptabilidade para poder apresentar intervalos granulométricos adequados e garantir assim tempos de residência e permeabilidades que sejam compatíveis com as velocidades do fluxo de águas subterrâneas.
- ✓ Compatibilidade ambiental, de forma a que o reagente não forme subprodutos contaminantes ou não seja ele próprio uma fonte de contaminação.
- ✓ Disponibilidade e custos económicos reduzidos.
- ✓ Segurança de forma a não constituir um risco para os trabalhadores que o manuseiam.

O ferro zero valente é o material mais vulgarmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos clorados, metais e radionuclídeos. Outros materiais reactivos, tais como fontes de carbono (“compost”), calcários, carbono activado granular, zeolites, e outros têm sido usados nos últimos anos para tratar metais e alguns compostos orgânicos; os mais frequentemente utilizados aparecem nas Tabela 1.2 e Tabela 1.3, (Chunming, et al., 2001; EPA, 2002; Birke, et al., 2003; Birke, et al., 2005; Wantanaphong, et al., 2005; Roehl, et al., 2005; Birke, et al., 2006; Golab, et al., 2006; EPA, 2010):

Tabela 1.2 – Substâncias reactivas utilizadas para remediar compostos orgânicos

Materiais reactivos	Contaminantes	Processos
Fe ⁰ , Fe ⁰ /Al ⁰ , Fe ⁰ /Pd, Fe ⁰ /Pirite, Fe/Ni	CHC, FCHC, Aromáticos clorados	Desalogenação redutiva abiótica
Fe ⁰ e bactérias metano-tróficas	Clorohidrocarbonetos	Desalogenação redutiva abiótica e degradação microbiológica
Zeolites e bactérias metano-tróficas	TCE	Absorção ligada degradação microbiológica
Zeolites	MTBE, CHCl ₃ , TCE	Absorção
Zeolites modificadas com surfactantes (SMZ)	PCE, PAH	Absorção
Fe ⁰ / Zeolites modificadas com surfactantes	PCE	Absorção, redução
Organo-bentonites	TCE, benzeno, fenóis	Absorção, oxidegradação e degradação microbiológica
Compostos libertadores de oxigénio	BTEX	
Carbono Activado	PAH, TCE, DCE	Absorção possivelmente ligada com degradação microbiológica

Tabela 1.3 – Substâncias reactivas utilizadas para remediar compostos inorgânicos

Materiais reactivos	Contaminantes	Processos
Fe^0	CrO_4^{2-}	Redução e precipitação
Zeolite modificada com surfactante	CrO_4^{2-} , SO_4^{2-}	Absorção, redução, precipitação superficial
Ditionito de Sódio	Cr^{6+}	Redução
Fe^0 / Zeolites modificadas com surfactantes	CrO_4^{2-}	Absorção, redução
Fe^0 / Óxidos de ferro	As	Absorção e co-precipitação
Hidroxilapatite	Pb^{2+}	Precipitação
Hidroxilapatite	Zn^{2+}	Absorção / co-precipitação
Hidroxilapatite	Cd^{2+}	Co-precipitação
Calcários	Pb, Cd, As, Zn, Cu	Precipitação
Fe^0	UO^{2+}	Redução e precipitação
Calcários, cinzas	UO^{2+}	Co-precipitação
FeO , Óxido férrico amorfo (AFO), PO_4^{3-}	U	Adsorção e precipitação
Carbono orgânico	Ni, Fe, Sulfatos	Redução e precipitação
Fe^0	TcO_4^-	Redução e precipitação, co-precipitação
Celulosa	UO^{2+}	Redução e precipitação
Turfa, óxidos de Fe(III)	MoO_4^{2-}	Absorção / co-precipitação
Zeolites	$^{90}\text{Sr}^{2+}$	Absorção
Fe^0 , Fe^0 /serrim	NO_3^- , UO^{2+}	Redução e precipitação
Serrim	NO_3^-	Redução
Fe^0 /lã de cobre/lã de aço	As, Mo, Se, U, V, Zn	Redução e precipitação
Óxidos de Fe/Ca	PO_4^{3-}	Absorção / co-precipitação

Para que o sistema funcione, a barreira deve ter uma permeabilidade tal que dirija o fluxo para o seu interior e não faça com que a água procure outros percursos e a

rodeie, isto é, a pluma seja desviada; portanto, deve ser mais permeável que o próprio meio poroso em que é construída. Normalmente, o reagente é misturado com outros materiais, tais como areias, gravas, etc., de forma a atingir a permeabilidade desejada.

Com esta tecnologia, uma larga gama de mecanismos de reacção podem ser aproveitados para remover compostos, quer carregados positivamente, quer carregados negativamente, presentes nos fluxos de águas subterrâneas. Os quatro mecanismos mais significativos que ocorrem na remediação de contaminantes com recurso a esta tecnologia são: a sorção (Morrison, et al., 1993), a precipitação e co-precipitação (McMurtry, et al., 1985; Noubactep, 2007), as reacções redox (Gillham, et al., 1998; Blowes, et al., 2000) e as transformações bioquímicas (Benner, et al., 1999).

1.4.3 Tipos construtivos de BRP

O objectivo do uso desta tecnologia é a captura completa da pluma migratória de contaminante utilizando a menor quantidade de substância reactiva possível. Existem basicamente duas configurações (Powell, et al., 1998; Gavaskar, et al., 2000) para as PRBs, as barreiras de trincheira contínua e as de funil e comporta (Fig. 1.2 e Fig. 1.3).

As barreiras contínuas bem projectadas devem ter o mínimo impacto sobre as condições de circulação das águas subterrâneas no local. O seu objectivo é de permitir a passagem de água através da barreira segundo o seu gradiente natural e a sua velocidade normal. Consequentemente, este tipo de barreiras precisa apenas de cobrir uma área equivalente à secção transversal da pluma. A velocidade da água no interior será muito parecida à do próprio aquífero. Desde que a condutividade hidráulica do aquífero seja inferior à da barreira, não existirão problemas de desvios da pluma. De forma ideal, as barreiras contínuas são construídas com um comprimento e até uma profundidade suficiente para que abranja as dimensões horizontais e verticais da pluma de contaminante, com um certo factor de segurança e recheadas de ferro elementar ou outro reagente. A sua espessura deve ser suficiente para remediar o contaminante em questão até atingir a concentração pretendida.

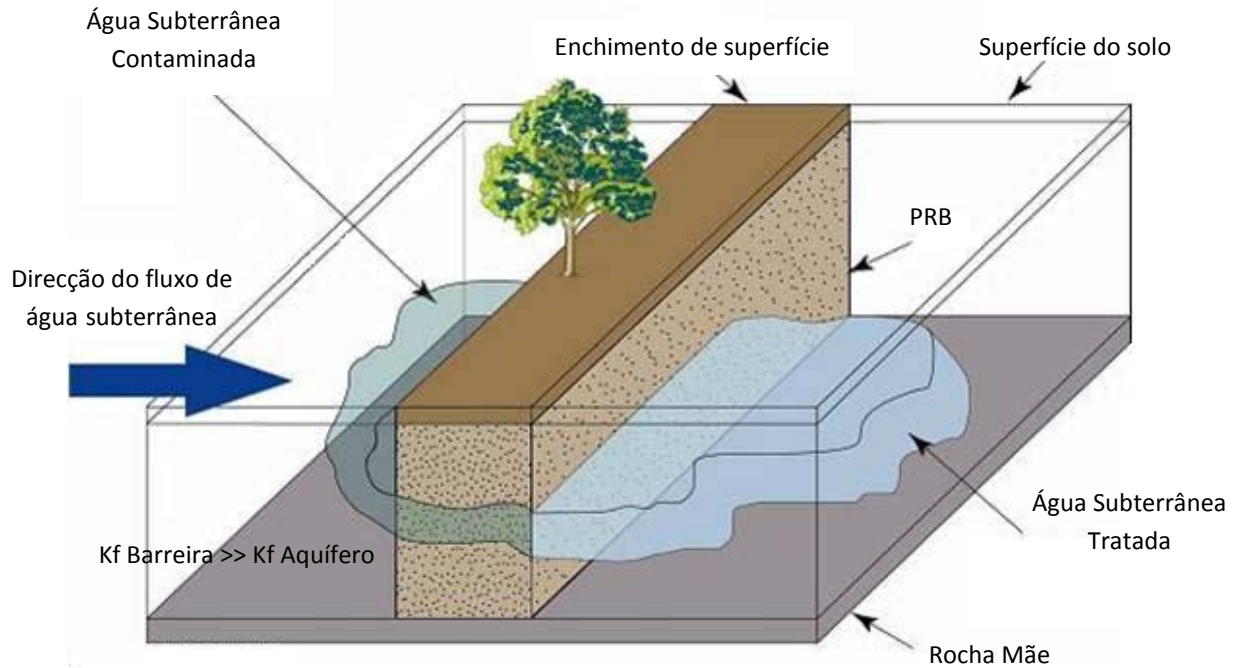


Fig. 1.2 - Configurações em trincheira contínua (adaptado Rob Bowman, 2001)

(Kf: Coeficiente de permeabilidade)

Às vezes, quando a pluma é muito grande ou muito profunda, as dimensões das barreiras contínuas necessárias à eliminação do contaminante seriam demasiado grandes para serem exequíveis. Para tentar ultrapassar este problema, foram desenvolvidos os sistemas de funil e comporta. São constituídos por muros de muito baixa permeabilidade cuja função é encaminhar a água até à secção reactiva da barreira actuando como uma espécie de funil. Isto permite uma área reactiva mais reduzida, e por outro lado, uma menor quantidade de reagente. O funil é constituído tipicamente por cortinas de estacas, paredes de “slurry”, ou outros materiais, e de preferência encastrados em camadas impermeáveis, como argilas ou rocha sã. Uma vez que uma grande área de fluxo vai ser direccionada para atravessar uma secção de área muito inferior, as velocidades da água subterrânea no interior da barreira serão superiores às que resultam do gradiente natural (aumentam de dois a cinco vezes dependendo da relação entre as longitudes do funil e da porta, tipicamente menor que 6, e da sua geometria) (Day, et al., 1999). No caso de plumas muito largas, podem ser usadas várias portas em paralelo (Fig. 1.3).

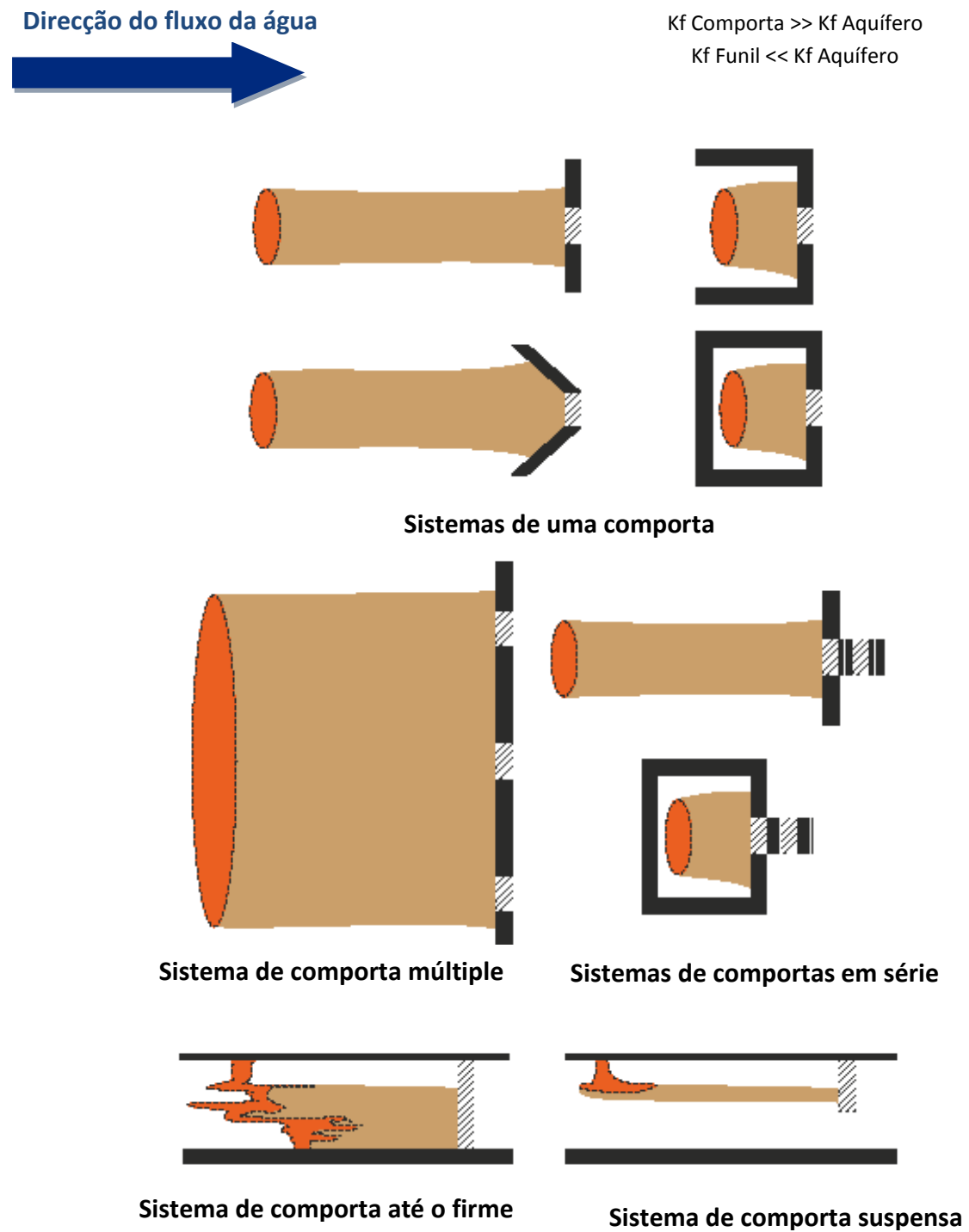


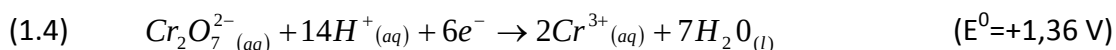
Fig. 1.3 - Configurações de BRP com o sistema funil e porta

As plumas que contêm uma mistura de contaminantes e que, portanto, precisem de mais do que uma substância reactiva, podem ser tratadas com várias comportas em série, cada uma com uma substância reactiva específica (Starr, et al., 1994).

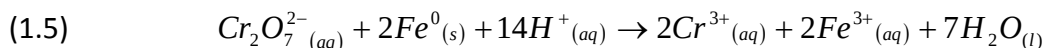
1.4.4 As BRP com ferro zero-valente para remediação do Cr(VI)

A maioria das barreiras utilizam ferro metálico, Fe(0), como meio reactivo para transformar os contaminantes em espécies não tóxicas ou pouco móveis. As barreiras com ferro seguem mecanismos químicos de oxidação – redução, em que normalmente, o contaminante reduz-se e o meio reactivo oxida-se. Também estão presentes os mecanismos de precipitação e co-precipitação neste processo.

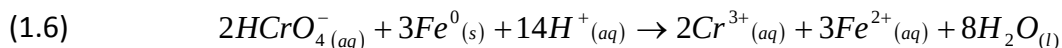
Na transformação, o ferro pode sofrer diferentes reacções de oxidação (Eq. (1.1),(1.2) e (1.3)). O ferro metálico (Fe^0) é, portanto, um agente redutor relativamente forte, enquanto que o ião dicromato, onde o crómio se encontra na forma de Cr(VI), é um oxidante vulgarmente utilizado (Eq. (1.4)).



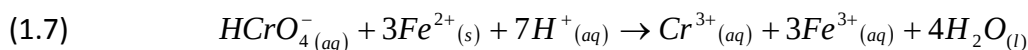
Ensaio laboratoriais e estudos de campo mostraram que misturas reactivas formadas com ferro granular elementar podiam remediar eficazmente águas contaminadas com Cr(VI) (Blowes, et al., 1992; Powell, et al., 1994; Puls, et al., 1995; Phillips, et al., 2000; Ponder, et al., 2000; Korte, 2001). As análises dos seus resultados mostraram, que o Cr(VI) foi reduzido a Cr(III) de acordo com a reacção seguinte (Eq. (1.5)):



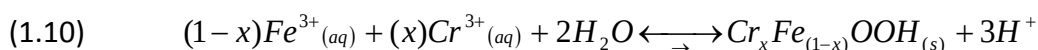
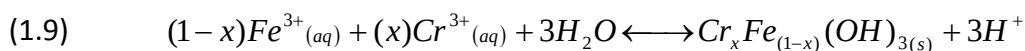
Vários processos foram apontados como responsáveis pela redução de crómio hexavalente com ferro elementar. A primeira via, a redução directa (heterogénea) de Cr(VI), envolve a transferência directa de electrões da superfície do Fe(0) para o Cr(VI) (Bowers, et al., 1986; Singh, et al., 2003; El-Shazly, et al., 2005) segundo a equação (1.6):



O segundo mecanismo é a redução homogénea (indirecta) do Cr(VI) pelos Iões de Fe(II) formados na equação (1.6), segundo a equação (1.7), (Bowers, et al., 1986; Singh, et al., 2003; El-Shazly, et al., 2005).



Diversos investigadores, (Powell, et al., 1995; Blowes, et al., 2000; Melitas, et al., 2001; Gheju, et al., 2006; Yang, et al., 2007) também mostram a efectividade na remoção do Cr(III) por precipitação como hidróxido ou oxi-hidróxido após ser reduzido pelo ferro (Eq. (1.8), (1.9) e (1.10)):



Um terceiro mecanismo apontado para a redução indirecta do Cr(VI) é a presença de moléculas de hidrogénio (Marsh, et al., 2001; Lee, et al., 2010) ou de hidrogénio atómico (Gould, 1982; Noubactep, et al., 2009) gerados como produtos da corrosão do ferro (Gheju, 2011).

Contudo, a remoção do Cr(VI) de soluções aquosas com ferro elementar não é uma redução puramente química; antes é o resultado da conjugação de processos complexos, tais como adsorção, redução, precipitação e co-precipitação (Noubactep, 2007; Noubactep, 2009; Noubactep, 2010).

Em resumo, os mecanismos de remediação de crómio hexavalente e os efeitos das reacções geoquímicas nos sistemas de barreiras com ferro metálico são complicados e ainda não estão completamente compreendidos. Para além de que o ferro utilizado nestas aplicações pode vir de diferentes fornecedores, com diferentes formas e distribuição granulométrica e ligeiras variações na sua composição química. Obviamente, estes parâmetros influenciam o processo de remediação no interior da barreira (Bacchi, et al., 2003), e devem ser considerados no projecto e na construção.

Um parâmetro determinante relativamente ao ferro neste processo, para além dos já referidos, e que se relaciona com o projecto de dimensionamento e execução das próprias barreiras, é a granulometria do ferro elementar, a sua distribuição em calibres e em formas. O tamanho máximo das partículas de ferro utilizado até agora apresentado nos estudos referidos é de 20 mm (Gheju, 2011), sendo que podemos distinguir entre estudos com ferro granular/microgranular (Blowes, et al., 1992; Puls, et al., 1999; Mackenzie, et al., 1999; El-Shazly, et al., 2005; Chang, 2005; Lo, et al., 2006) e outros com ferro nanoparticulado (Ponder, et al., 1991; Ponder, et al., 2000; Shao-feng, et al., 2005; Guha S, 2005; Cao, et al., 2006; Manning, et al., 2007).

Uma vez que a eficiência do processo está directamente relacionada com a superfície de ferro disponível, em princípio, a utilização de ferro nanoparticulado, com uma superfície específica muito maior seria recomendável. No entanto, devido à sua reactividade extremamente elevada, as nanopartículas tendem a reagir rapidamente com o meio em redor (por exemplo, com o oxigénio dissolvido) ou aglomeram rapidamente, resultando na formação de numerosas partículas grandes e, portanto, com uma rápida perda da reactividade (Niu, et al., 2005).

1.4.5 Limitações das BRP para tratamento de metais

A limitação mais importante é a falta de informação sobre a efectividade do processo a longo prazo; deve-se ter em consideração que, devido ao fluxo lento das águas subterrâneas, uma pluma típica pode demorar entre 100 e 200 anos para atravessar um certo ponto. Embora já existam alguns estudos de longevidade que parecem favoráveis, devem ser tomadas precauções aquando à extrapolação dos dados laboratoriais, limitados no tempo para situações reais. Os resultados esperados à escala real podem-se desviar dos esperados como consequência dos processos que se arrastam no tempo, como o envelhecimento do material reactivo ou a diminuição da condutividade hidráulica devida à formação de precipitados (Johnson, et al., 2008), o

crescimento microbiológico, ou a acumulação de gás, que não podem ser estimados no laboratório a curto prazo.

Para além das limitações impostas pela geologia, pela geoquímica e pela geotecnia do local e dos problemas construtivos, existem ainda por resolver uma série de questões relacionadas com o processo de eliminação dos contaminantes imobilizados ou transformados em substâncias não perigosas na barreira, precipitados, resíduos do processo de redução, etc.

Para reduzir os possíveis problemas de colmatção dos poros ou diminuição dos locais activos nas superfícies dos grãos de ferro existem novas linhas de investigação, nomeadamente com o recurso a ultra-sons (Geiger, et al., 2002).

A remoção de metais com ferro zero-valente implica, por um lado, um processo de transformação dos metais, e por outro, um de imobilização dos produtos, em que o metal tratado é reduzido a uma forma menos solúvel. O principal problema é o risco potencial de redissolução dos compostos formados e consequentemente o seu transporte posterior. Por último, as interações entre processos abióticos e bióticos, devido à complexidade do potencial sinergia ou antagonismo, podem representar um problema difícil em termos de investigação.

1.5 Bibliografia

Alimonti Alessandro [et al.] Reference values for chromium, nickel and vanadium in urine of youngsters from the urban area of Rome [Artigo] // Journal of Environmental Monitoring. - 2000. - Vol. 2. - pp. 351-354.

Alloway B. J. Heavy metals in soils [Livro]. - New York : [s.n.], 1990.

Alowitz Michael J . e Scherer Michelle M . Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2002. - 3 : Vol. 36. - pp. 299–306.

Anderson R.A. Chromium in the prevention and control of diabetes [Artigo] // Diabetes Metab. - 2000. - Vol. 26. - pp. 22-27.

Anderson R.A. Effects of chromium on body composition and weight loss [Artigo] // Nutr Rev.. - 1998. - Vol. 56. - pp. 266-270.

Archer Wesley L. Comparison of Chlorinated Solvent-Aluminum Reaction Inhibitors [Artigo] // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. - 1979. - 2 : Vol. 18. - pp. 131-135.

Archer Wesley L. e L.Simpson Elbert Chemical Profile of Polychloroethanes and Polychloroalkenes [Artigo] // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. - [s.l.] : ACS Publications, 1977. - 4 : Vol. 16. - pp. 319-325.

ATSDR Agency for toxic substances and Disease Registry [Online]. - 1 de Abril de 2010. - Agosto de 2010. - <http://www.atsdr.cdc.gov>.

Baciocch Renato, Boni Maria Rosaria e D'Aprile Laura Characterization and Performance of Granular Iron as Reactive Media for TCE Degradation by Permeable Reactive Barriers [Artigo] // Water, Air, & Soil Pollution. - [s.l.] : Springer, 2003. - 1-4 : Vol. 149. - pp. 211-226.

Barnhart Joel Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity [Artigo] // Journal of Soil Contamination. - 1997. - 6 : Vol. 6. - pp. 561-568.

Benner S.G. [et al.] Geochemistry and microbiology of a permeable reactive barrier for acid mine drainage [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 1999. - 33. - pp. 2793–2799.

Birke V. [et al.] The German Permeable Reactive Barrier (PRB) Network 'RUBIN': temporary overall results and lessons learned after five years of work [Conferência] // ConSoil 2005. - Burdeaux : [s.n.], 2005. - pp. 2865–2887.

Birke V., Burmeier H. e Rosenau D Design, construction and operation of tailored permeable reactive barriers [Artigo] // Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Management. - 2003. - 4 : Vol. 7. - pp. 264–280.

Birke Volker e Wegner Martin An Introduction To Permeable Reactive Barriers (PBR). - 2006. - power point presentation.

Birke Volker e Wegner Martin An Introduction To Permeable Reactive Barriers (PRB). - 2007.

Blowes D.W. e Ptacek C.J. Geochemical Remediation of Groundwater by Permeable Reactive Walls: Removal of Chromate by Reaction with Iron-Bearing Solids [Conferência] // Subsurface Remediation Conference. - [s.l.] : US EPA, 1992.

Blowes David W. [et al.] Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers [Artigo] // Journal of Contaminant Hydrology. - [s.l.] : Elsevier, 2000. - Vol. 45. - pp. 123-137.

Bostick W.D. [et al.] Treatment and disposal options for a heavy metals waste containing soluble technetium-99 [Conferência] // American Chemical Society Symposium / ed. Tedder D.W., Pohland, F.G.. - [s.l.] : American Chemical Society, 1990.

Bowers Alan R., Ortiz Carlos A. e Cardozo Roberto J. Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters [Conferência] // 41st Industrial Waste Conference. - West Lafayette : [s.n.], 1986. - pp. 465-473.

Calder L. Chromium Contamination of Groundwater [Seção do Livro] // Chromium in the Natural & Human Environments / ed. Jerome O. Nriagu Evet Nieboert. - New York : Wiley, 1988. - Vol. 20.

Cantrell Kirk J., Kaplan Daniel I. e Wietsma Thomas W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 1995. - Vol. 42. - pp. 201-212.

Cao Jiasheng e Zhang Wei-Xian Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 132. - pp. 213-219.

Chang Li-Yang Chromate Reduction in Wastewater at Different pH Levels Using Thin Iron Wires—A Laboratory Study [Artigo] // Environmental Progress. - 2005. - 3 : Vol. 24. - pp. 305-316.

Chunming Su e Puls Robert W. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - Vol. 35. - pp. 1487-1492.

Costa M. Carcinogenic metals [Artigo] // Science Progress. - 1998. - Vols. 91, n.4. - pp. 329-339.

Cotton F. Albert [et al.] Advanced Inorganic Chemistry [Livro]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, 1999.

David W. Blowes Carol J. Ptace, Shawn G. Benner, Che W.T. McRae, Timothy A. Bennet, Robert W. Puls Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive

barriers [Artigo] // Journal of Contaminant Hydrology. - [s.l.] : Elsevier, 2000. - Vol. 45. - pp. 123-137.

Davis C. Michele e Vincent April C. Royer & John B. Synthetic Multinuclear Chromium Assembly Activates Insulin Receptor Kinase Activity: Functional Model for Low-Molecular-Weight Chromium-Binding Substance [Artigo] // Inorganic Chemistry. - [s.l.] : ACS Publications, 1997. - Vol. 23. - pp. 5316–5320.

Day Steven R., O'Hannesin Stephanie F. e Marsden Lloyd Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 1999. - 3 : Vol. 67.

EHC International program on chemical safety, Environmental health criteria 61 - chromium [Artigo] // World health organization . - Geneve : [s.n.], 1988.

El-Shazly A.H., Mubarak A.A. e Konsowa A.H. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres [Artigo] // Desalination. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 185. - pp. 307-316.

EPA US Contaminated site Clean up information [Online] // Clu.in. - Setembro de 2000. - Agosto de 2010. - http://www.clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/chromium_VI/cat/Overview/.

EPA US Environmental Protection Agency [Online] // EPA. - 2006. - Agosto de 2007. - <http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-ioc/chromium.html>.

EPA US Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers [Relatório]. - [s.l.] : EPA, 2002.

EPA US Guidelines for Carcinogen Risk Assessment [Relatório]. - [s.l.] : EPA, 1996.

EPA US superfund [Online] // US EPA Web Site. - Maio de 2010. - Agosto de 2010. - <http://www.epa.gov/superfund>.

Fendorf Scott, Wielinga Bruce W. e Hansel Colleen M. Chromium Transformations in Natural Environments: The Role of Biological and Abiological Processes in Chromium(VI) Reduction [Artigo] // International Geology Review. - 2000. - Vol. 42. - pp. 691-701.

Gallios George P. e Vaclavikova Miroslava Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study [Artigo] // Environ Chem Letters. - [s.l.] : Springer-Verlag, 2008. - Vol. 6. - pp. 235–240.

Gavaskar Arun [et al.] Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation [Relatório]. - [s.l.] : BATTELLE, 2000.

Geiger C.L. [et al.] Ultrasound pretreatment of elemental iron: kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Pergamon, 2002. - Vol. 36. - pp. 1342–1350.

Gheju M. e Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Material. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - pp. 66-73.

Gheju Marius Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems [Artigo] // Water, Air & Soil Pollution. - [s.l.] : Springer, 2011.

Gillham R.W. e O'Hannesin. S.F. Metal-Catalyzed Abiotic Degradation of Halogenated Organic Compounds [Conferência] // IAH Conference: Modern Trends in Hydrogeology. - Hamilton (Ontário) : [s.n.], 1992. - pp. 94-103.

Gillham Robert W. e O'Hannesin Stephanie F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron [Artigo] // Ground Water. - [s.l.] : National Ground Water Association, 1994. - Vol. 32. - pp. 958-967.

Gillham Robert W., Major Leslie e Warren Sharon L. S. Wadley & James Advances in the application of zero-valent iron for the treatment of groundwater containing VOCs [Conferência] // Groundwater Quality: Remediation and Protection. - Tübingen, Germany : IAHS, 1998.

Golab A.N., Peterson M.A. e Indraratna B. Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for remediating acidic groundwater in acid sulphate soil terrains [Artigo] // Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. - [s.l.] : Geological Society of London, 2006. - Vol. 29. - pp. 209–223.

Gould J.P. The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron [Artigo] // Water Research. - 1982. - 6 : Vol. 16. - pp. 817-877.

Grevatt Peter C. Toxicological Review of Hexavalent Chromium [Livro]. - Washington DC : U.S. Environmental Protection Agency, 1998.

Grevatt Peter C. Toxicological review of trivalent chromium [Relatório]. - [s.l.] : EPA - IRIS, 1998.

Gu B. [et al.] Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1998. - Vol. 21. - pp. 3366-3373.

Guertin Jacques e James A. Jacob & Cynthia P. Avakian Chromium (VI) Handbook [Livro]. - [s.l.] : CRC Press, 2004.

Guha S. e Bhargava P. Removal of chromium from synthetic plating waste by zero-valent iron and sulfate-reducing bacteria [Artigo]. - [s.l.] : WATER ENVIRONMENT RESEARCH, Jul-Ago de 2005. - 4 : Vol. 77. - pp. 411-416.

Harada M [et al.] The present mercury contents of scalp hair and clinical symptoms in inhabitants of the Minamata area. [Artigo] // Environ. Resp.. - 1999. - Vols. 77, n. 2. - pp. 160-164.

Iregren A. Manganese neurotoxicity in industrial exposure. Proof of effects, critical exposure level and sensitive test. [Artigo] // Neurotoxicity. - 1999. - Vols. 20, n.2-3. - pp. 315-323.

Johnson Jeremiah, Schewel Laura e Gradael T. E. The contemporary anthropogenic chromium cycle [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 2006. - Vol. 40. - pp. 7060-7069.

Johnson R.L. [et al.] Field Evidence for Flow Reduction through a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier [Artigo] // Ground Water Monitoring & Remediation. - [s.l.] : Wiley-Blackwell, 2008. - 3 : Vol. 28. - pp. 47-55.

Katz Siney A. e Salem Harry The toxicology of chromium with respect to its chemical specification: A review [Artigo] // Journal of Applied Toxicology. - 1993. - 3 : Vol. 13.

Kelley C. Cadmium therapeutic agents [Artigo] // Curr. Pharm. Des. - 1999. - Vols. 5, n. 4. - pp. 229-240.

Kimbrough David Eugene [et al.] A Critical Assessment of Chromium in the Environment [Artigo] // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. - [s.l.] : Taylor & Francis, 1999. - Vol. 29. - pp. 1-46.

Korte N. E. Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Review of Performance [Relatório] / OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. - Oak Ridge : Environmental Sciences Division U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001.

Langard S. e Melkid A. Incidence of cancer among welders and other workers in a Norwegian shipyard [Artigo] // The National Academies Press. - 1989. - Vol. 15. - pp. 387-394.

Langard Sverre One hundred years of chromium and cancer: A review of epidemiological evidence and selected cases report [Artigo] // American Journal of Industrial Medicine. - 2007. - Wiley-Liss. - 2 : Vol. 17.

Lee JW [et al.] Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater [Artigo] // Journal of Hazardous Material. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - 1-3 : Vol. 180. - pp. 354-360.

Lee Taeyoon [et al.] Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water [Artigo] // Chemosphere. - [s.l.] : Pergamon, 2003. - 5 : Vol. 53. - pp. 479–485.

Lin Chin Jung e Lo Shang-Lien Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 39. - pp. 1037–1046.

Lo Irene Man-Chi, Surampalli Rao Y. e Lai Keith C.K. Zero-valent iron reactive materials for hazardous waste and inorganics removal [Livro] / ed. Irene Man-Chi Lo Rao Y. Surampalli & Keith C.K. Lai. - [s.l.] : ASCE - American Society of Civil Engineers , 2006.

M. Gheju A. Iovi Kinetics of Hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous materials. - [s.l.] : Elsevier, 01 de 08 de 2006. - 1-3 : Vol. 135. - pp. 66-73. - ISSN 0304-3894.

Mackenzie Patricia D., Horney David P. e Sivavec Timothy M. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - 1999,. - 1-2 : Vol. 68. - pp. 1-17.

Manning Bruce A. [et al.] Spectroscopic Investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-Treated Nanoscale Zerovalent Iron [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 2007. - 2 : Vol. 41. - pp. 586–592.

Marsh Tamara L. e Mcinerney Michael J. Relationship of Hydrogen Bioavailability to Chromate Reduction in Aquifer Sediments [Artigo] // APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY. - 2001. - pp. 1517–1521.

Matheson L. J. e Tratnyek. P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal [Artigo] // Environ. Sci. Technol. - 1994. - Vol. 28. - pp. 2045-2053.

McMurtry D.C. e Elton R.O New approach to in situ treatment of contaminated ground [Artigo] // Environmental Progress. - [s.l.] : Wiley, 1985. - 3 : Vol. 4. - pp. 168-170.

McRae C.W.T. e Blowes D.W., Ptacek, C.J. In situ removal of arsenic from groundwater using permeable reactive barriers: a laboratory study [Conferência] // 99 - Mining and the Environment II Conference. - Sudbury (Canada) : [s.n.], 1999. - pp. 601-609.

McRae C.W.T., Blowes D.W. e Ptacek C.J Laboratory-scale investigation of remediation of As and Se [Conferência] // Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation. - Montreal : [s.n.], 1997.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Morrison S. J. e Spangler R. R. Chemical barriers for controlling groundwater contamination [Artigo] // Environmental Progress. - [s.l.] : Wiley, 1993. - 3 : Vol. 12. - pp. 175-181.

Morrison Stan J. [et al.] Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers [Livro] / ed. Naftz David L. [et al.]. - [s.l.] : Academic Press, 2002. - pp. 3-4.

Naftz D.L., Freethey G.W. e Holmes W.F. & Rowland, R.C. Field Demonstration of in situ Chemical Barriers to Control Uranium Contamination in Ground Water, Fry Canyon, Utah [Relatório]. - [s.l.] : US Geological Survey, Water Resources of Utah, 1996.

Nguyen Annie, Mulyani Irma e Lay Aviva Levina & Peter A. Reactivity of Chromium(III) Nutritional Supplements in Biological Media: An X-Ray Absorption Spectroscopic Study [Artigo] // Inorganic Chemistry. - [s.l.] : ACS Publications, 2008. - Vol. 10. - pp. 4299-4309.

Niu Shao-Feng [et al.] Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles [Artigo] // Journal of Zhejiang University. Science. - 2005. - 10 : Vol. 6. - pp. 1022-1027.

Noubactep C. An analysis of the evolution of reactive species in Fe⁰/H₂O systems [Artigo] // Journal of Hazardous Materials / ed. Elsevier. - 2009. - Vol. 168. - pp. 1626-1631.

Noubactep C. e Schöner A. Fe⁰-based alloys for environmental remediation: Thinking outside the box [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - 2009. - 1-3 : Vol. 165. - pp. 1210-1214.

Noubactep C. Processes of Contaminant Removal in “Fe⁰-H₂O” Systems Revisited: The Importance of Co-Precipitation [Artigo] // The Open Environmental Journal. - [s.l.] : Bentham Science Publishers Ltd., 2007. - 9-13 : Vol. 1.

Noubactep C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron : review [Artigo] // Water SA . - 2010. - 5 : Vol. 36. - pp. 663 - 670 .

O'Flaherty Ellen J., Kerger Brent D. e Paustenbach Sean M. Hays & Dennis J. A Physiologically Based Model for the Ingestion of Chromium(III) and Chromium(VI) by Humans [Artigo] // Toxicological Sciences. - [s.l.] : Society of Toxicology - Oxford University Press, 2001. - Vol. 60. - pp. 196-213.

Pechova A. e Pavlata L. Chromium as an essential nutrient: a review [Artigo] // Veterinarni Medicina. - 2007. - Vol. 52.

Phillips D. H. [et al.] Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics [Artigo] // Environmental Science and Technology. - Oak Ridge : American Chemical Society, 2000. - 19 : Vol. 34. - pp. 4169-4176.

Ponder Sherman M. [et al.] Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants [Artigo] // Chemistry of materials. - [s.l.] : ACS Publications, 1991. - 2 : Vol. 13. - pp. 479–486.

Ponder Sherman M., Darab John G. e Mallouk Thomas E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron [Artigo] // Environmental Science and Technology. - [s.l.] : ACS Publications, 2000. - 12 : Vol. 34. - pp. 2564–2569.

Powell R.M., Puls R.W. e Paul C.J. Chromate reduction and remediation utilizing the thermodynamic instability of zero-valence-state iron [Conferência]. - Miami : Water Environmental Federation Specialty Conference, 1994.

Powell Robert M. [et al.] Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Reduction [Artigo] // Environ Science Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 1995. - 8 : Vol. 29. - pp. 1913-1922.

Powell Robert M. [et al.] Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation [Relatório]. - Washington DC : EPA US, 1998.

Powell&Associates Contaminant remediation using permeable reactive barriers [Online]. - <http://www.powellassociates.com/sciserv/history.html>.

Puls R.W., Paul C.J. e Powell R.M. In situ remediation of groundwater contaminated with chromate and chlorinated solvents using zero valent iron: a field study [Conferência]. - [s.l.] : 213th American Chemical Society, 1995.

Puls Robert W., Blowes David W. e Gillham Robert W. Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina [Artigo] // Journal of Hazardous Materials . - 1999. - Vol. 68. - pp. 109–124.

Queiroz Ferreira Alba Denise O impacto do crômio nos sistemas biológicos [Artigo] // Química Nova. - São Paulo : [s.n.], 2002. - pp. 576-577.

Reynolds Glenn W., Hoff John T. e Gillham Robert W. Sampling Bias Caused by Materials Used To Monitor Halocarbons in Groundwater [Artigo] // Environmental Science and Technology. - [s.l.] : ACS Publications, 1990. - Vol. 24. - pp. 135-142.

Rivero-Huguet Mario e Marshall William D. Reduction of hexavalent chromium mediated by micron- and nano-scale zero-valent metallic particles [Artigo] // Journal of Environmental Monitoring. - [s.l.] : The Royal Society of Chemistry, 2009,. - Vol. 11. - pp. 1072–1079.

Roehl K. E. [et al.] Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Groundwater [Conferência] // ETCA Workshop on the Protection of European Water Resources: Contaminated Sites-Landfills-Sediments / ed. Büsing J., Cortesi, P., Krejsa, P. & Magiorotti, P. - Venécia : PEREBAR, 2000. - pp. 179-185.

Roehl K.E. [et al.] Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers, 7 [Livro]. - [s.l.] : ELSEVIER, 2005.

Rollinson C. L. The chemistry of chromium, molybdenum and tungston. [Livro]. - [s.l.] : Pergamon Press, 1975. - pp. 678-679.

Scherer M.M. [et al.] Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up [Artigo] // Critical Reviews in Environmental Sciences an Technology. - 2000. - Vol. 30. - pp. 363-411.

Senzaki T. e Kumagai Y. Removal of organochloro compounds in waste water by reductive treatment of 1,1,2,2 tetrachloroethane with iron powder [Artigo] // Kogyo Yosui. - 1988. - Vol. 357. - pp. 2-7.

Shao-feng Niu [et al.] Removal of hexavalent rom from aqueous solution by iron nanoparticles [Artigo] // Journal of Zhejiang University. - 2005. - 10 : Vol. 6B. - pp. 1002-1027.

Sharma Hari D. e Reddy Krishna R. Geoenvironmental Engineering [Secção do Livro] / autor do livro Hari D. Sharma Krishna R. Reddy. - [s.l.] : John Wiley and Sons, Inc., 2004.

Shi X. L. [et al.] Reduction of chromium (vi) and its relationship to Carcinogenesis [Artigo] // Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B. - [s.l.] : Taylor & Francis, 1999.

Shupack Saul I. The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems [Artigo] // Environmental Health Perspectives. - 1991. - Vol. 92. - pp. 7-11.

Simon Tamás Meggyes & Franz-Georg Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers [Artigo] // Land Contamination & Reclamation. - [s.l.] : EPP Publications, 2000. - Part 1. Treatment processes for pollutants : Vol. 8. - pp. 103-116.

Singh I. B. e Singh D. R. Effects of pH on Cr- Fe interaction during Cr(VI) removal by metallic iron [Artigo] // Environmental Technology. - 2003. - 8 : Vol. 24. - pp. 1041 — 1047.

Smyth David J.A. [et al.] The Removal of Arsenic from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers [Conferência] // International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition . - [s.l.] : Florida State University, 2001.

Starr Robert C. e Cherry John A. In situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System [Artigo] // Ground Water. - [s.l.] : Wiley-Blackwell, 1994. - 3 : Vol. 32. - pp. 465-476.

Sun Y. J. [et al.] The biomimetic $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ decreases plasmacholesterol and triglycerides in rats: towards chromium-containing therapeutics [Artigo] // Journal of Biological Inorganic Chemistry. - [s.l.] : Springer, 1999. - Vol. 4. - pp. 838-845.

Sweeny Keith H. Treatment Of Reducible Halohydrocarbon Containing Aqueous Stream [Patente] : 4382865. - 1980.

Takahashi K. e Okubo T. A. Prospective cohort study of chromium plating workers in Japan. [Artigo] // Archive environmental health. - 1990. - Vol. 45. - pp. 107-111.

Vega António Métodos estocásticos de avaliação do risco resultante da exposição a solos contaminados [Livro]. - Porto : FEUP, 1994. - Tese de Mestrado.

Wantanaphong Janthawan, Mooney Sacha Jon e Bailey Elizabeth Helen Natural and waste materials as metal sorbents in permeable reactive barriers (PRBs) [Artigo] // Environ Chem Lett. - [s.l.] : Springer-Verlag 2005, 2005. - Vol. 3. - pp. 19-23.

Yang J.E., Ok J.S. Kim: Y.S. e Yoo K.R. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons [Artigo] // Water Science & Technology. - [s.l.] : Pergamon Press, 2007. - 1-2 : Vol. 55. - pp. 197-202.

Yinhui Xu Dongye Zhao Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles [Artigo] // Water Research. - 2007. - 10 : Vol. 41. - pp. 2101-2108.

Yoon In-Ho [et al.] Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - 2011. - 1 : Vol. 186. - pp. 855–862.

Capítulo 2. Pré-tratamento do Ferro zero-valente

2. Pré-tratamento do Ferro zero-valente

2.1 Sumário do capítulo

A utilização de diferentes tipos de ferro, tais como ferro comercial granular, sucatas de metalurgia, lâ de aço, etc., associada às condições de armazenamento podem mudar a eficiência do poder redutor do ferro quando utilizado na barreira reactiva (BRP).

Este capítulo, aborda a caracterização e aplicação do ferro zero-valente, $\text{Fe}(0)$, com a finalidade de utilizar as suas propriedades químicas na remoção do crómio hexavalente, $\text{Cr}(\text{VI})$, de soluções aquosas com o objectivo da sua utilização em BRP.

Foram realizados ensaios preliminares colocando em contacto diferentes quantidades de ferro comercial sem nenhum tipo de tratamento prévio, não se verificando praticamente redução na concentração do $\text{Cr}(\text{VI})$, contrariamente ao que seria previsível.

Este resultado aponta para a possibilidade da superfície do ferro ter sofrido algum tipo de alteração, nomeadamente estar passivada, de tal forma que a superfície do ferro não apresente a capacidade de induzir a redução do crómio. Para ultrapassar este problema foram testados diferentes pré-tratamentos com o intuito de eliminar, se possível, a camada exterior alterada. Assim, o ferro foi lavado com diferentes reagentes: água, acetona, hidróxido de sódio e diferentes soluções de ácidos (clorídrico, nítrico e sulfúrico).

A lavagem com ácido foi o único método dos testados que eliminou a camada de passivação do ferro zero-valente e aumentou a sua reactividade. Os dados experimentais mostram que é importante a natureza química do ácido, e também a sua concentração, que representa um papel fundamental na activação da superfície. As melhores condições foram obtidas lavando o ferro com ácido sulfúrico 0,2 N. Este pré-tratamento permite uma redução de 99,4% do $\text{Cr}(\text{VI})$ de uma solução aquosa de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ num curto período de tempo, 60 min. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e foram utilizados diferentes tipos de ferro.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicado nos proceedings do congresso internacional CONSOIL 2008, que teve lugar em Milão, com o título “*Pretreatment of Zero-Valent Iron for Reactive Permeable Barriers in Chromium Remediation*”.

2.2 Introdução

A presença de crómio nas suas diversas formas de valência pode ser determinada por diferentes técnicas analíticas dependendo dos níveis de contaminação. A determinação de baixas concentrações de crómio a nível ambiental é complexa uma vez que é essencial diferenciar o Cr(VI) dos outros iões com estados de oxidação diferentes.

Como foi referido no capítulo anterior, o Cr(VI) pode ser removido das águas contaminadas por reacção com Fe(0) (Blowes, et al., 1996; Xu, et al., 2007; Cissoko, et al., 2009). O ferro a utilizar na construção da barreira deve ser cuidadosamente seleccionado tendo em consideração que as suas propriedades como redutor podem ser alteradas (Ruiz, et al., 2000; Lin, et al., 2005) por diversas razões relacionadas com a sua origem (ferro comercial granular, sucatas de metalurgia, lâ de aço, etc.), o seu armazenamento e a demora em ser aplicado.

Teoricamente, qualquer tipo de ferro zero-valente, Fe(0), pode ser utilizado para a redução do Cr(VI), mas à escala industrial, a natureza dos diferentes tipos de ferro é um factor determinante (Gheju, et al., 2010), uma vez que nunca se usa Fe(0) puro e este metal reage facilmente em presença de oxigénio, e portanto, a sua história prévia até ser aplicado é um factor importante e deve ser tido em consideração.

Para comprovar os resultados de outros trabalhos de investigação, e tentar esclarecer alguns aspectos que ainda não estavam totalmente clarificados, foram realizados uma grande quantidade de ensaios em solução, fazendo reagir Fe(0) com Cr(VI). Foram optimizadas as condições da reacção, atendendo a diferentes parâmetros como a concentração de Cr(VI) nas águas, a relação Cr(VI)-Fe(0), a temperatura, o pH e ainda o tempo de reacção.

Realizaram-se ensaios descontínuos (“batch”) em solução para verificar a eficácia do ferro na remediação do Cr(VI), assim como para determinar a influência de alguns parâmetros sobre a eficiência e cinética da reacção. Foram aplicados diferentes tipos de ferro, de diferentes granulometrias, diferentes graus de pureza e sem e após tratamentos prévios.

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Materiais

2.3.1.1 Reagentes

A água utilizada na preparação das soluções foi água desionizada com uma condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C , obtida por purificação de água de distribuição geral do laboratório, por passagem através de resinas de troca iônica de leitos separados e seguidamente de leito misto.

Todos os reagentes químicos utilizados são de qualidade analítica (p.a.) ou semelhante sem terem sido sujeitos a qualquer tratamento adicional. No pré-tratamento do ferro usou-se acetona ($\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) da Riedel de Haën, e hidróxido de sódio (NaOH) da Merck.

Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) da Merck. As soluções mais concentradas de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução rigorosa em água de $0,1415 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A partir desta solução, preparam-se as soluções mais diluídas, medindo volumes rigorosos, de forma a obter concentrações na gama de $0,01$ a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acordo com o Standard Methods (APHA, 2005) para a determinação colorimétrica do Cr(VI) foi necessário preparar:

- uma solução tampão de pH 9, para o que se misturaram $50,00 \text{ mL}$ de uma solução que contem $0,6190 \text{ g}$ de ácido bórico e $0,7460 \text{ g}$ de cloreto de potássio com $21,30 \text{ mL}$ de hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol/L}$, perfazendo o volume com água até $200,0 \text{ mL}$;
- uma solução de desenvolvimento de cor para o que se dissolveram $0,01 \text{ g}$ de 1,5-difenilcarbazida (Merck, ACS, Reag. Ph Eur) na menor quantidade possível de etanol (Merck, 99%) e completou-se o volume de $100,0 \text{ mL}$ com solução tampão de pH = 9. Esta solução era preparada diariamente e mantida ao abrigo da luz.

O ferro utilizado pode ser designado como ferro granular. Quatro tipos de ferro (Fig. 2.1) foram utilizados para os ensaios descontínuos ("batch"):

- a) Ferro comercial (a granel) formado por esferas de baixo teor em carbono de diâmetro $0,3\text{-}0,6 \text{ mm}$ (superfície específica entre 100 e 200 cm^{-1}) e com

a seguinte composição química: Fe > 98,5%, C-0,095%, Si-0,15%, Mn-1,15%, P-0,015% e S-0,015; crômio, manganês e cobre, se presentes, encontram-se em níveis residuais;

- b) Enchimentos (“Fillings”) de ferro metálico de granulometria grossa para laboratório (Reagent Product Code: I/0850/60 CAS Number: 7439-89-6 Manufacturer: Fisher Scientific)
- c) Enchimentos (“Fillings”) de ferro metálico para laboratório de granulometria fina (Reagent Product Code: I/0850/63 CAS Number: 7439-89-6 Manufacturer: Fisher Scientific)
- d) “Chips” de ferro de pureza 99.98 % (CAS Number: 7439-89-6, Manufacturer: Sigma-Aldrich)

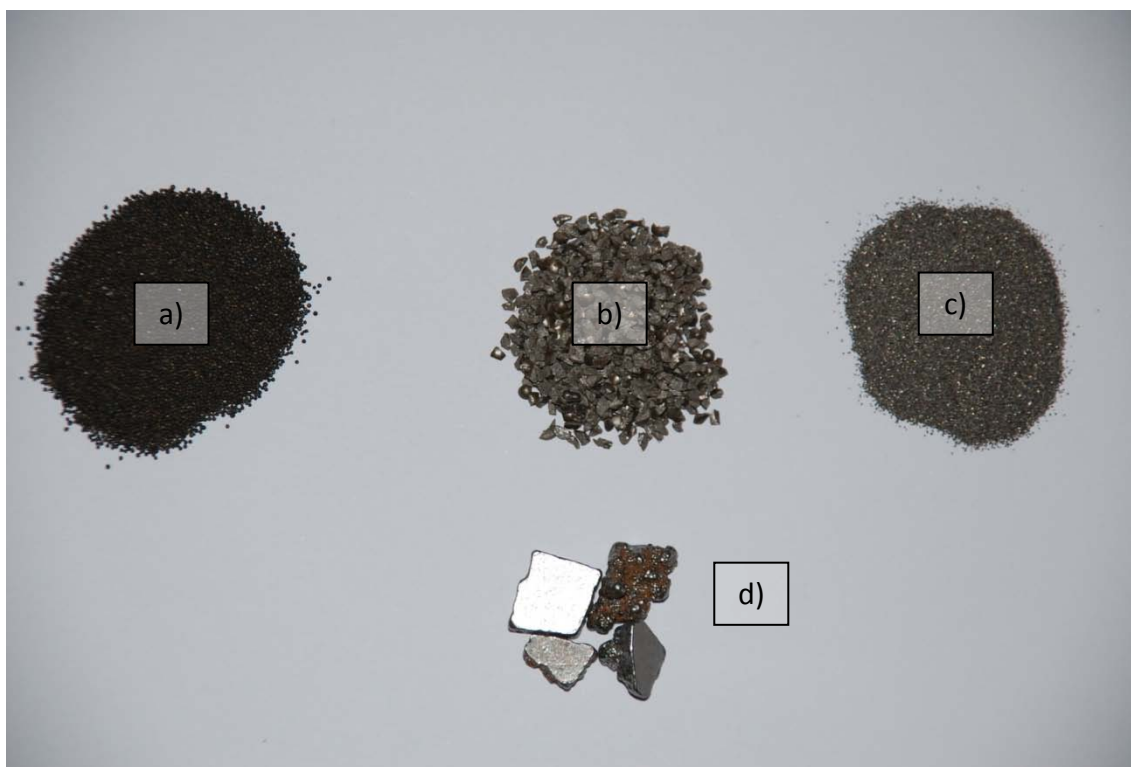


Fig. 2.1 - Tipos de ferro utilizados: a) Ferro comercial, b) Enchimentos de ferro metálico de granulometria grossa, c) Enchimentos de ferro metálico de granulometria fina e d) “Chips” de ferro.

Soluções aquosas de HCl, HNO₃, H₂SO₄ e NaOH foram utilizadas para pré-tratamento dos diferentes tipos de ferro com concentrações no intervalo entre 0,02 e 0,2 N.

2.3.1.2 Outros materiais utilizados

O material de vidro utilizado era de classe A ou equivalente, sendo submetido a tratamento prévio por imersão numa solução de HNO_3 (comercial) e lavado, posteriormente, com água desionizada antes de utilizado.

Para medição de volumes rigorosos inferiores a 10 mL recorreu-se a pipetas automáticas Gilson®, modelos P20, P100, P1000 e P5000 de volume regulável, de capacidade máxima de 20, 100, 1000 e 5000 μL , respectivamente.

2.3.2 Equipamento

Nas diferentes pesagens usou-se uma balança analítica da marca Mettler, modelo AE 200, com precisão 0,00001 g ou uma balança decimal Mettler Toledo MS205DU, com precisão de 0,01 g até 82 g e 0,1 mg até 220 g.

As concentrações de Cr(VI) foram determinadas utilizando um espectrofotómetro de UV-VIS de feixe simples Jenway 6100, com 1 cm de percurso óptico.

Usou-se um banho termostático SBS30 com agitação constante de 100rpm com temperatura controlada.

O pH foi medido num potenciómetro Crison GLP-22 ligado a um eléctrodo combinado de pH Consort.

Os reactores usados nos ensaios descontínuos foram frascos de vidro com tampa esmerilhada de 0,5 L de capacidade.

2.3.3 Métodos

2.3.3.1 Análise do Cr(VI)

O Cr(VI) foi determinado por espectrofotometria de UV-VIS através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2 N), segundo o método de referência descrito no Standard Methods (APHA, 2005); neste método, o Cr(VI) reage com a 1,5-difenilcarbazida em meio ácido para formar um complexo de cor vermelho-violeta, sendo a intensidade da cor directamente proporcional à concentração de

Cr(VI) em solução. Uma amostra apropriada dessa solução é transferida para uma cuvete de 1 cm de percurso óptico e colocada no espectrofotómetro para leitura da absorvância. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, como o procedimento do Standard Methods indica.

2.3.3.2 Procedimentos nos ensaios descontínuos (“batch”)

Diferentes quantidades de ferro dos diversos tipos, com ou sem tratamento prévio foram colocadas nos reactores (Fig. 2.2) tendo-se adicionado a cada um, soluções de Cr(VI) cujas concentrações variaram entre 2,5 e 50 mg·L⁻¹. Foram retiradas ao longo do tempo amostras de 5 mL das soluções de reacção nos diferentes ensaios, para seguidamente realizar as análises quantitativas.

O tratamento do ferro foi efectuado, para activação da superfície exterior, mediante lavagem com água (considerado como “sem tratamento”), solução de hidróxido de sódio, e soluções de diferentes ácidos (clorídrico, nítrico e sulfúrico). Para cada uma das últimas situações fez-se variar ainda a concentração das soluções de ácido. Por último, o ferro era lavado com acetona para retirar o ácido em excesso.



Fig. 2.2 - Reactor descontínuo.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Método da curva de calibração para análise de Cr(VI) por espectrofotometria de UV-VIS

Para o doseamento do Cr(VI) usou-se o método da curva de calibração, tendo-se obtido respostas lineares cuja equação de ajuste pode ser traduzida por $\text{Abs} = 0,6297 \text{ conc} + 0,0025$ para o intervalo de concentrações $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 2.3).

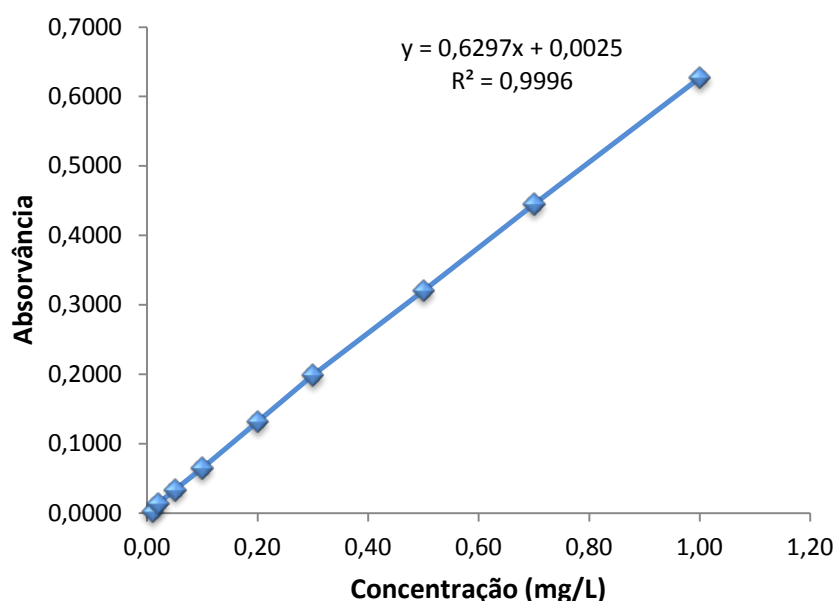


Fig. 2.3 - Recta de calibração para análise do Cr(VI).

Os coeficientes de correlação foram sempre superiores a 0,9998 e coeficientes de determinação superiores a 0,9996. A concentração das amostras foi calculada por interpolação na curva de calibração e o valor obtido foi multiplicado pelo factor de diluição, no caso de esta ter sido necessária.

2.4.2 Estudo do pré-tratamento do ferro tipo a), b) e c) usados na reacção com Cr(VI) em solução

No estudo da eficiência da remoção do Cr(VI) de soluções aquosas por Fe(0) procedeu-se ao estudo do pré-tratamento do ferro tipo a), b) e c). Os ensaios foram realizados fazendo reagir aproximadamente 1 g de cada um dos diferentes tipos de ferro com uma solução $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr(VI).

Os resultados mostram que após 1 hora, a redução de Cr(VI) com o ferro comercial (a) é praticamente inexistente (Fig. 2.4). O resultado, se bem que ligeiramente melhor para os outros dois tipos de ferro utilizados, fica aquém das velocidades de remoção espectáveis (Melitas, et al., 2001; Alowitz, et al., 2002; Gheju, et al., 2006).

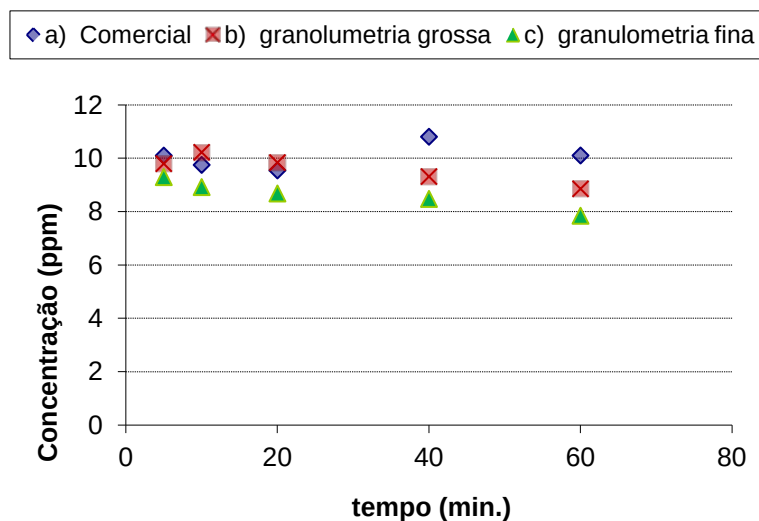


Fig. 2.4 - Variação da concentração do Cr(VI) com o tempo para os diferentes tipos de ferro

Estes resultados parecem mostrar que os diferentes tipos de ferro zero-valente, Fe(0), utilizados apresentam superfícies passivadas. Foram testados diferentes pré-tratamentos do ferro para tentar minimizar ou eliminar totalmente este problema. Os diferentes tipos de ferro foram lavados com diferentes soluções, e foi calculada a percentagem de remoção de Cr (VI) para de seguida, avaliar a eficiência dos diferentes pré-tratamentos em função da concentração das soluções usadas e do tempo de reacção.

2.4.2.1 Ferro sem pré-tratamento

Foram realizados diversos ensaios descontínuos, em ambiente controlado. Em primeiro lugar começou-se por determinar a reactividade dos diferentes tipos de ferro a), b) e c) na remoção do Cr (VI), sem que tenham sido submetidos a qualquer pré-tratamento. Foram utilizados reactores abertos e sem agitação. Da mesma forma que nos ensaios preliminares, usaram-se soluções de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI), as quais foram colocadas em três reactores com aproximadamente 1 g de cada um dos tipos de ferro. A massa de ferro utilizada estava em excesso, relativamente à quantidade estequiometricamente necessária. Os resultados obtidos confirmam os anteriores e encontram-se registados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Remoção de Cr(VI) com os diferentes tipos de ferro sem pré-tratamento

Tipo de Ferro	Cr(VI) removido (%)	
	20 min.	60 min
Ferro a)	2,10	4,16
Ferro b)	3,21	11,52
Ferro c)	13,26	21,61

Os resultados mostram que os valores das taxas de remoção são inferiores a 22%, mesmo quando se prolonga o tempo de reacção até 60 minutos. O ferro comercial a) sem pré-tratamento apresenta uma eficiência muito baixa como redutor de Cr(VI). Os ferros do tipo b) e c) apresentam melhores resultados, se bem que muito aquém das expectativas. O facto de o ferro tipo c) apresentar maior reactividade que o b) (com a mesma composição e granulometria mais fina), deve-se, provavelmente, à maior área superficial de ferro disponível para reagir com o Cr(VI), consequência da granulometria mais fina.

2.4.2.2 Ferro tratado com solução de hidróxido de sódio.

Foram realizados ensaios de forma a avaliar a capacidade de remoção da camada passivada superficial do ferro por soluções aquosas de hidróxido de sódio, de forma a expor o Fe(0) ao contacto com Cr(VI). Para isso, usaram-se soluções de NaOH 0,02 N,

0,06 N e 0,2 N. Os resultados dos ensaios apresentam-se na Tabela 2.2. As determinações das concentrações de Cr(VI) foram efectuadas ao fim de 20 e 60 minutos.

Tabela 2.2 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com solução de hidróxido de sódio

Remoção de Cr(VI) %						
NaOH (N)	0.02		0.06		0.2	
Tempo (min.)	20	60	20	60	20	60
Ferro a)	6,80	8,98	9,08	9,99	9,27	10,71
Ferro b)	6,89	16,71	8,30	17,89	11,31	16,79
Ferro c)	36,77	57,26	29,12	50,98	18,03	39,73

Os resultados mostram que as taxas de remoção, embora baixas, indicam uma maior eficiência do que no caso anterior, em que o ferro não tinha qualquer pré-tratamento. Para os tipos a) e b) de ferro, a percentagem de remoção de Cr(VI) não ultrapassa os 18% e é praticamente independente da concentração da solução de hidróxido de sódio. Do mesmo modo que no caso anterior, o ferro tipo c) apresenta uma maior capacidade reactiva que diminui com o aumento da concentração da solução de NaOH. Este facto é devido provavelmente a uma remoção ineficiente da camada oxidada do ferro pela solução alcalina, pois a reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI) parece ser mais eficaz com pH neutro ou ligeiramente ácido (Gheju, et al., 2006). De qualquer forma, em nenhum caso a percentagem de remoção do Cr(VI) é superior a 58%. De forma a tentar melhorar a eficiência da reacção, procedeu-se a outros pré-tratamentos.

2.4.3 Ferro tratado com solução de ácido nítrico

O tratamento do ferro foi efectuado usando soluções de HNO₃ com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N. Os resultados avaliados em termos de percentagens de remoção de Cr(VI) para tempos de reacção de 20 e 60 min., encontram-se registados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com ácido nítrico

Remoção de Cr(VI) %						
HNO ₃ (N)	0,02		0,06		0,2	
Tempo (min.)	20	60	20	60	20	60
Ferro a)	8,32	7,11	8,94	10,10	14,99	15,32
Ferro b)	4,28	7,31	9,75	14,21	11,04	9,06*
Ferro c)	9,28	11,57	11,25	14,72	26,56	36,60

* Provável erro analítico

Os três tipos de ferro melhoram a sua reactividade quando a concentração da solução de HNO₃ aumenta. O tipo de ferro c) apresenta um melhor desempenho, no entanto, estes resultados indicam que o HNO₃ não remove de uma forma eficiente a superfície alterada do ferro: as percentagens de remoção em todas as situações são sempre inferiores a 37%, para tempos de reacção menores ou iguais a 60 minutos.

2.4.3.1 Ferro tratado com solução de ácido clorídrico

Os mesmos ensaios foram realizados com soluções de ácido clorídrico. Foi testado o comportamento do ferro lavado com soluções de HCl com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N.

Tabela 2.4 - Remoção de Cr(VI) após pré-tratamento do ferro com ácido clorídrico

Remoção de Cr(VI) %						
HCl (N)	0,02		0,06		0,2	
Tempo (min)	20	60	20	60	20	60
Ferro a)	12,69	13,74	0,00*	15,32	8,59	21,95
Ferro b)	5,80	0,54*	11,51	13,09	9,22	13,30
Ferro c)	9,46	7,77	4,02	15,54	28,33	39,65

* Provável erro analítico

Os ensaios com HCl conduziram a resultados semelhantes aos anteriores, não apresentando, aparentemente, uma eficiência superior. Em qualquer caso, o ferro c) continua a ter melhor desempenho que os outros e aparentemente, o rendimento melhora quando aumenta a concentração de HCl.

2.4.3.2 Ferro tratado com solução de ácido sulfúrico

O mesmo conjunto de ensaios foi repetido, agora com soluções de H_2SO_4 com concentrações de 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N. Uma vez que os resultados mostraram de imediato que o ácido sulfúrico é o reagente mais eficiente usado no pré-tratamento do ferro, apresenta-se a seguir os resultados duma forma mais detalhada.

Na Fig. 2.5, estão representadas as percentagens de remoção do Cr(VI) ao longo do tempo, quando o ferro tipo a) é usado sem tratamento prévio e após reacção com as soluções de H_2SO_4 . Sem qualquer tratamento, o ferro tipo a) praticamente não consegue remover Cr(VI) o que comprova os resultados anteriores. As melhores condições foram obtidas ao fim de 60 minutos com solução 0,2 N de H_2SO_4 : a taxa de remoção foi de 51,18%. De um modo geral a percentagem de remoção do Cr(VI) aumentou com o tempo de reacção, sendo que ao fim de 60 minutos as percentagens oscilaram entre 4,62%, no caso do ferro sem pré-tratamento e 51,18% para a solução 0,2 N.

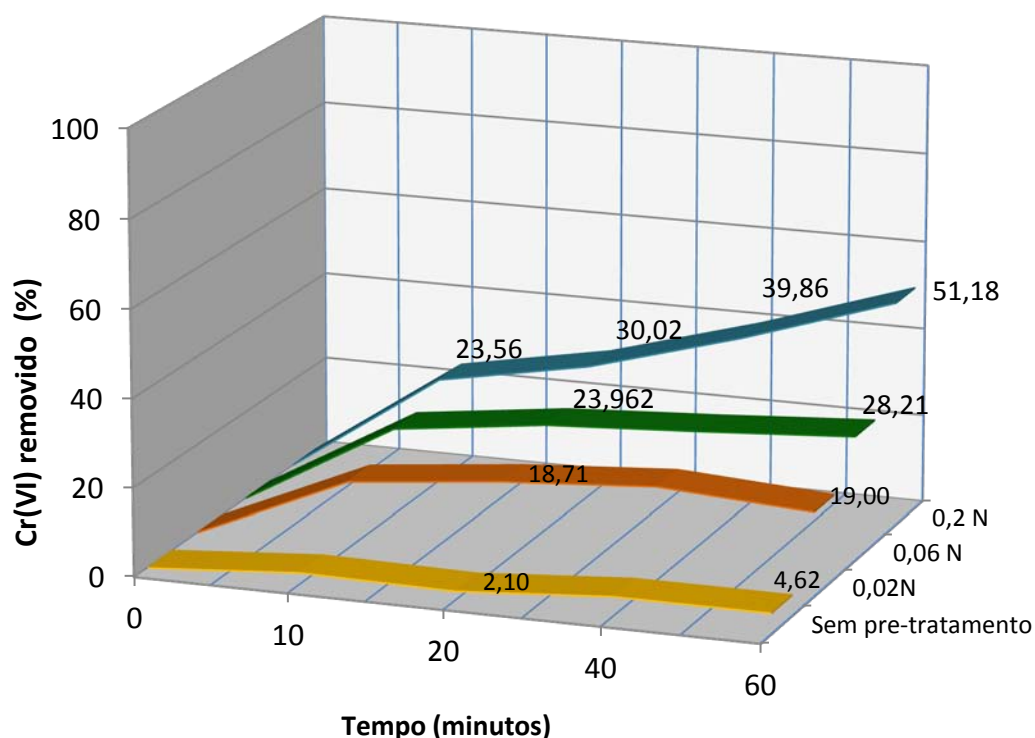


Fig. 2.5 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo a) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N

Procedendo do mesmo modo e usando ferro tipo b), obtiveram-se os resultados representados na Fig. 2.6. Mais uma vez, as percentagens de remoção aumentaram com o tempo, sendo que as condições de percentagem máxima de remoção (48,13%) foram obtidas ao fim de 60 minutos usando solução 0,2 N de H_2SO_4 .

No caso do ferro tipo c) de granulometria fina, submetido a tratamento com solução de H_2SO_4 , conseguiu-se uma remoção de Cr(VI) praticamente completa (Fig. 2.7), sendo que a percentagem atingiu os 98,50%, ao fim de 60 minutos de reacção. Mais uma vez, é possível afirmar que a diminuição do tamanho das partículas de ferro contribui para um aumento da área superficial, o que faz aumentar a eficiência e a velocidade da reacção de remoção.

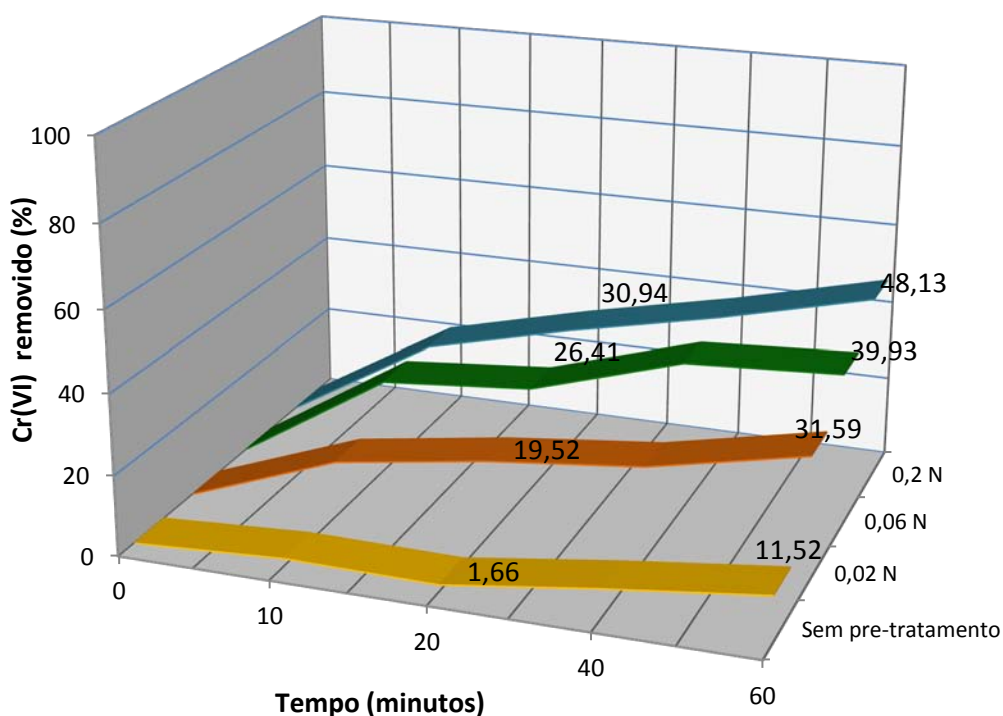


Fig. 2.6 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo b) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N

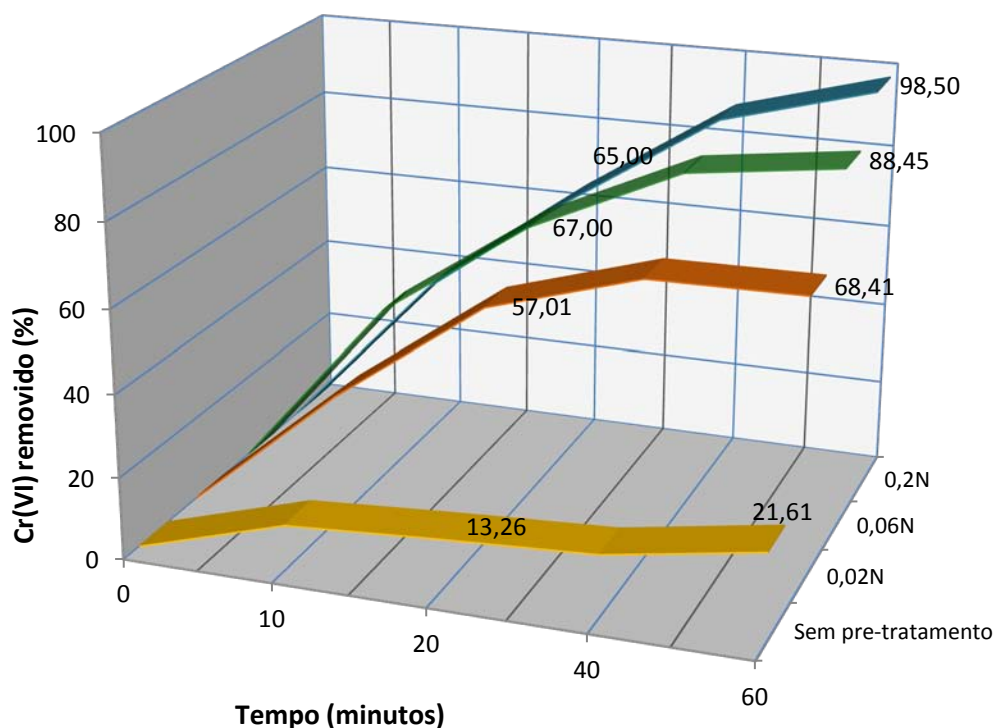


Fig. 2.7 - Taxas de remoção de Cr(VI) sem e após pré-tratamento do ferro tipo c) com soluções de ácido sulfúrico com concentrações 0,02 N, 0,06 N e 0,2 N

Para verificar os resultados anteriores fizeram-se dois ensaios onde se colocaram diferentes massas de ferro sem pré-tratamento, (Fig. 2.8) e com lavagem com ácido sulfúrico 0,2 N (Fig. 2.9) em contacto com uma solução de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de dicromato de potássio durante 2,5 horas para o ferro não tratado e 60 minutos para o tratado.

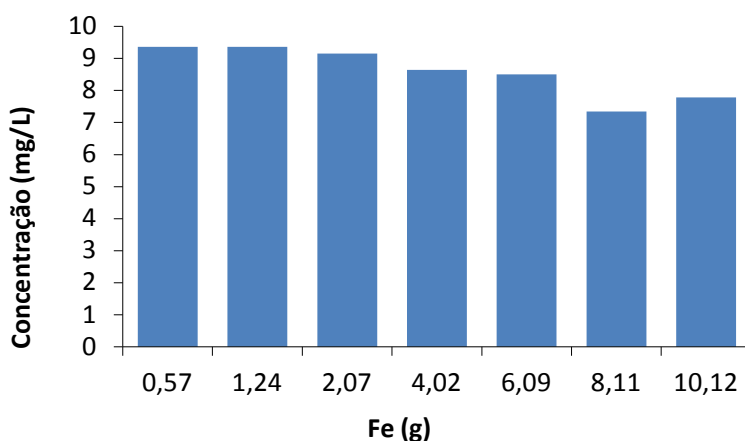


Fig. 2.8 - Remoção de Cr(VI) com diferentes massas de ferro tipo c) sem pré-tratamento

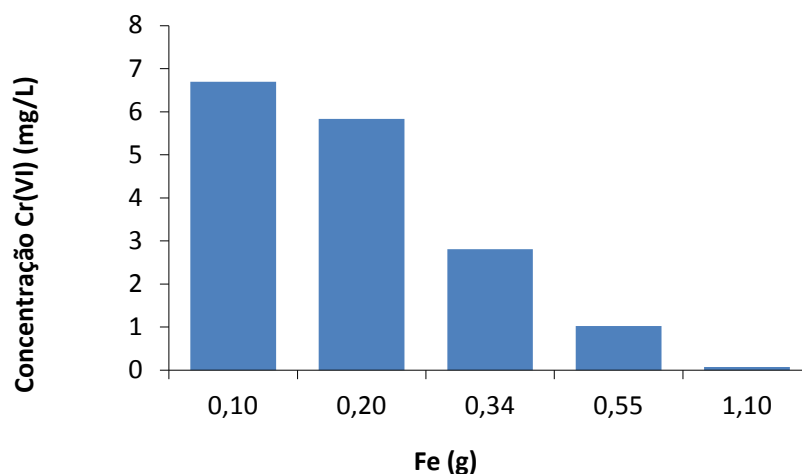


Fig. 2.9 - Remoção de Cr(VI) com diferentes massas de ferro c) pré-tratado com H_2SO_4 0,2 N

Efectivamente, o tratamento do ferro potencia a reacção, verificando-se que se atinge em 30 minutos e com apenas 1,1 g de ferro, uma taxa de remoção de Cr(VI) dez vezes superior à obtida por 10 g de ferro sem tratamento e com duas horas e meia de contacto.

Resumindo, a Fig. 2.10 apresenta os resultados para os diferentes tipos de ferro sem tratamento e tratado com as soluções estudadas de concentração 0,2 N (NaOH , HCl , HNO_3 e H_2SO_4), estabelecendo 30 minutos de tempo de reacção. É notório que o ferro tipo c) é o que melhor remove o Cr(VI) das soluções aquosas, com eficiência superior a 99% com pré-tratamento com solução aquosa de ácido sulfúrico.

Assim, em termos de conclusão, as condições experimentais optimizadas para a reacção entre o $\text{Fe}(0)$ e o Cr(VI) em que se conseguiu uma eficiência superior a 99% foram: proporção de 1,1 g de $\text{Fe}(0)$ e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI) , ferro seleccionado tipo c) de granulometria fina, solução 0,2 N de H_2SO_4 para o pré-tratamento da superfície do ferro e 30 minutos de tempo de reacção.

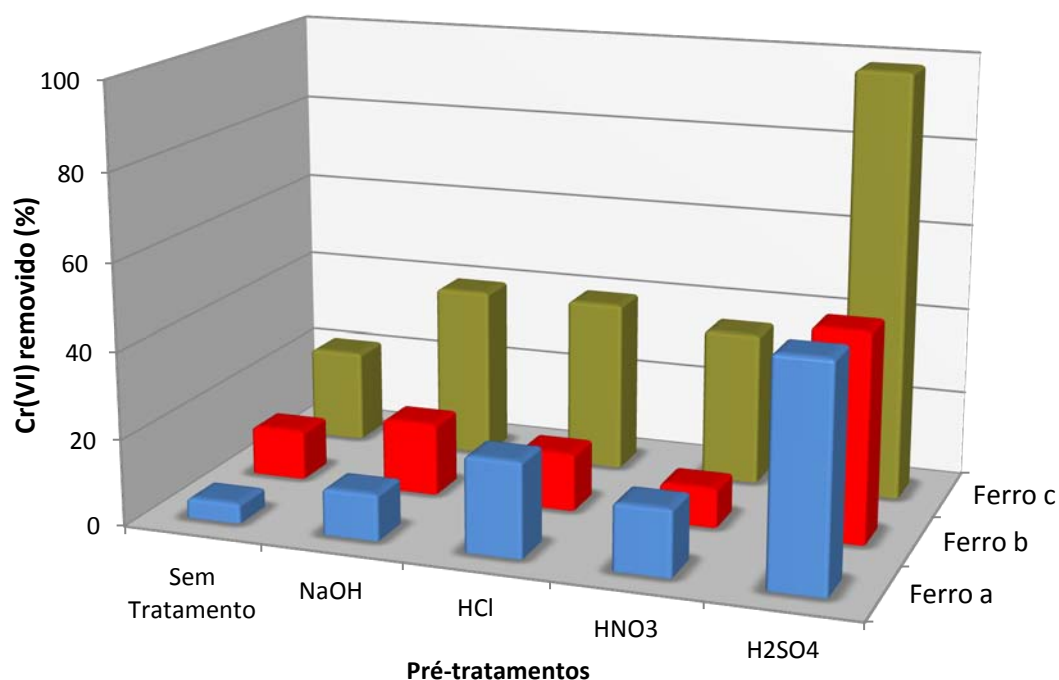


Fig. 2.10 - Remoção de Cr(VI) sem e após tratamento com soluções 0,2N de NaOH, HNO₃ e H₂SO₄ dos ferros tipo a), b) e c) com um tempo de contacto de 60 minutos

2.4.4 Estudo do pré-tratamento do ferro tipo d) usado na reacção com Cr(VI) em solução

Considerando que os tipos de ferro anteriormente testados, alteravam a sua composição superficial, provavelmente por reagirem com o oxigénio do ar e por possuírem vestígios de outros metais, procurou-se um ferro com elevado grau de pureza (99,98%), mesmo que só tenha sentido usá-lo em ensaios laboratoriais. Atendendo aos resultados anteriores e uma vez que o H₂SO₄ demonstrou ser o reagente mais eficiente para remover a camada superficial de passivação do ferro, foram realizados ensaios descontínuos com “chips” de ferro praticamente puro os quais foram sujeitos a tratamentos prévios com H₂SO₄ 0.2N. O objectivo foi verificar se, no caso de o ferro possuir um grau de pureza elevado continua a ser necessário o pré-tratamento.

Os chips, como se pode observar na Fig. 2.1, possuem uma superfície específica muito reduzida em relação ao seu peso, e um tamanho de grão muito superior ao dos

diferentes tipos de ferros anteriormente testados. Por isso, decidiu-se proceder de modo semelhante ao anterior estudo, testando a reactividade do ferro sem pré-tratamento e com pré-tratamento com H_2SO_4 0,2 N (nas condições optimizadas). Os ensaios foram realizados, fazendo reagir aproximadamente 15 g ferro com uma solução de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI). Foi utilizada uma concentração muito superior e um tempo de residência também muito superior uma vez que a superfície específica neste caso é manifestamente inferior.

A Fig. 2.11 apresenta os resultados obtidos com e sem tratamento do ferro. Como se pode observar, o pré-tratamento de ferro com H_2SO_4 , mesmo quando o ferro é quase puro, permite atingir uma taxa de redução de Cr(VI) de 92,54%. Nas mesmas condições, mas sem tratamento prévio do ferro, a taxa de redução do Cr(VI) apenas é de 49,91 %. Contudo, faz-se notar que o tempo de reacção neste caso é muito superior aos anteriores, o que prova que a reacção é muito mais lenta: são necessários cerca de 20 dias para atingir uma taxa de remoção semelhante, sendo que para os tipos de ferro a), b) e c) apenas são necessários 60 minutos. A superfície de contacto do Fe(0) com a solução de Cr(VI) no caso do ferro tipo d) é muito inferior que nos casos anteriores, pelo que o tempo necessário para atingir o mesmo grau de remoção aumenta consideravelmente. Outras possíveis considerações, poderão ser acrescentadas como é o caso do acabamento da superfície dos chips.

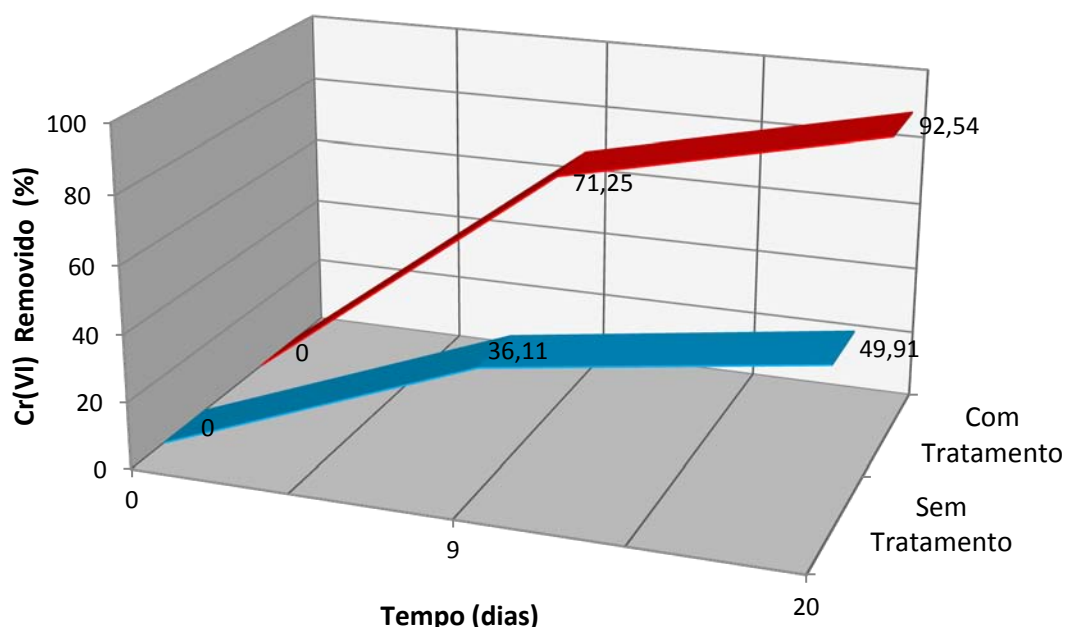


Fig. 2.11 - Taxas de remoção do Cr(VI) do ferro tipo d) sem pré-tratamento ou lavado com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N.

2.5 Conclusões

O uso de ferro para remover o Cr(VI) de águas contaminadas é um processo que pode ser usado com taxas elevadas de eficiência. O Fe(0) é muito reactivo e a superfície altera-se facilmente, sendo necessário remover a camada superficial de forma a expor o Fe(0) inalterado. Para eliminar a superfície passivada, lavou-se o ferro com água, solução de NaOH, solução de HCl, solução de HNO₃ e solução de H₂SO₄. Os resultados obtidos quando o ferro era lavado com água e solução de NaOH não são significativamente diferentes quando se comparam com os obtidos sem que o ferro fosse sujeito a qualquer tratamento; as taxas de remoção eram baixas, inferiores a 58%. A concentração das soluções ácidas usadas no pré-tratamento do ferro influencia as taxas de remoção do Cr(VI), sendo que os melhores resultados foram obtidos quando o ferro foi lavado com solução 0,2 N de H₂SO₄. A lavagem com H₂SO₄ promove melhores desempenhos mas revelou grande dependência em relação à concentração do ácido. As taxas mais baixas de redução foram observadas quando foi usado o ácido nítrico.

Recomenda-se, portanto, um pré-tratamento com H₂SO₄ 0,2 N do ferro para melhorar a redução de Cr(VI) com ferro zero-valente. Os resultados obtidos com todos os tipos de ferros testados foram conclusivos, e os ganhos em termos de cinética têm um grande significado. O ácido sulfúrico demonstrou ser o melhor agente de lavagem entre todos os produtos químicos testados. O estado de ferro, como consequência de alterações químicas da sua superfície, deve ser considerado podendo ser necessário um pré-tratamento antes da implantação na barreira reactiva permeável, BRP.

Um dos parâmetros mais importantes para a concepção de BRP's é a cinética da reacção entre os contaminantes e o reagente activo de enchimento. Os projectistas estabelecem o tempo mínimo de permanência das águas subterrâneas nas barreiras para serem descontaminadas usando as suas características estudadas em testes efectuados à escala laboratorial. Este princípio também se aplica ao processo ferro-crómio.

Os problemas podem aparecer quando o ferro, devido a problemas no transporte ou armazenamento, altera a sua capacidade de reduzir e não funciona com a eficácia esperada. As condições de armazenamento e o historial prévio do ferro antes da aplicação podem comprometer a eficácia de um sistema de remediação uma vez que

podem ocorrer fenômenos tais como desativação superficial, corrosão ou oxidação da superfície das partículas de ferro, deixando de se poder considerar Fe(0).

2.6 Bibliografia

Alowitz Michael J . e Scherer Michelle M . Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2002. - 3 : Vol. 36. - pp. 299–306.

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Blowes D.W. [et al.] An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water. Design and Installation [Relatório]. - [s.l.] : US-EPA, 1996.

Cissoko Naman [et al.] Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal [Artigo] // Process Safety and Environmental Protection. - [s.l.] : Elsevier, 2009. - 6 : Vol. 87. - pp. 395-400.

Gheju M. e Balcub I. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 2: Effect of scrap iron shape and size [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - 1-3 : Vol. 182. - pp. 484-493.

Gheju M. e Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Lin Chin Jung e Lo Shang-Lien Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 39. - pp. 1037–1046.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Ruiz Nancy, Sealb Sudipta e Reinhart Debra Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2000. - 1-3 : Vol. 80. - pp. 107-117.

Xu Yinhui e Zhao Dongye Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - Vol. 41. - pp. 2101 – 2108.

Capítulo 3. Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem clássica

3. Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem clássica

3.1 Sumário do Capítulo

Neste capítulo descrevem-se os ensaios e resultados obtidos para determinar a cinética da reacção de redução do Cr(VI) com ferro elementar utilizando uma abordagem clássica de cinética homogénea. No entanto, a natureza da reacção mostra que um modelo cinético heterogéneo seria mais apropriado uma vez que se trata de uma reacção entre o ferro zero-valente, Fe(0), sólido e uma solução aquosa de Cr(VI).

Considerando os modelos cinéticos homogéneos, a reacção segue um modelo próximo do de primeira ordem em relação ao Fe(0), sendo a velocidade da reacção dependente do pH da solução. Assumindo tratar-se de uma reacção heterogénea adoptaram-se modelos do tipo “*shrinking particle/core models*”. Considerando o ferro zerovalente, Fe(0), com geometria esférica, propõe-se a ordem da reacção como 2/3. Esta aproximação foi confirmada através da realização de ensaios experimentais para o que se estudou a influência de parâmetros como a área superficial disponível do ferro zero-valente, a concentração inicial da solução de Cr(VI), a temperatura e o pH da solução. Determinou-se a velocidade da reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI) em diferentes condições experimentais. Avaliaram-se as implicações deste modelo na ordem da reacção e nas constantes cinéticas.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicada no *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010), com o título “*Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron*”.

3.2 Introdução

O crómio tem sido amplamente utilizado por várias indústrias (Selvaraj, et al., 2003; Erdem, et al., 2005; Gheju, 2011). O manuseamento e a deposição inadequada deste metal têm levado à contaminação ambiental generalizada. Tradicionalmente, o Cr (VI) é removido da água através da redução de Cr (VI) a Cr (III) usando um agente redutor,

como o sulfato ferroso, dióxido de enxofre, ou dissulfito de sódio, seguido de precipitação na forma de Cr (III), (Guha S, 2005). Nos últimos anos, vários investigadores têm demonstrado que o Cr (VI) pode ser efectivamente reduzido pelo ferro elementar (Kerkar, et al., 1990; Bigg, et al., 2000; Scherer, et al., 2000; Richardson, et al., 2002; Cao, et al., 2006; Gheju, et al., 2006; Henderson, et al., 2007; Yinhui Xu, 2007; Cundy, et al., 2008; Noubactep, 2010) (Noubactep, 2010a) (Noubactep, et al., 2010). Isto levou ao aumento do uso de ferro zero-valente para remover o Cr (VI).

Na reacção de redução do Cr(VI) com esferas de ferro, o Fe(0) é consumido por oxidação – redução, oxidando a Fe(III) com a subsequente formação de precipitados mistos de Cr(III), (Palmer, et al., 1994; Blowes, et al., 1997; Blowes, et al., 2000; Yang, et al., 2007; Fiuza, et al., 2010).

São vários os estudos que pretendem estabelecer a cinética da reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI), (Gould, 1982; Bowers, et al., 1986; Cantrell, et al., 1995; Blowes, et al., 1996; Blowes, et al., 1997; Melitas, et al., 2001; Alowitz, et al., 2002; El-Shazly, et al., 2005; Lee, et al., 2010). Estes autores abordam esta matéria considerando que a reacção segue uma cinética homogénea. De acordo com Gheju, et al. (Gheju, et al., 2006), a cinética da reacção relativamente a Cr(VI) é dependente da concentração de Cr(VI) em solução, do pH inicial e da temperatura.

No entanto, a reacção que ocorre entre o Fe(0) sólido e o Cr(VI) em solução aquosa, deverá ser considerada uma reacção heterogénea entre duas fases: sólida e líquida.

Assim, a cinética em relação ao Cr(VI) pode ser descrita por uma equação do seguinte tipo (3.1):

$$(3.1) \quad -\frac{dC}{dt} = \beta \frac{k_1 A C^\alpha}{V}$$

onde C é a concentração de Cr(VI) na solução, β é o coeficiente estequiométrico, k_1 a constante da velocidade da reacção, A a área da superfície das esferas de ferro, α a ordem da reacção química e V o volume inicial da solução. Pode-se separar as variáveis e integrar a equação, entre a concentração inicial C_0 no instante $t=0$ e a concentração C no instante t, obtendo-se a equação (3.2):

$$(3.2) \quad -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^\alpha} = \beta \frac{k_1 A}{V} \int_0^t dt$$

Resolvendo o integral, obtém-se a equação (3.3)

$$(3.3) \quad C_0^{-\alpha+1} - C^{-\alpha+1} = (-\alpha + 1) \frac{\beta k_1 A}{V} t$$

A eficiência na redução do crómio pode ser expressa como (3.4):

$$(3.4) \quad \eta = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

e substituindo na equação (3.3), obtemos (3.5):

$$(3.5) \quad 1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1} = \frac{(-\alpha+1)\beta k_1 A}{V C_0^{-\alpha+1}} t$$

A expressão (3.5) pode ser ainda simplificada para (3.6)

$$(3.6) \quad 1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1} = kt$$

já que, em certas condições, todas as quantidades permanecem constantes com a excepção da concentração C e do tempo t. Por outro lado, à medida que o ferro vai sendo consumido na reacção, o diâmetro das esferas decresce. Partindo-se da hipótese que as partículas utilizadas nos ensaios apresentam uma geometria esférica, o raio deve decrescer de acordo com uma função do tipo $r(t)=r_0(1-\eta_{Fe})^{1/3}$ onde $r(t)$ representa o raio no instante t, r_0 o raio inicial e η_{Fe} a eficiência de oxidação do ferro. Uma vez que a redução do crómio e a oxidação do ferro fazem parte da mesma reacção, a eficiência da redução do crómio será do tipo (3.7):

$$(3.7) \quad 1 - (1 - \eta)^{1/3} = kt$$

sendo $-\alpha+1=1/3$, o que implica uma ordem de reacção de 2/3. Assumindo este valor como correcto, as dimensões da constante cinética são $M^{1/3} T^{-1}$.

Com esta nova abordagem, estudou-se a influência de alguns parâmetros na cinética da reacção, nomeadamente massa inicial de ferro na mistura reactiva, temperatura da reacção, o pH da solução e a concentração de Cr(VI) no momento inicial e confirmou-se experimentalmente a ordem da reacção. Este modelo, parece ser o mais

recentemente adoptado, (Fiuza, et al., 2010; Noubactep, 2010; Vega, et al., 2010; Mitra, et al., 2011).

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Materiais

3.3.1.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nos diferentes ensaios foram todos eles de qualidade analítica, sem que tenham sido sujeitos a qualquer processo de purificação adicional. As soluções de lavagem foram preparadas por diluição de ácido nítrico comercial. Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) da Merck (grau analítico). Para a análise quantitativa de Cr(VI) foi utilizada difenilcarbazida da Merk.

O ferro utilizado foi o designado como ferro tipo c) (capítulo 2), enchimentos (“Fillings”) de ferro metálico para laboratório de granulometria fina (Reagent Product Code: I/0850/63 CAS Number: 7439-89-6 Manufacturer: Fisher Scientific). As partículas de ferro utilizadas, com uma geometria esférica, apresentam a seguinte composição química: Fe > 98.5%, C—0.095%, Si—0.15%, Mn—1.15%, P—0.015% e S—0.015%; apareciam ainda traços de cobre, crómio e manganés. O tamanho das esferas utilizadas variou entre os 0,3 e 0,6 mm de diâmetro, o que implica uma superfície específica entre 100 e 200 cm^{-1} .

Todos os ensaios foram realizados com pré-tratamento do ferro com uma solução de H_2SO_4 0,2 N.

3.3.1.2 Materiais laboratoriais

O material de vidro utilizado era de classe A ou equivalente, sendo submetido a tratamento prévio por imersão numa solução a 10% de HNO_3 (comercial) e lavado, posteriormente, com água desionizada antes de utilizado.

Para medição de volumes rigorosos inferiores a 10 mL recorreu-se a pipetas automáticas Gilson®, modelos P20, P100, P1000 e P5000 de volume regulável, de capacidade máxima de 20, 100, 1000 e 5000 μL , respectivamente.

3.3.1.3 Equipamento

Nas diferentes pesagens usou-se uma balança analítica da marca Mettler, modelo AE 200, com precisão 0,00001 g ou uma balança decimal Mettler Toledo MS205DU, com precisão de 0,01 g até 82 g e 0.1 mg até 220 g.

As concentrações de Cr(VI) foram determinadas utilizando um espectrofotómetro de UV-VIS de feixe simples Jenway 6100, com 1 cm de percurso óptico.

Usou-se um banho termo estatizado SBS30 com agitação constante de 100 rpm com temperatura controlada.

O pH foi medido num potenciómetro Crison GLP-22 ligado a um eléctrodo combinado de pH Consort.

3.3.2 Métodos

3.3.2.1 Análise do Cr(VI)

O Cr(VI) foi determinado por espectrofotometria de UV-VIS através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2 N), segundo o método de referência descrito no Standard Methods (APHA, 2005); neste método, as soluções de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas pela dissolução de 0,1415 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 100 mL de água desionizada com condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. As concentrações iniciais desejadas de Cr(VI) foram preparadas diluindo a solução mais concentrada. O pH foi ajustado com adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (1 N) ou ácido sulfúrico (0,2 N).

Todos os ensaios foram realizados com pré-tratamento do ferro com uma solução de H_2SO_4 0,2 N, que como se verificou no capítulo anterior, proporcionou os melhores resultados. O ferro utilizado, pela mesma razão, foi o denominado no capítulo anterior, de tipo c), isto é, enchimentos (“Fillings”) de ferro metálico para laboratório de granulometria fina (Fisher Scientific).

O crómio hexavalente é determinado por colorimetria através da reacção da 1,5-difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2N), segundo o método exposto no Standard Methods (APHA, 2005). Uma amostra apropriada dessa solução é transferida para uma cuvete de 1 cm de percurso óptico e colocada no

espectrofotómetro para leitura da absorvância. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, como o procedimento do Standard Methods indica.

3.3.2.2 Ensaios Descontínuos (“Batch”)

Usando como reactores os mesmos frascos de vidro apresentados na Fig. 2.2, adoptou-se o mesmo procedimento do descrito em 2.3.3.2 desse mesmo capítulo. Assim, diferentes quantidades de ferro foram colocadas em reactores onde depois se adicionou uma solução de dicromato. Dependendo das condições de cada experiência, os balões que continham essa solução iam ou não a um agitador com velocidade constante de 100 rpm. Foram retiradas amostras de 5 mL ao longo da reacção, as quais foram analisadas por espectrofotometria UV-VIS. O pH da reacção foi ajustado no início de cada ensaio.

3.4 Determinação da cinética da reacção de redução de Cr(VI) com ferro zero-valente: modelos de ordem zero, um e dois

Para determinar a cinética da reacção entre o Cr(VI) e o Fe(0), seguindo uma abordagem clássica, foram efectuados ensaios onde a massa de ferro utilizada foi de aproximadamente 0.3 g do denominado tipo c) (Tabela 3.1), pré-tratada com ácido sulfúrico 0.2 N, e a concentração inicial de Cr(VI) foi de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (C_0). Este valor foi escolhido para que a reacção fosse, por um lado, suficientemente rápida, mas por outro, permitisse a existência de medições ao longo dum período razoável de tempo.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos na avaliação preliminar da cinética da reacção.

$C_0=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$			Cinética 1.ª Ordem	Cinética 2.ª Ordem
Massa de ferro (g)	t (min)	Conc. Final de Cr(VI) [C] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\ln(C_0/C)$	$1/C$
0,299	15	5,189	0,656	0,193
0,314	37	4,179	0,872	0,239
0,298	77	2,393	1,430	0,418
0,296	105	0,870	2,442	1,150
0,319	127	0,764	2,572	1,309

Representou-se graficamente $\ln(C_0/C)$ e $1/C$ em função de t , em que C_0 corresponde à concentração inicial de Cr(VI) e C a concentração de Cr(VI) no instante t . Foi determinada a recta de regressão por ajuste dos valores obtidos e o correspondente coeficiente de regressão para um modelo cinético de primeiro ordem $\ln(C_0/C) = f(t)$, (Fig. 3.1), e para um de segunda ordem $1/C = f(t)$, (Fig. 3.2).

No ajuste de 1.ª ordem, o coeficiente de correlação é de 0,9783, enquanto o coeficiente de correlação no modelo de 2.ª ordem é de 0,9415.

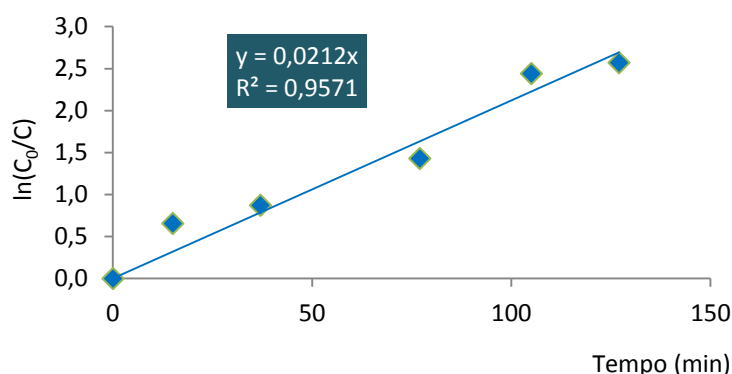


Fig. 3.1 - Ajuste a uma cinética de 1ª ordem.

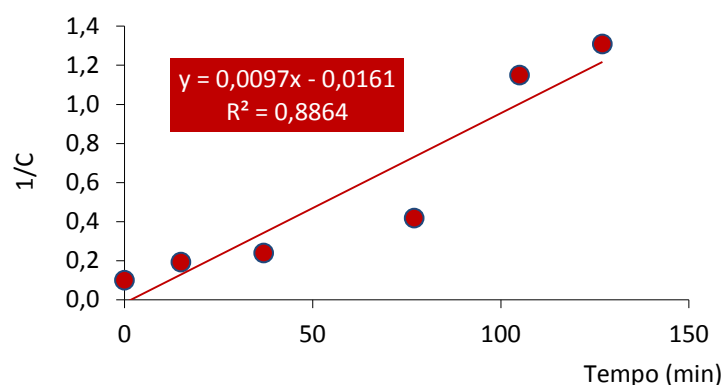


Fig. 3.2 - Ajuste a uma cinética de 2ª ordem.

Tendo-se verificado que nos ensaios anteriores a velocidade da reacção é fortemente afectada pela variação da temperatura, e que as réplicas sofriam alguns desvios, decidiu-se efectuar os ensaios numa câmara termoestabilizada (20°C). Foram utilizadas massas de ferro de aproximadamente 1,5 g e a concentração inicial de Cr(VI) foi de 10,698 mg·L⁻¹ (C_0) num volume de 100 mL. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.2 e nas Fig. 3.3, Fig. 3.4 e Fig. 3.5. Através das representações gráficas dos

modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, verifica-se, efectivamente, concordância entre os resultados dos três ensaios.

Tabela 3.2 - Resultados para avaliação da cinética da reacção (1ª ordem).

Massa Fe	Tempo (min)	Conc. Final Cr(VI) [C] (mg·L ⁻¹)	ln (C ₀ /C)
Réplica 1			
1,539g	0	10,698	0,000
	8	4,358	0,898
	17	2,026	1,664
	27	1,258	2,140
	50	0,325	3,495
	67	0,229	3,843
Réplica 2			
1,507g	0	10,698	0,000
	7	4,941	0,773
	16	2,463	1,469
	26	1,598	1,901
	49	0,441	3,188
	66	0,297	3,585
Réplica 3			
1,498g	0	10,698	0,000
	6	5,524	0,661
	15	2,900	1,305
	25	1,866	1,746
	48	0,485	3,094
	65	0,320	3,509

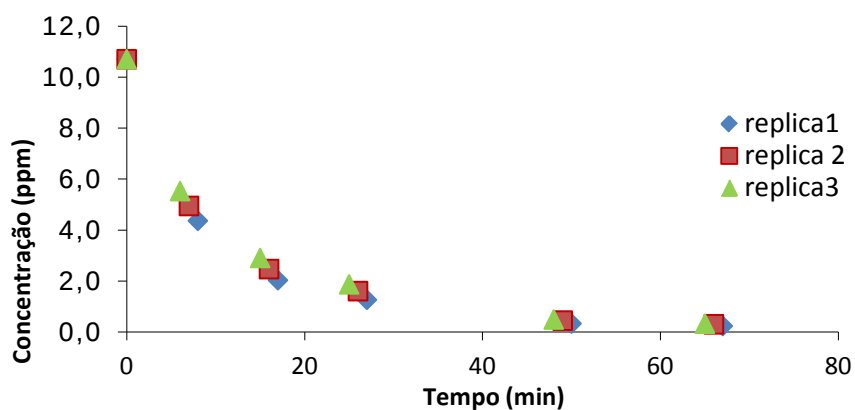


Fig. 3.3 - Variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo a temperatura controlada (20°C)

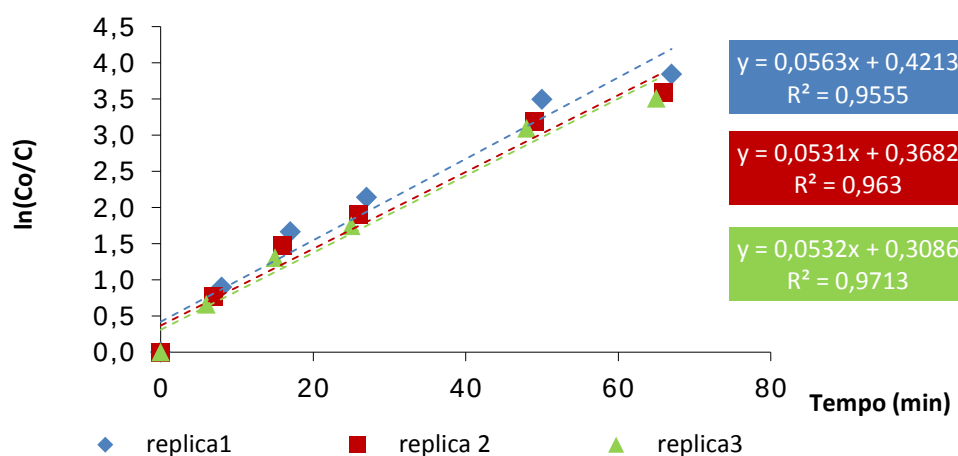


Fig. 3.4 - Ajuste cinético (1ª ordem) da variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo.

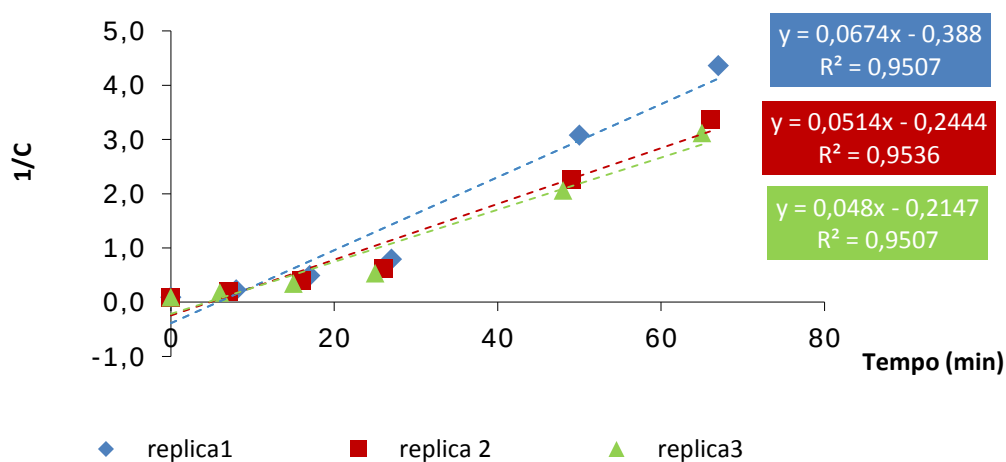


Fig. 3.5 - Ajuste cinético (2ª ordem) da variação da concentração de Cr(VI) em função do tempo.

Considerando os resultados obtidos, a remoção de Cr (VI) apresenta uma cinética rápida, mas a eficiência deste processo pode depender, do tipo de ferro e da sua superfície específica (Bacocchi, et al., 2003; Lin, et al., 2005; Yang, et al., 2007). Embora o dicromato seja um oxidante forte, é também bem conhecido como passivador do ferro; nestes sistemas, o ferro elementar actua como dador de electrões

e, portanto, é susceptível à corrosão (Vikesland, et al., 2003; Noubactep, 2007; Noubactep, et al., 2009). Portanto, a acumulação de produtos de crómio na superfície do ferro pode, entre outros fenómenos, diminuir a velocidade do processo.

Tradicionalmente, a determinação da cinética da redução de crómio por ferro elementar segue os conceitos clássicos das reacções homogéneas; por exemplo, Blowes et al. (Blowes, et al., 1996), baseados em Gould (Gould, 1982), indicam uma ordem de 0,5 relativamente à concentração de crómio nessa reacção. Os mesmos autores prevêem que a velocidade da reacção é também dependente da concentração de $H^+(aq)$ ou seja do pH da solução. No entanto, uma vez que a reacção é heterogénea, a cinética deve ser perspectivada deste ponto de vista, o que será desenvolvido no ponto 3.5 deste capítulo.

3.4.1 Influência de alguns parâmetros na reacção de redução do Cr(VI) com ferro zero-valente

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, e que são descritos nos pontos seguintes.

3.4.1.1 Influência da quantidade de ferro

Uma vez que as experiências anteriores mostraram que a superfície do ferro se encontrava passivada, e que portanto, a reacção seria muito lenta, procedeu-se a lavagem com ácido sulfúrico e posterior passagem por acetona para remover o excesso de ácido como processo de activação do ferro. Fez-se então variar a sua massa. Os resultados apresentam-se na Tabela 3.3 e na Fig. 3.6.

Estes resultados foram ajustados a modelos cinéticos de 1ª ordem, que foram considerados no ponto anterior como sendo o melhor ajuste, para avaliar a influência da massa de ferro na constante cinética k (Fig. 3.7).

Em primeira análise, verifica-se que, como era expectável, existe efectivamente uma relação entre a velocidade da reacção e a massa de ferro (Tabela 3.4 e Fig. 3.8), e que a velocidade aumenta com a quantidade de ferro. Uma vez que foi usado ferro estequiométricamente em excesso, a variação da sua massa, por si só, não deveria influenciar a constante de velocidade. Isto deve ser provavelmente devido à variação

da área disponível para a reacção já que a reacção é superficial (Ponder, et al., 1991; Fendorf, 1995; Lin, et al., 2005).

Tabela 3.3 – Influência da massa de ferro na cinética da reacção.

Massa Fe (g)	t (min)	Conc. Cr(VI) [C] (mg·L ⁻¹)	C/Co	ln(Co/C)
	0	12,520		
1,137	7	10,188	0,814	0,206
	13	8,949	0,715	0,336
	18	8,366	0,668	0,403
	28	7,710	0,616	0,485
	38	6,763	0,540	0,616
	50	6,527	0,521	0,651
	60	6,323	0,505	0,683
	80	6,279	0,502	0,690
2,061	7	8,949	0,715	0,336
	13	6,909	0,552	0,595
	18	6,326	0,505	0,683
	28	5,232	0,418	0,872
	38	4,649	0,371	0,991
	50	3,335	0,266	1,323
	60	2,693	0,215	1,536
	80	1,950	0,156	1,859
3,238	7	7,929	0,633	0,457
	13	5,451	0,435	0,832
	18	4,358	0,348	1,055
	28	2,900	0,232	1,462
	38	2,026	0,162	1,821
	50	1,251	0,100	2,304
	60	0,813	0,065	2,734
	80	0,000	0,000	-----

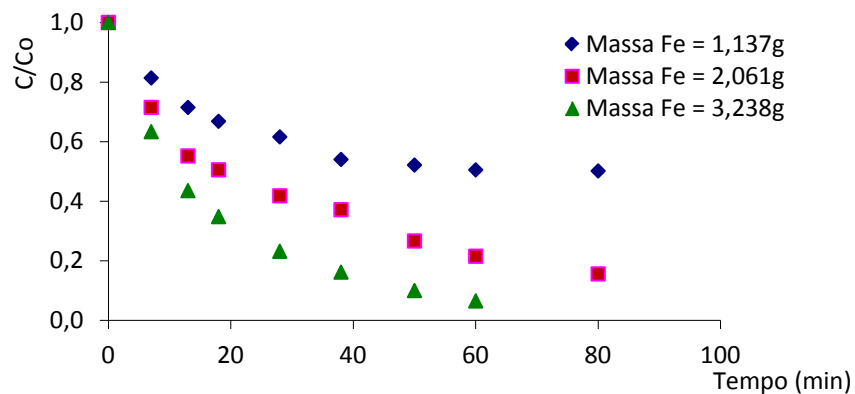


Fig. 3.6 – Taxa de remoção da concentração de crômio (VI) em função do tempo.

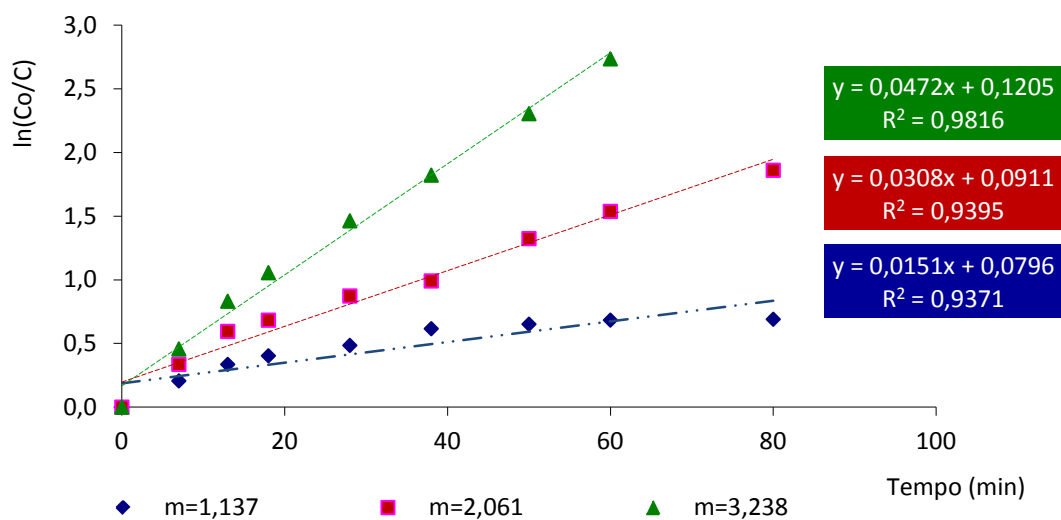


Fig. 3.7 – Influência da massa de Fe na constante de velocidade.

Tabela 3.4 – 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

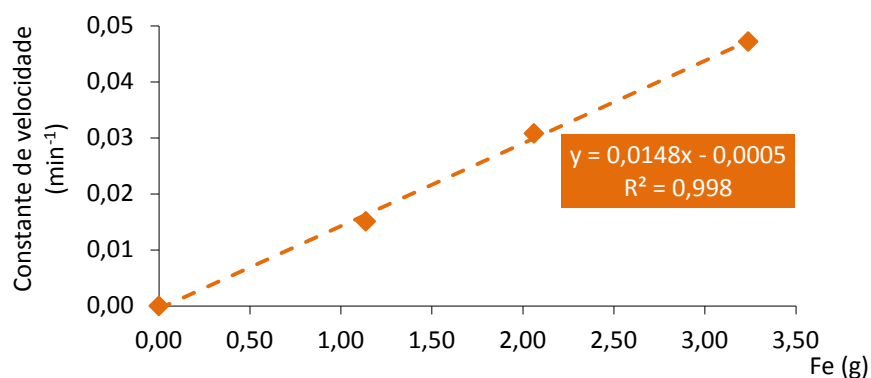


Fig. 3.8 – Variação da constante de velocidade em função da massa de Fe.

3.4.1.2 Influência da temperatura

Uma solução padrão de $8,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de crómio foi usada sem qualquer ajuste de pH e a massa de ferro nesta experiência foi de 1,5 g. Efectuaram-se os ensaios numa câmara termostatzada (23°C) e para temperaturas mais altas (35°C e 50°C) utilizou-se um banho com agitação e aquecimento (Tabela - 3.5).

Tabela - 3.5 – Influência da temperatura na cinética da reacção

Massa Fe (g)	tempo (min)	Conc [C] de Cr(VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\ln (C/C_0)$
	0	8,5	0
T=22,6°C			
1,5	6	5,888	0,377
	16	4,722	0,598
	26	3,483	0,902
	36	2,099	1,409
	46	1,499	1,746
	73	0,030	5,664
T=35°C			
1,5	8	4,431	0,661
	15	3,046	1,036
	28	0,872	2,287
	38	0,119	4,283
T=50°C			
1,5	1	7,564	0,127
	5	4,795	0,582
	12	1,734	1,599
	22	0,000	

A análise destes resultados confirma as conclusões dos ensaios preliminares; efectivamente, a velocidade da reacção depende da temperatura; os níveis de remoção obtidos em 12 minutos a 50 °C só se alcançam para uma temperatura de 22,6 °C após 46 minutos de reacção, Fig. 3.9.

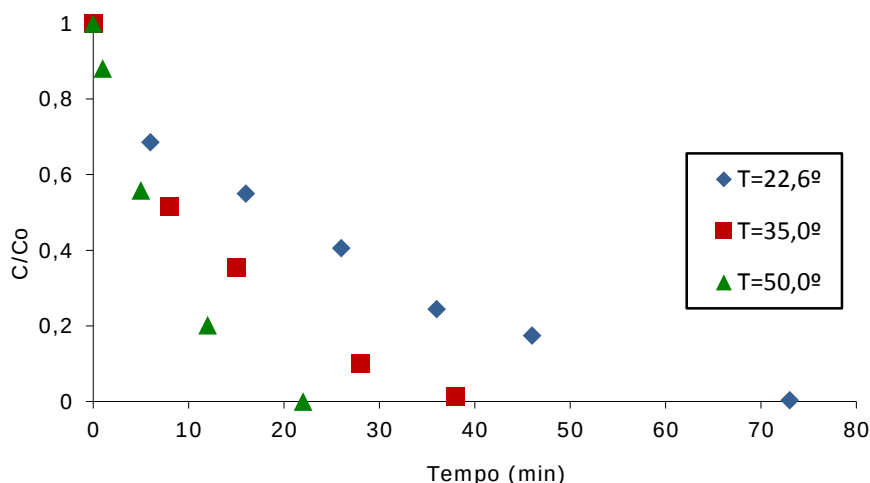


Fig. 3.9 – Taxa de remoção da concentração de crómio (VI) em função da temperatura.

A estes resultados, foram feitos ajustes para um modelo cinético de 1.ª ordem ($\ln(C/C_0)$ vs tempo), e obtiveram-se rectas cujos coeficientes de correlação são superiores a 0,95 (Fig. 3.10).

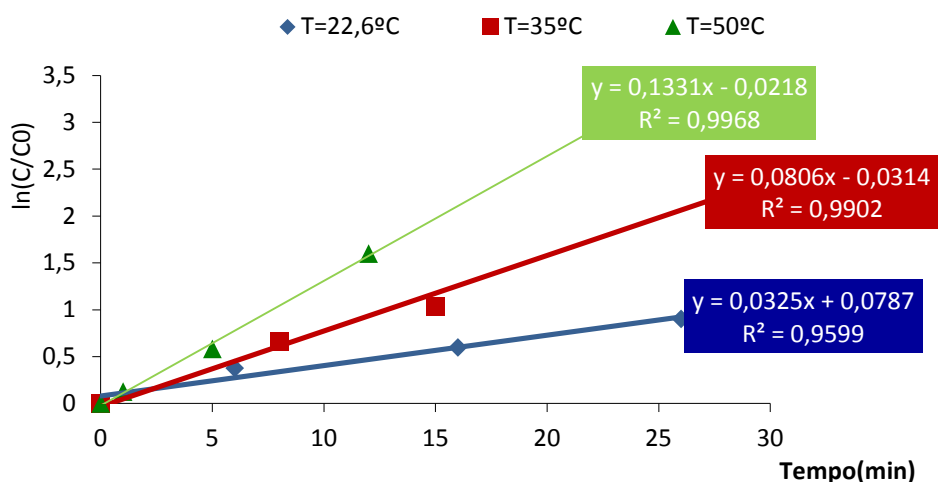


Fig. 3.10 - Curva de ajuste cinético de 1.ª ordem para diferentes temperaturas.

3.4.1.3 Influência do pH

A influência do pH foi estudada usando uma solução de $10,488 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI) 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.

Tabela 3.6 – Influência do pH inicial da solução na cinética da reacção.

Massa Fe (g)	tempo (min)	Conc [C] de Cr(VI) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C/C_0	$\ln (C_0/C)$
Conc. Inicial $[C_0]$, ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	10,5	-----	-----
pH=5,48				
1,483	5	7,929	0,731	0,313
	18	5,378	0,496	0,701
	37	4,285	0,395	0,928
	50	3,848	0,355	1,036
	65	3,626	0,334	1,095
	96	2,519	0,232	1,460
pH=7,40				
1,483	5	7,273	0,671	0,399
	18	6,107	0,563	0,574
	37	5,305	0,489	0,715
	50	5,160	0,476	0,746
	65	4,617	0,426	0,854
	96	3,962	0,365	1,007
pH=9				
1,483	5	7,783	0,718	0,332
	18	6,398	0,590	0,528
	37	5,888	0,543	0,611
	50	5,378	0,496	0,701
	65	5,113	0,472	0,752
	96	4,676	0,431	0,841
pH=11				
1,483	5	9,969	0,919	0,084
	18	9,751	0,899	0,106
	37	9,969	0,919	0,084
	50	9,969	0,919	0,084
	65	9,751	0,899	0,106
	96	10,407	0,960	0,041

Foi estudada uma gama de pH com a adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (40 %), e com a adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico (98 %). A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos no ensaio.

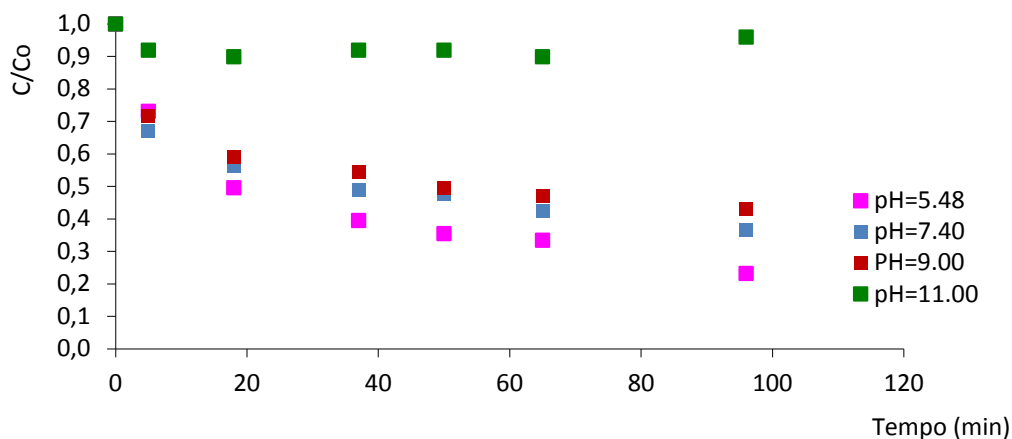


Fig. 3.11 – Taxa de remoção da concentração de crómio (VI) em função do pH inicial da solução.

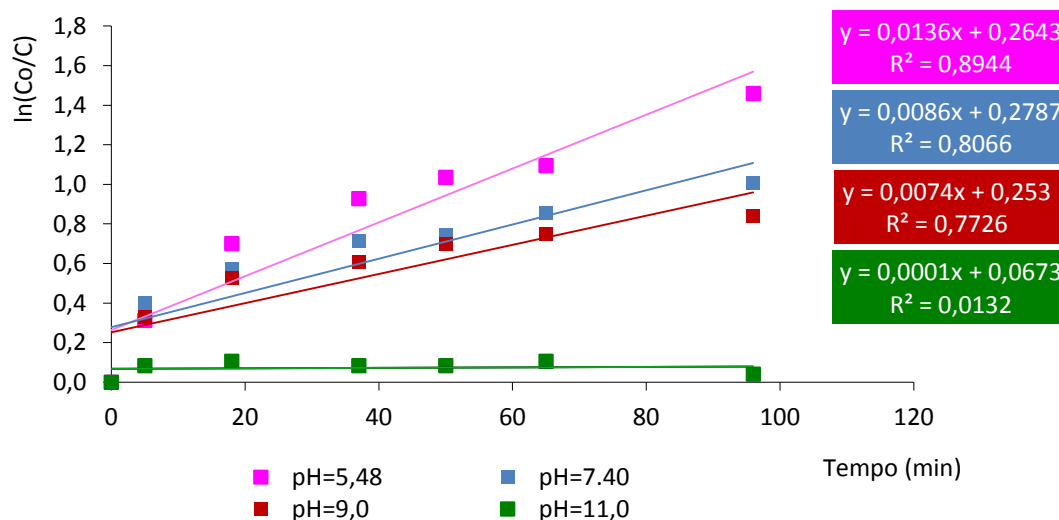


Fig. 3.12 – Curva de ajuste cinético para diferentes valores de pH.

Verifica-se (Fig. 3.11 e Fig. 3.12) que a reacção ocorre melhor a pH ligeiramente ácidos, perdendo gradualmente eficiência para valores neutros e pouco alcalinos. A pH 11 praticamente não ocorre remoção do crómio.

3.4.1.4 Influência da concentração de crómio

Com o objectivo de ver o efeito da concentração inicial de Cr(VI), foram colocadas, em contacto dissoluções contendo concentrações iniciais de crómio (VI), C_0 , entre 2,5 e 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com aproximadamente 1,5 g de ferro. A experiência foi executada a uma temperatura de 20°C com um pH de 5,2. Os resultados apresentam-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Efeito da concentração inicial na remoção de Cr(VI)

Massa Fe	t	Conc. Cr(VI) [C]	C/Co	ln (Co/C)
(g)	(min)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
$C_0 = 2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
1,538	0	2,500	1,000	0,000
	2	1,370	0,548	0,601
	7	0,503	0,201	1,604
	11	0,311	0,124	2,084
	18	0,251	0,100	2,300
	26	0,123	0,049	3,010
$C_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
1,526	0	5,000	1,000	0,000
	2	3,556	0,711	0,341
	7	2,252	0,450	0,798
	11	1,623	0,325	1,125
	18	0,313	0,063	2,772
	26	0,092	0,018	4,000
$C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
1,523	0	10,000	1,000	0,000
	1	8,512	0,851	-----
	4	7,856	0,786	0,241
	8	6,690	0,669	0,402
	24	4,212	0,421	0,865
	33	3,440	0,344	1,067
	58	2,110	0,211	1,556
$C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
1,523	0	20,300	1,000	0,000
	1	20,172	0,994	0,006
	4	19,225	0,947	0,054
	8	18,423	0,908	0,097
	24	17,548	0,864	0,146
	33	16,893	0,832	0,184
	58	16,674	0,821	0,197

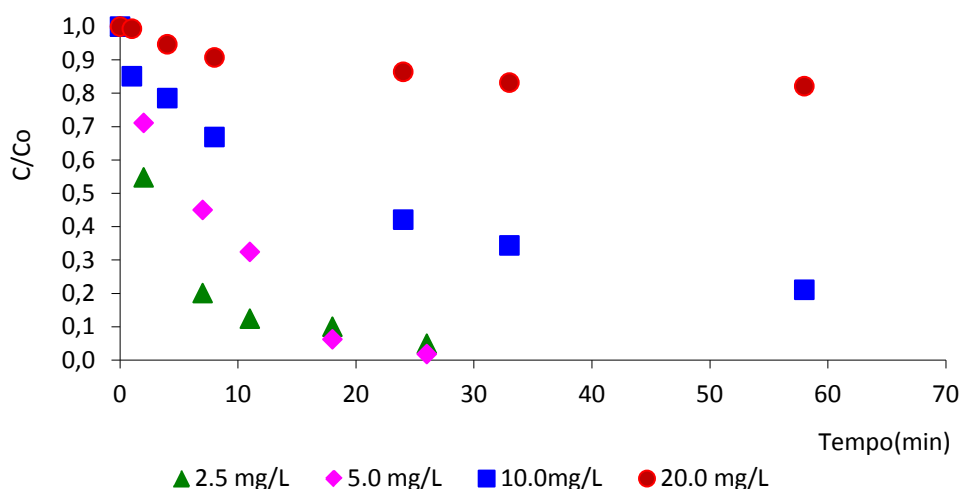


Fig. 3.13 – Concentração de Cr (VI) VS tempo para diferentes concentrações iniciais de crómio.

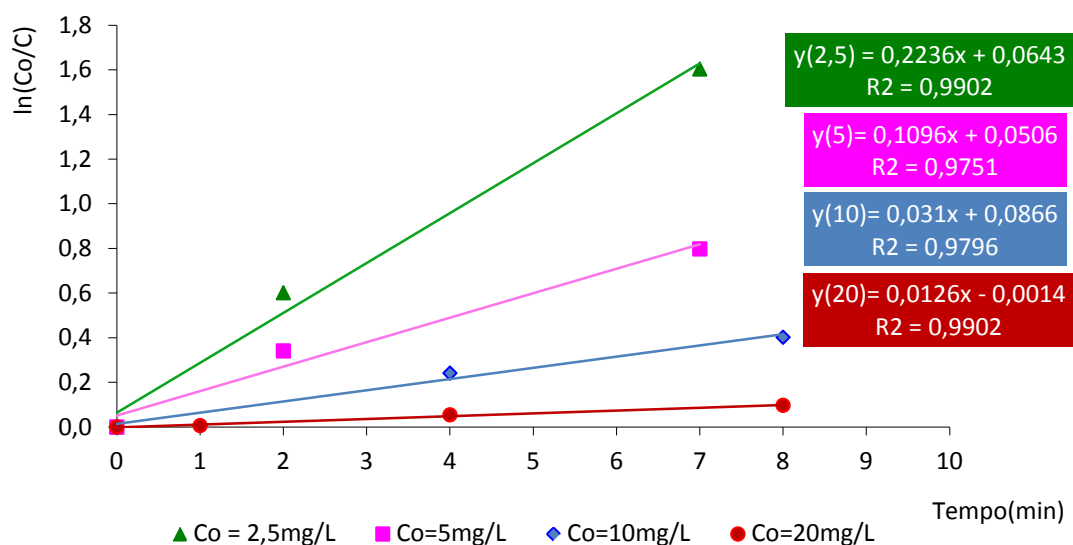


Fig. 3.14 – Curva de ajuste cinético para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI).

Constata-se a partir da análise das Fig. 3.13 e Fig. 3.14, que existe uma diminuição da velocidade com o aumento da concentração inicial em Cr(VI). Isto pode ser devido a várias razões não ligadas directamente às condições cinéticas da reacção, tais como a variação da proporção crómio/ferro ou mais provavelmente, devido a uma passivação mais enérgica e rápida da superfície de ferro à medida que a concentração de crómio aumenta.

3.5 Cinética heterogénea da redução de Cr(VI) com ferro zero-valentes: Primeira aproximação

3.5.1 Estudos cinéticos

A redução de Cr(VI) com ferro elementar é uma reacção heterogénea entre uma fase sólida, o ferro, e uma fase líquida, a solução aquosa de crómio. A reacção ocorre na superfície dos grãos de ferro cujo tamanho diminuirá no tempo se os produtos da reacção não se depositarem na superfície ou se o ritmo de deposição for inferior ao de consumo de ferro. Neste ponto, será assumido que a formação de precipitados mistos de Fe(III) e Cr(III) é libertada da superfície do ferro, embora mais à frente, no capítulo 5 estudar-se-á esta matéria com maior profundidade. Nestas condições, o tamanho do grão diminuirá no tempo, portanto, podemos usar um modelo do tipo “*Shrinking particle*”. Estes modelos caracterizam a fase sólida como um conjunto de esferas cujos volumes diminuem de forma contínua devido à reacção química, mas sempre mantendo a sua forma esférica (assumido homogeneidade e isotropia na composição da esfera).

Neste tipo de modelo, a eficiência da operação, que quantifica a fracção de Cr(VI) que é reduzida a Cr(III) e precipita (η) está relacionada com o tempo de residência segundo a expressão do tipo (3.7) onde k é o parâmetro cinético que depende directamente da concentração inicial de crómio na solução, da área total de superfície de ferro disponível para a reacção (produto da superfície específica vezes a quantidade inicial de ferro expressa em termos de volume), da cinética da reacção entre o ferro e o crómio na superfície de Fe, do volume inicial de solução e do factor estequiométrico relativo ao consumo de ferro com a redução do Cr(VI). Como é óbvio, também depende da temperatura.

Conceitualmente, podemos considerar cinco etapas (Ai, et al., 2008; Fiuza, et al., 2010; Noubactep, 2010; Vega, et al., 2010): 1) Difusão do crómio desde a solução até a superfície de ferro através da camada fronteira de Nernst na interfase sólido-líquido e através da camada dos produtos de reacção (se existirem); 2) O crómio é adsorvido na superfície livre das partículas de ferro; 3) Ocorre uma reacção química na superfície com formação de precipitado misto de Fe(III)-Cr(III); 4) O precipitado é desorvido da superfície e 5) é transportado para a solução.

De seguida, analisaremos a influência dos parâmetros estudados em relação a estes modelos.

3.5.1.1 Influência da quantidade de ferro

A Fig. 3.15 apresenta a evolução da quantidade $1-(1-\eta)^{1/3}$ para três ensaios em que se manteve a mesma concentração de Cr(VI) igual a $12,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e se fez variar a massa inicial de ferro. Os resultados sugerem que, existe uma boa correlação linear em que os coeficientes determinados são 0,866, 0,936 e 0,949 respectivamente; estes valores são aceitáveis, com um nível de confiança de 99% para oito medidas e seis graus de liberdade. Embora as rectas não passem exactamente pela origem das coordenadas, os valores da ordenada na origem são pequenos.

O ferro é sujeito, em simultâneo, a uma reacção de oxidação secundária, em condições anaeróbias, nomeadamente com o oxigénio dissolvido na água, o que implica um consumo muito superior ao previsto tendo em conta apenas o consumo estequiométrico do crómio (Ponder, et al., 1991; Powell, et al., 1998; Lai, et al., 2008).

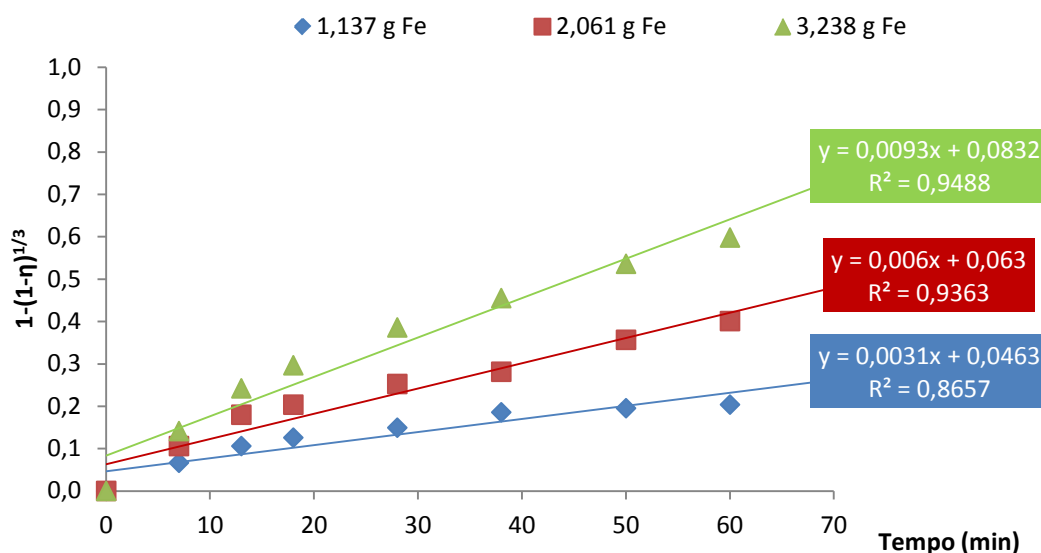


Fig. 3.15 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$ para diferentes quantidades de ferro

3.5.1.2 Influência da temperatura

Nestes ensaios, utilizou-se uma solução de Cr(VI) com concentração de $8,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH de 5,2 à qual se adicionou uma massa inicial de ferro zero-valente de aproximadamente 1,5 g. Os resultados demonstram, como já se referiu, que a velocidade da reacção depende fortemente da temperatura. Para determinar o efeito da temperatura na cinética da reacção, foi calculada a eficiência η , e os valores $1-(1-$

$\eta)^{1/3}$ para cada temperatura (23°C, 35°C e 50°C). A partir da recta de regressão, foi estimado o parâmetro cinético (declive da respectiva resta de ajuste) como se mostra na Fig. 3.16.

Os dados indicam um crescimento exponencial do parâmetro cinético quando a temperatura aumenta. Este tipo de dependência prova que a cinética está controlada também pela reacção química de oxidação-redução e não apenas pela difusão através da fronteira ou da camada de óxidos depositados na superfície. Uma dependência linear entre a cinética e a temperatura seria expectável no caso da cinética estar controlada exclusivamente pela difusão, como refere Einstein em *“On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular Kinetic Theory of Heat”* (1905) quando estabelece a relação entre a difusividade e a temperatura.

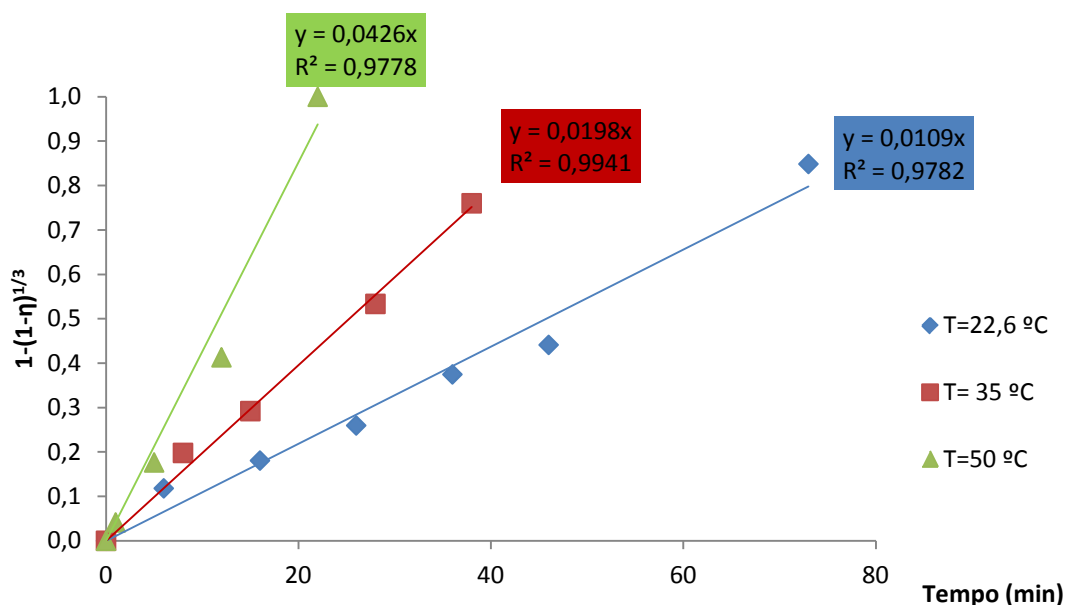
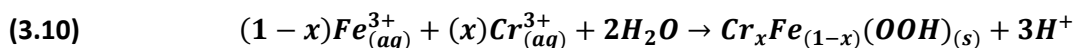
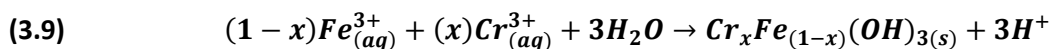
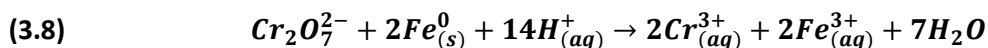


Fig. 3.16 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$ para diferentes temperaturas

3.5.1.3 Influência do pH

Como era de esperar, os resultados mostram que o comportamento da reacção depende fortemente do pH. Para pH igual a 1, a redução ocorre de forma quase instantânea; não foi detectado Cr(VI) na solução, revelando uma reacção de ordem zero o que confirma os resultados publicados (Gheju, et al., 2006). Análises ao crómio

total mostram que aproximadamente 30% do crómio fica em solução na forma de Cr(III), o que indica que para além da reacção de oxidação-redução (3.8), também ocorrem outras reacções (3.9) e (3.10) (Melitas, et al., 2001; Mukhopadhyaya, et al., 2007; Xu, et al., 2007).



Estes resultados (Fig. 3.17) também estão de acordo com a possível redução de Cr(VI) a Cr(III) em solução aquosa, tal como se ilustra no diagrama de Pourbaix (Kota, et al., 2000), (Puigdomenech, 2004/2010) (Fig. 3.18): a pH muito ácidos (inferiores a 3,6), o Cr(VI) reduz-se facilmente a Cr(III).

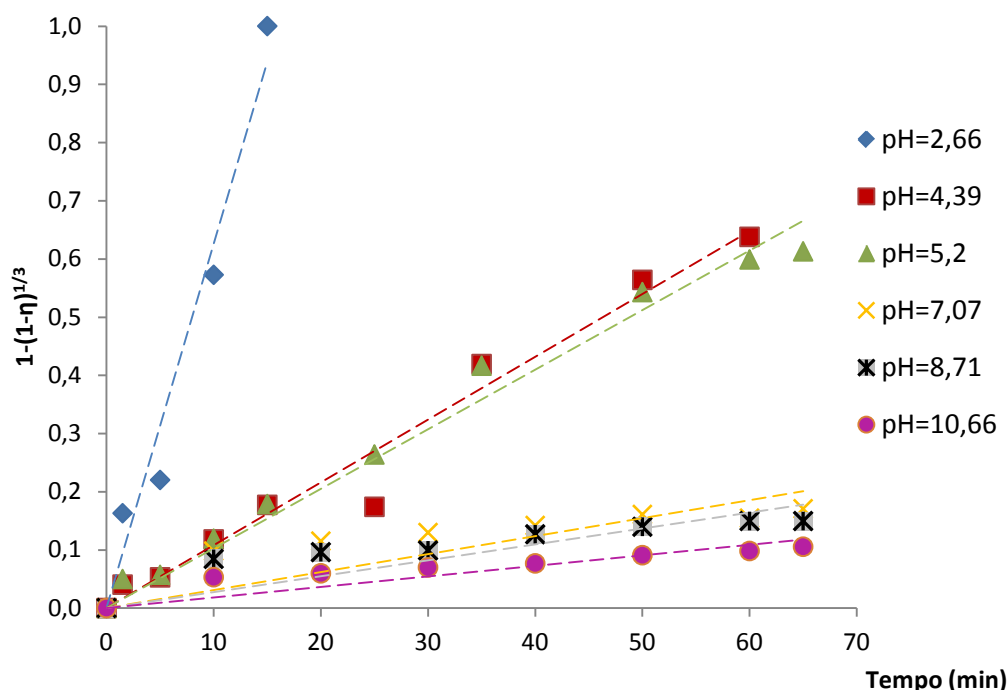


Fig. 3.17 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$, para diferentes pH

Parte do crómio desaparece da solução na forma dum precipitado misto de Fe(III)-Cr(III), mas ainda uma quantidade significativa de Cr(III) permanece na solução.

Os altos valores de eficiência que aparecem na Fig. 3.17, não devem ser mal interpretados, isto é, referem-se à eficiência medida na fracção removida de Cr(VI) e não à fracção removida de crómio total.

Para valores de pH entre 3,8 e 6,0, o crómio tende a reagir com o ferro formando precipitados mistos e também eventualmente soluções sólidas ou ligas metálicas, uma vez que o seu estado natural num sistema puro água-crómio seria o de crómio elementar.

Para pH elevados a que correspondem soluções alcalinas, se as concentrações de crómio não forem muito altas (como as usadas neste estudo), o potencial de oxidação é relativamente baixo. Portanto, o crómio tenderá a precipitar como um óxido (Cr_2O_3), e apenas uma pequena parte reage com o Fe.

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

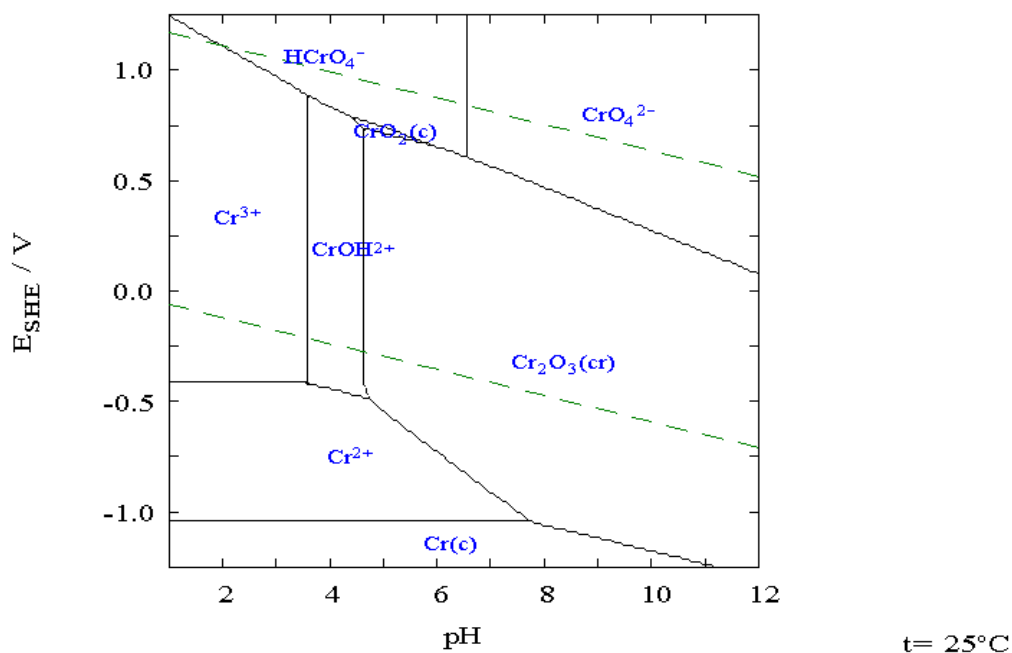


Fig. 3.18 - Diagrama de Pourbaix de Crómio-em-Água (Puigdomenech, 2004/2010)

3.5.1.4 Influência da concentração inicial de crómio

A evolução do processo reactivo para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI) (Fig. 3.19) apresenta resultados dalguma forma surpreendentes, que mostram que a dependência da cinética da reacção referentemente à concentração inicial de crómio não é perfeitamente evidente. Como se pode ver os parâmetros cinéticos para algumas concentrações mostram tendências opostas. Uma vez que a quantidade de agente redutor (ferro) utilizada foi a mesma para cada um dos ensaios com concentrações iniciais diferentes de crómio, a explicação mais plausível deste fenómeno deve estar relacionada com os potenciais electroquímicos, demasiado altos nalguns casos para o crómio ser reduzido e com o facto já referido anteriormente da passivação mais rápida da superfície do ferro quando a concentração de crómio é excessiva. Assim, parece que a velocidade da reacção só aumenta proporcionalmente à concentração inicial de Cr(VI), para valores relativamente baixos de Cr(VI) em solução.

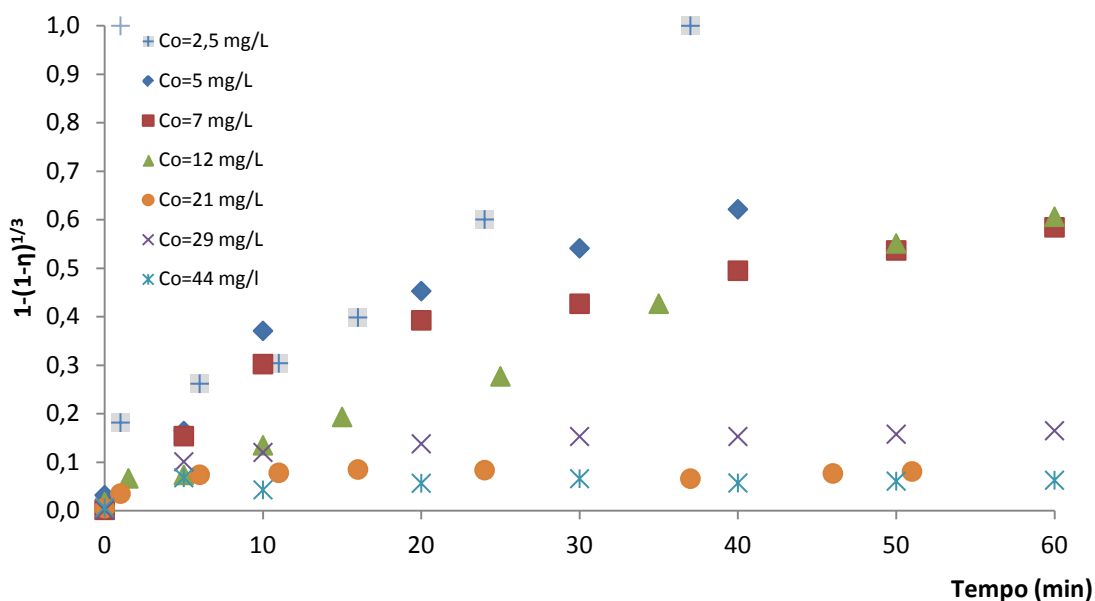


Fig. 3.19 - Evolução no tempo de $1-(1-\eta)^{1/3}$, para diferentes concentrações iniciais de crómio

3.5.2 Determinação da ordem da reacção química

Foi desenvolvido um pequeno programa informático para estimar a ordem da reacção química que ocorre na superfície das esferas de ferro e que funciona da forma seguinte: se é considerado um ensaio onde é medido a evolução no tempo das concentrações de crómio (VI), $C(t)$, pode-se calcular a evolução da eficiência da remoção do crómio em função do tempo, $\eta(t)$. Considera-se um certo valor *a priori* para a ordem da reacção e depois faz-se variar a mesma entre zero e dois, com intervalos de 0,01. A seguir, o valor da função $\gamma(t) = 1 - (1 - \eta(t))^{-\alpha+1}$ é calculado para a reacção escolhida de ordem α . A seguir, ajusta-se uma recta à função $\gamma(t)$ usando uma análise de regressão linear. Os valores da função são calculados para cada instante em que existe uma medição, e representa uma estimativa da mesma. Com os resultados obtidos de $\gamma(t)$, podemos calcular $\eta(t)$ na equação (3.11) e a partir desses valores estimar a concentração em função do tempo $C_{est}(t)$. Estes valores são comparados com os valores medidos e depois calculado o somatório dos quadrados dos resíduos (Eq. (3.12)).

$$(3.11) \quad \eta_{est} = 1 - (1 - (1 - \gamma)^{1/(-\alpha+1)})$$

$$(3.12) \quad S = \sum_{i=1}^n (C - C_{est})^2$$

Por último, os valores são armazenados e comparados, sendo o valor mínimo obtido a ordem α da reacção. Utilizando esta metodologia, a ordem da reacção foi determinada com base em vários ensaios. Os valores obtidos variam entre 0,6 e 0,8, e são consistentes com o valor obtido teoricamente (0,67). Como exemplo, a Fig. 3.20 mostra os valores de $1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1}$ para a ordem cinética que melhor se ajusta a este conjunto de dados experimentais ($\alpha=0,66$, coeficiente de correlação $R^2=0,9896$). A mesma figura também apresenta a evolução temporal das concentrações medidas e estimadas para o mesmo conjunto de dados utilizando a mesma ordem da reacção.

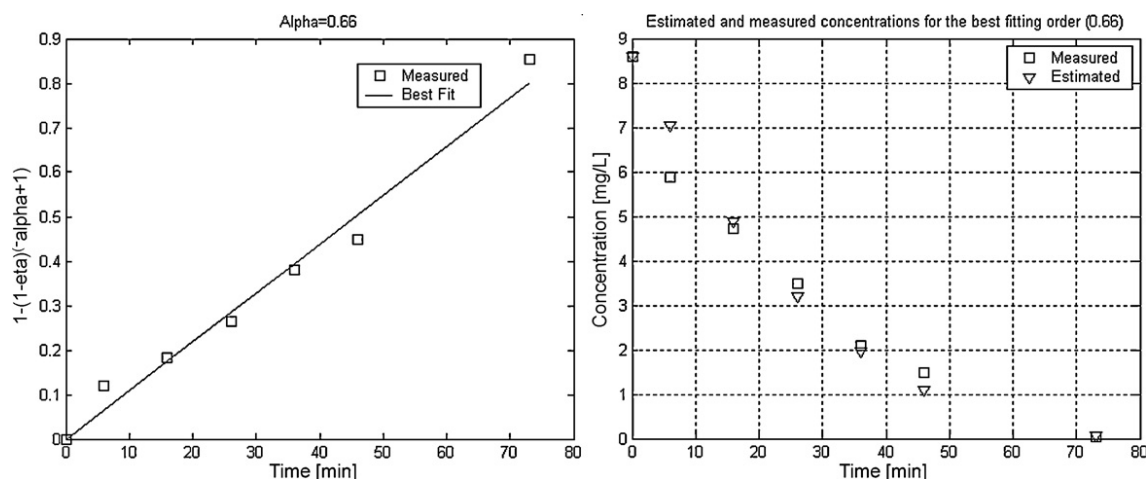


Fig. 3.20 - Valores de $1-(1-\eta)^{-\alpha+1}$, ajuste e correspondente evolução da concentração em função do tempo.

3.5.3 Determinação da constante cinética

A constante da reacção pode ser estimada com base nos dados experimentais assumindo uma ordem $\alpha=2/3$ para a reacção química. Para os dados experimentais, concentração vs. tempo, e utilizando o método de ajuste por mínimos quadrados, calcula-se o declive k da recta $1-(1-\eta)^{1/3}$. A partir das eq. (3.5) e (3.6), verifica-se que o valor do declive é:

$$(3.13) \quad k = \frac{(-\alpha+1)\beta k_1 A}{V C_0^{-\alpha+1}}$$

Considerando $\alpha=2/3$ o valor da constante k_1 é:

$$(3.14) \quad k_1 = \frac{3V k C_0^{1/3}}{\beta A}$$

O valor para todos os parâmetros é conhecido e a área superficial disponível para a reacção pode ser deduzida com base na média dos diâmetros das esferas de ferro e na quantidade total de ferro utilizado nos ensaios. A Tabela 3.8 apresenta esta metodologia e os resultados obtidos.

Os valores obtidos mostram consistência, e portanto, pode-se assumir como valor para a constante cinética $711,20 \pm 9,78 \text{ mg}^{1/3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 3.8 - Evolução da ordem da reacção e respectiva constante cinética

Ensaio		1	2	3	4
Declive da recta de ajuste	min ⁻¹	0,0107	0,0102	0,0109	0,0108
Concentração de crómio	mg·L ⁻¹	10	11,38	8,590	10,790
Factor estequiométrico	mg Cr ₂ O ₇ ⁻² /(mg Fe)	1,934	1,934	1,934	1,934
Diâmetro médio das esferas de ferro	cm	0,04	0,04	0,04	0,04
Área específica	cm ⁻¹	150	150	150	150
Área	cm ²	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Massa média duma esfera de ferro	g	0,00026	0,00026	0,00026	0,00026
Quantidade de ferro usado	g	1,5	1,5	1,5	1,5
Número de esferas		5688	5688	5688	5688
Área total da superfície disponível	cm ²	28,6	28,6	28,6	28,6
Volume de solução	cm ³	100	100	100	100
Constante cinética, k_1	mg ^{1/3} ·min ⁻¹	711,4	708,0	688,9	736,5

O modelo desenvolvido permite estabelecer a cinética da reacção entre o Cr(VI) e o Fe(0), considerando tratar-se de uma reacção heterogénea. O sucesso dos resultados obtidos é já referido por outros autores em artigos científicos publicados recentemente (Mitra, et al., 2011; Gheju, 2011).

3.6 Conclusões

A cinética da redução do crómio hexavalente por ferro elementar tem sido interpretada seguindo uma abordagem clássica com recurso à teoria cinética das reacções químicas em meio homogéneo. Uma conclusão comum é que se trata de uma reacção rápida, dependente do pH inicial da solução. Existem algumas limitações dos modelos propostos, na medida em que para concentrações mais elevadas de Cr(VI) a cinética da reacção pode ser outra. Atendendo ainda, a que a reacção é heterogénea, os modelos do tipo “*shrinking particle*” são mais adequados para as etapas iniciais da reacção. Estes modelos consideram que as esferas de ferro diminuem de volume de forma contínua devido à reacção química entre o Fe(0) e o Cr(VI), mas sempre mantendo a sua forma esférica (assumido homogeneidade e isotropia na composição da esfera).

No estudo da cinética da reacção, foi avaliada a influência de parâmetros experimentais como a quantidade de ferro, a temperatura, o pH inicial da solução reactiva, a concentração inicial de Fe(0) e Cr(VI), seguindo a abordagem clássica e

também usando estes modelos “*shrinking particle*” para a determinação da constante cinética.

Adoptando um modelo de reacção heterogénea, os resultados permitem uma interpretação sólida, coerente em termos de especiação. A adequabilidade do modelo proposto é comprovada, uma vez que a ordem de reacção obtida é convergente com o valor que o desenvolvimento teórico propõe, 2/3. A constante cinética para a reacção química na superfície, calculada em diferentes ensaios, mostra robustez, sendo o valor médio de $711,2 \text{ mg}^{1/3}\text{min}^{-1}$. Este modelo cinético foi já defendido por outros investigadores, citando este trabalho, o que comprova a importância do trabalho desenvolvido. A partir destes resultados será possível o desenvolvimento de métodos matemáticos para projectar barreiras reactivas permeáveis com maior precisão.

3.7 Bibliografia

Ai Z. [et al.] Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2008. - 18 : Vol. 42. - pp. 6955-6960.

Alowitz Michael J . e Scherer Michelle M . Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2002. - 3 : Vol. 36. - pp. 299–306.

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Bacocchi Renato, Boni Maria Rosaria e D'aprile Laura Characterization and Performance of Granular Iron as Reactive Media for TCE Degradation by Permeable Reactive Barriers [Artigo] // Water, Air, and Soil Pollution. - [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 2003. - Vol. 149. - pp. 211–226.

Bigg T. e Judd S.J. Zero-Valent Iron for Water Treatment [Artigo] // Environmental Technology. - [s.l.] : Taylor and Francis Ltd, 2000. - 6 : Vol. 21. - pp. 661-670.

Blowes D.W. [et al.] An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water. Design and Installation [Relatório]. - [s.l.] : US-EPA, 1996.

Blowes D.W., Ptacek C.J. e Jambor J.L. In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1997. - Vol. 31. - pp. 3348-3357.

Blowes David W. [et al.] Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers [Artigo] // Journal of Contaminant Hydrology. - [s.l.] : Elsevier, 2000. - Vol. 45. - pp. 123-137.

Bowers Alan R., Ortiz Carlos A. e Cardozo Roberto J. Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters [Conferência] // 41st Industrial Waste Conference. - West Lafayette : [s.n.], 1986. - pp. 465-473.

Cantrell Kirk J., Kaplan Daniel I. e Wietsma Thomas W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 1995. - Vol. 42. - pp. 201-212.

Cao Jiasheng e Zhang Wei-Xian Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 132. - pp. 213–219.

Cundy Andrew B., Whitby Laurence Hopkinson e L.D. Raymond Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review [Artigo] // Science of The Total Environment. - [s.l.] : Elsevier, 2008. - 1-3 : Vol. 400. - pp. 42-51.

El-Shazly A.H., Mubarak A.A. e Konsowa A.H. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres [Artigo] // Desalination. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 185. - pp. 307-316.

Erdem Mehmet [et al.] Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 126 B. - pp. 176-182.

Fendorf Scott E. Surface Reactions of Chromium in Soils and Water [Artigo] // Geoderma. - [s.l.] : Elsevier, 1995. - Vol. 67. - pp. 55-71.

Fiuza A. [et al.] Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175. - pp. 1042-1047.

Franco Débora V., Jardim Leonardo M. Da Silva e F. Wilson Reduction of Hexavalent Chromium in Soil and Ground Water Using Zero-Valent Iron Under Batch and Semi-

Batch Conditions [Artigo] // Water, Air, & Soil Pollution. - [s.l.] : Springer Netherlands, Fevereiro de 2008. - 1-4 : Vol. 197. - pp. 49-60.

Gheju M e Iovi A Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Gheju Marius Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems [Artigo] // Water, Air & Soil Pollution. - [s.l.] : Springer, 2011.

Gould J.P. The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron [Artigo] // Water Research. - 1982. - 6 : Vol. 16. - pp. 817-877.

Guha S Bhargava P Removal of chromium from synthetic plating waste by zero-valent iron and sulfate-reducing bacteria [Artigo] // Water Environment Research. - Jul-Ago de 2005. - 4 : Vol. 77. - pp. 411-416.

Henderson Andrew D. e Demond Avery H. Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review [Artigo] // Environmental Engineering Science / ed. Mary Ann Liebert Inc. - 2007. - 4 : Vol. 24. - pp. 401-423 .

Kerkar Moussa, Robinson James e Forty A. John In Situ Structural Studies of the Passive Film on Iron and Iron/ Chromium Alloys using X-Ray Absorption Spectroscopy [Artigo] // Faraday Discuss. Chem. Soc. - 1990. - Vol. 89. - pp. 31-40.

Kota J. e Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation [Artigo] // Environmental Pollution. - 2000. - Vol. 107. - pp. 263-283 .

Lai Keith C. K. e Lo Irene M. C. Removal of Chromium (VI) by Acid-Washed Zero-Valent Iron under Various Groundwater Geochemistry Conditions [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 2008. - 4 : Vol. 42. - pp. 1238–1244.

Lee JW [et al.] Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater [Artigo] // Journal of Hazardous Material. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - 1-3 : Vol. 180. - pp. 354-360.

Lin Chin Jung e Lo Shang-Lien Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 39. - pp. 1037–1046.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Mitra Pallavi [et al.] Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model [Artigo] // Chemical Engineering Journal. - [s.l.] : Elsevier, 2011.

Mukhopadhyaya Biswajit, Sundquistb Jon e Schmitz Rodney J. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II) [Artigo] // Journal of Environmental Management. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - Vol. 82. - pp. 66–76.

Noubactep C. e Care S. Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal [Artigo] // CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. - [s.l.] : Elsevier Science, 2010. - 3 : Vol. 163. - pp. 454-460 .

Noubactep C. e Schöner A. Fe0-based alloys for environmental remediation: Thinking outside the box [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - 2009. - 1-3 : Vol. 165. - pp. 1210-1214 .

Noubactep C. Elemental metals for environmental remediation: Learning for cementation process [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - 2010. - Vol. 181. - pp. 1170-1174.

Noubactep C. Metallic iron for safe drinking water worldwide [Artigo] // Chemical Engineering Journal. - 2010. - 2 : Vol. 165. - pp. 740-749 .

Noubactep C. Processes of Contaminant Removal in “Fe0-H2O” Systems Revisited: The Importance of Co-Precipitation [Artigo] // The Open Environmental Journal. - [s.l.] : Bentham Science Publishers Ltd., 2007. - 9-13 : Vol. 1.

Noubactep C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron : review [Artigo] // Water SA. - 2010. - 5 : Vol. 36. - pp. 663 - 670 .

Palmer C. D. e Puls R. W. Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils [Relatório] / Office of Research and Development ; USEPA. - 1994.

Ponder Sherman M. [et al.] Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants [Artigo] // Chemistry of materials. - [s.l.] : ACS Publications, 1991. - 2 : Vol. 13. - pp. 479–486.

Powell Robert M. [et al.] Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation [Relatório]. - Washington DC : EPA US, 1998.

Puigdomenech Ignasi Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. - [s.l.] : KHT Royal Institute of Technology, 2004/2010.

Richardson John P. e Nicklow John W. In Situ permeable reactive barriers for groundwater contamination [Artigo] // Soil & Sediment Contamination . - 2002. - 2 : Vol. 11. - pp. 241-268.

Scherer M.M. [et al.] Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up [Artigo] // Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology. - 2000. - Vol. 30. - pp. 363-411.

Selvaraj K., Manonmani S. e Pattabhi S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge [Artigo] // Bioresource Technology. - [s.l.] : Elsevier, 2003. - Vol. 89. - pp. 207–211.

Vega António, Fiuza António e Guimarães Fernanda Insight into the Phenomenology of the Cr(VI) Reduction by Metallic Iron Using an Electron Probe Microanalyzer [Artigo] // Langmuir / ed. Society American Chemical. - 2010. - 14 : Vol. 26. - pp. 11980–11986.

Vikesland Peter J. [et al.] Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: changes in solute transport properties over time [Artigo] // Journal of Contaminant Hydrology. - [s.l.] : Elsevier, 2003. - Vol. 64. - pp. 3– 33.

Xu Yinhui e Zhao Dongye Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - Vol. 41. - pp. 2101 – 2108.

Yang J.E., Ok J.S. Kim: Y.S. e Yoo K.R. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons [Artigo] // Water Science & Technology. - [s.l.] : Pergamon Press, 2007. - 1-2 : Vol. 55. - pp. 197-202.

Yinhui Xu Dongye Zhao Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles [Artigo] // Water Research. - 2007. - 10 : Vol. 41. - pp. 2101-2108.

Capítulo 4. Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem heterogênea

4. Cinética Cr(VI) – Fe(0). Abordagem heterogénea

4.1 Sumário do Capítulo

Neste capítulo descrevem-se os ensaios e os resultados obtidos para determinar a evolução temporal da granulometria das partículas de ferro elementar quando em contacto com soluções de Cr(VI), com o objectivo de determinar a influência da superfície específica na velocidade da reacção e obter dados quantitativos para justificar um modelo de cinética heterogénea e estudar a existência e o comportamento da camada passivadora.

Foram analisados os modelos matemáticos de cinética heterogénea mais frequentemente utilizados, nomeadamente os modelos “Shrinking Particle” e “Shrinking Core”.

Foram realizados três ensaios diferentes utilizando ferro com a mesma composição e granulometrias diferentes para determinar a influência da área específica e a formação da camada de passivação com recurso a captação de imagens ampliadas e software específico. As imagens serviram de base para realizar análises estatísticas da evolução temporal das curvas granulométricas das amostras. No ensaio 3 realizaram-se lavagens intermédias do ferro para retirar a camada de passivação formada.

Para além de se verificar uma forte influência da superfície específica na cinética da reacção e na eficiência da remoção do Cr(VI), ficou claramente demonstrado a formação de camada de passivação que impede o progresso da reacção.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicada no *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010), com o título “*Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron*” nos Proceedings (com revisão) do congresso Internacional CONSOIL 2010 que teve lugar em Saltzburg, com o título “*Contribute To The Study of The Heterogeneous Kinetics Of Cr(VI) Reduction By Zero-Valent Iron*”.

4.2 Introdução

As barreiras reactivas permeáveis (BRP) são, como já se referiu no capítulo 1, sistemas passivos para a remediação de águas subterrâneas. O método consiste em colocar uma barreira que contém agentes químicos ou bioquímicos capazes de remover ou transformar o contaminante no percurso duma pluma do mesmo, resultando num processo com baixos custos operativos quando comparados com outras tecnologias de remediação (FRTR, 2002). Esta tecnologia, que começou a utilizar Fe(0) como meio reactivo para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos halogenados em meados dos anos 90, é também eficiente no tratamento de aniões metálicos como o Cr(VI), As(V), As(III) e o Se(VI) (Blowes, et al., 1999; Wilkin, et al., 2005).

O Fe(0) tem sido largamente utilizado como reagente para a redução de Cr (VI) a Cr (III) em BRP. Esta redução do Cr(VI) em solução segue uma cinética heterogénea, embora tenha sido normalmente considerada como uma reacção de primeira ordem, ou como uma pseudo-primeira ordem de grau 0,5 (Blowes, et al., 1999) utilizando a abordagem clássica para reacções homogéneas, o que é inadequado.

Embora tenha sido estabelecido nos capítulos anteriores a melhor e mais correcta adaptação de modelos cinéticos heterogéneos para a reacção de partículas sólidas de ferro com soluções de Cr(VI), alguns aspectos fundamentais da fenomenologia da reacção, com fortes implicações conceituais para o modelo cinético, ainda não estão devidamente esclarecidos. No caso das reacções sólido-líquido é possível discriminar três resistências no sistema: (a) a difusão do reagente líquido através da camada de difusão, (b) a reacção química na interface sólido-líquido, e (c) a difusão dos produtos da reacção através da camada de difusão para a solução. De acordo com a importância relativa da resistência, dois tipos principais de modelos são usados: (a) Modelo de Encolhimento da Partícula (“Shrinking Particle Model”, SPM) e (b) Modelos de Encolhimento do Núcleo (“Shrinking Core Models, SCM) (Pritzker, 1995; Fuerstenau, et al., 2003; Hsu, et al., 2009; Naiya, et al., 2009). Na SPM, a etapa limitadora é a difusão do reagente em solução através da camada de difusão de Nernst e as partículas sólidas encolhem com o tempo, uma vez que são consumidas na reacção. O passo limitador no caso dos SCM pode ser a difusão através da camada de Nernst, ou a difusão através da camada de produto, com vários modelos interpretativos, como o modelo padrão SCM, ou algumas variações sobre ele, como os modelos de Crank-Ginstling-Brounstein model (Opfermann, 2000; Aaltonen, 2005) e o modelo de Valensi (Hsu, et al., 1975), ou a reacção química na superfície sólida, ou uma mistura em simultâneo de diversos controlos.

Como abordagem inicial, assume-se este tipo de modelos, que são os que melhor se ajustam à fenomenologia exposta, e onde a cinética é proporcional à área da superfície de ferro disponível, ao volume inicial da solução e à concentração de crómio elevada a uma potência, que é a ordem da reacção química que ocorre na superfície; considera-se o valor de $2/3$, obtido no capítulo anterior, com base na semelhança com modelos “shrinking/core particle” com simetria esférica (Fiuza, et al., 2010).

Em seguida faz-se uma pequena descrição dos modelos cinéticos heterogéneos que se aplicam a este caso.

4.2.1 Modelos heterogéneos: “Shrinking Core/ Shrinking Particle”

Os primeiros modelos de cinética heterogénea do tipo “shrinking core” surgiram inicialmente nas décadas dos anos 50 e 60 do século passado, para estudar os processos químicos que envolviam gases e sólidos. Os primeiros foram desenvolvidos por Yagi e Kunii em 1956 e 1961 respectivamente (Levenspiel, 1999).

4.2.1.1 Modelos “Shrinking Core”

O modelo “shrinking core”, assume que o núcleo não alterado da fase sólida diminui à medida que a reacção ocorre, mas está sempre rodeado de produtos da reacção. A zona de reacção move-se, portanto, no interior do sólido, deixando por trás material completamente alterado e inerte resultante da reacção ou que faz parte da composição inicial do grão e que não toma parte da reacção (Fig. 4.1 e Fig. 4.2).

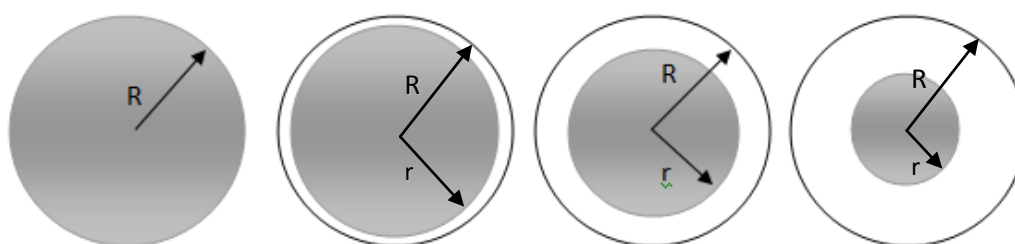


Fig. 4.1 – Modelo de “Shrinking Core”

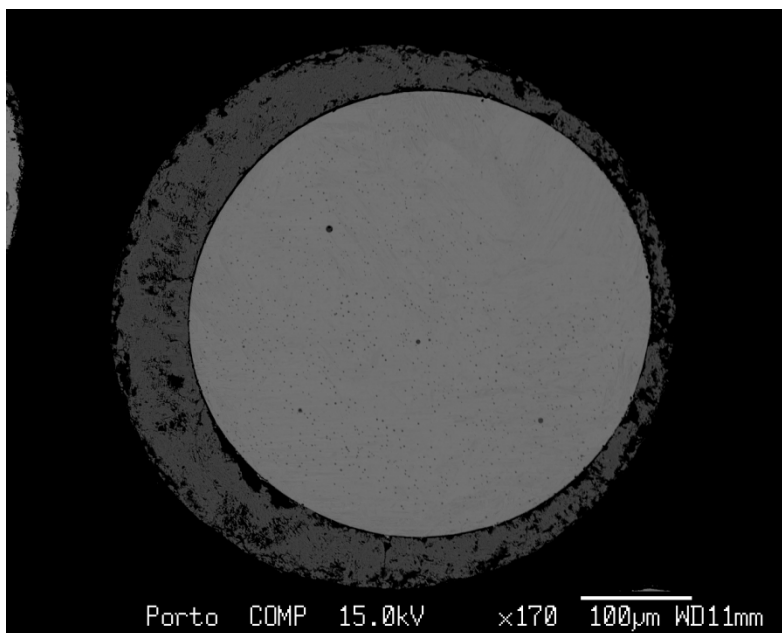
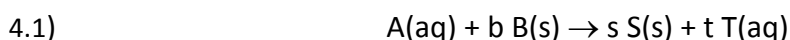


Fig. 4.2 -Imagem da secção duma bola de ferro alterada seguindo o modelo shrinking core obtida com electron probe

Admite-se que a partícula mantém, aproximadamente, a sua forma e tamanho exterior durante o processo reactivo. Se seccionamos o grão de ferro, observa-se um núcleo sólido ainda não alterado rodeado por uma camada de produtos de reacção; a fronteira entre o núcleo e esta camada pode não ser tão definida como a que se apresenta na Fig. 4.2.

Considere-se a seguinte situação genérica: um sólido B reage com uma solução aquosa A, produzindo um produto sólido S e um ião T em solução (Eq. 4.1).



Onde b, s e t são os coeficientes estequiométricos, escritos de forma a que o coeficiente estequiométrico de A seja 1. Admite-se que a reacção é irreversível, e que as partículas, que têm inicialmente uma forma esférica, conservarão sempre esta forma, uma vez que a lixiviação é admitida como isotrópica. Seja R o raio inicial e r o raio em qualquer instante posterior, distinguem-se três etapas limitadoras determinantes no sistema:

- a) Difusão através da camada limite;
- b) Reacção química na superfície do núcleo do sólido com o líquido;
- c) Difusão através da camada de produtos da reacção.

4.2.1.1.1 Difusão através da camada limite

Se o produto da reacção for poroso o processo é controlado por difusão através da camada limite. Neste caso, apesar da área superficial diminuir com o tempo, a área da superfície específica através da qual se dá a difusão é constante. Quando a difusão do reagente A (Eq. 4.1)) através da camada limite de Nernst é o passo limitante, a concentração de A é uniforme até $r=R+\delta$ e praticamente nula em $r=R$, estando o perfil de concentrações representado na Fig. 4.3, sendo δ a espessura da camada limite.

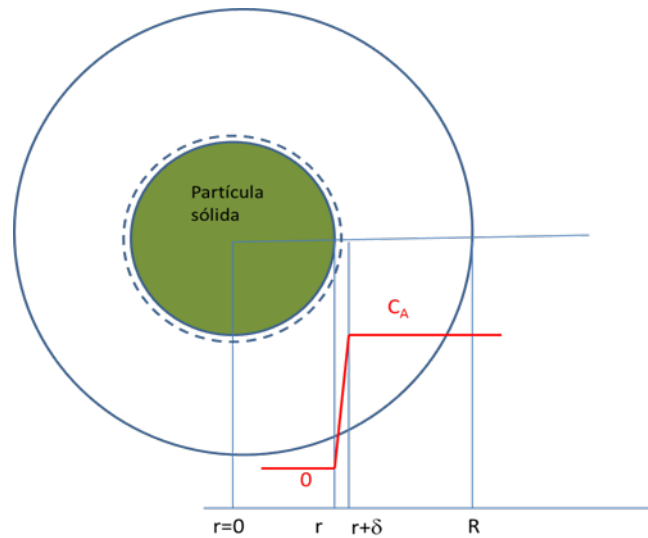


Fig. 4.3 - Difusão através da camada limite. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera (sólido poroso)

A cinética de B pode ser descrita da seguinte forma:

$$(4.2) \quad -\frac{1}{S} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

S = Área da superfície das partículas = $4\pi R^2$

N_A e N_B , número de moles de A e B, respectivamente.

Mas

$$(4.3) \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k(C_A^0 - C_A^s)$$

em que

k = Coeficiente de transferência de massa

C_A^0 = Concentração de A na solução

C_A^s = Concentração de A na superfície

Se a cinética é controlada pela difusão $C_A^s \approx 0$. Portanto,

$$(4.4) \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = kbC_A^0$$

sendo $S = 4\pi R^2$, constante.

Sabe-se por outro lado que

$$(4.5) \quad N_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

donde resulta

$$(4.6) \quad \frac{dN_B}{dt} = 4\pi r^2 \rho \frac{dr}{dt}$$

Substituindo, teremos

$$(4.7) \quad -\frac{r^2 \rho}{R^2} \cdot \frac{dr}{dt} = kbC_A^0$$

ou ainda

$$(4.8) \quad -\int_R^r r^2 dr = \frac{kbR^2 C_A^0}{\rho} \int_0^t dt$$

$$(4.9) \quad R^3 - r^3 = \frac{3kbR^2 C_A^0}{\rho} t$$

ou

$$(4.10) \quad r^3 = R^3 - \frac{3kbR^2 C_A^0}{\rho} t$$

Isolando em (4.9) o parâmetro t, resulta

$$(4.11) \quad t = \frac{\rho}{3kbR^2 C_A^0} (R^3 - r^3)$$

ou

$$(4.12) \quad t = \frac{\rho R}{3kbC_A^0} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right]$$

O tempo necessário (t_{com}) para a dissolução total da fase sólida ($r=0$) será calculado por

$$(4.13) \quad t_{com} = \frac{\rho R}{3kbC_A^0}$$

Por outro lado o rendimento da lixiviação pode ser calculado por

$$(4.14) \quad \eta = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{R^3}$$

$$(4.15) \quad t = \frac{\rho R}{3kbC_A^0} \cdot \eta$$

Donde resulta

$$(4.16) \quad \eta = \frac{t}{t_{com}}$$

4.2.1.1.2 Difusão através da camada de produtos da reacção

Neste caso a concentração de A é uniforme desde o seio da solução até $r=R$ e tende para zero na proximidade da superfície do núcleo de raio r (ver Fig. 4.4). Portanto, considerando-se o estado estacionário, teremos

$$(4.17) \quad -\frac{dN_A}{dt} = -4\pi r^2 J_A = \text{constante}$$

$$(4.18) \quad J_A = -D_e \frac{dC_A}{dr}$$

Sendo J_A o fluxo de A, D_e , a difusividade efectiva e C_A , a concentração de A.

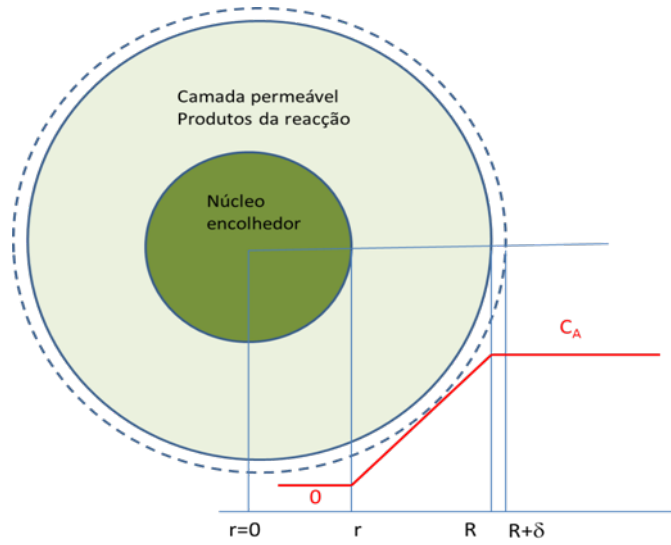


Fig. 4.4 - Difusão através da camada de produtos. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera

A difusividade efectiva esta relacionada com a difusividade através da expressão

$$(4.19) \quad D_e = D \frac{\varepsilon}{\tau}$$

Sendo ε a porosidade, sempre inferior a 1, e τ a tortuosidade (≥ 1).

$$(4.20) \quad -\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr}$$

ou

$$(4.21) \quad -\frac{dN_A}{dt} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e dC_A$$

Integrando

$$(4.22) \quad -\frac{dN_A}{dt} \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_A}^0 dC_A$$

Resulta

$$(4.23) \quad \frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D_e C_A$$

Notar que

$$(4.24) \quad bdN_A = dN_B = 4\pi \rho r^2 dr$$

e portanto

$$(4.25) \quad \frac{4\pi\rho r^2}{b} \frac{dr}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D_e C_A$$

ou

$$(4.26) \quad \frac{dr}{dt} \left(r - \frac{r^2}{R} \right) = - \frac{D_e C_A b}{\rho}$$

ou ainda

$$(4.27) \quad - \int_R^r \left(r - \frac{r^2}{R} \right) dr = \frac{D_e C_A b}{\rho} \int_0^t dt$$

Integrando

$$(4.28) \quad \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^3}{3R} \right]_r^R = \frac{D_e C_A b}{\rho} t$$

donde resulta

$$(4.29) \quad \frac{R^2}{6} - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3R} = \frac{D_e C_A b}{\rho} t$$

Arranjando, resulta

$$(4.30) \quad t = \frac{\rho}{D_e C_A b} \left(\frac{R^2}{6} - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3R} \right) = \frac{\rho R^2}{6 D_e C_A b} \left[1 - 3 \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right]$$

O tempo necessário para a lixiviação completa ($r=0$) será dado por

$$(4.31) \quad t_{com} = \frac{\rho R^2}{6 D_e C_A b}$$

Donde resulta

$$(4.32) \quad t = t_{com} \left[1 - 3 \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right]$$

Em termos de rendimento, a expressão que resulta será

$$(4.33) \quad t = t_{com} \left[1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta) \right]$$

4.2.1.1.3 Reacção química na superfície do núcleo

Quando a reacção química é o passo limitante, a concentração de A permanece constante até à superfície da partícula (Fig. 4.5). Teremos, no estado estacionário

$$(4.34) \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{S} \frac{dN_A}{dt} = bkC_A$$

sendo k a constante cinética da reacção, admitida como sendo de pseudo 1ª ordem e irreversível.

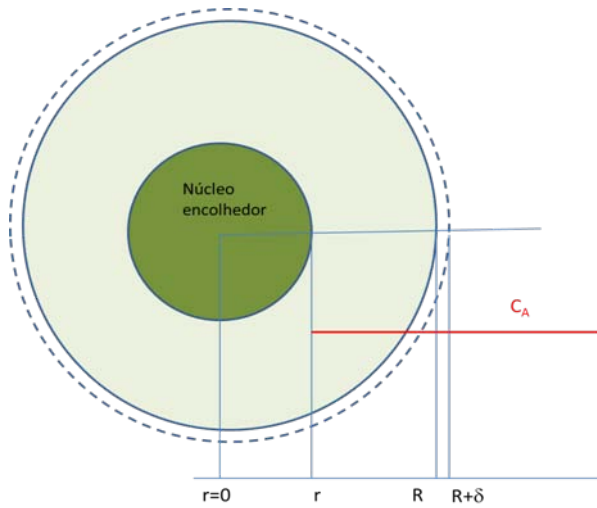


Fig. 4.5 - Reacção química na superfície. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera

Teremos então

$$(4.35) \quad -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho \right) = bkC_A$$

Donde resulta

$$(4.36) \quad -\rho \int_R^r dr = bkC_A \int_0^t dt$$

Ou seja

$$(4.37) \quad r = R - \frac{bkC_A}{\rho} t$$

O tempo necessário para uma lixiviação completa ($r=0$) será dado por

$$(4.38) \quad t_{com} = \frac{R\rho}{bkC_A}$$

Teremos ainda

$$(4.39) \quad \frac{t}{t_{com}} = 1 - \frac{r}{R}$$

Ou ainda

$$(4.40) \quad \frac{t}{t_{com}} = 1 - (1 - \eta)^{1/3}$$

1.1.1.1.- Controlo misto

Ainda existem situações em que os três mecanismos limitadores expostos anteriormente estão presentes com igual relevância ou com diferentes pesos no processo, como se simboliza na Fig. 4.6.

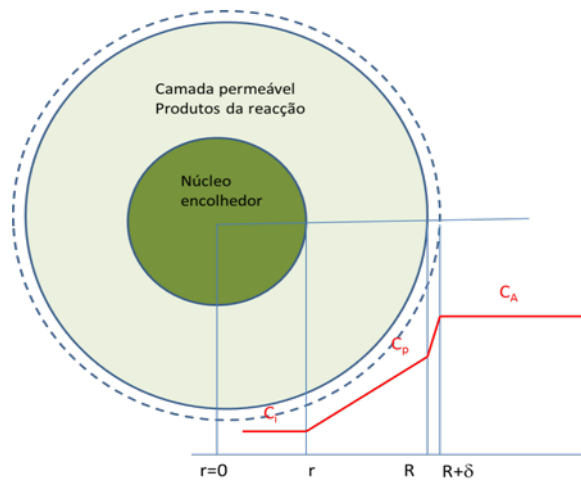


Fig. 4.6 - Controlo misto. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera

4.2.1.2 Modelos “Shrinking Particle”

O modelo “shrinking particle” considera que o tamanho das partículas de um reagente sólido, como o Fe(0) , diminui quando reage com uma fase líquida (Fig. 4.7). Os produtos sólidos da reação tornam-se autônomos e separam-se da fase sólida.

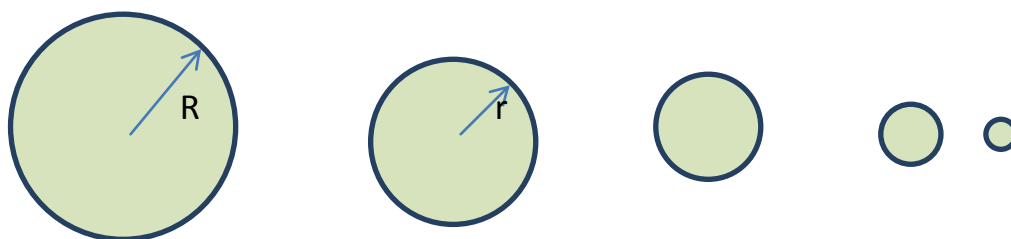


Fig. 4.7 -Modelo “Shrinking Particle”

Admitindo que a camada permeável dos produtos da reação não existe, sendo os produtos rapidamente conduzidos para o seio da solução através de agitação. As partículas, à medida que reagem diminuem de calibre existindo um filme onde ocorre a difusão entre a superfície da partícula e o seio da solução (Fig. 4.8).

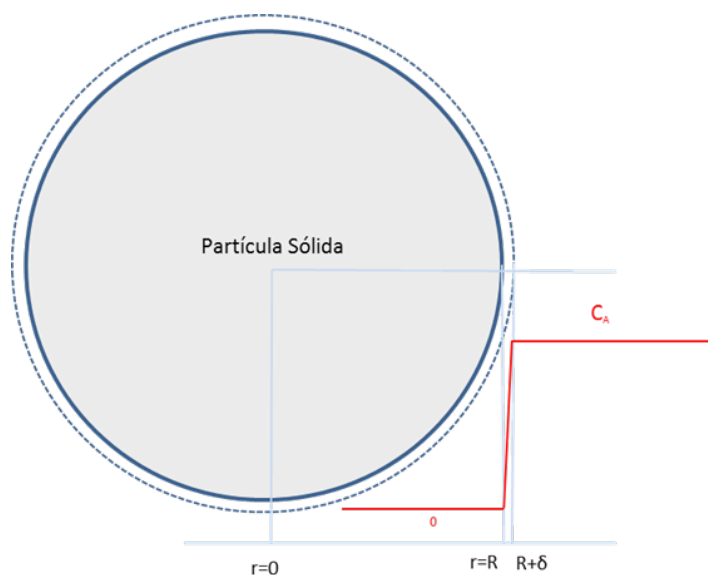


Fig. 4.8 - Difusão através da camada limite. Perfil das concentrações da solução na vizinhança da esfera

Como a difusão do reagente A através da camada limite é o passo limitante, a concentração de A é uniforme até $r+\delta$ e praticamente nula em r , estando o perfil de concentrações representado na Fig. 4.8, sendo δ a espessura da camada-limite. A cinética de B pode ser descrita da seguinte forma:

$$(4.41) \quad -\frac{1}{S} \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

S = Área da superfície das partículas = $4\pi R^2$

N_A e N_B , são o número de moles de A e B.

Mas

$$(4.42) \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k(C_A^0 - C_A^s)$$

k = Coeficiente de transferência de massa

C_A^0 = Concentração de A na dissolução

C_A^s = Concentração de A na superfície

Se a cinética é controlada pela difusão $C_A^s \approx 0$. Portanto

$$(4.43) \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = kbC_A^0$$

sendo $S = 4\pi r^2$ temporalmente variável.

Sabe-se por outro lado que

$$(4.44) \quad N_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

Donde resulta

$$(4.45) \quad \frac{dN_B}{dt} = 4\pi r^2 \rho \frac{dr}{dt}$$

ρ = Densidade molar (mol/vol)

r = Rádio da partícula

Substituindo, teremos

$$(4.46) \quad -\rho \cdot \frac{dr}{dt} = kbC_A^0$$

Ou ainda

$$(4.47) \quad -\int_R^r dr = \frac{kbC_A^0}{\rho} \int_0^t dt$$

Integrando,

$$(4.48) \quad R - r = \frac{kbC_A^0}{\rho} t$$

ou

$$(4.49) \quad r = R - \frac{kbC_A^0}{\rho} t$$

Nos subcapítulos seguintes serão apresentadas as metodologias desenvolvidas e os resultados obtidos que permitem propor um modelo matemático que represente o processo que ocorre na reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI).

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Materiais

4.3.1.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nos diferentes ensaios de uso habitual nos laboratórios foram acetona ($\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), todos eles de qualidade analítica. Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) da Merck. As soluções mais concentradas de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução rigorosa em água de $0,1415 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A partir desta solução, preparam-se as soluções mais diluídas, medindo volumes rigorosos, de forma a obter uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A água utilizada na preparação das soluções era água desionizada com uma condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C , obtida por purificação de água de distribuição geral do laboratório, por passagem através de resinas de troca iónica de

leitos separados e seguidamente de leito misto. Foi utilizada para a análise quantitativa de Cr(VI) 1,5-difenilcarbazida da Merck.

As partículas de ferro utilizadas, com uma geometria esférica, apresentam a seguinte composição química segundo o fabricante: Fe > 98.5%, C—0.095%, Si—0.15%, Mn—1.15%, P—0.015% e S—0.015%; aparecem vestígios de cobre, crómio e manganés. O tamanho das esferas utilizadas variou entre 0,3 - 0,6 mm (ensaio 1) e 0.8 - 1,20 mm (ensaios 2 e 3) de diâmetro (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Tipos de ferros utilizados

Esferas de ferro		Massa inicial de ferro (g)	Calibres (mm)
	1	1,5015	0,3 – 0,6
	2	1,5008	0,8 – 1,2
	3	1,5014	0,8 – 1,2

4.3.1.2 Equipamento

As concentrações de Crómio (VI) em solução foram determinadas utilizando um espectrofotómetro UV-VIS de feixe duplo Cary Varyan 100 Conc. A absorvância foi medida a 540 nm em cuvets de plástico de 1 centímetro de largura.

Os ensaios foram realizados utilizando um banho de água SBS30 com agitação contínua de 100 rpm, a temperatura controlada.

O pH final foi medido com um medidor de pH Crison GLP-22 equipado com um eléctrodo combinado de vidro, Consort o qual foi calibrado com padrões pH4, pH7 e pH9.

Os precipitados coloidais foram recolhidos através da filtração das soluções utilizando membranas de celulose de 0,45 μm . A filtração foi realizada com recurso a uma bomba de vácuo Knf Neuberger Tipo N035ATe a um sistema de filtração Pall.

Durante os ensaios, as esferas de ferro foram fotografadas com uma câmara digital Sony PCO-CCB SensiCam com um sistema óptico de amplificação de imagem conectado a um computador utilizando o software CAMWARE v2.12.

As imagens foram processadas utilizando o software Scion Image com rotinas criadas para o efeito. Posteriormente foram retiradas amostras de ferro e montadas em suportes de resina para poderem ser executadas as medidas numa sonda electrónica (EPMA– Electron Probe Microanalyzer) equipada com espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS) com o objectivo de realizar mapeamentos superficiais da distribuição espacial dos elementos ferro, crómio e oxigénio.

O EPMA utilizado foi um “Field Emission Electron Microanalyzer”, da marca JEOL, modelo F-8500, equipado com cinco espectrómetros dispersivos. Todos os mapas de raios X foram obtidas com 15 kV, 60 nA, 10 ms de tempo de interrupção e com um diâmetro de sonda de 1 μm .

4.3.2 Métodos

4.3.2.1 Análise do Cr(VI)

As soluções padrão de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas pela dissolução de 0,1415 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 100 mL de água desionizada com condutividade inferior a 0,1 S/cm. As soluções de Cr(VI) mais diluídas foram preparadas diluindo rigorosamente a solução do padrão mais concentrado. O pH foi ajustado com adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (1N) ou ácido sulfúrico (0,2N).

O Cr(VI) foi determinado por colorimetria através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2N), segundo o método exposto no Standard Methods (APHA, 2005).

Todo o material de vidro foi lavado previamente com uma solução de ácido nítrico (10%) para remover pequenas impurezas.

4.3.2.2 Determinação da variação da granulometria das esferas

Esferas de ferro de diferentes granulometrias e com massas aproximadas de 1,5 g (Tabela 4.1) foram colocadas em reactores (copos de vidro) devidamente identificados que continham cada um 500 mL de uma solução de Cr(VI) com uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta concentração de crômio, junto com a quantidade de ferro utilizada, permite que a reacção decorra num intervalo de tempo adequado. As esferas de ferro foram pré-lavadas com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N. Os reactores foram selados com parafilme de forma a evitar evaporação de água e consequente alteração das concentrações de Cr(VI). A duração da experiência foi de um mês, aproximadamente. As amostras não foram agitadas.

Os ensaios 1 e 2 foram realizados nas mesmas condições. No ensaio 3, as esferas foram várias vezes retiradas da solução para realizar lavagens com ácido sulfúrico, e depois reintroduzidas na solução de forma a retirar a camada de passivação e assim avaliar a sua importância.

As esferas foram fotografadas dentro da própria solução (Fig. 4.9). Posteriormente, a partir das fotografias foram medidos os diâmetros das partículas e a sua evolução temporal com recurso a uma rotina de cálculo programada para o efeito. Os dados obtidos foram então submetidos a uma análise estatística e verificou-se que a distribuição granulométrica segue uma distribuição log-normal cujos parâmetros mudam com o tempo; esta hipótese foi testada e validada por meio do teste Kolmogorov-Smirnov.



Fig. 4.9 - Dispositivo de captação das imagens das esferas de ferro em solução de Cr(VI)

Posteriormente, algumas amostras das esferas de ferro foram recolhidas, colocadas numa resina de suporte que foi polida e posteriormente analisadas. Um exemplo da BSE (“backscatter electron images”) é mostrado na Fig. 4.10. Foram também colocadas em suporte de resina e analisadas da mesma forma amostras dos precipitados recolhidos.

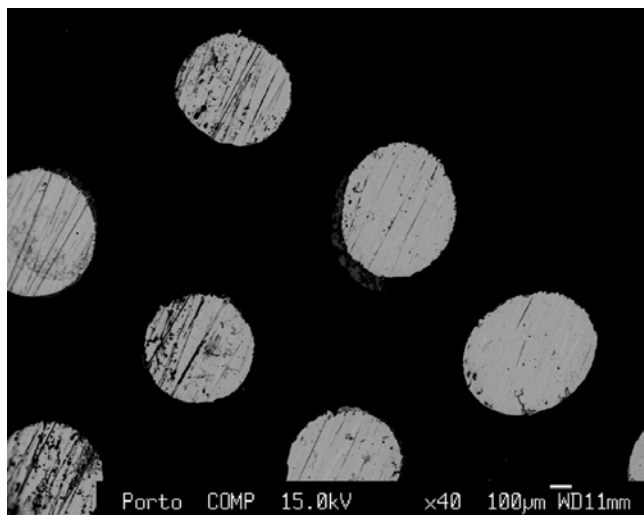


Fig. 4.10 - Esferas de ferro embebidas em resina e polidas (ampliação x40)

4.4 Evolução temporal da granulometria das esferas de ferro metálico na reacção com Cr(VI) em solução

A fim de estabelecer um modelo fenomenológico baseado numa cinética heterogénea, e que se ajuste ao processo real, determinou-se a evolução da distribuição do tamanho das partículas de ferro de massa conhecida adicionadas a soluções de Cr(VI) com diferentes concentrações.

Estes dados, em conjunto com a evolução temporal das concentrações de Cr (VI) nas soluções e as imagens das esferas de ferro no final do ensaio, utilizando uma EPMA, permitiram recolher informações fundamentais para o estabelecimento dum modelo fenomenológico cinético heterogéneo da reacção.

4.4.1 Captação de imagens e medida do diâmetro das esferas de ferro

Para poder determinar a evolução do tamanho das esferas de ferro no seio da solução de Cr(VI), foi preparado o dispositivo que se apresenta na Fig. 4.11. A câmara, com

uma iluminação adequada e ligada ao computador, transmite imagens ampliadas a um software que permite fazer as medições dos diâmetros das esferas. Foram captadas várias fotografias por cada amostra desde uma posição zenital, num período de cerca dum mês para posteriormente serem tratadas.



Fig. 4.11 - Dispositivo para a determinação da evolução granulométrica das partículas de ferro

O aparecimento de precipitados como consequência da reacção aumentou a turbidez da solução (Fig. 4.12) dificultando a captação de imagens, pelo que as soluções tiveram que ser periodicamente filtradas com uma membrana microporosa de $0,45\ \mu\text{m}$ (Fig. 4.13) de forma a poder continuar com o ensaio.

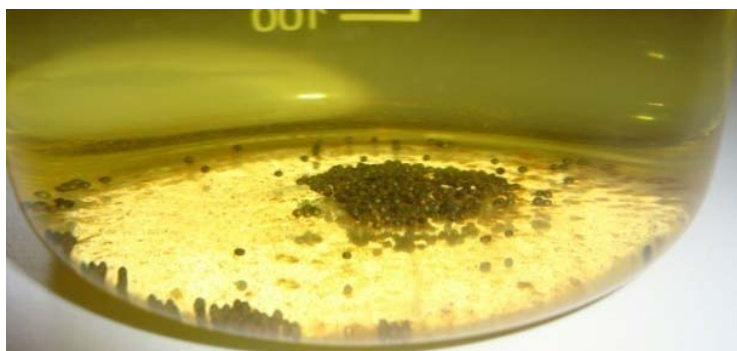


Fig. 4.12 - Formação de precipitados e aumento da turbidez



Fig. 4.13 - Filtros com precipitado

As Fig. 4.14 e Fig. 4.15 ilustram algumas das imagens captadas com o dispositivo utilizado. A quadrícula que aparece nas imagens, de lado 1 mm, serve como referencial para a determinação dos diâmetros das partículas, uma vez que, como se pode constatar, apresentam formas esféricas ou pseudo-esféricas.

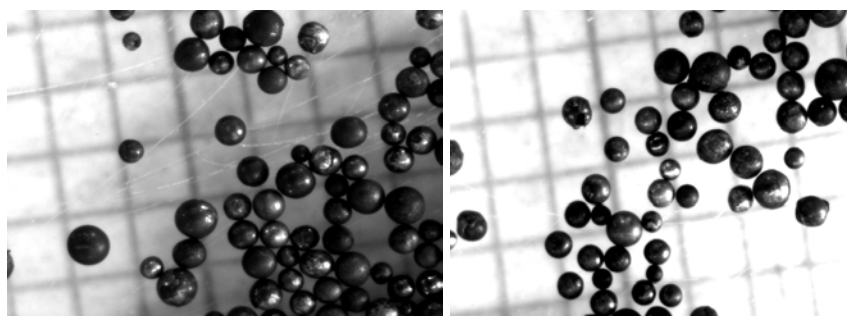


Fig. 4.14 - Imagens de partículas de ferro em solução. Amostra 1 (0,3-0,6 mm).

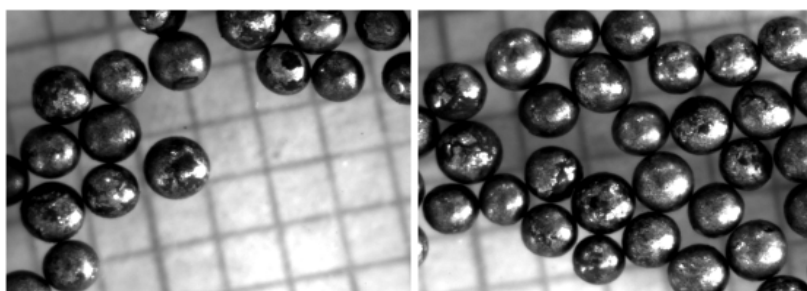


Fig. 4.15 - Imagens de partículas de ferro em solução. Amostras 2 e 3 (0,8-1,2 mm)

A determinação da curva granulométrica das amostras foi realizada captando várias fotografias das esferas para, desta forma garantir a representatividade da amostra.

Este processo foi também repetido no tempo para poder assim determinar a evolução da granulometria de cada uma das amostras à medida que a reacção avança.



Fig. 4.16 - Medição do diâmetro das esferas de ferro

Em seguida, utilizando as ferramentas informáticas atrás referidas, o Camware v2.12, e uma pequena rotina de cálculo, procedeu-se à determinação dos diâmetros de cada uma das esferas tomando como referência a quadrícula de lado 1 mm (Fig. 4.16).

Para verificar o modelo de ajuste log-normal da distribuição dos dados foi utilizado o teste de Kolmogorov Smirnov (Metchev, et al., 2002). Trata-se dum teste de qualidade de ajuste que faz a comparação entre a função de repartição (distribuição cumulativa) verificada na amostra e a correspondente repartição teórica. O algoritmo determina o ponto em que as duas distribuições apresentam maior divergência, considerando o desvio máximo o valor absoluto maior da diferença entre as distribuições observada e teórica. Para um nível de significância escolhido, por exemplo, $\alpha=0,05$, o desvio máximo é 0,0452, o que conduz a aceitar a hipótese de normalidade da distribuição dos logaritmos do calibre das esferas. A Fig. 4.17 apresenta o gráfico das frequências cumulativas observadas e esperadas.

A título de exemplo, ilustra-se a aplicação à medição dos calibres efectuada através da análise de fotografias tiradas à amostra 1 (esferas de ferro de calibre entre 0,3 e 0,6 mm), no dia 0 (Fig. 4.17) para a totalidade dos dados obtidos nas condições descritas no anexo 4.7.

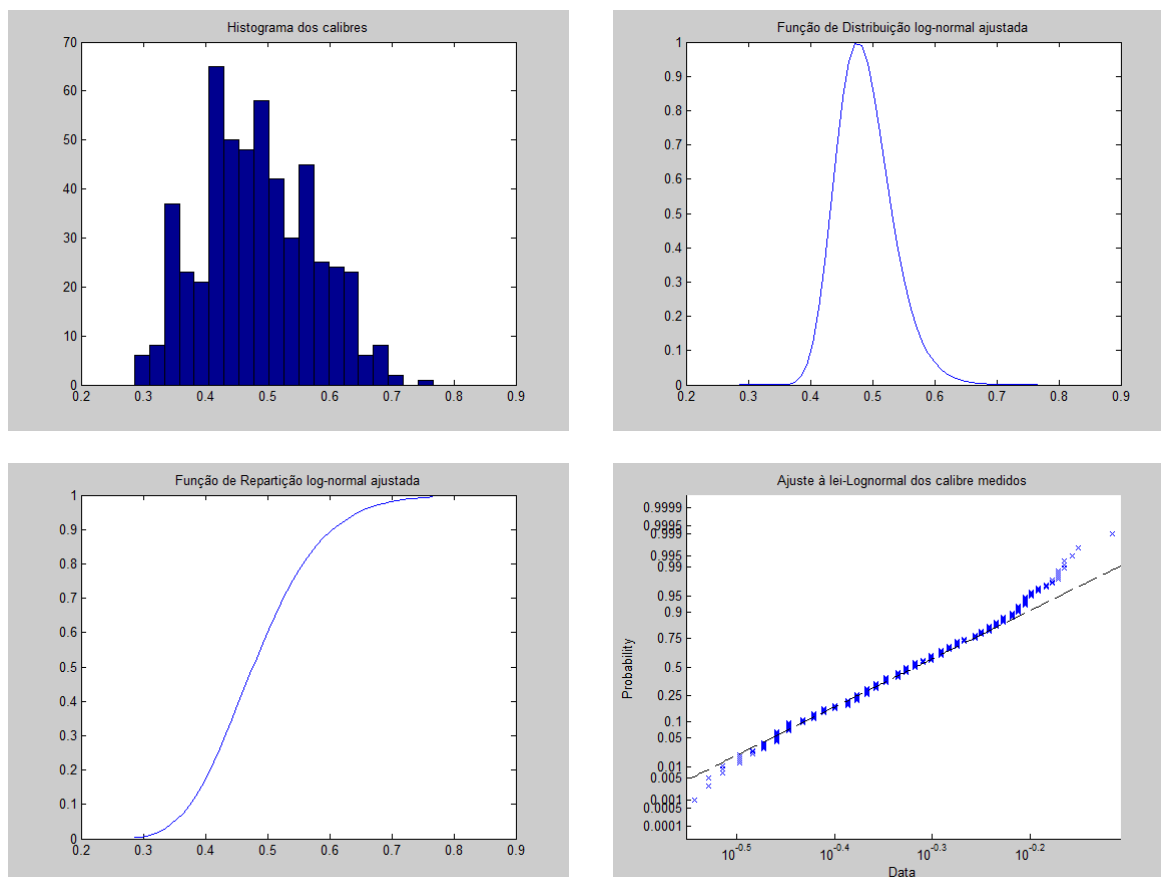


Fig. 4.17 - Distribuição granulométrica, função de repartição e ajuste a distribuição log-normal da amostra 1, dia 0

4.4.2 Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 1

Para a amostra 1, foram realizadas cinco medições num prazo de vinte dias; para cada uma delas foram tiradas dez fotografias com uma média de 480 esferas por medição. Em seguida foram determinados os correspondentes histogramas para construir as curvas granulométricas correspondentes aos diferentes intervalos de tempo (Fig. 4.18, Fig. 4.19 e Fig. 4.20). Foram consideradas apenas as esferas que se incluíam no percentil 95 de forma a eliminar tamanhos extremos.

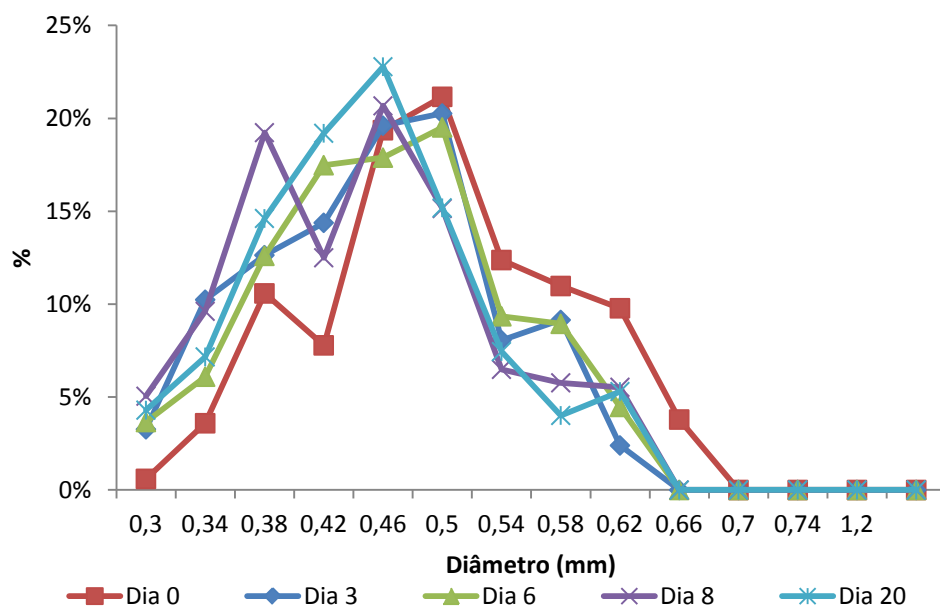


Fig. 4.18 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 1

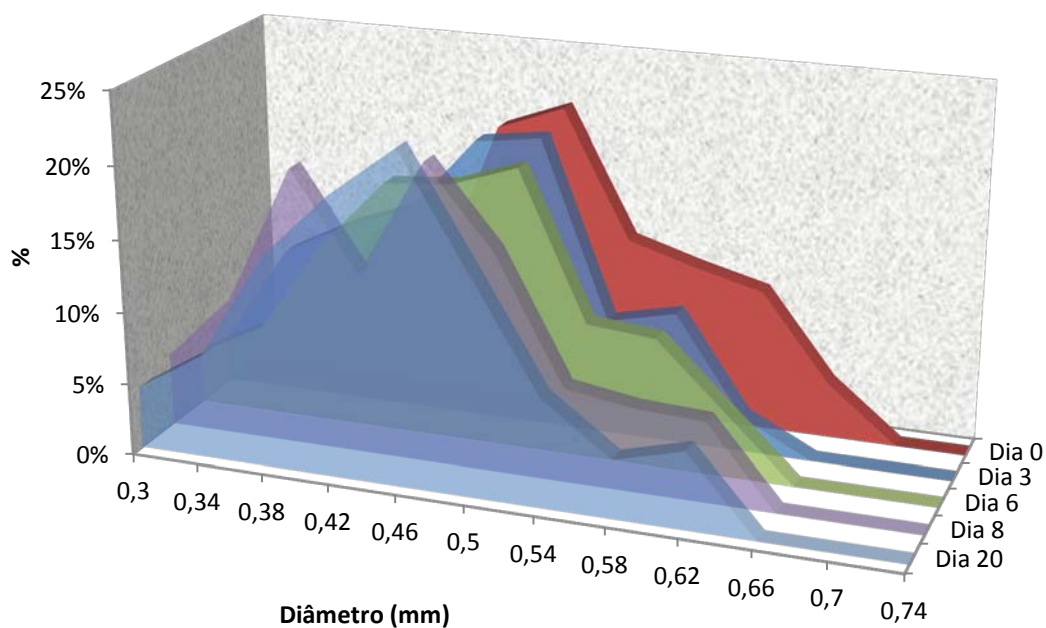


Fig. 4.19 - Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 1

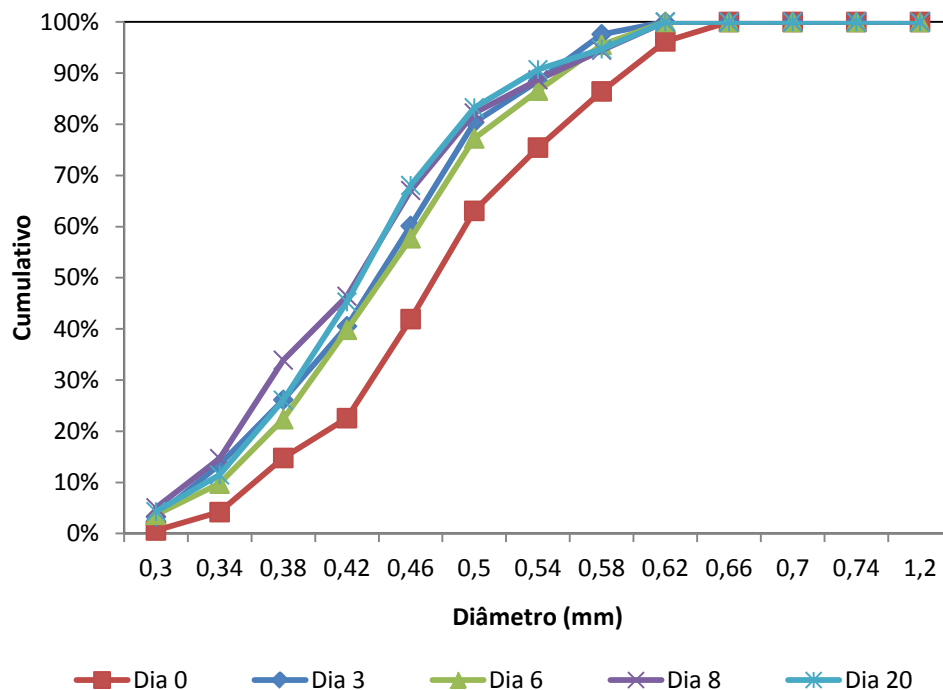


Fig. 4.20 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 1

Parece evidente que por um lado ocorre uma redução no tamanho das esferas, uma vez que a curva granulométrica se desloca para a esquerda, e por outro, conclui-se que o intervalo granulométrico, à medida que a reacção progride, estreita-se com curvas progressivamente mais verticais. A Fig. 4.21, mostra a evolução temporal dos diâmetros máximos, médios, mínimos e a mediana das esferas.

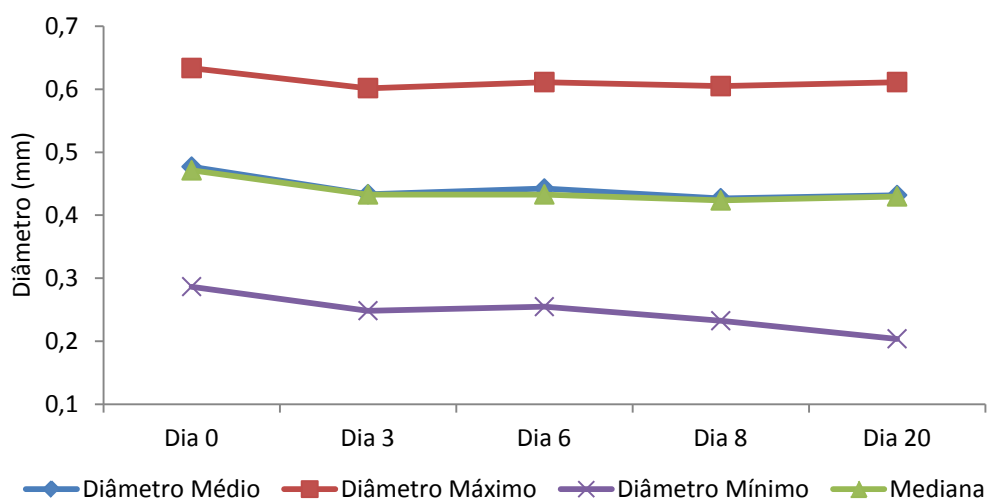


Fig. 4.21 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios e mediana das esferas da amostra 1

Existe, portanto, uma ligeira diminuição dos calibres, em especial dos diâmetros mínimos, que ainda poderia ser superior se tivéssemos em consideração que algumas das esferas mais finas são retidas na filtragem dos precipitados, e portanto, não são contabilizadas.

Este ensaio em que se usaram esferas de ferro com uma granulometria mais fina, como era previsível, evidenciou uma maior eficiência na remoção de Cr(VI) que a amostra 2 que, para as mesmas condições de ensaio, apresenta uma superfície específica consideravelmente menor.

4.4.3 Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 2

Para os ensaios em que se usaram esferas de ferro tipo 2 (granulometria entre 0,8 e 1,2 mm), foram realizadas oito medições num prazo de quase um mês; para cada uma delas foram tiradas dez fotografias com uma média de 250 esferas. O número de esferas é consideravelmente inferior quando comparado com a amostra anterior, o que é consequência do maior tamanho das esferas, e portanto, uma menor quantidade de esferas para a mesma massa de ferro.

Em seguida foram determinados os correspondentes histogramas para construir as curvas granulométricas correspondentes aos diferentes intervalos de tempo (Fig. 4.22, Fig. 4.23 e Fig. 4.24). Foram consideradas apenas as esferas que pertenciam ao percentil 95 de forma a eliminar tamanhos extremos.

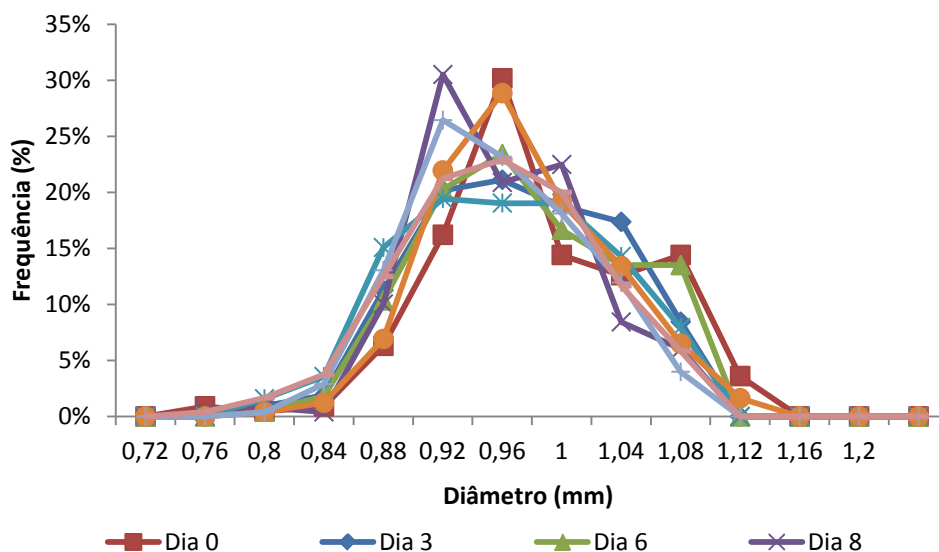


Fig. 4.22 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 2

Como se pode observar, não existe uma tendência tão nítida na diminuição da granulometria como no caso anterior. Este facto deve-se fundamentalmente à menor superfície específica disponível para a reacção, aproximadamente 4 vezes inferior que a anterior, que faz com que se verifique uma menor remoção do Cr(VI) da solução. Neste ensaio, a eficiência da remoção do Cr(VI) foi bastante reduzida, aproximadamente 15%, pelo que o consumo de ferro também foi inferior.

Por outro lado o fenómeno de passivação, quando ocorre, reduz a velocidade da reacção e pode até interromper o processo, o que aconteceu neste caso. A importância deste fenómeno será mais evidente quando compararmos com o ensaio 3, em que as esferas foram periodicamente “despassivadas” com recurso a lavagens com ácido.

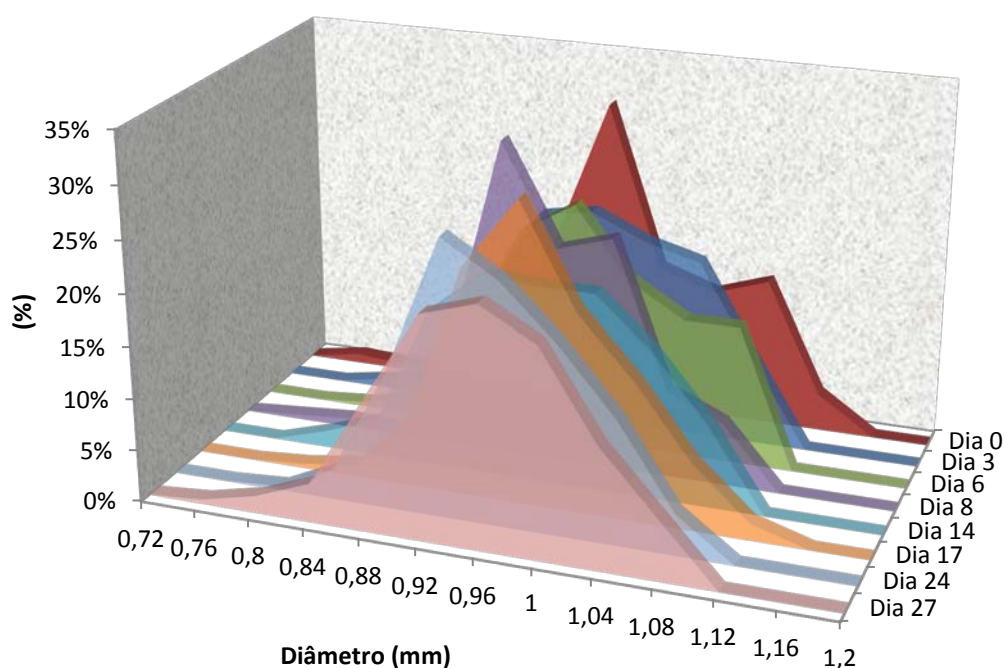


Fig. 4.23.- Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 2 no ensaio

Neste ensaio, embora de forma muito menos acentuada existe uma mesma tendência, nomeadamente no diâmetro médio (Fig. 4.25). Os resultados relativos aos diâmetros mínimos apresentam alguma variabilidade que pode decorrer de erros de amostragem ou de efeito da filtragem dos precipitados que arrastam algumas das esferas mais pequenas.

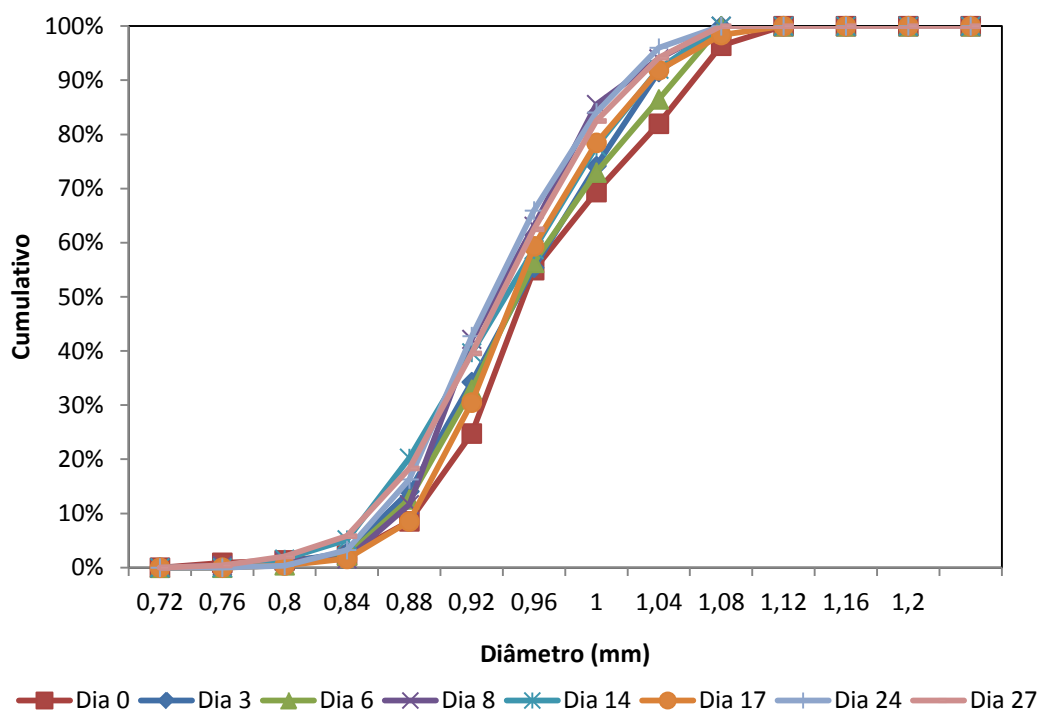


Fig. 4.24 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 2 no ensaio

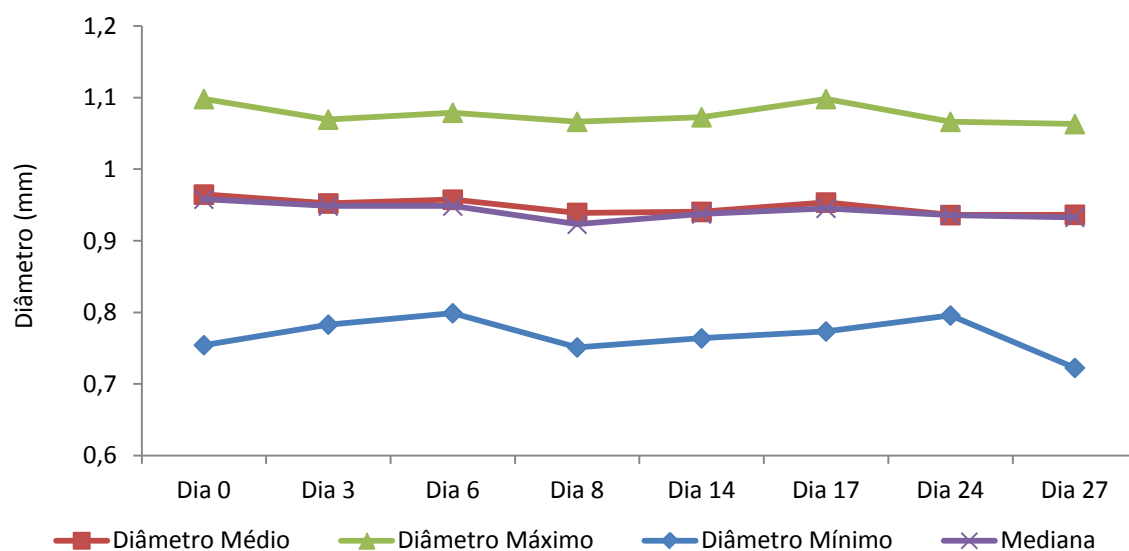


Fig. 4.25 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios das esferas da amostra 2

4.4.4 Evolução granulométrica da amostra de ferro tipo 3

Para o ensaio que utilizou esferas de ferro identificadas como de tipo 3 (granulometria entre 0,8 e 1,2 mm e periodicamente retiradas da solução, lavadas com ácido sulfúrico e reintroduzidas na solução reactiva), foram efectuadas dez medições num prazo dum mês; para cada uma delas foram tiradas dez fotografias com uma média de 230 esferas. O número de esferas é sensivelmente igual ao da amostra 2, uma vez que a granulometria inicial das esferas é a mesma que na amostra 2. Foram realizadas 5 lavagens intermédias da forma já descrita, com o objectivo de remover as camadas exteriores passivadas das esferas.

Em seguida foram determinados os correspondentes histogramas para construir as curvas granulométricas correspondentes aos diferentes intervalos de tempo (Fig. 4.26, Fig. 4.27 e Fig. 4.28). Mais uma vez, só foram consideradas as esferas com dimensões no percentil 95.

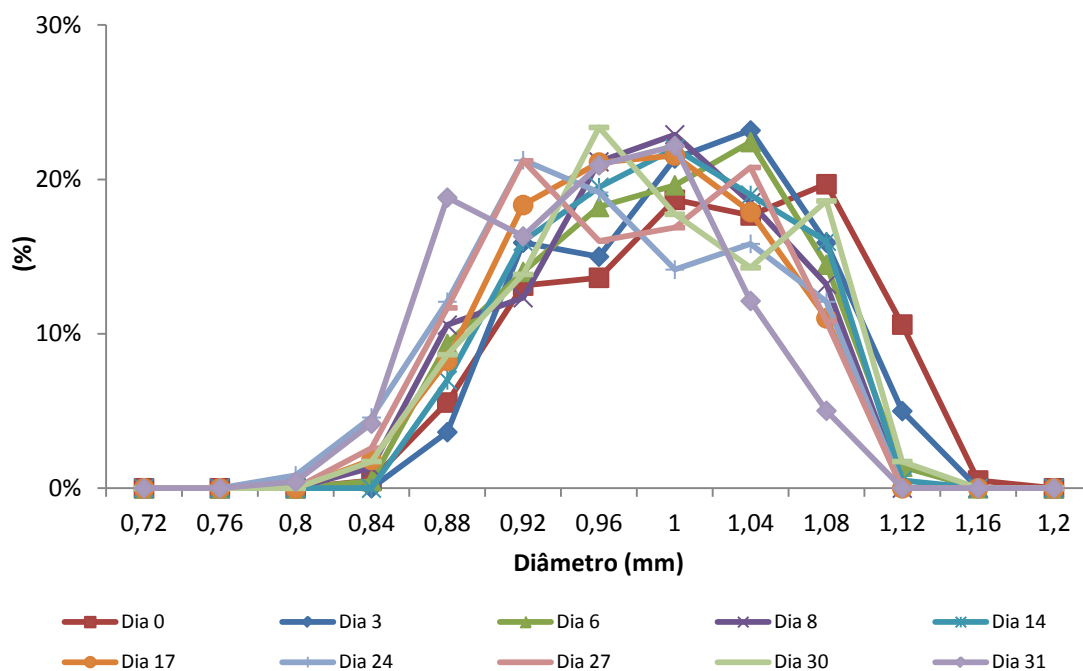


Fig. 4.26 - Evolução temporal da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 3

Neste ensaio, o Cr (VI) foi praticamente removido da solução, o que já mostra por si só, quando comparado com os resultados sem lavagens intermédias do ensaio anterior, que existe formação de camada de passivação, e que ela faz com que o processo perda rapidamente eficiência.

A redução do tamanho das esferas é evidente, e, muito superior quando comparado com o ensaio anterior.

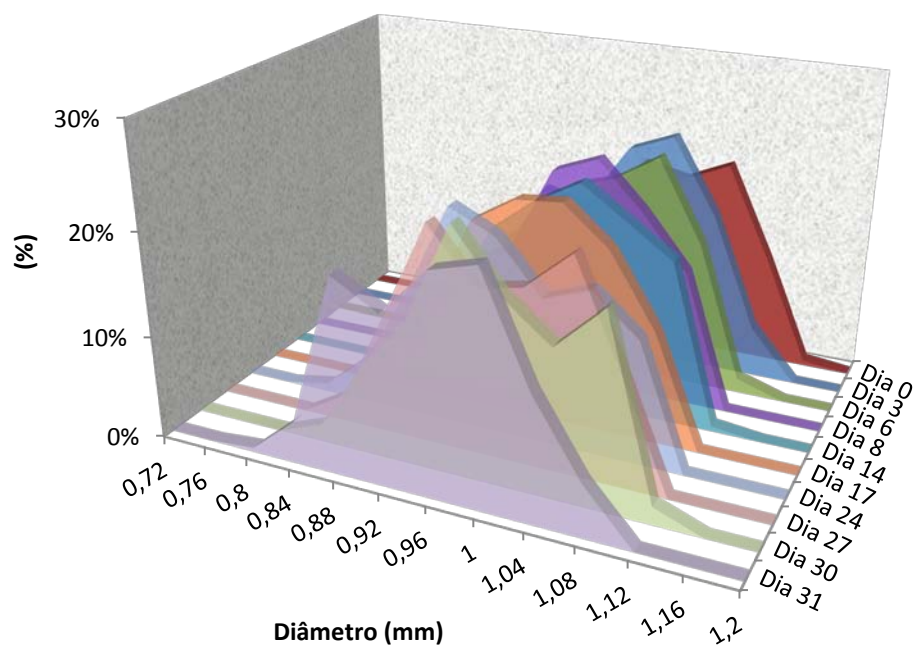


Fig. 4.27 - Evolução temporal tridimensional da distribuição granulométrica das esferas de ferro da amostra 3 no ensaio

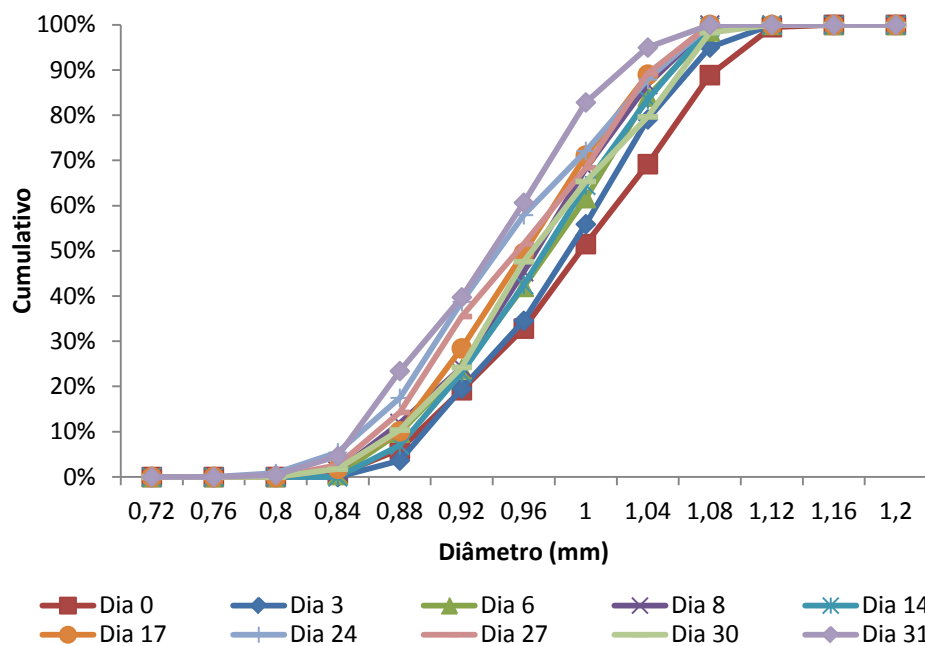


Fig. 4.28 - Evolução temporal da distribuição granulométrica cumulativa das esferas de ferro da amostra 3

A tendência observada relativamente aos diâmetros máximos, médios e mínimos mantêm-se relativamente aos ensaios anteriores, embora de forma mais acentuada (Fig. 4.29). Os resultados relativos aos diâmetros mínimos apresentam alguma variabilidade que pode decorrer dos mesmos erros que os referidos anteriormente: erros de amostragem ou por efeito da filtragem dos precipitados que arrastam algumas das esferas mais pequenas.

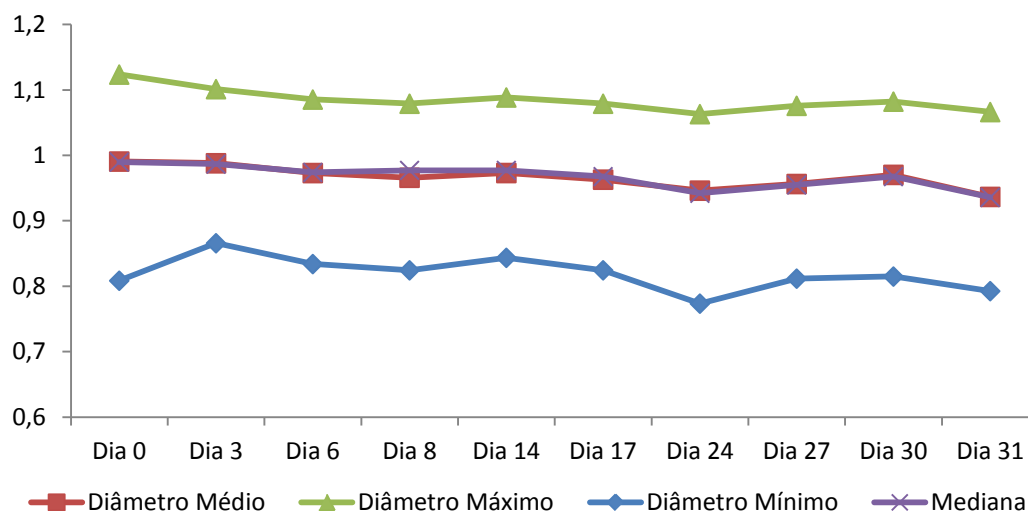


Fig. 4.29 - Evolução temporal dos diâmetros máximos, mínimos e médios das esferas da amostra 3

Nas três amostras, as médias e as medianas dos dados apresentam valores muito próximos.

4.4.5 Estudo comparativo dos ensaios com ferro das amostras tipo 1, tipo 2 e tipo 3

Os ensaios 1 e 2 foram realizados de forma a poder analisar o efeito da superfície específica do ferro. Para este efeito foram usadas esferas com superfícies específicas teóricas que vão entre 20 e 10 mm²/mm³ na amostra tipo 1 e entre 7,5 a 5 mm²/mm³ na amostra tipo 2; portanto, a superfície específica das primeiras é entre 2 e 4 vezes superior à das segundas. Os restantes parâmetros foram mantidos iguais nos dois ensaios.

As concentrações de Cr(VI) nos dois ensaios diminuíram ligeiramente para o mesmo intervalo de tempo, embora a eficiência da remoção seja maior no primeiro ensaio,

com maior superfície específica. A velocidade da reacção diminui drasticamente quando posteriormente a superfície passiva; até pode considerar-se que o processo pára. Este fenómeno será estudado com maior pormenor no capítulo 5.

Comparando a evolução temporal da granulometria das suas amostras, pode-se observar que existe uma redução de tamanhos consideravelmente superior na amostra 1. A diferença entre as curvas inicial e final (Fig. 4.30), quer em termos absolutos, quer em termos relativos é muito superior quando a granulometria do ferro é mais fina, inclusive quando nos referimos a intervalos de tempo inferiores. Uma vez que algumas das partículas mais finas da amostra 1 podem ter saído nas filtragens junto com os precipitados, pode existir algum erro na curva do dia 20 da amostra 1, mas que não invalida a análise feita.

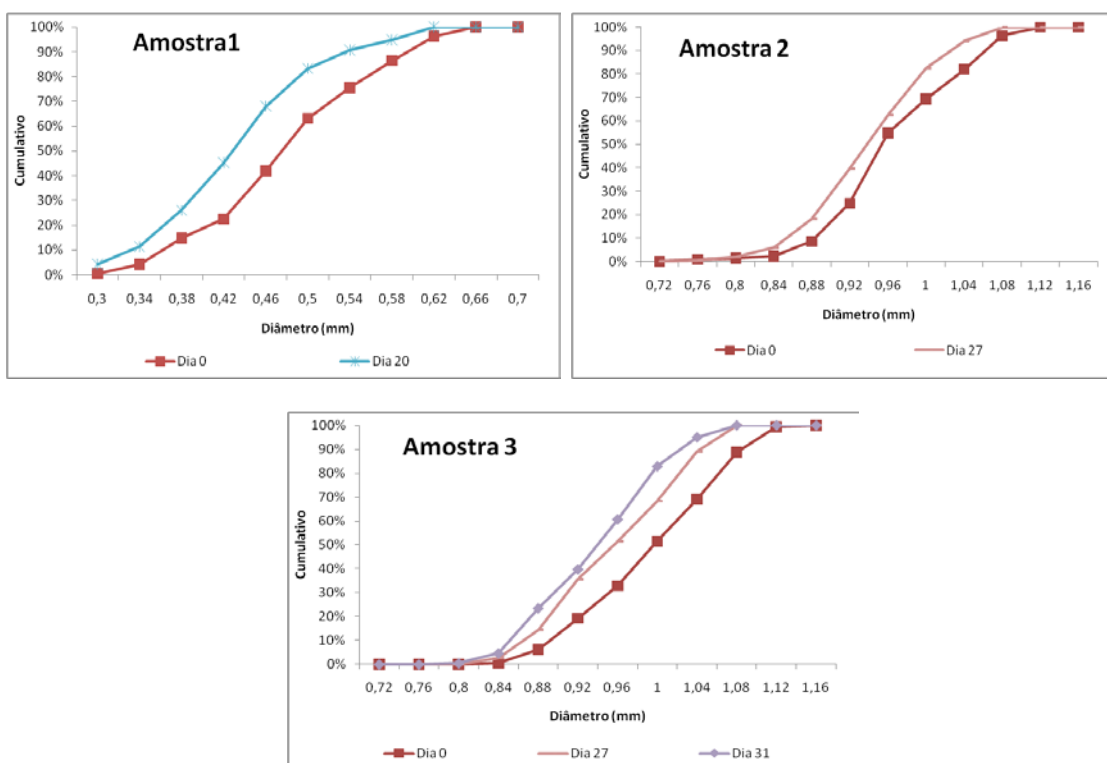


Fig. 4.30 - Curvas granulométricas inicial e final dos ensaios com esferas de ferro tipos 1, 2 e 3

Os ensaios 2 e 3 foram realizados com o intuito de verificar a formação da camada de passivação nas esferas de ferro. No ensaio 2, como já foi referido, a reacção praticamente pára após um período curto de tempo, como consequência da formação da camada de passivação; a reduzida diminuição de calibres confirma esta explicação quando comparado com os resultados do ensaio 3. As lavagens intermédias da amostra 3 serviram para comprovar que, por um lado, uma vez retirada a camada de

passivação, a reacção progride até reduzir o Cr(VI) totalmente e por outro, que a granulometria diminui de forma visível.

4.5 Conclusões

Como foi já referido no capítulo 3, a reacção que tem lugar entre o ferro elementar e uma solução de Cr(VI) segue um modelo cinético heterogéneo de ordem 2/3.

As esferas de ferro em contacto com a solução de Cr(VI) sofrem uma redução de calibre que, por um lado, é proporcional à sua superfície específica, e por outro, depende da formação da camada exterior de passivação nas esferas de ferro. Verifica-se, portanto, que um dos modelos propostos, o “shrinking particle” ou o “shrinking core” serão, em princípio, adequados à fenomenologia apresentada. Outro tipo de ensaios são necessários para poder confirmar os resultados obtidos.

Os ensaios demonstram que a formação de camada de passivação é responsável directa pela diminuição drástica da velocidade da reacção, podendo mesmo parar a reacção. No próximo capítulo serão desenvolvidas metodologias para tentar compreender a fenomenologia associada à formação desta camada.

4.6 Bibliografia

Aaltonen M The Dissolution Kinetics of Sphalerite Concentrates [Livro]. - [s.l.] : Helsinki University of Technology, 2005. - Thesis.

Alowitz Michael J . e Scherer Michelle M . Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2002. - 36 : Vol. 36. - pp. 299–306.

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Blowes David W. [et al.] An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water [Livro]. - [s.l.] : EPA, 1999. - Vol. 1 : 3.

Blowes David W., W. Gillham e Robert W. An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water [Livro]. - 1999. - 3.

Fiúza A. [et al.] Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175. - pp. 1042-1047.

Fiúza Antônio Aquisição e Análise de Dados. Texto pedagógico - FEUP- 2003.

FRTR Federal Remediation Technologies Roundtable Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance [Report]. - [s.l.] : U.S. Department of Defense, U.S. Department of Energy, U.S. Environmental Protection Agency and Interstate Technology and Regulatory Council, 2002.

Fuerstenau Maurice C. e Han Kenneth N. Principles of Mineral Processing [Livro]. - [s.l.] : SME, 2003.

Geiger C.L. [et al.] Ultrasound pretreatment of elemental iron: kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Pergamon, 2002. - Vol. 36. - pp. 1342–1350.

Gheju M e Iovi A Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Hsu P.C. e Murr L. E. A simple kinetic model for sulfuric acid leaching of copper from chrysocolla [Artigo] // Metallurgical and Materials Transactions B / ed. Springer. - 1975. - 3 : Vol. 6. - pp. 435-440.

Hsu Wei-Lun, Lin Mon-Jyh e Hsu Jyh-Ping Dissolution of Solid Particles in Liquids: A Shrinking Core Model [Artigo] // World Academy of Science, Engineering and Technology. - 2009. - Vol. 53. - pp. 913-918.

Levenspiel Octave Chemical Reaction Engineering [Livro]. - [s.l.] : John Wiley & Son, 1999. - 3rd.

Lin Chin Jung e Lo Shang-Lien Effects of iron pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in closed batch system [Artigo] // Water Research. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - Vol. 39. - pp. 1037-1046.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and

Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Metchev S. A. e Grindlay J. E. A two-dimensional Kolmogorov-Smirnov test for crowded field source detection: ROSAT sources in NGC 6397 [Artigo] // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. - 2002. - 1 : Vol. 335. - pp. 73-83.

Naiya T.K. [et al.] Applicability of shrinking core model on the adsorption of heavy metals by clarified sludge from aqueous solution [Artigo] // Adsorption. - [s.l.] : Springer, 2009. - Vol. 15. - pp. 354-364.

Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts [Artigo] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry . - [s.l.] : Springer, 2000. - 2 : Vol. 60. - pp. 641-658.

Pritzker Mark D. The Role of Migration in Shrinking-Core Leaching Reactions Controlled by Pore Transport [Artigo] // Metallurgical and Materials Transactions B. - 1995. - B : Vol. 26. - pp. 901-910.

Wilkin Richard T. and McNeil Mary S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage [Journal] // Chemosphere. - 2003. - pp. 715–725.

4.7 Anexo. Captação e Tratamento das imagens das Esferas de Ferro

4.7.1 Captação das imagens

Uma vez ajustadas a distância focal e a luz, são captadas imagens pelo dispositivo desenhado e trasladadas ao computador com o recurso ao programa CAMWARE v.2.12 (Fig. 4.31).

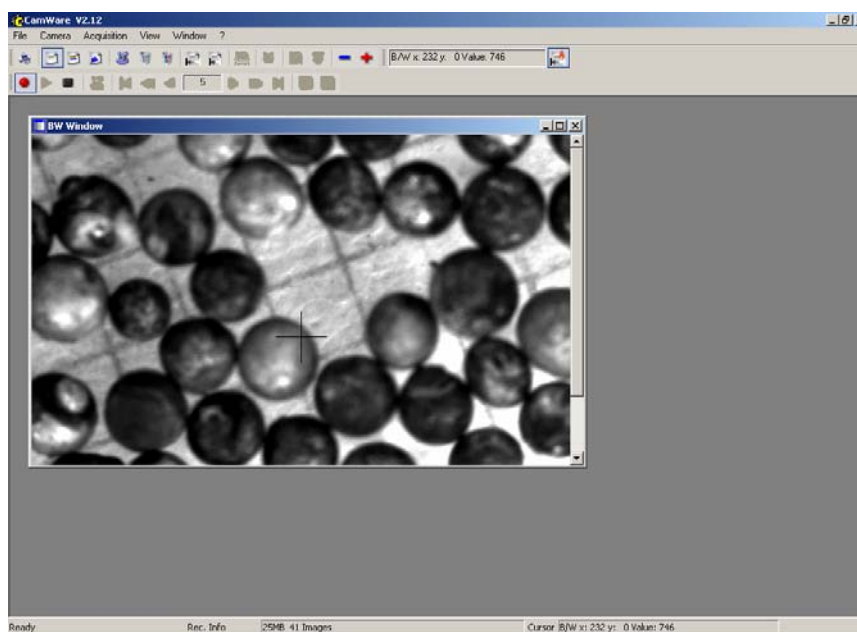


Fig. 4.31 - Captação de imagem com CAMWARE v 2.12.

4.7.2 Tratamento de imagem

Foi criada uma pequena rotina de cálculo que permite a partir de três pontos situados numa imagem, gerar uma circunferência, e determinar o seu perímetro quando estabelecida uma escala que relacione o número de pixels e distância. Para definir esta relação as imagens das esferas foram captadas com uma quadrícula de lado 1 mm. Na Fig. 4.32 aparece a tracejado o lado do quadrado utilizado para estabelecer a escala, e na Fig. 4.33 o resultado, neste caso, da escala.



Fig. 4.32 - Imagem de esferas com quadrícula de fundo.

Measured Distance:	98.67	Pixels
Known Distance:	1.00	
Pixel Aspect Ratio:	1.0000	
Units:	Millimeters	
Scale:	98.670	pixels per mm
Cancel OK		

Fig. 4.33 - Cálculo da relação entre o pixel e a medida

Com cada imagem gerada foi estabelecida a escala, foram escolhidos três pontos por esfera (imagem bidimensional da mesma) e desenhado automaticamente a circunferência que circunscreve a sua imagem. A partir da circunferência e com a escala estabelecida, a rotina calcula p perímetro, diâmetro e raio.

A modo de exemplo, para uma imagem correspondente à amostra 1 no dia 0 , com granulometria 0,3-0,6 mm de diâmetro (Fig. 4.34), o cálculo da escala é apresentado na Fig. 4.35.

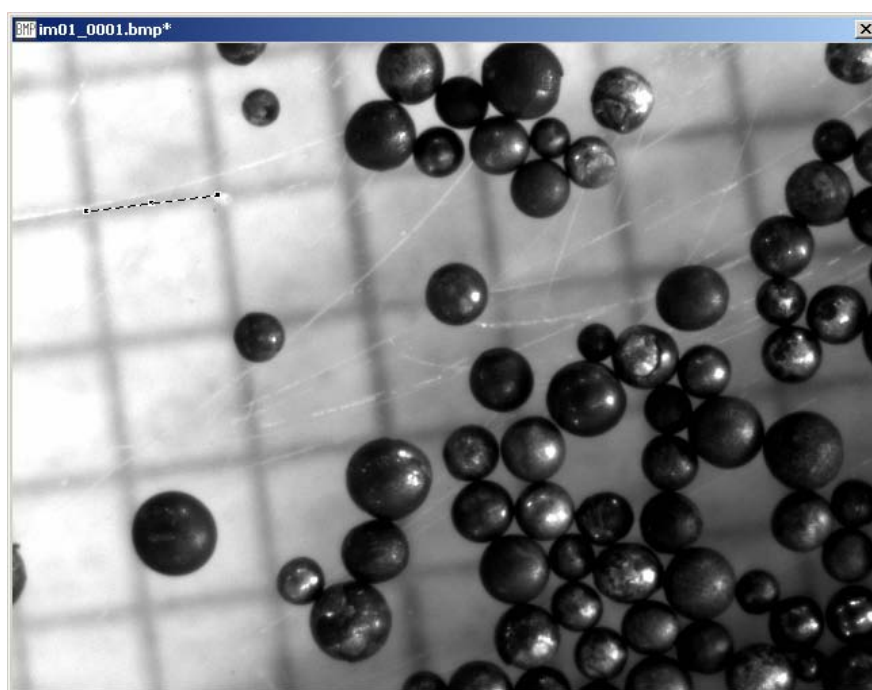


Fig. 4.34 - Imagem de esferas, quadrícula e lado escolhido para escala correspondente a 1 mm

Measured Distance:	97.74	Pixels
Known Distance:	1.00	
Pixel Aspect Ratio:	1.0000	
Units:	Millimeters	
Scale:	97.74	pixels per mm
Cancel OK		

Fig. 4.35 - Cálculo da escala da imagem Fig. 4.34

A Fig. 4.36 mostra as circunferências desenhadas para um total de 47 esferas medidas nesta imagem.



Fig. 4.36 - Imagem de esferas, quadricula e lado escolhido para escala correspondente

Na Tabela 4.2 do lado esquerdo aparecem os resultados do perímetro obtidos da rotina de cálculo utilizada e do lado direito os diâmetros e a área superficial das partículas assinaladas.

Tabela 4.2 - Resultados do cálculo de perímetro, diâmetro e área superficial das esferas

Results		Length	
1.	1.00		
2.	1.22		
3.	2.06		
4.	1.74		
5.	1.29		
6.	1.35		
7.	1.48		
8.	1.03		
9.	1.45		
10.	1.32		
11.	1.54		
12.	1.51		
13.	1.61		
14.	2.02		
15.	1.57		
16.	1.22		
17.	1.96		
18.	1.38		
19.	1.64		
20.	1.48		
21.	1.61		
22.	1.74		
23.	1.67		
24.	1.09		
25.	1.57		
26.	1.57		
27.	1.25		
28.	1.48		
29.	1.48		
30.	1.64		
31.	1.00		
32.	1.61		
33.	1.35		
34.	1.96		
35.	1.19		
36.	1.77		
37.	1.41		
38.	1.54		
39.	1.80		
40.	1.96		
41.	1.51		
42.	1.09		
43.	1.32		
44.	1.19		
45.	1.29		
46.	1.54		
47.	1.35		

	Perímetro (mm)	Diâmetro (mm)	Área da Superfície (mm ²)
1	1,000	0,318	0,318
2	1,220	0,388	0,474
3	2,060	0,656	1,351
4	1,740	0,554	0,964
5	1,290	0,411	0,530
6	1,350	0,430	0,580
7	1,480	0,471	0,697
8	1,030	0,328	0,338
9	1,450	0,462	0,669
10	1,320	0,420	0,555
11	1,540	0,490	0,755
12	1,510	0,481	0,726
13	1,610	0,512	0,825
14	2,020	0,643	1,299
15	1,570	0,500	0,785
16	1,220	0,388	0,474
17	1,960	0,624	1,223
18	1,380	0,439	0,606
19	1,640	0,522	0,856
20	1,480	0,471	0,697
21	1,610	0,512	0,825
22	1,740	0,554	0,964
23	1,670	0,532	0,888
24	1,090	0,347	0,378
25	1,570	0,500	0,785
26	1,570	0,500	0,785
27	1,250	0,398	0,497
28	1,480	0,471	0,697
29	1,480	0,471	0,697
30	1,640	0,522	0,856
31	1,000	0,318	0,318
32	1,610	0,512	0,825
33	1,350	0,430	0,580
34	1,960	0,624	1,223
35	1,190	0,379	0,451
36	1,770	0,563	0,997
37	1,410	0,449	0,633
38	1,540	0,490	0,755
39	1,800	0,573	1,031
40	1,960	0,624	1,223
41	1,510	0,481	0,726
42	1,090	0,347	0,378
43	1,320	0,420	0,555
44	1,190	0,379	0,451
45	1,290	0,411	0,530
46	1,540	0,490	0,755
47	1,350	0,430	0,580

Capítulo 5. Fenomenologia da Redução de Cr(VI) com Fe(0)

5. Fenomenologia da Redução de Cr(VI) com Fe(0)

5.1 Sumário do Capítulo

Uma vez adoptada uma aproximação cinética heterogénea para a reacção do ferro elementar com soluções aquosas de Cr(VI), foram realizadas uma série de experiências para obter uma maior compreensão da reacção de redução do Cr (VI) por Fe(0), que é um processo frequentemente usado no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com recurso a barreiras reactivas permeáveis.

Foi utilizada uma sonda electrónica (EPMA – Electron Probe Microanalyzer) para esclarecer alguns aspectos relevantes da reacção com consequências directas para a concepção de modelos cinéticos interpretativos. Partículas esféricas de ferro de granulometria controlada foram utilizadas após terem sido submetidas a uma lavagem prévia com ácido diluído para remover os produtos prévios de oxidação (camada passivada).

Essas esferas foram imersas em soluções de Cr (VI), sem agitação, seguindo diferentes procedimentos. Uma amostra das esferas de ferro obtida após a reacção e outras dos precipitados formados pelos produtos da reacção foram analisados por imagens electrónicas e foram realizados mapeamentos de alguns elementos por espectroscopia de comprimento de onda dispersivo. A análise da distribuição espacial das concentrações em ferro, oxigénio e crómio indicam que há três mecanismos diferentes na reacção com diferentes passos limitantes.

Parte do conteúdo deste capítulo foi publicada na revista *Langmuir*, 26-14 (2010), com o título “*Insight into the Phenomenology of the Cr(VI) Reduction by Metallic Iron Using an Electron Probe Microanalyzer*”.

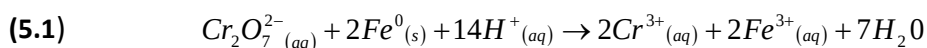
5.2 Introdução

A reacção de redução do Cr(VI) a Cr(III) com ferro elementar, frequentemente utilizada na remediação de águas subterrâneas usando barreiras reactivas permeáveis (PRB), é evidentemente uma reacção redox heterogénea cuja fenomenologia ainda não é completamente compreendida.

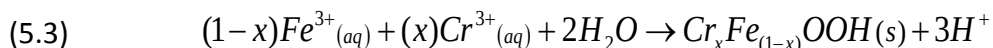
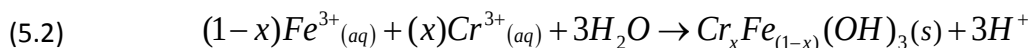
Tradicionalmente, a determinação da cinética da redução do crómio pelo ferro foi abordada utilizando os conceitos clássicos das reacções homogéneas; por exemplo, (Gould, 1982) indica uma ordem de 0,5 em relação à cinética da concentração de crómio. Embora no capítulo 3, tivesse sido estudada a cinética heterogénea utilizando uma abordagem global, (Fiuza, et al., 2010), alguns aspectos fundamentais da fenomenologia da reacção, com fortes implicações conceituais no modelo cinético, ainda não são claros.

Se considerarmos uma reacção sólido-líquido, então é possível discriminar três passos limitadores no sistema: a) Difusão do reagente líquido através da camada de difusão, b) Reacção química na interface sólido-líquido e, c) Difusão dos produtos da reacção através da camada de difusão para a solução. De acordo com a importância relativa de cada um desses passos, dois tipos de modelos são usados: a) Modelos “Shrinking Particle” (SPM), e b) Modelos “Shrinking Core” (SCM), (Fuerstenau, et al., 2003). Nos modelos tipo SPM o passo limitador da velocidade é a difusão do reagente líquido através da camada de difusão de Nernst, e neste caso as partículas sólidas, com o tempo, diminuem de diâmetro à medida que são consumidas na reacção. A etapa limitadora para modelos do tipo SCM pode ser a difusão na camada de Nernst ou a difusão através da camada de produtos com vários modelos interpretativos, tais como: o modelo original já exposto no capítulo anterior ou variantes dele, como o modelo de Crank-Ginstling-Brounstein (Opfermann, 2000; Aaltonen, 2005) e o modelo de Valensi (Hsu, et al., 1975), ou a reacção química na superfície do sólido, ou ainda uma miscelânea de reacções simultâneas de controlo misto (Liddell, 2005; Hsu, et al., 2009).

A reacção redox, para a redução do Cr (VI) proveniente duma solução de dicromato de potássio com ferro elementar é (5.1):



Após a redução pelo ferro, o Cr (III) precipita como hidróxido ou como oxi-hidróxido (Eq. (5.2) e (5.3)), permitindo a sua remoção (Blowes, et al., 1997; Melitas, et al., 2001; Chang, 2005; Gheju, et al., 2006; Mukhopadhyaya, et al., 2007; Yang, et al., 2007).



Para ter uma melhor percepção da fenomenologia das reacções envolvidas, foram realizados um conjunto de ensaios que são pormenorizados em seguida.

5.3 Materiais e Métodos

5.3.1 Materiais

5.3.1.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nos diferentes ensaios de uso habitual nos laboratórios foram acetona ($H_3C-CO-CH_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), todos eles de grau analítico. Os líquidos de lavagem foram preparados por diluição de reagentes. Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) da Merck. As soluções mais concentradas de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução rigorosa em água de $0,1415 \text{ g}$ de $K_2Cr_2O_7$. A partir desta solução, preparam-se as soluções mais diluídas, medindo volumes rigorosos, de forma a obter uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A água utilizada na preparação das soluções era água desionizada com uma condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C , obtida por purificação de água de distribuição geral do laboratório, por passagem através de resinas de troca iónica de leitos separados e seguidamente de leito misto. Foi utilizada para a análise quantitativa de Cr(VI), 1,5-Difenilcarbazida da Merck a partir da qual se preparou a solução do reagente de desenvolvimento de cor de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

As partículas de ferro utilizadas, com uma geometria esférica, de diâmetros entre $0,3$ e $0,6 \text{ mm}$, e com um peso específico (a granel) entre $4,35$ e $5,55 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, apresentam a seguinte composição química segundo o fabricante: Fe > 98,5%, C—0,095%, Si—0,15%, Mn—1,15%, P—0,015% e S—0,015%. Para a amostra 5 foram utilizados “Chips” de ferro de pureza 99,98 % (CAS Number: 7439-89-6, Manufacturer: Sigma-Aldrich)

5.3.1.2 Materiais laboratoriais

O material de vidro utilizado era de classe A ou equivalente, sendo submetido a tratamento prévio por imersão numa solução de HNO_3 (comercial) e lavado, posteriormente, com água desionizada antes de utilizado.

Para medição de volumes rigorosos inferiores a 10 mL recorreu-se a pipetas automáticas Gilson®, modelos P20, P100, P1000 e P5000 de volume regulável, de capacidade máxima de 20, 100, 1000 e 5000 μL , respectivamente.

Foi utilizada uma resina do tipo Epoxy para suporte das amostras e moldes apropriados.

5.3.1.3 Equipamento

As concentrações de crómio foram determinadas utilizando um espectrofotómetro de feixe duplo, Cary Varyan 100 Conc para uso no visível e ultravioleta. A absorvância foi medida em 540 nm em cuvetes de 1 centímetro de plástico.

O pH final foi medido com um medidor de pH Crison GLP-22 equipado com um eléctrodo combinado de vidro Consort que foi calibrado com padrões pH4, pH7 e pH9.

Os precipitados coloidais foram recolhidos através da filtração das soluções utilizando membranas de 0,45 μm de celulose. A filtração foi realizada com recurso a uma bomba de vácuo Knf Neuberger Tipo N035ATe a um sistema de filtração Pall.

O micro analisador de sonda electrónica (Electron Probe Micro Analyser – EPMA) utilizado foi um “Field Emission Electron Microanalyzer”, da marca JEOL, modelo F-8500, equipado com cinco espectrómetros dispersivos (WDS) que fornecem imagens BSE (Back-Scattered Electrons). Todos os mapas de raios X foram obtidos com 15 kV, 60 nA, 10 ms de tempo de interrupção e com um diâmetro de sonda de 1 μm .

Posteriormente, amostras de ferro foram montadas em suportes de resina para poderem ser avaliados os teores de ferro, crómio e oxigénio e a sua distribuição espacial nas superfícies das partículas amostradas.



Fig. 5.1 - Electron Probe Micro Analyser – EPMA

5.3.2 Métodos

5.3.2.1 Análise do Cr(VI)

As soluções padrão de crômio hexavalente (500 mg L^{-1}) foram preparadas pela dissolução de 0,1415 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 100 mL de água desionizada com condutividade inferior a $0,1 \text{ S cm}^{-1}$; as concentrações desejadas de Cr(VI) foram preparadas diluindo a solução padrão. O pH foi ajustado com adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (1N) ou ácido sulfúrico (0,2N) (analíticos).

O Cr(VI) foi determinado por colorimetria através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2 N), segundo o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Um volume apropriado de amostra dessa solução é transferido para o espectrofotómetro e determinada a absorvância. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, como o procedimento do Standard Methods indica.

Todos os materiais de vidro foram lavados previamente com uma solução de ácido nítrico (10%) para remover pequenas impurezas nas esferas de ferro.

Uma análise semi-quantitativa efectuada por fluorescência de raios X revela traços de Cu, Cr, Ca, Al, Mg, S e Co nas amostras.

Foi também realizada uma análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X para verificar os dados sobre a composição das esferas de ferro, que mostrou a existência, para além dos elementos referidos, de traços dos seguintes elementos: Cu, Cr, Ca, Al, Mg e Co.

5.3.2.2 Mapeamentos e análise elementar da superfície das esferas

Foram tomadas 5 amostras de esferas de ferro e uma de precipitados:

Amostra 1 – Esferas de Fe sem tratamento e sem contacto com Cr(VI)

Amostra 2 – Esferas de Fe após tratamento com H_2SO_4 0,2 N, sem contacto com Cr(VI)

Amostra 3 – Esferas, com pré-tratamento com H_2SO_4 0,2 N após reacção

Amostra 4 – Esferas, com lavagens intermédias com H_2SO_4 0,, após reacção

Amostra 5 -. Partículas irregulares de Fe de grande pureza com pré-tratamento com H_2SO_4 0,2 N, após reacção

Amostra 6 - Precipitados

As amostras 3 e 4, com massas aproximadas de 1,5 g, foram introduzidas em copos de vidro devidamente identificados que continham cada um 500 mL de uma solução de Cr(VI) com uma concentração de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta concentração de crómio, junto com a quantidade de ferro utilizada, permite adoptar tempos de reacção de, aproximadamente um mês. As esferas da amostra 3 foram previamente lavadas duas vezes por cinco minutos com uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,2 N, secas e imersas na solução de Cr(VI); o objectivo foi remover a camada oxidada que foi formada durante o armazenamento e, desta forma melhorar a eficiência da reacção. As esferas da amostra 4 foram pré-tratadas da mesma forma que as esferas da amostra 3 e imersas directamente na solução de Cr(VI); posteriormente foram retiradas por três vezes, e repetida a lavagem de forma a retirar a camada de produtos formada e retida na superfície. Os copos foram selados com parafilme de forma a evitar evaporação de água e consequente alteração das concentrações de Cr(VI). As amostras não foram agitadas. Uma vez que os chips de ferro da amostra 5 apresentam uma granulometria perto de 50 vezes maior que a das amostras anteriores, e consequentemente uma superfície específica consideravelmente inferior, foi utilizado ferro em excesso.

Amostras de ferro foram montadas num suporte de resina (Fig. 5.2) e foram analisadas usando um EPMA equipado com espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS). O objectivo foi mapear a distribuição espacial dos elementos ferro, crómio e oxigénio na superfície das esferas e para isso não se pretendia uma análise

quantitativa rigorosa. Portanto, o polimento final não era essencial e, por isso alguns arranhões são visíveis em algumas amostras.



Fig. 5.2 - Moldes e epoxy para montagem das amostras para polimento

Posteriormente, as amostras montadas foram polidas de forma a conseguir uma superfície lisa que contivesse secções das esferas para posteriormente serem analisadas.

Foram também recolhidas amostras dos precipitados mediante filtração. A Fig - 5.3 mostra um filtro com os precipitados; no centro distingue-se, de cor preta, algumas esferas de ferro retidas no filtro. Os precipitados foram também colocados em suporte de resina e analisados da mesma forma que as esferas.

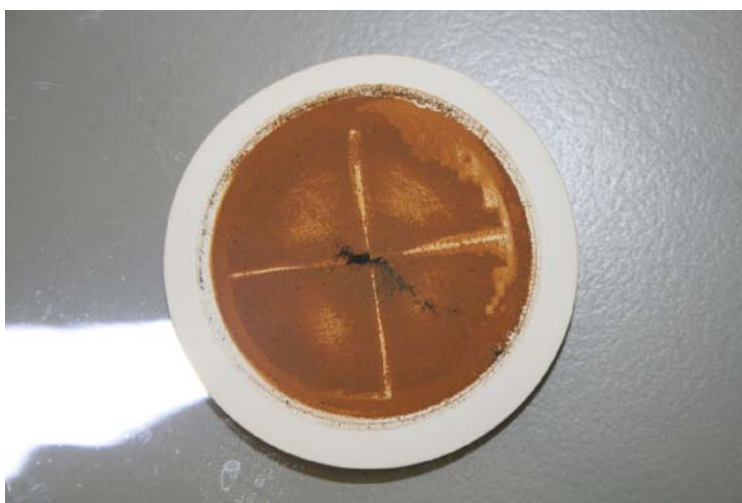


Fig - 5.3.- Filtro com precipitados

5.4 Análise das esferas de ferro e dos precipitados com recurso à EPMA

5.4.1 Amostra 1. Esferas de Fe sem tratamento e sem contacto com Cr(VI) em solução

Foram analisadas em primeiro lugar esferas provenientes directamente do fabricante para assim, poder verificar o estado da superfície antes de qualquer tipo de reacção. A Fig. 5.4 representa um conjunto de 4 esferas de ferro com uma aumento de 50 vezes. Todas as partículas são esféricas ou elipsoidais com um tamanho médio de diâmetro que varia entre 450 e 500 μm .

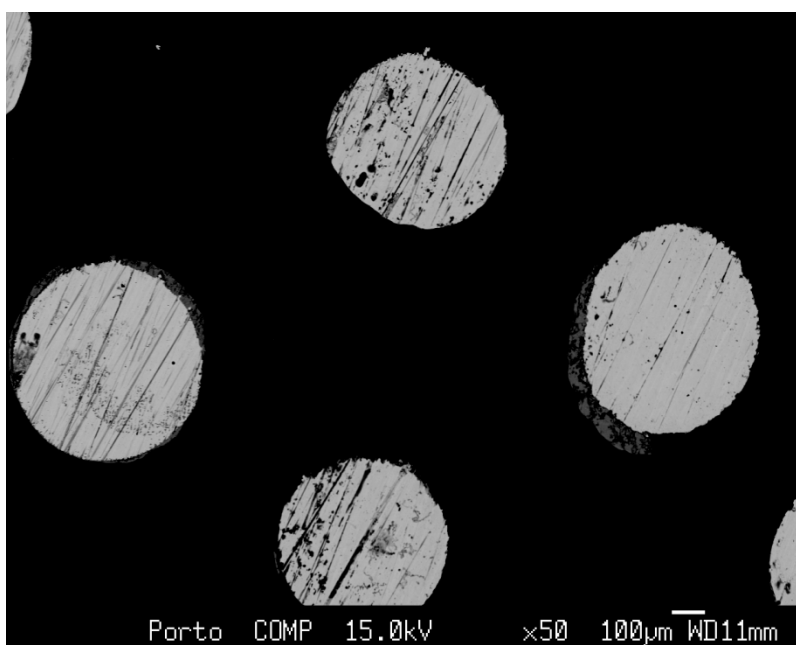


Fig. 5.4 - Amostra 1. Diferentes tipos de esferas de ferro (aumento x50)

Dois tipos de partículas podem ser distinguidos: partículas não oxidadas (Fig. 5.5) e partículas oxidadas com uma camada externa de produtos (óxidos e hidróxidos de ferro). Deste último tipo de partículas, é também possível diferenciar dois subtipos: as partículas onde a camada de produto externa ocupa apenas uma parte da superfície (Fig. 5.6) e as partículas onde a camada externa cobre quase ou completamente a superfície da partícula (Fig. 5.7).

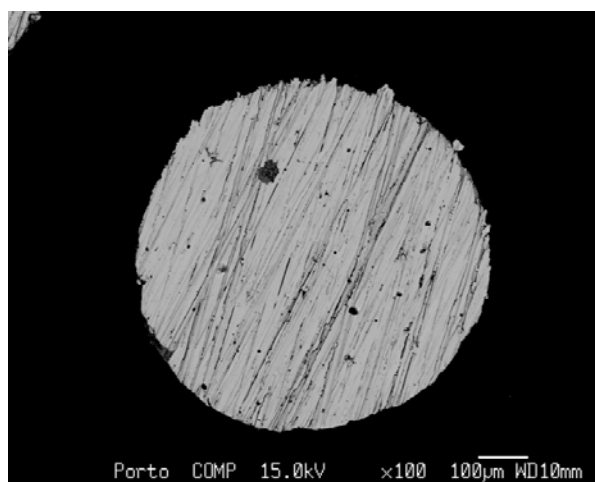


Fig. 5.5 - Amostra 1. Partículas de ferro sem camada de produtos de oxidação

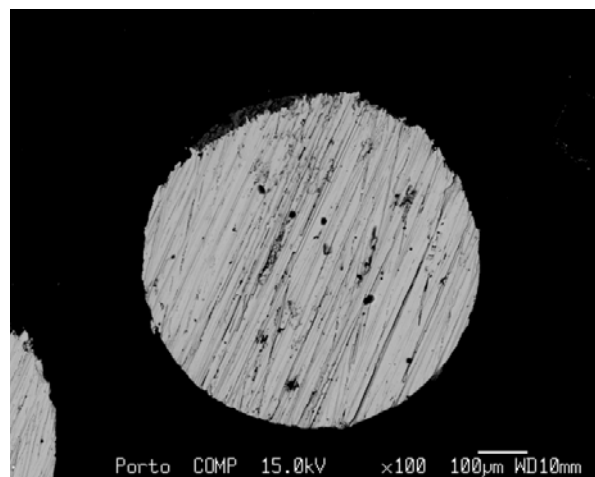


Fig. 5.6 - Amostra 1. Partículas de ferro com camada parcial de produtos de oxidação

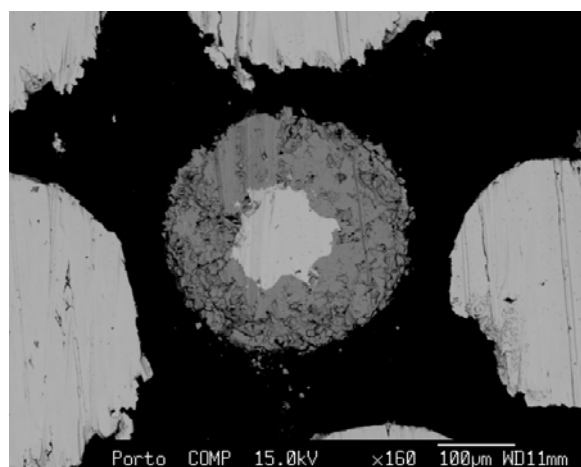


Fig. 5.7 - Amostra 1. Partículas de ferro com camada completa de produtos de oxidação

As concentrações de ferro, crómio e oxigénio foram obtidas por mapeamento de raio X (XRM), de grãos seleccionados de ferro usando WDS para cada espécie. A esfera de ferro da Fig. 5.5 foi mapeada desta forma para os elementos Cr, O e Fe (Fig. 5.8). A partícula mapeada está girada 90° no sentido contrário aos ponteiros do relógio referentemente à Fig. 5.5. De acordo com o apresentado, a partícula não apresenta praticamente oxigénio na superfície (apenas numa pequena fractura na superfície inferior direita, e um ponto no interior da esfera, que deve-se ao arrastamento quando foi realizado o polimento). Aparecem apenas vestígios de Cr.

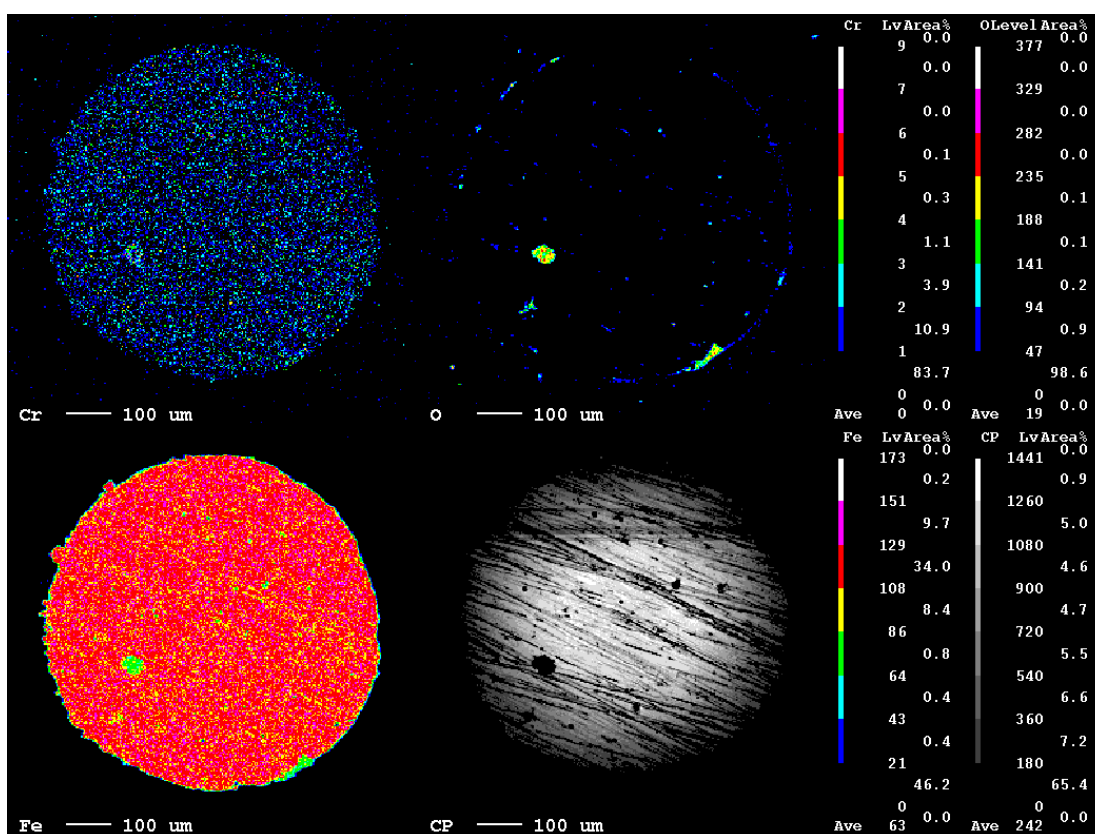


Fig. 5.8.- Amostra 1. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa partícula sem camada externa de produtos.

O mapeamento de uma partícula parcialmente oxidada, mostrada na Fig. 5.6, apresenta-se na Fig. 5.9; a partícula de ferro está parcialmente oxidada no canto inferior esquerdo (a figura também está girada 90° ↻), onde é visível um sector circular de produtos de oxidação depositados sobre a superfície esférica. A leitura muito baixa de pontos para o crómio (expressa em fotões) indica sua ausência. Na zona de oxidação, aumenta a concentração de oxigénio e diminui a concentração de ferro. As seguintes conclusões genéricas podem ser tomadas a partir da análise:

- As esferas de ferro usadas apresentam formas esféricas muito regulares com um tamanho médio de 500 μm .
- Existem dois tipos de esferas: não oxidadas e oxidadas. Este último grupo pode ser diferenciado em esferas parcialmente oxidadas e totalmente oxidadas.
- Existem muitas pequenas áreas de oxidação dentro das esferas, resultantes de formação de precipitados de oxidação, quando a amostra foi polida.

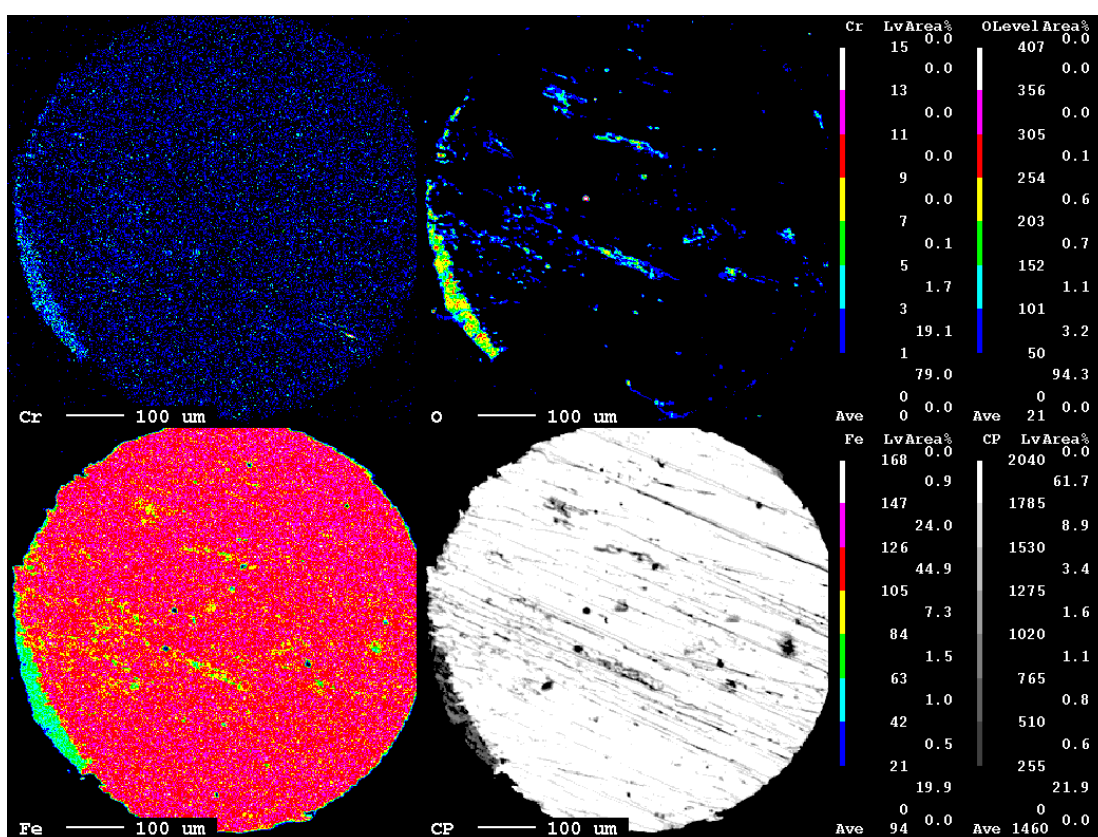


Fig. 5.9 - Amostra 1. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa esfera de ferro com camada externa parcial de produtos.

5.4.2 Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H_2SO_4 0,2 N, sem contacto com Cr(VI)

Como já foi mencionado anteriormente, as esferas de ferro foram submetidas a duas lavagens com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N. As amostras foram recolhidas e analisadas por microscopia. Da análise das partículas pode concluir-se o seguinte:

- Algumas esferas foram totalmente destruídas, e toda a camada de produtos oxidados foi removida da superfície (Fig. 5.10). Como se pode observar na Fig. 5.11 (a figura também está girada 90° ⤵), a presença de oxigénio é muito reduzida, o que indica a remoção dos produtos da reacção.

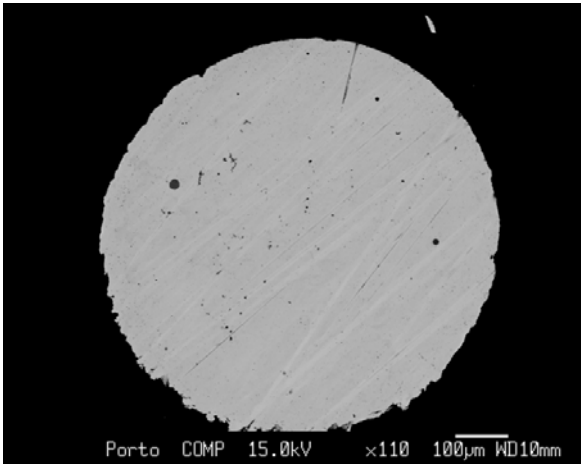


Fig. 5.10 - Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H₂SO₄ 0,2 N, sem contacto com Cr(VI). Remoção total da camada de alteração

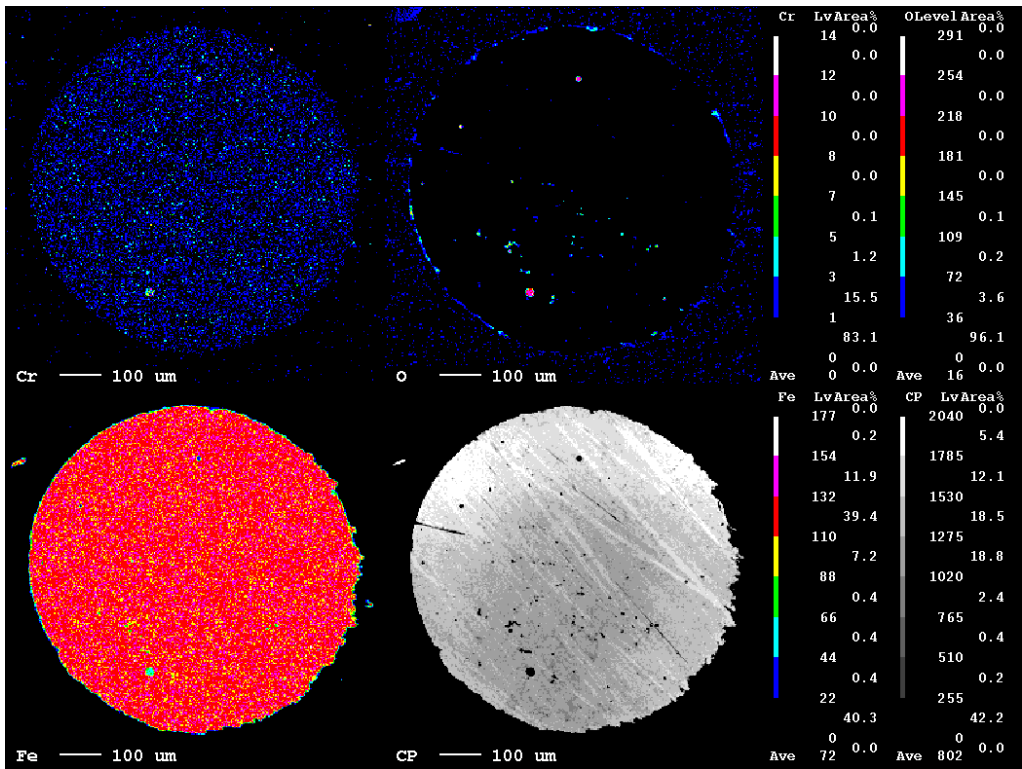


Fig. 5.11 - Amostra 2. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe numa partícula lavada sem camada externa de produtos.

- Para outras esferas, a lavagem não foi completamente eficiente e parte da camada oxidada permaneceu. A Fig. 5.12. mostra claramente que a partícula perdeu a sua forma esférica e que há uma área de produtos oxidados libertando-se da partícula. Na Fig. 5.13 apresenta-se o mapeamento das concentrações do Fe, O e Cr que corroboram a análise realizada (a figura também está girada 90° ↻).

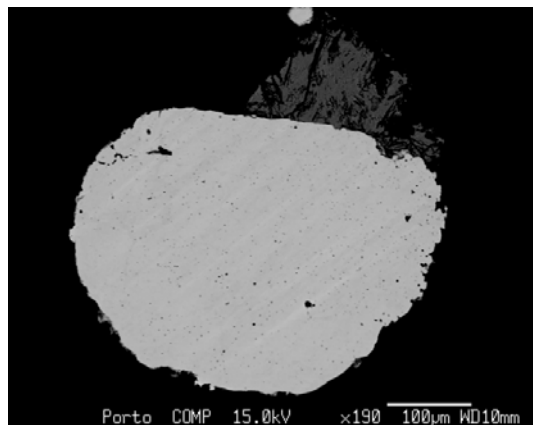


Fig. 5.12 - Amostra 2. Esferas de Fe após tratamento com H₂SO₄ 0,2 N, sem contacto com Cr(VI). Remoção incompleta da camada alterada

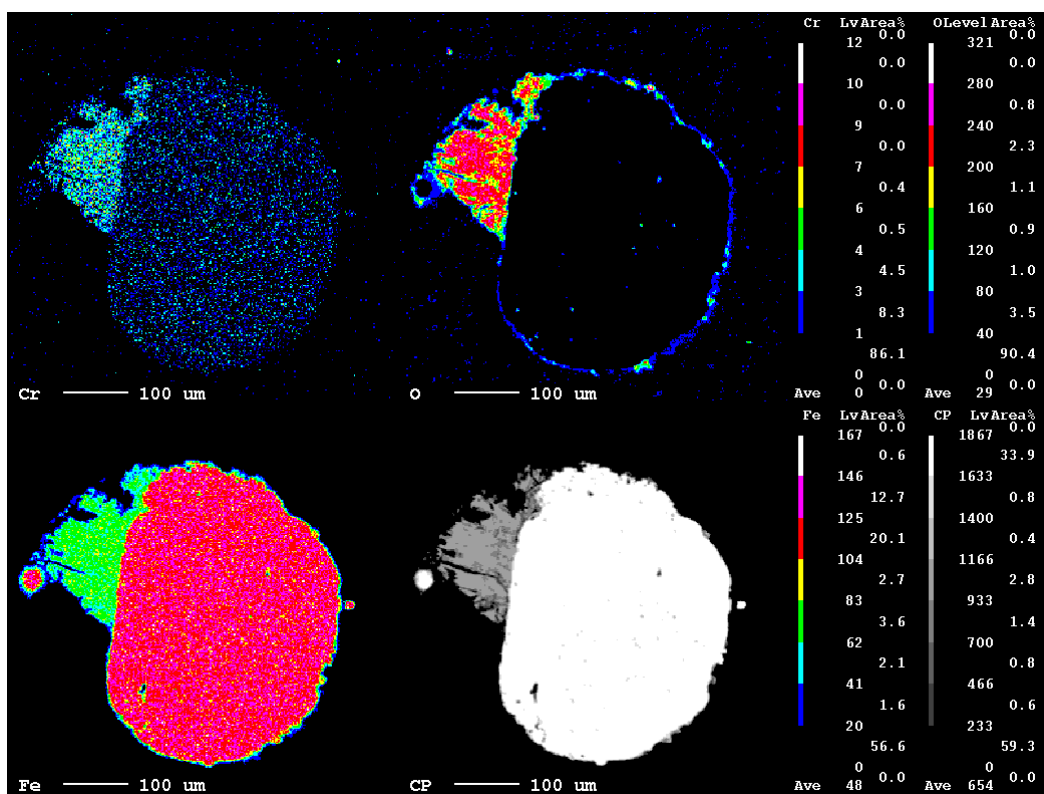


Fig. 5.13 - Amostra 2. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe duma esfera de ferro lavada com camada parcial de produtos por remoção incompleta

As concentrações em Cr nas duas esferas são muito baixas, o que indica a presença apenas de vestígios do mesmo. Na esfera da Fig. 5.12, a camada de óxidos indica uma lavagem parcialmente ineficaz, que foi insuficiente para retirar completamente a camada alterada.

5.4.3 Amostra 3. Esferas, com pré-tratamento com H_2SO_4 0,2 N após reacção

A Fig. 5.14 é uma imagem de BSE (Back-Scattered Electrons), de um conjunto de partículas após 28 dias de imersão numa solução de crómio com as características já referidas. Pode-se notar que o tamanho de grão é muito inferior, com um diâmetro médio compreendido entre 100 e 200 μm . Existe uma redução no tamanho das esferas notável, o que demonstra a sua capacidade de “encolher”. Também é possível distinguir a existência de uma camada de produtos de reacção com espessura variável. Alguns desses produtos estão a descolar da superfície das esferas.

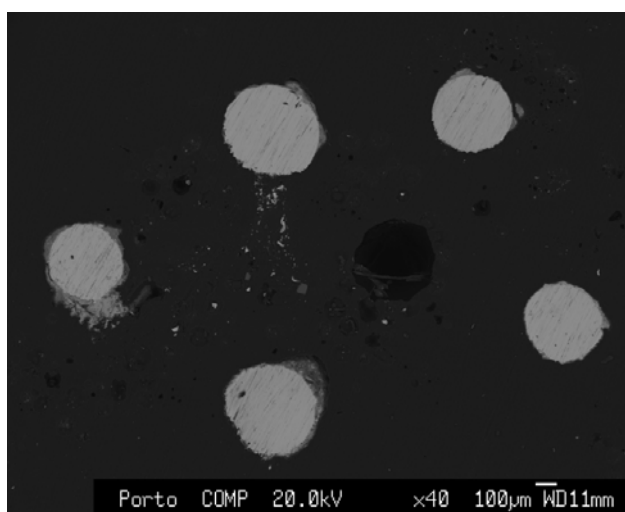


Fig. 5.14 - Amostra 3. Esferas de Fe pré tratadas com H_2SO_4 0,2 N, após reacção com solução de Cr(VI).

Foram seleccionadas para análise três partículas com um comportamento representativo da amostra. A primeira partícula seleccionada (a), Fig. 5.15, possui um diâmetro de 400 μm . Foi realizado, da mesma forma que anteriormente, o mapeamento de crómio, oxigénio e ferro (Fig. 5.16); deve-se ter em consideração que a figura está girada 90° $\curvearrowright$. Analisando a distribuição dos elementos mapeados pode-se concluir que:

- Existem concentrações superiores de crómio na superfície externa da partícula.
- Existe uma zona de produtos de oxidação de ferro sem crómio, ou com baixa concentração relativa (sector circular na parte superior direita da partícula).
- A partícula que não reagiu manteve a sua forma esférica.

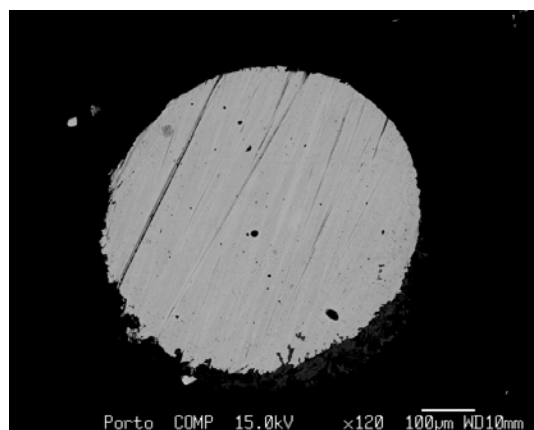


Fig. 5.15 - Amostra 3. Partícula a) de Fe seleccionada para análise

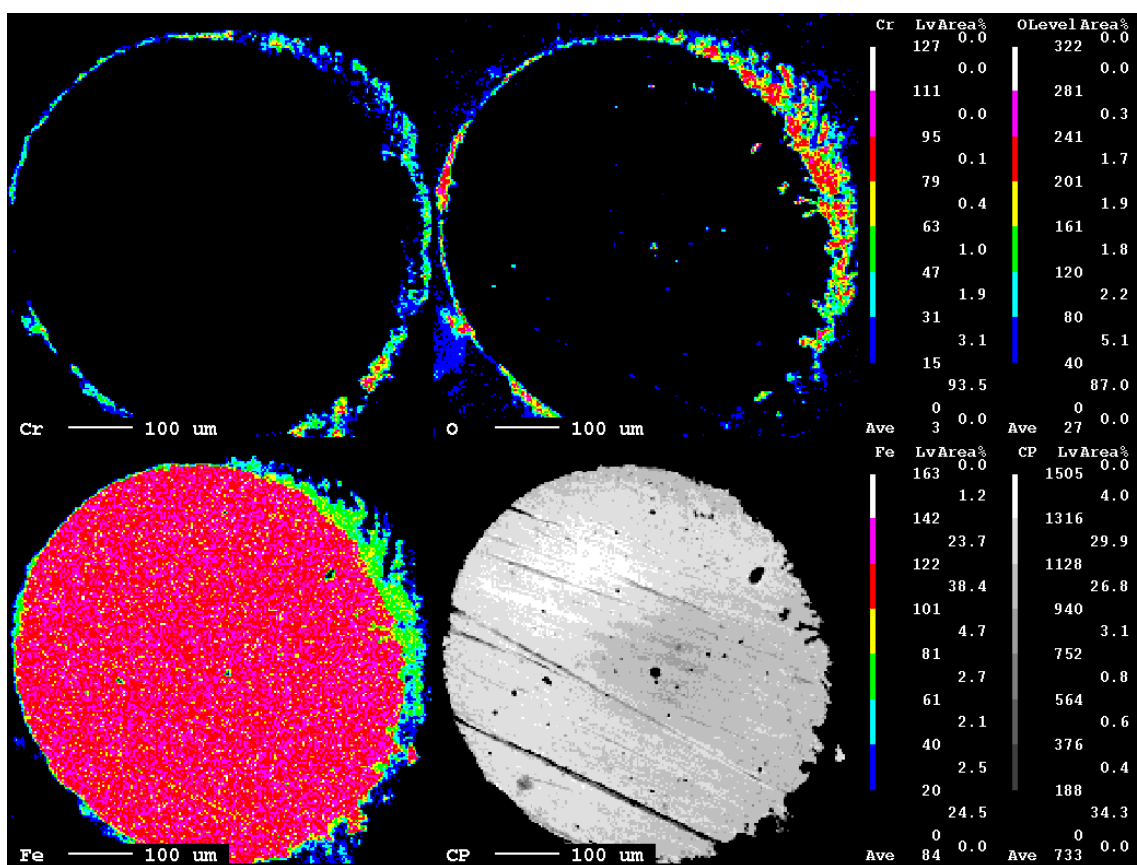


Fig. 5.16 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe partícula a)

A segunda partícula seleccionada para análise (b), Fig. 5.17, com um diâmetro de 300 μm , apresenta uma camada exterior de oxidação notável, e uma grande massa de produtos de reacção soltando-se da superfície da partícula.

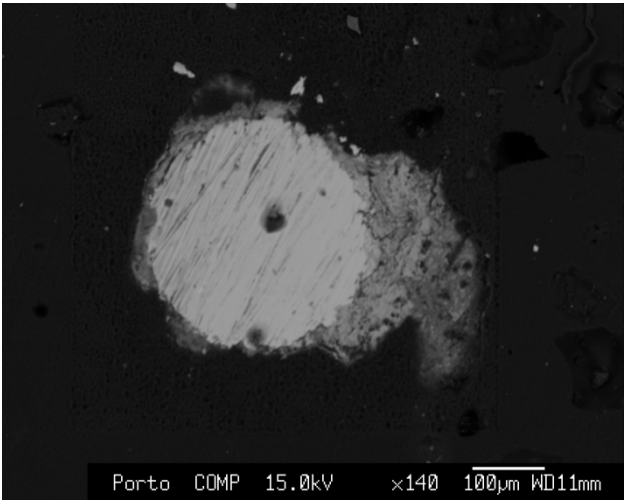


Fig. 5.17 - Amostra 3. Partícula b) de Fe seleccionada para análise

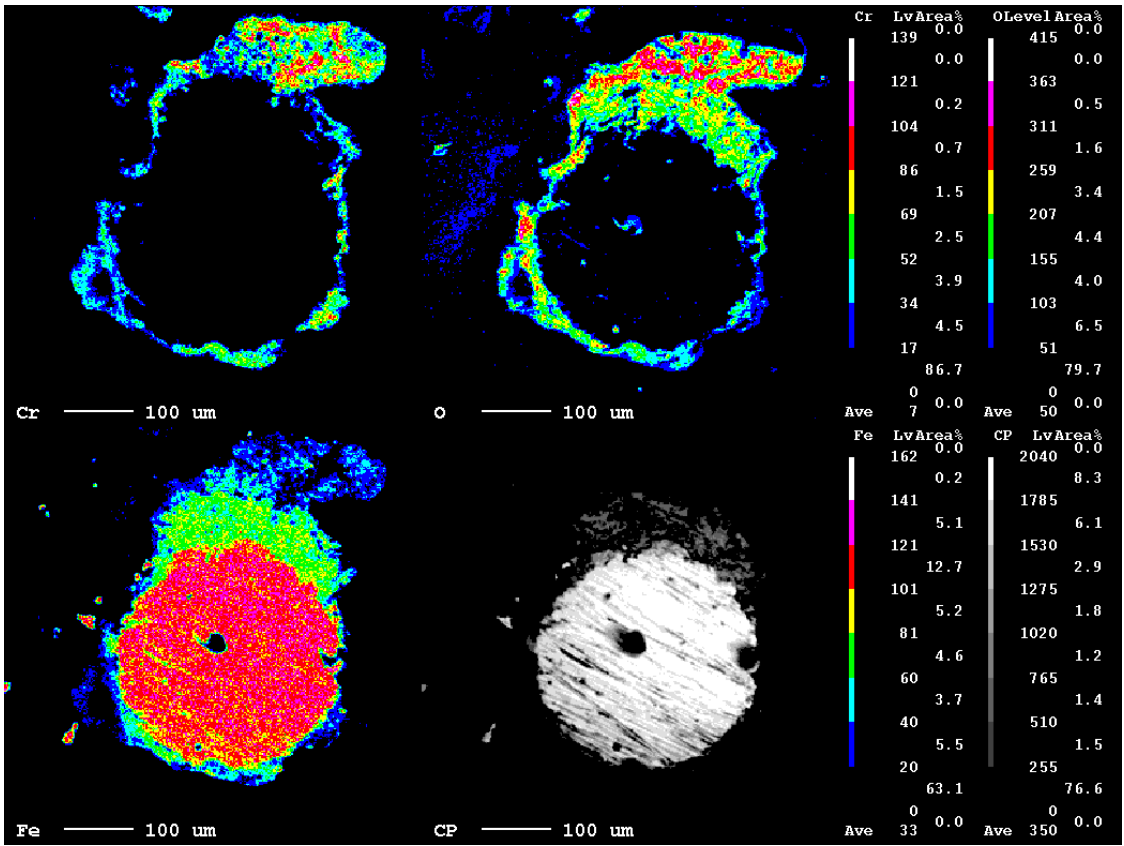


Fig. 5.18 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na esfera b)

O mapeamento por elemento da partícula b) mostra que:

- As concentrações mais altas de crómio encontram-se na periferia da partícula, na camada oxidada e na massa de produtos que está a soltar-se da superfície da partícula (parte superior da esfera da Fig. 17).
- Existem zonas oxidadas de ferro com baixa ou nula presença de crómio.
- Da mesma forma que na partícula a), a partícula que não reagiu, manteve a sua forma esférica.

A terceira partícula seleccionada para análise c), Fig. 5.19, com um diâmetro de apenas 120 μm , tem uma camada exterior de oxidação notável. Nessa camada, identificam-se diversas fracturas, algumas delas de comprimento significativo e que são claramente visíveis.

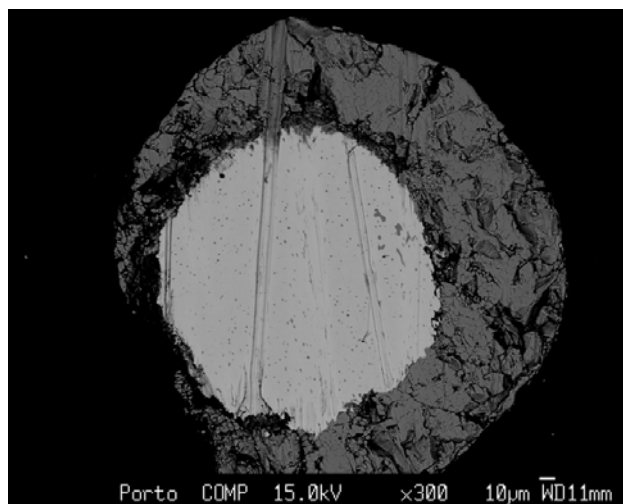


Fig. 5.19 - Amostra 3. Partícula c) de Fe seleccionada para análise

Ao analisar o mapeamento do crómio (Fig. 5.20), observa-se que este elemento é principalmente depositado no núcleo interior da partícula de ferro na superfície não oxidada. As concentrações de crómio são maiores quando a espessura da camada oxidada é menor, como pode ser visto na parte inferior central da esfera de ferro. Também pode ser observado que as soluções aquosas de Cr (VI) movem-se através das fracturas maiores em direcção à superfície não oxidada, precipitando parcialmente no percurso. A camada oxidada é, neste caso, extremamente porosa, o que explica a razão pela qual a reacção ocorre preferencialmente na superfície do núcleo interior da esfera de ferro.

A parte inferior da esfera, onde foram formados precipitados de crómio, foi ampliada para análise (Fig. 5.21).

Os precipitados mistos de hidróxidos de ferro-crómio distinguem-se com facilidade. Sobre esta área, foi obtida uma imagem em 3D (Fig. 5.22) na qual, o relevo externo contrasta de forma marcada com a superfície plana de ferro polido. Ao mesmo tempo, a sua textura desordenada contrasta com a estrutura metálica ordenada do ferro inalterado.

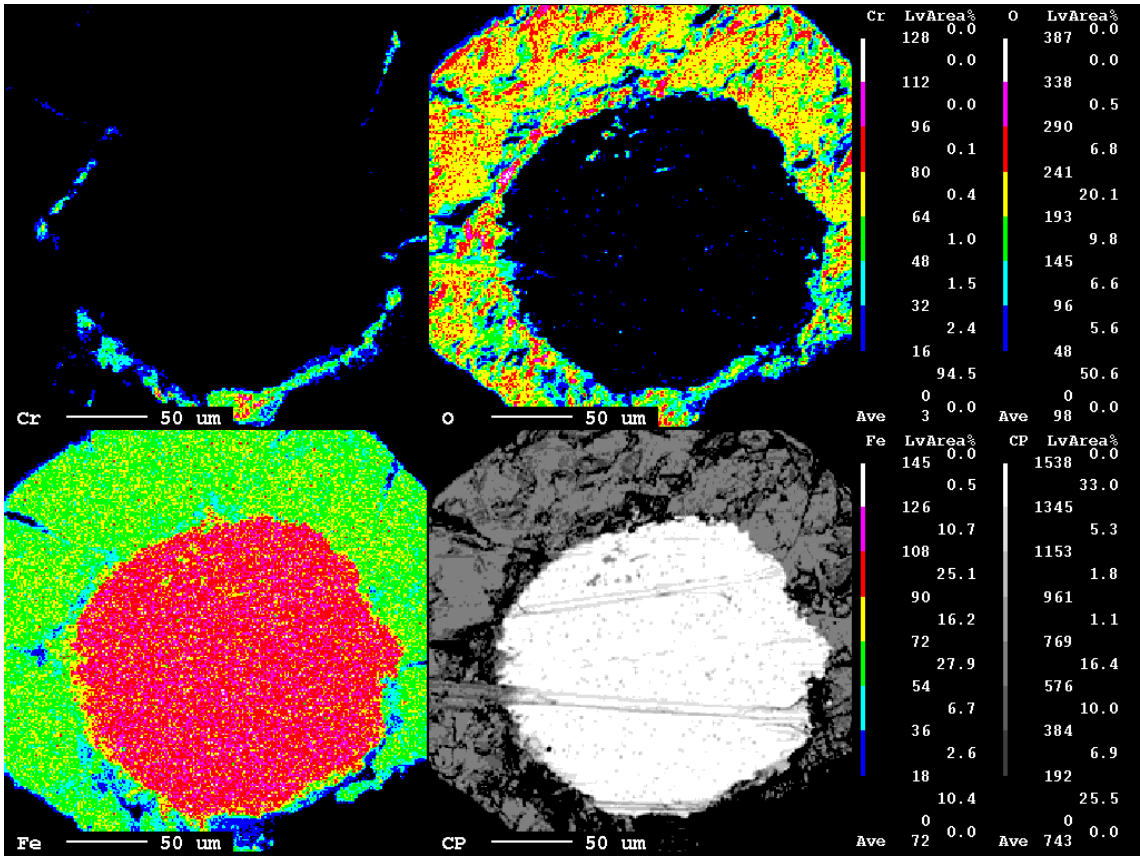


Fig. 5.20 - Amostra 3. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na esfera c)

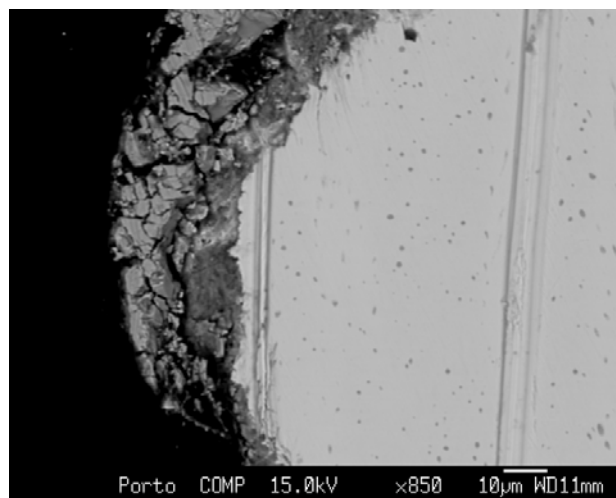


Fig. 5.21 - Amostra 3. Ampliação da zona de formação de precipitado na esfera c)

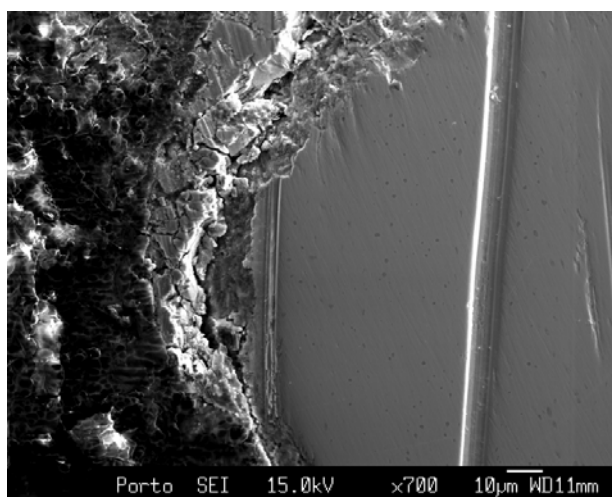


Fig. 5.22.- Amostra 3. Ampliação 3D da zona de formação de precipitado na esfera c)

Em resumo, da análise realizada podem-se retirar as seguintes conclusões:

- O núcleo de ferro que não reagiu ainda mantém uma forma aproximadamente esférica.
- A espessura dos produtos de reação que envolve o núcleo interior não alterado, não é uniforme.
- A precipitação ocorre preferencialmente onde a espessura da camada de oxidação é menor, porque o caminho para a difusão da solução através desta cobertura é menor.

5.4.4 Amostra 4. Esferas com lavagens intermédias com H₂SO₄ 0,2 N, após reacção

Neste caso, as esferas de ferro foram retiradas três vezes para serem tratadas, da forma já descrita, de forma a remover as eventuais camadas de produtos formadas na sua superfície; após cada operação de remoção, as esferas eram imersas novamente na solução (Fig. 5.23).

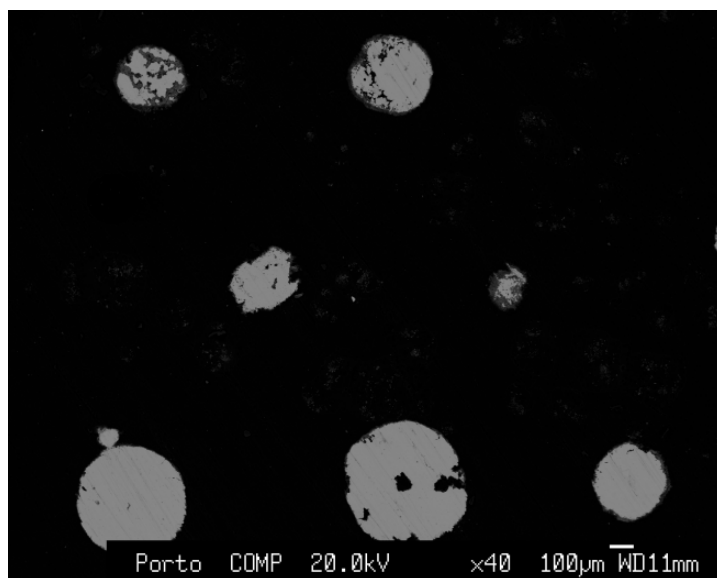


Fig. 5.23.- Amostra 4. Esferas de Fe pré-tratadas com H₂SO₄ 0,2 N com lavagens intermédias, após reacção com solução de Cr(VI).

O tamanho de grão é agora extremamente reduzido; algumas esferas são inferiores a 100 µm, e praticamente nenhuma esfera tem uma camada externa de produtos de reacção.

A primeira esfera escolhida para o mapeamento de concentração dos elementos tem um diâmetro de 310 µm, com uma ligeira fissuração interna, conforme é mostrado na Fig - 5.24.

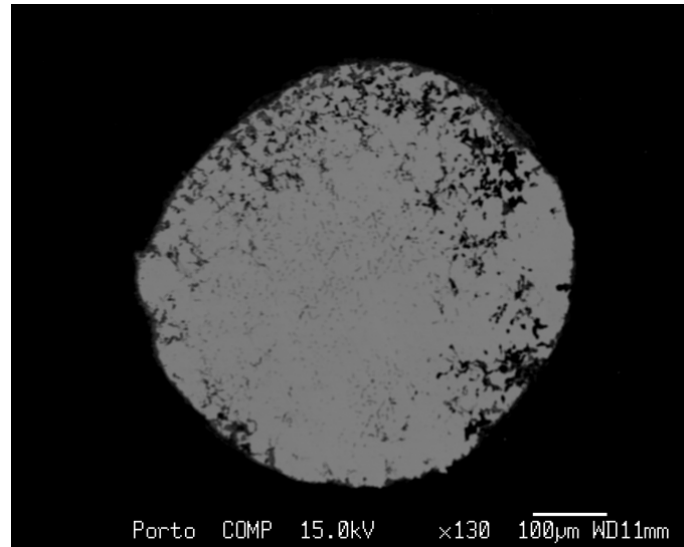


Fig - 5.24.- Amostra 4. Partícula de Fe seleccionada para análise

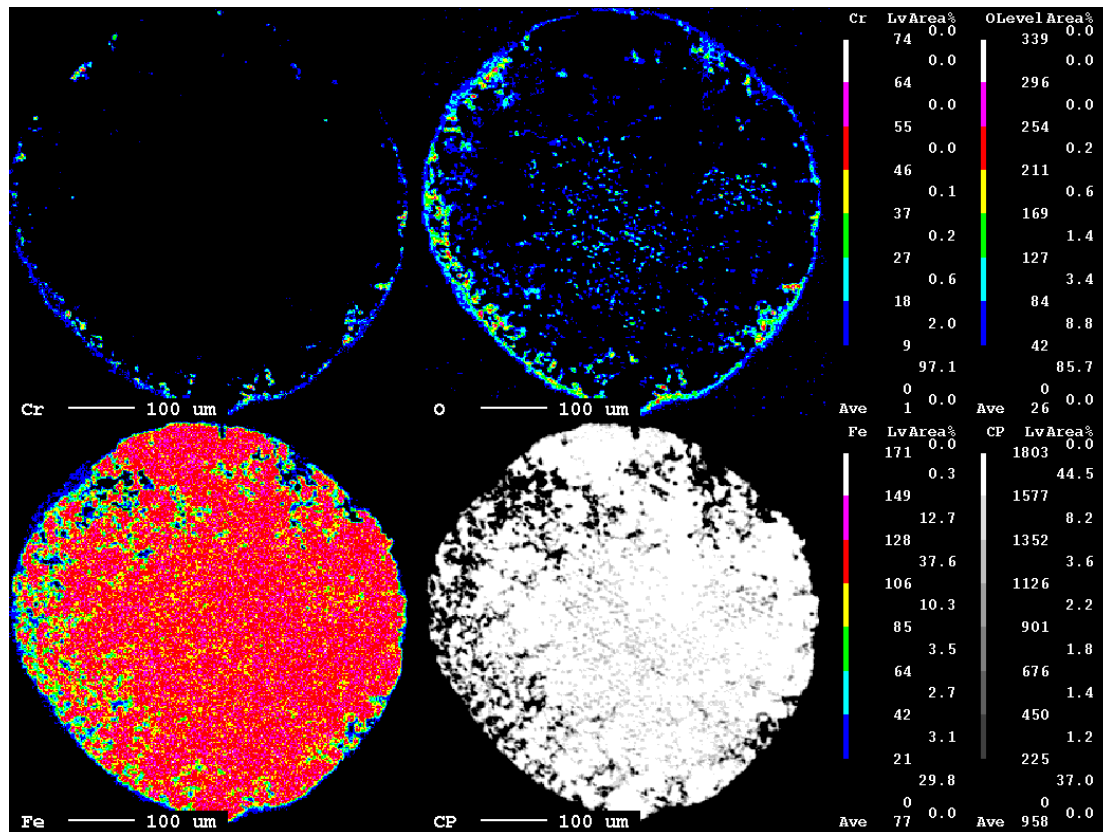


Fig - 5.25.- Amostra 4. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na partícula

A partir da análise do mapeamento realizado (Fig - 5.25), pode concluir-se o seguinte:

- Não existe uma camada externa de produtos de oxidação.

- Os precipitados mistos de Fe e Cr são formados na superfície interior do núcleo de ferro que não reagiu; porém a reacção pode progredir para o interior das esferas quando aparecem fissuras como resultado da oxidação dos grãos de ferro.
- As concentrações de crómio presentes na superfície das esferas de ferro são inferiores às exibidas nas esferas de ferro sem lavagens intermédias uma vez que os produtos da reacção são sucessivamente removidos da superfície por lavagem.
- O tempo necessário para remediar o crómio da reacção é inferior neste caso, como consequência das lavagens periódicas das esferas com ácido sulfúrico, que elimina a camada de produtos.

A análise de outras esferas levou à conclusão de que precipitados de crómio também ocorrem não só na superfície, mas na parte interna das partículas de ferro quando são formadas fissuras. Este fenómeno pode dever-se à maior penetração da solução de Cr(VI) e ao aumento da superfície específica de contacto. Estes aspectos serão melhor desenvolvidos no capítulo 6.

5.4.5 Amostra 5. Partículas irregulares de Fe de grande pureza com pré-tratamento após reacção

Neste caso, partículas de ferro de grande pureza e relativamente às anteriores de grande dimensão, com formas completamente irregulares (Fig. 5.26), foram imersas na solução de Cr(VI).

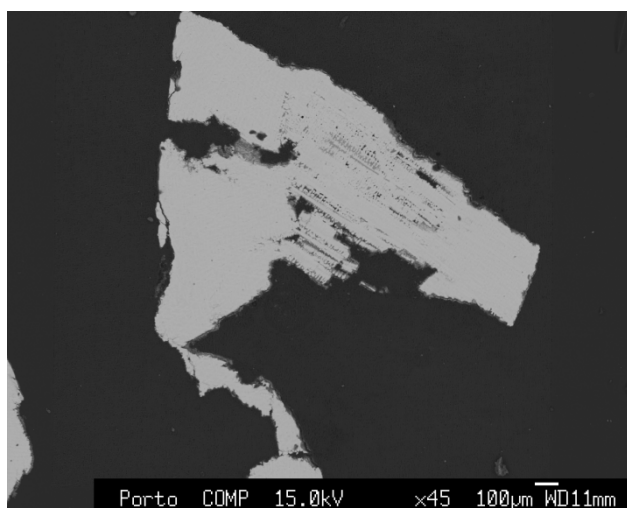


Fig. 5.26 - Amostra 5. Partícula de Fe seleccionada para análise

A análise do mapeamento desta partícula (Fig. 5.27, a partícula foi rodada 90°) confirma as conclusões até agora apontadas, nomeadamente:

- As concentrações de crómio presentes na superfície são, neste caso, superiores às dos casos com lavagens intermédias.
- O crómio aparece na superfície da partícula penetrando pelas fissuras formadas.
- Embora a superfície específica neste caso seja consideravelmente inferior que nas outras amostras, existe formação de camada de oxidação.

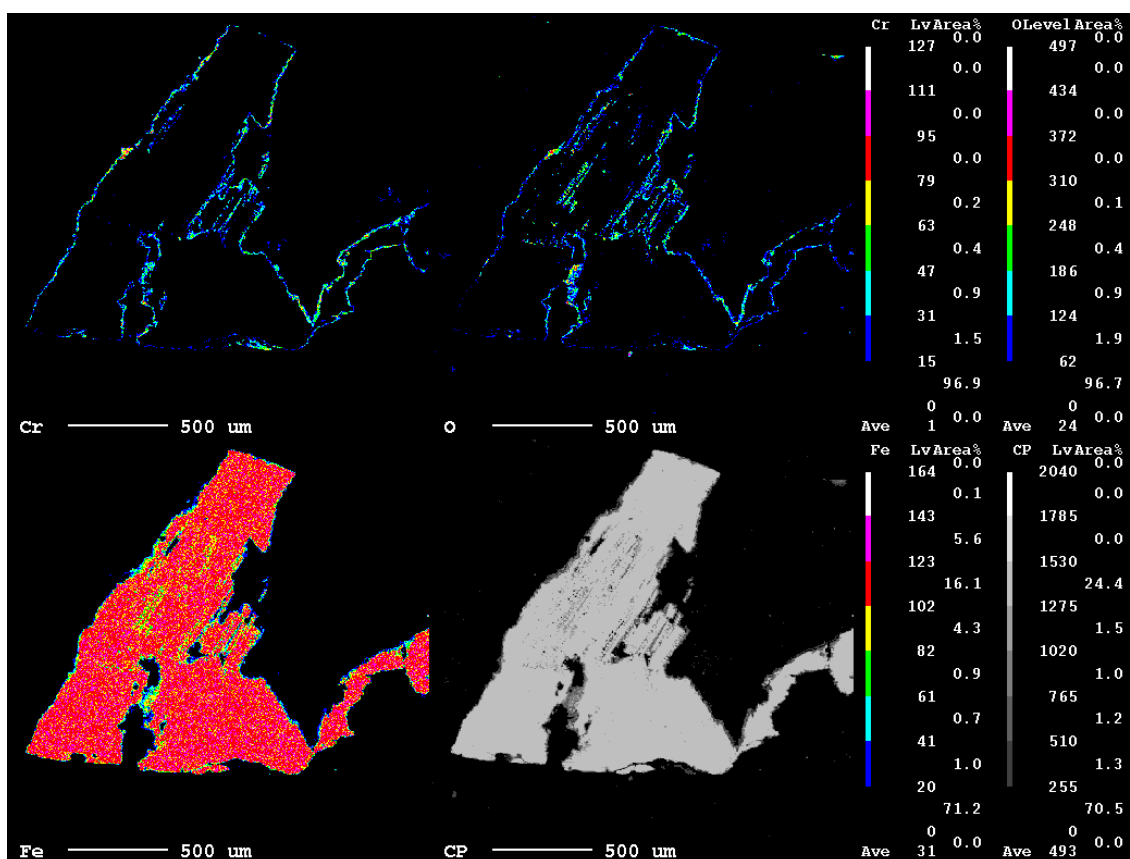


Fig. 5.27 - Amostra 5. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe na partícula da Fig. 5.26

5.4.6 Amostra 6. Precipitados

Os precipitados da amostra 4, formados durante a reacção, foram filtrados da solução final com membranas de celulosa de 0,45 µm. Seguidamente, foram montados em suporte, polidos e analisados (Fig - 5.28).

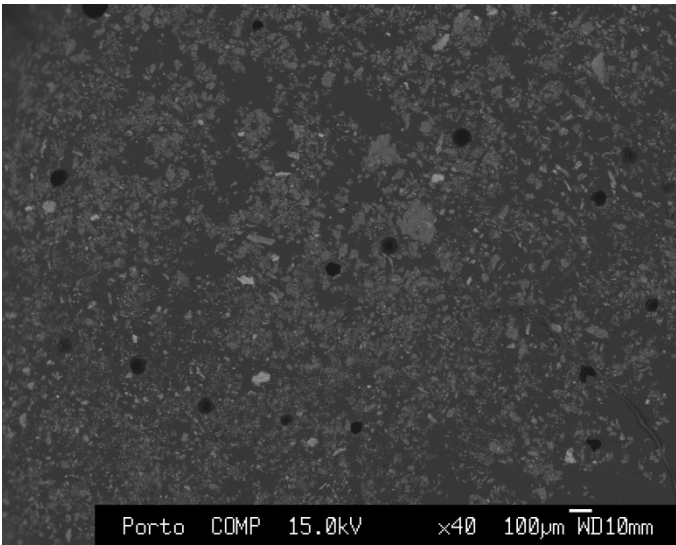


Fig - 5.28.- Amostra 6. Precipitados da reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI)

O seu mapeamento (Fig. 5.29; a partícula foi rodada 90°), embora de baixa resolução mostra que:

- A dimensão dos precipitados é pequena, variando desde vários micrómetros até algumas décimas de micrómetro.

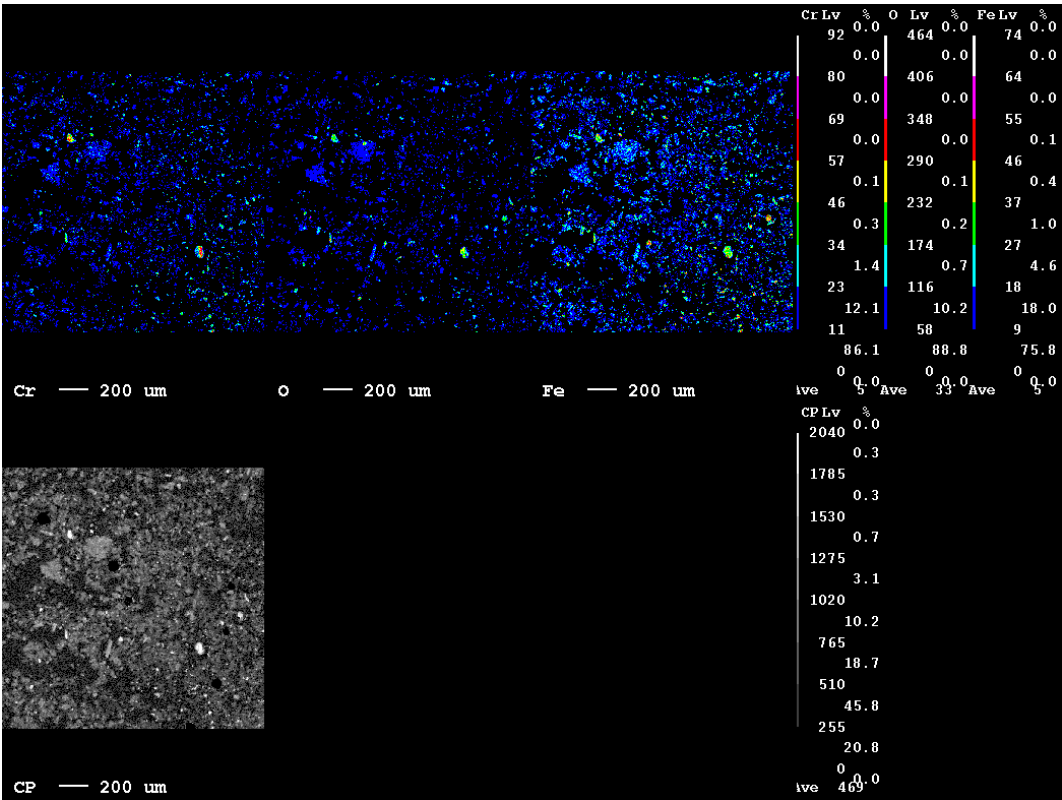


Fig. 5.29 - Amostra 6. Mapeamento das concentrações de Cr, O e Fe nos precipitados

- Quando o crómio está presente, também o estão o ferro e o oxigénio, o que confirma a formação de precipitados mistos de ferro e crómio.
- O conteúdo dos precipitados não é uniforme e podem ser distinguidas áreas com concentrações maiores ou menores de Cr e Fe. Um exemplo de uma partícula de precipitado é apresentado na Fig. 5.30 (ampliação de 1100 vezes). Pode-se verificar a formação de uma solução sólida de hidróxidos/óxidos de crómio e de ferro. Grandes partículas de precipitado são resultado da agregação de pequenas partículas coloidais, e portanto, não são homogêneas; as áreas mais claras correspondem às maiores concentrações de ferro e as mais escuras correspondem a áreas com maiores concentrações de crómio.

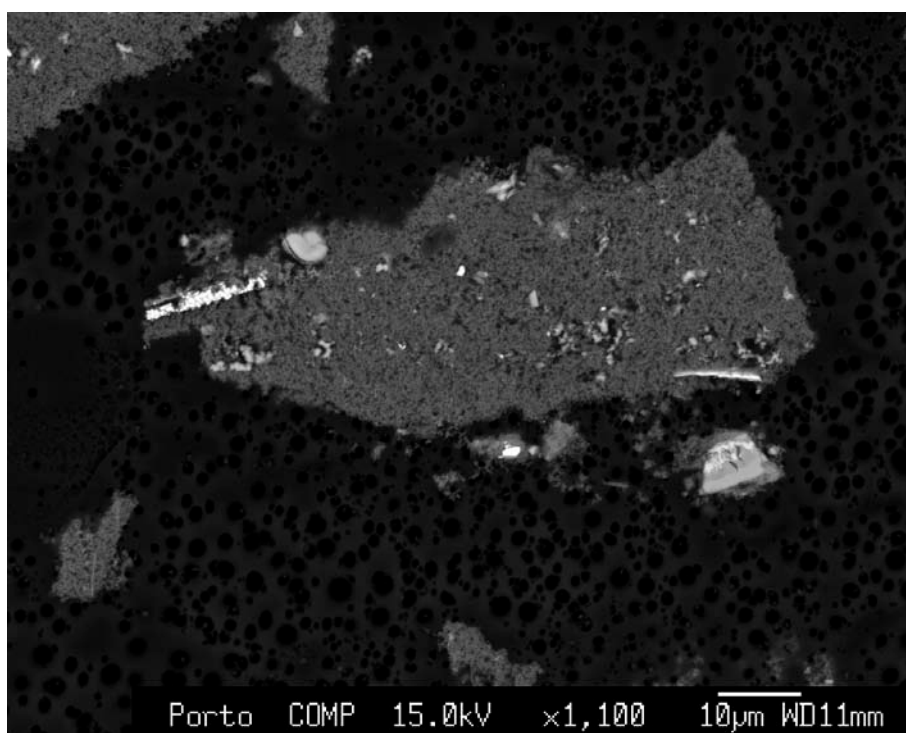


Fig. 5.30.- Amostra 6. Partícula de precipitado

5.5 Conclusões

As principais conclusões que se podem retirar deste estudo são as seguintes:

- Mesmo quando as partículas de ferro para uso numa PRB são previamente lavadas com soluções ácidas diluídas, em particular de H_2SO_4 , existem dois tipos de partículas presentes: partículas não oxidadas (tipo I) e oxidadas (tipo II), que por sua vez podem

subdividir-se em partículas onde as camadas de oxidação cobrem a superfície parcialmente ou as que a cobrem totalmente, quer com espessura uniforme ou variável.

- Para as partículas do tipo I, a reacção redox ocorre na superfície e pode ser interpretada da seguinte forma: primeiro, ocorre a difusão do Cr(VI) desde a solução até a superfície da esfera através da camada de difusão de Nernst, em segundo lugar, a redução de Cr (VI) em contacto com ferro zero-valente para Cr (III), com produção mista de precipitados depositados na superfície da partícula com uma dimensão coloidal, em terceiro lugar, essa reacção implica que o ferro é consumido e o tamanho do grão é reduzido, e por último, precipitados coloidais abandonam a superfície através da camada de difusão e separam-se das partículas de ferro. A cinética da reacção global da reacção para estas partículas pode ser representada por um modelo do tipo SPM.

- Para os grãos de tipo II, a cinética da reacção é mais lenta; se a partícula não apresentar fracturas ou fissuras, o crómio é reduzido na superfície do núcleo de forma análoga às partículas do tipo I, mas a uma velocidade consideravelmente mais reduzida. Cineticamente, em princípio pode-se escolher um modelo de tipo de SCM.

- Quando a camada externa de oxidação das partículas está fracturada ou apresenta uma espessura heterogénea, a reacção ocorre tanto no núcleo interno de ferro não oxidado como ao longo das fracturas. Neste caso, a cinética de difusão através de distâncias curtas ou fracturas é mais rápida do que a reacção química na superfície. Em princípio um modelo do tipo SCM com controles mistos pode-se ajustar melhor.

5.6 Bibliografia

Aaltonen M The Dissolution Kinetics of Sphalerite Concentrates // Master Thesis. - [s.l.] : Helsinki University of Technology, 2005.

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Blowes D.W., Ptacek C.J. e Jambor J.L. In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1997. - Vol. 31. - pp. 3348-3357.

Chang Li-Yang Chromate Reduction in Wastewater at Different pH Levels Using Thin Iron Wires—A Laboratory Study [Artigo] // Environmental Progress. - 2005. - 3 : Vol. 24. - pp. 305-316.

Fiuza A. [et al.] Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175. - pp. 1042-1047.

Fuerstenau Maurice C. e Han Kenneth N. Principles of Mineral Processing [Livro]. - [s.l.] : SME, 2003.

Gheju M. e Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Gould J.P. The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron [Artigo] // Water Research. - 1982. - 6 : Vol. 16. - pp. 817-877.

Hsu P.C. e Murr L.E. A simple kinetic model for sulfuric acid leaching of copper from chrysocolla [Artigo] // Metallurgical and Materials Transactions B. - [s.l.] : Springer, 1975. - 3 : Vol. 6. - pp. 435-440.

Hsu Wei-Lun, Lin Mon-Jyh e Hsu Jyh-Ping Dissolution of Solid Particles in Liquids: A Shrinking Core Model [Artigo] // World Academy of Science, Engineering and Technology. - 2009. - Vol. 53. - pp. 913-918.

Liddell Kenneth C. Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation [Artigo] // Hydrometallurgy. - 2005. - Vol. 79. - pp. 62–68.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Mukhopadhyaya Biswajit, Sundquist Jon e Schmitz Rodney J. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II) [Artigo] // Journal of Environmental Management. - [s.l.] : Elsevier, 2007. - Vol. 82. - pp. 66–76.

Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts [Artigo] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry . - [s.l.] : Springer, 2000. - 2 : Vol. 60. - pp. 641-658.

Yang J.E., Ok J.S. Kim: Y.S. e Yoo K.R. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons [Artigo] // Water Science & Technology. - [s.l.] : Pergamon Press, 2007. - 1-2 : Vol. 55. - pp. 197-202.

Capítulo 6. Estudo dos Precipitados da reacção Cr(VI) – Fe(0).

6. Estudo dos Precipitados da reacção Cr(VI) – Fe(0).

6.1 Sumário do Capítulo

Este capítulo, surge no seguimento do capítulo anterior e tem como objectivo contribuir para um conhecimento mais aprofundado da reacção de redução de Cr(VI) com o ferro elementar. A partir duma cinética heterogénea foram analisadas as estruturas dos precipitados formados durante a reacção.

Foram estudados precipitados formados em ambientes aeróbios e anaeróbios de forma a analisar o efeito do oxigénio dissolvido na reacção. Para atingir este objectivo, uma parte dos ensaios foi realizada com recurso a uma câmara anaeróbica.

Partículas esféricas de ferro de granulometria controlada foram utilizadas após terem sido submetidas a uma lavagem prévia com ácido sulfúrico diluído para remover os produtos prévios de oxidação (camada passivada) e imersas em soluções de Cr (VI) em reactores, sem agitação. No estudo em ambiente anaeróbio, as soluções foram preparadas no interior de uma câmara aneróbia, utilizando água a alta temperatura.

Os precipitados formados na reacção, quer em ambiente aeróbio, quer em ambiente anaeróbio, foram analisados por sonda electrónica (EPMA) e foram realizados mapeamentos de alguns elementos por espectroscopia de raios X de comprimento de onda dispersivo (WDS).

Os mecanismos relevantes na remoção de crómio incluem tanto a formação de soluções sólidas (com redução directa de Cr(VI) por Fe(0)) como a co-precipitação, dependendo do comportamento das partículas de ferro.

Conclui-se que os processos que ocorrem em ambientes anaeróbios são basicamente os mesmos que os que ocorrem em ambientes aeróbios. A diferença fundamental é resultado indirecto dos dois processos: em ambiente anóxico, como consequência da falta de oxigénio, o processo de passivação é pouco relevante, e existe nestas condições um menor número de partículas com camada externa alterada que em ambiente óxico.

Parte do conteúdo deste capítulo, com o título *“Structures of Fe-Cr precipitates originated by removal of Chromium using microgranular ZVI”* foi submetido para publicação.

6.2 Introdução

Durante as últimas duas décadas, o ferro elementar tem sido amplamente utilizado em barreiras reactivas permeáveis (BRP) para remoção de Cr (VI) de águas poluídas; não obstante, permanecem muitas dúvidas por esclarecer quanto às reacções envolvidas, na identificação dos produtos formados. Continua a ser motivo de investigação científica a determinação do mecanismo da reacção Cr(VI)-Fe(0) e as suas implicações no dimensionamento das barreiras. A maioria da literatura publicada considera que o Cr é reduzido pelo Fe através de uma reacção de transferência de electrões que ocorre na superfície de ferro livre ou nos poros, ou ainda na superfície de uma película condutora de óxido de ferro (Palmer, et al., 1991; Powell, et al., 1995; Weber, 1996; Singh, et al., 2003; Wilkin, et al., 2005; Yang, et al., 2006). Outros investigadores, (Stipp, et al., 2002; Noubactep, 2010)), consideram mais relevantes outros possíveis mecanismos de remoção, tais como adsorção, co-precipitação e redução indirecta. Uma maneira possível de contribuir para esclarecer esta questão é proceder à análise da estrutura dos precipitados que se formam durante a reacção utilizando uma sonda electrónica (EPMA).

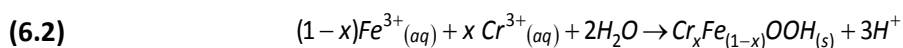
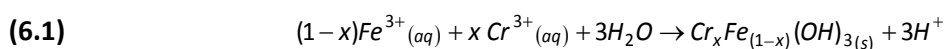
No capítulo anterior, foram estudados os mecanismos de redução de Cr (VI) pelo Fe (0) que afectam a cinética da reacção heterogénea por imersão de esferas de ferro elementar numa solução aquosa de Cr (VI). Após a reacção, as esferas foram analisadas usando um EPMA e assim foi possível construir mapas com a distribuição espacial de Fe, Cr e O nas esferas de ferro e explicar os processos reactivos que ocorrem à superfície das mesmas.

Como já se concluiu, podem-se identificar dois tipos de esferas, umas cuja superfície não está alterada (tipo I) e outras que apresentam camadas superficiais de alteração (tipo II); neste segundo caso pode-se apreciar duas variantes: uma constituída por partículas onde as camadas de oxidação cobrem a superfície total ou parcialmente, com espessura uniforme ou com espessura variável, sem fracturas e outras constituídas por esferas com fissuras ou fracturas na camada alterada.

Segundo a natureza da partícula, a reacção foi interpretada de diferente forma: para as partículas do tipo I, a reacção dá-se com a formação de sólidos mistos com uma dimensão coloidal, que após precipitação na superfície das esferas de ferro,

abandonam a sua superfície e ficam em suspensão; nas partículas do tipo II, para além de existir este mecanismo, existem outros que podem levar à formação de precipitados, como a co-precipitação

Os mecanismos de remoção de crómio duma solução aquosa são complexos: primeiro, o anião Cr (VI) (cromato ou dicromato) é reduzido a Cr (III) pelo Fe (0); em segundo lugar, o Cr (III) precipita formando soluções sólidas com o ferro oxidado, quer como hidróxidos, quer como oxihidróxidos, permitindo a sua separação da superfície e a sua consequente remoção (Gheju, et al., 2006; Blowes, et al., 1997; Melitas, et al., 2001; Yang, et al., 2007):



A justificação química para a formação destas soluções sólidas reside no facto de que o Cr (III) e o Fe (III) têm a mesma carga e raios iónicos semelhantes (0,63 e 0,64 Å, respectivamente (Sass, et al., 1987). De acordo com Batchelor *et al.* (Batchelor, et al., 1998), quando o Fe (III) é produzido exclusivamente a partir da reacção estequiométrica com o cromato, o valor de x é de 0,75. Num estudo recente (Li, et al., 2008), foi estudada a imobilização do Cr (VI) com ferro elementar nanoparticulado, e determinou-se que neste caso, o valor de x nestas equações era de 0,667 e ambos os precipitados de $Cr_{0.667}Fe_{0.333}(OH)_3$ e $Cr_{0.667}Fe_{0.333}OOH$ formaram-se simultaneamente.

No entanto, de acordo com Noubactep (Noubactep, 2007), (Noubactep, 2010)), este não é o mecanismo principal e a co-precipitação poderia representar o processo de remoção primária. Neste caso, a reacção poderia ocorrer da seguinte forma: primeiro, o Fe (0), quando imerso em solução aquosa produz hidróxidos porosos e altamente adsorventes, tais como $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ e ferrihidrites; por sua vez, esses produtos químicos são transformados por desidratação e cristalização em óxidos menos porosos e adsorventes, FeO , Fe_3O_4 , $FeOOH$, Fe_2O_3 . Os núcleos para estes precipitados são formados por uma camada à volta das partículas de Fe (0), e durante o seu crescimento e agregação, o Cr (III) e o Cr (VI) podem ser capturados na estrutura progressivamente maior dos hidróxidos de ferro. Nesse caso, a remoção por este mecanismo não específico poderia ser representado da seguinte forma (Noubactep, 2007):





De acordo com este mecanismo, a redução anterior de Cr (VI) para Cr (III) não é um requisito obrigatório para a remoção do Cr (VI) uma vez que também poderia ser capturado nas soluções sólidas. Portanto, de acordo com esta interpretação, produz-se uma "precipitação global" por sucessão e interação de vários processos de precipitação, os quais se designam de co-precipitação.

6.3 Materiais e métodos

6.3.1 Materiais

6.3.1.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nos diferentes ensaios de uso habitual nos laboratórios foram acetona ($H_3C-CO-CH_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), todos eles de grau analítico. Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) da Merck. As soluções mais concentradas de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução rigorosa de 0,1415 g de $K_2Cr_2O_7$ em água. A partir desta solução, preparam-se as soluções mais diluídas, medindo volumes rigorosos, de forma a obter uma concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em Cr (VI).

A água utilizada na preparação das soluções era água desionizada com uma condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C , obtida por purificação de água de distribuição geral do laboratório, por passagem através de resinas de permuta iônica de leitos separados e seguidamente de leito misto. Foi utilizada para a análise quantitativa de Cr(VI) 1,5-difenilcarbazida da Merck e procedeu-se de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

Dois diferentes calibres de esferas de ferro foram utilizados: granulometria grossa ($\varnothing$ 0,6 a 0,9 mm) e granulometria fina ($\varnothing$ 0,3 a 0,6 mm), com um peso específico (a granel) entre 4,35 e $5,55 \text{ kg L}^{-1}$. As esferas de ferro utilizadas tinham a seguinte composição química de acordo com o fabricante: Fe > 98,5%; C 0,095%; Si 0,15%; Mn 1,15%; P 0,015% e S 0,015%. As esferas foram ainda analisadas quimicamente por fluorescência de raios X, mostrando a existência dos seguintes elementos indicados por ordem decrescente de concentração: Fe, Mn, Si, Cu, Cr, Ca, Al, Mg, S, and Co. Em ambos os casos, as esferas de ferro foram previamente lavadas com solução diluída de ácido

sulfúrico (H_2SO_4 0,2 N) de forma a remover a camada externa de produtos de oxidação do ferro (Vega, et al., 2008). Para as partículas de menor calibre, uma massa de aproximadamente 1,5 g foi utilizada em cada experiência, enquanto para as partículas maiores, a massa usada foi de cerca de 2 g.

6.3.1.2 Materiais laboratoriais

O material de vidro utilizado era de classe A ou equivalente, sendo submetido a tratamento prévio por imersão numa solução de HNO_3 (comercial) e lavado, posteriormente, com água desionizada antes de utilizado.

Para medição de volumes rigorosos inferiores a 10 mL recorreu-se a pipetas automáticas Gilson®, modelos P20, P100, P1000 e P5000 de volume regulável, de capacidade máxima de 20, 100, 1000 e 5000 μL , respectivamente.

Todas as amostras foram impregnadas em resina (epoxy) e polidas com pasta diamantada para exame e análise por EPMA. Depois, foram revestidas com carbono para garantir a condutividade eléctrica na superfície (Fig. 6.1).



Fig. 6.1 - Amostras preparadas para análise

6.3.1.3 Equipamento

As concentrações de crómio foram determinadas utilizando um espectrofotómetro de feixe duplo UV-VIS da Cary Varyan 100 Conc. A absorvância foi medida a 540 nm em cuvets rectangulares de plástico de 1 cm de largura.

Os precipitados coloidais foram recolhidos através da filtração das soluções utilizando membranas de celulose de $0,45\ \mu\text{m}$ de poro. A filtração foi realizada com recurso a uma bomba de vácuo Knf Neuberger Tipo N035ATe a um sistema de filtração Pall.

A câmara anaeróbica usada para ensaios em ambiente anaeróbio foi uma Anaerobic Globebox Bactron modelo II, Oregon, EUA (Fig - 6.2).

O EPMA (Emission Electron Microanalyzer) equipado com espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS) era da marca JEOL, modelo F-8500, equipado com cinco espectrómetros dispersivos. Todos os mapas de raios X foram obtidos com 15 kV, 60 nA, 10 ms de tempo de interrupção e com um diâmetro de sonda de $1\ \mu\text{m}$.



Fig - 6.2. Câmara anaeróbia

6.3.2 Métodos

6.3.2.1 Análise do Cr(VI)

As soluções padrão de Cr(VI) ($500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução de $0,1415\ \text{g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em $100\ \text{mL}$ de água desionizada com condutividade inferior a $0,1\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. As soluções diluídas de Cr(VI) foram preparadas a partir da solução mais concentrada. O pH foi ajustado por adição de pequenas quantidades de solução de hidróxido de sódio (1N) ou ácido sulfúrico (0,2N).

O Cr(VI) é determinado segundo o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005). O comprimento de onda utilizado nas determinações foi de $540\ \text{nm}$.

Todos os materiais de vidro foram lavados previamente com uma solução de ácido nítrico (10%) para remover pequenas impurezas.

Foram retiradas amostras das esferas de ferro e dos precipitados dos reactores e montadas em suportes de resina, polidas e revestidas. Procedeu-se à análise da superfície dos sólidos com o objectivo de realizar o mapeamento da distribuição espacial dos elementos ferro, crómio e oxigénio.

6.3.2.2 Ambientes aeróbios e anaeróbios

As reacções de remoção do Cr (VI) pelo Fe (0) foram efectuadas em solução aquosa em dois ambientes: aeróbio e anaeróbio. A primeira opção refere-se ao uso de reactores abertos em contacto directo com a atmosfera exterior. Para o ambiente anaeróbio, as soluções de Cr (VI) foram preparadas com água sem oxigénio dissolvido. Esta água foi preparada por fervura até à ebulição tendo depois sido sujeita a arrefecimento em banho de gelo sob uma atmosfera de nitrogénio. As esferas de ferro foram imersas em reactores contendo água sem oxigénio dentro da câmara anaeróbica de forma a impedir a livre troca com o oxigénio.

Após 30 dias de reacção, a suspensão existente na solução aquosa e os precipitados foram separados das restantes esferas de ferro, utilizando membranas de celulose (0,02 μm).

Foram obtidas imagens das esferas e dos precipitados. As análises quantitativas foram efectuadas em pontos seleccionados e todos os mapas WDS de raios X foram obtidos com as seguintes condições operacionais: 15kV, 60nA e diâmetro do feixe 1 Hm. Um tempo de permanência de 10 ms foi usado para registo dos mapas pontuais de raios X. Foi também realizada uma análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X para verificar a composição das esferas de ferro, que mostrou a existência, para além dos elementos enunciados, de vestígios de Cu, Cr, Ca, Al, Mg e Co.

6.4 Ambiente aeróbio

6.4.1 Caso 1 - Esferas de ferro de calibre grosso. Precipitados formados na reacção.

Os resultados mostraram que as reacções são do mesmo tipo das descritas no capítulo anterior. A Fig. 6.3 mostra algumas das partículas produzidas e removidas da superfície das esferas de ferro.

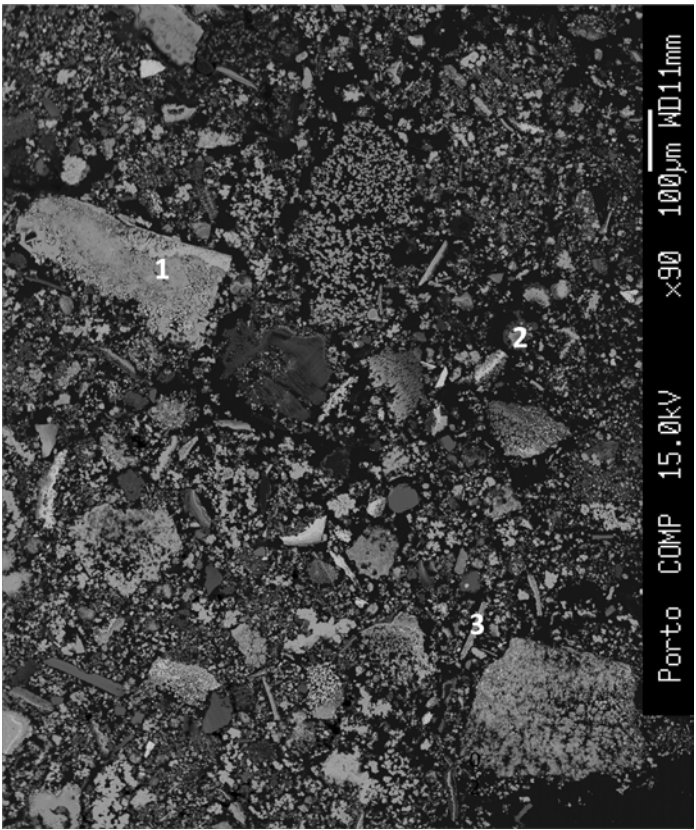


Fig. 6.3 - Precipitados da reacção com as esferas grossas em ambiente aeróbio

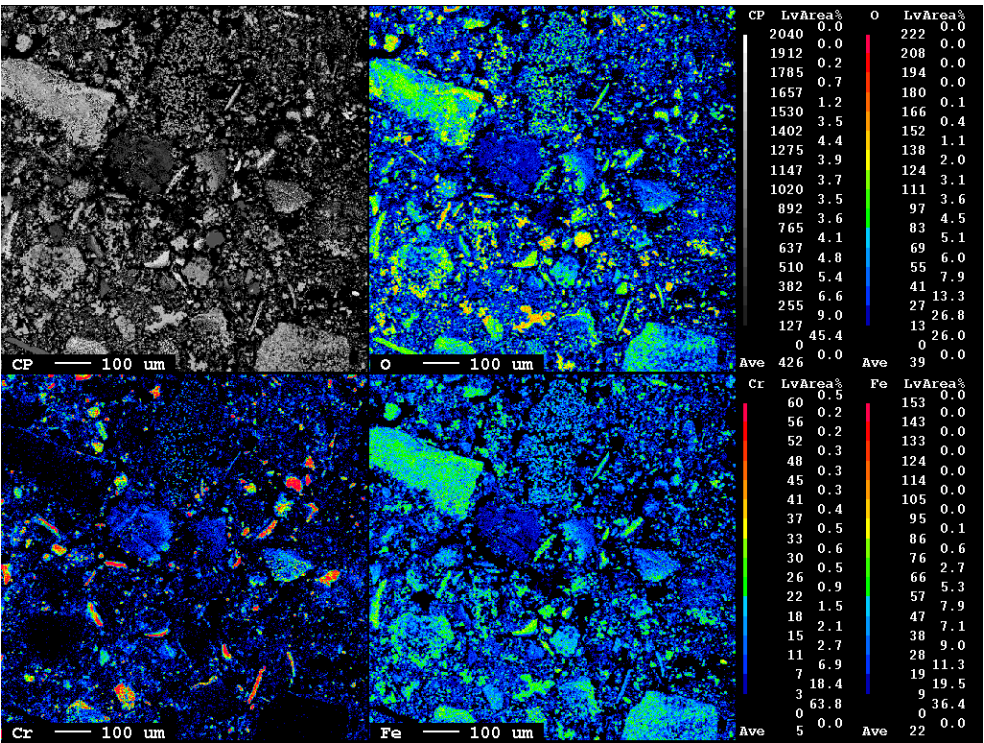


Fig. 6.4 - Mapeamento por raio X de oxigénio, crómio e ferro dos precipitados da reacção com as esferas de calibre grosso em ambiente óxico da Fig. 6.3

Analisando a Fig. 6.4 é possível distinguir três diferentes tipos de partículas: partículas constituídas por óxidos de Fe/hidróxidos sem Cr (partícula rotulada por '1' na fotografia no canto superior esquerdo da Fig. 6.4), partículas com Fe e Cr (rotulado '2') e partículas com Cr sem Fe (rotulados '3').

As análises dos precipitados mostram vários tipos de estruturas diferentes bem organizadas. A Fig. 6.5 apresenta uma imagem ampliada de uma partícula do precipitado (a escala é indicada no canto inferior direito da figura).

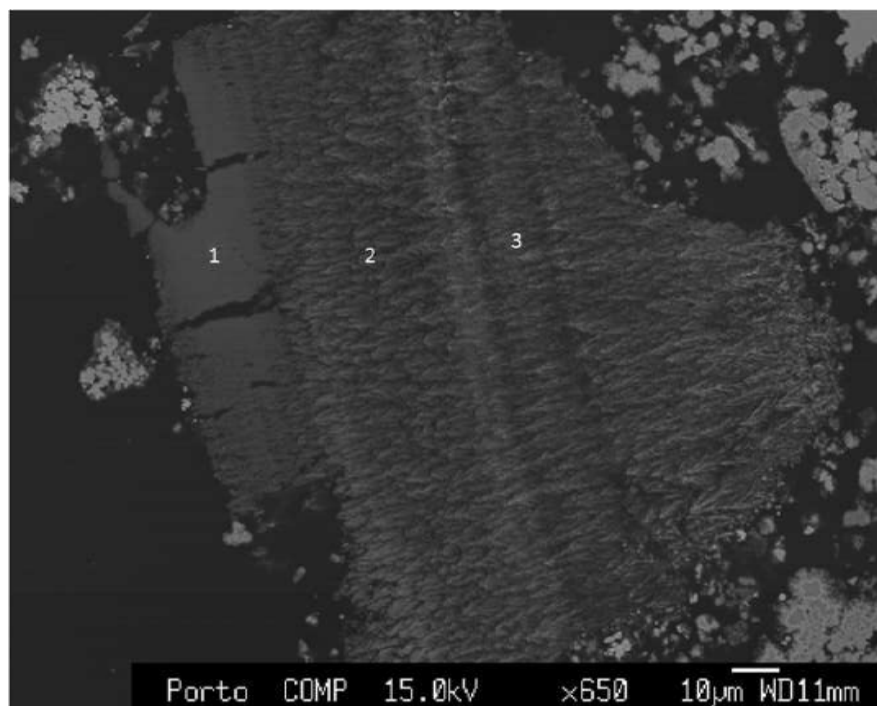


Fig. 6.5 - Imagem do precipitado originado pela reacção com esferas de calibre grosso em ambiente aeróbio

Foram realizadas análises químicas pontuais às três zonas em banda (nos pontos onde os números identificam as bandas 1, 2 e 3 na Fig. 6.5). Os resultados são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição química das diferentes zonas com estrutura de banda

Elementos (como óxidos)	1	2	3
SiO_2 (%)	0,049	0,061	0,032
Cr_2O_3 (%)	8,07	20,67	10,48
MnO (%)	0,421	0,28	0,064
FeO (%)	28,88	19,39	13,03
Total (%)	37,42	40,4	23,61

A camada externa (1) é uma solução sólida de Fe-Cr, com prevalência de Fe numa relação de Fe-Cr de 4,07. A camada intermediária (2) tem proporções idênticas de Fe e Cr com uma relação de Fe-Cr de 1,07. A camada interna tem uma concentração muito mais baixa no conjunto de ambos elementos com uma relação de Fe-Cr de 1,41.

Portanto, a estrutura contém uma camada externa rica em Fe, uma camada intermediária com concentrações semelhantes de Fe e Cr, e uma camada interna pobre em ambos os elementos, mas com leve predominância em Fe. Se as soluções sólidas são do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ou do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, então os valores para x são 0,2, 0,48 e 0,41, respectivamente.

Se os precipitados são formados por co-precipitação constituindo uma família do tipo $\text{Cr}[\text{Fe}(\text{OH})_x]_n$, podemos então calcular os valores de n e x que satisfazem a análise química ao resolver um sistema não-linear de equações ordinárias. Esta abordagem foi aplicada às três camadas com os resultados apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.5

	n	x
Camada externa (1)	3,787	10,54
Camada intermédia (2)	0,992	15,431
Camada interna (3)	1,316	26,818

Se for assumida a formação de co-precipitados do tipo $\text{Cr}[\text{Fe}(\text{OH})_x]_n$, então é sempre possível ter valores para n e x que satisfaçam a análise química. Neste caso, o valor de x (número de grupos hidróxido envolvidos) aumenta a partir do lado externo para o interior da partícula. Isto sugere que, neste caso particular, a explicação de Noubactep (Noubactep, 2010) ajusta-se melhor e pode ser interpretada da seguinte forma: as partículas de Fe elementar que originaram o precipitado transformaram-se numa fonte de substrato crescente de óxidos de ferro de várias porosidades e estruturas cristalinas que incorporaram diferentes quantidades de crómio principalmente por co-precipitação.

Outra partícula de precipitado, com forma triangular irregular, foi seleccionada para mapeamento dos elementos após análise. As Fig. 6.6 e Fig. 6.7 mostram uma imagem da partícula seleccionada e o mapa das concentrações de oxigénio (canto superior direito), crómio (canto inferior esquerdo) e ferro (canto inferior direito).

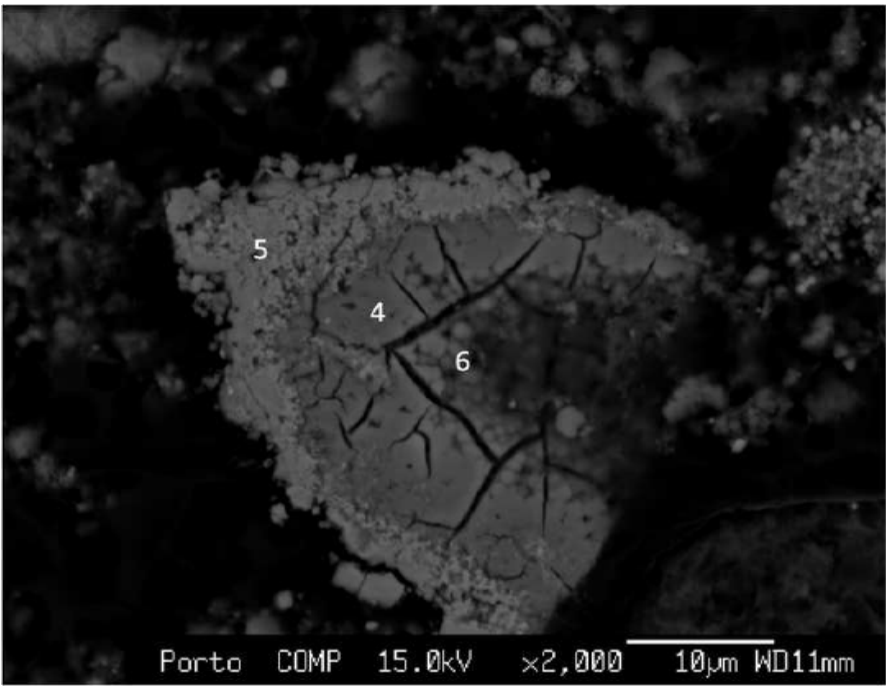


Fig. 6.6 - Partícula dum precipitado de Fe-Cr em ambiente aeróbio (reacção com ferro de granulometria de calibre grosso)

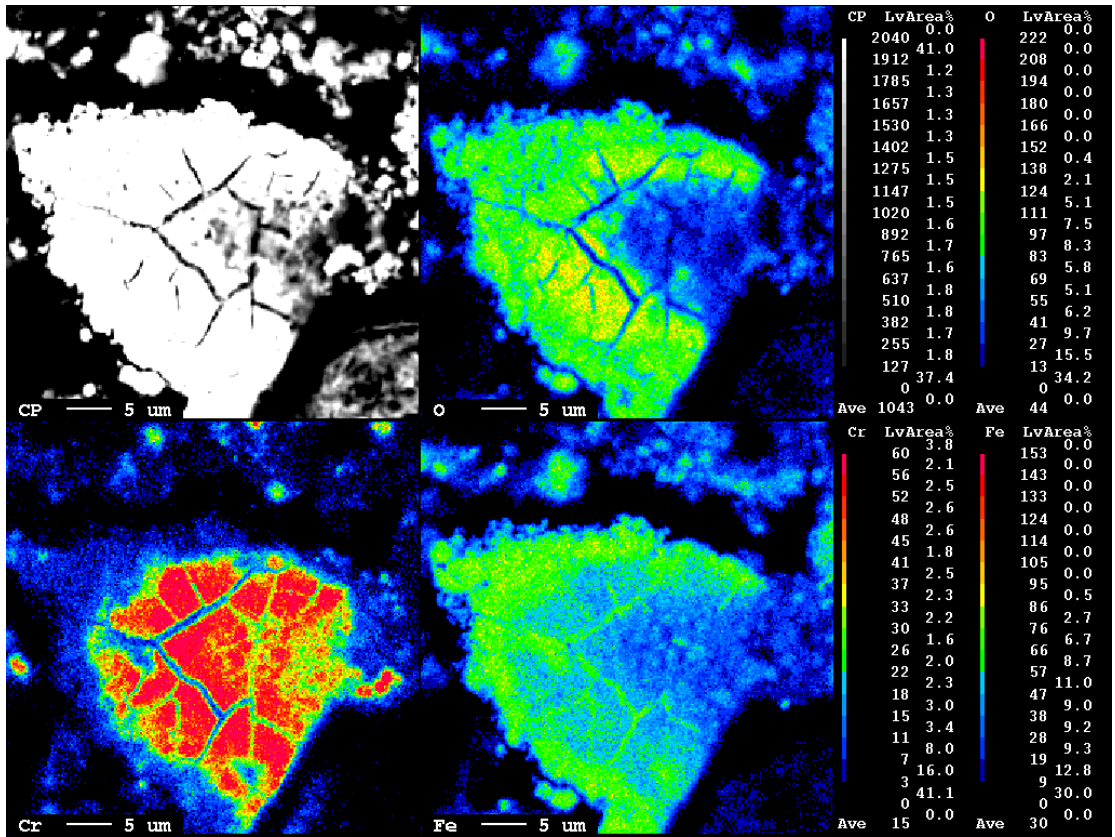


Fig. 6.7 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.6

As zonas enriquecidas em ferro rodeiam a face externa da partícula. Podem também ser observadas zonas da partícula enriquecidas em crómio separadas por áreas enriquecidas em ferro que constituem a fronteira das primeiras. Além disso, distinguem-se áreas de deficiência de oxigénio. Três pontos foram escolhidos para análise quantitativa, designados como 4, 5 e 6 representados na Fig. 6.6. Os resultados da análise química são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Composição química da partícula da Fig. 6.6

Elementos (como óxidos)	5	4	6
SiO_2 (%)	0,10	0,15	0,1
Cr_2O_3 (%)	1,97	18,65	18,48
MnO (%)	0,24	0,19	0,18
FeO (%)	79,86	56,41	43,4
Total (%)	82,17	75,4	62,16

Há pequenas percentagens de impurezas no precipitado, especialmente Mn e Si, originadas pela sua presença na composição inicial das esferas de Fe utilizadas. Esse facto sugere que Mn e Si foram incorporados no precipitado por efeito da co-precipitação.

A composição química da área 5 da Fig. 6.6, é constituída principalmente por ferro com uma pequena percentagem de crómio. Para este ponto, uma composição do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ é possível com $x = 0,021$; a zona 4 pode ser representada tanto por $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, como por $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, com $x = 0,225$. A zona 6 é melhor representado como $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, ou por $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ com $x = 0,273$.

Considerando que os precipitados são formados por co-precipitação constituindo uma família do tipo $\text{Cr} - [\text{Fe}(\text{OH})_x]_n$, então os valores de n e x que satisfazem a análise química são apresentados na Tabela 4.

Tabela 6.4 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.6

	n	x
Zona 5	42,82	1,94
Zona 4	3,2	3,25
Zona 6	2,49	5,22

Pode-se concluir, portanto, que o valor de n diminui da zona 5, para a 4 e a 6, enquanto o valor de x aumenta seguindo a mesma ordem. Uma interpretação possível poderia ser a sugerida por Li *et al.* (Li, et al., 2008): a partícula original teria uma camada muito fina (cerca de $3\ \mu\text{m}$) de óxidos de ferro (aqui representada por zona 5), que estaria inicialmente ligada à partícula de ferro original. O Cr (VI) é transportado por difusão através desta camada fina e posteriormente reduzido pelo contacto com o ferro elementar, formando pequenas partículas de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Este hidróxido, por sua vez, é incorporado na camada de FeOOH da superfície formando uma camada externa de soluções sólidas ou cristais mistos, do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$. Alternativamente, o Cr(VI) poderia ter sido reduzido por meio de transferência electrónica de Fe(0) mediada pelo filme de óxido que agiria como um semi-condutor (Scherer, et al., 2000).

6.4.2 Caso 2 - Esferas de ferro de calibre fino. Precipitados formados na reacção

As Fig. 6.7 e Fig. 6.8 representam a imagem de uma partícula do precipitado destacada na escala indicada e o seu mapeamento referente às concentrações de crómio, oxigénio e ferro.

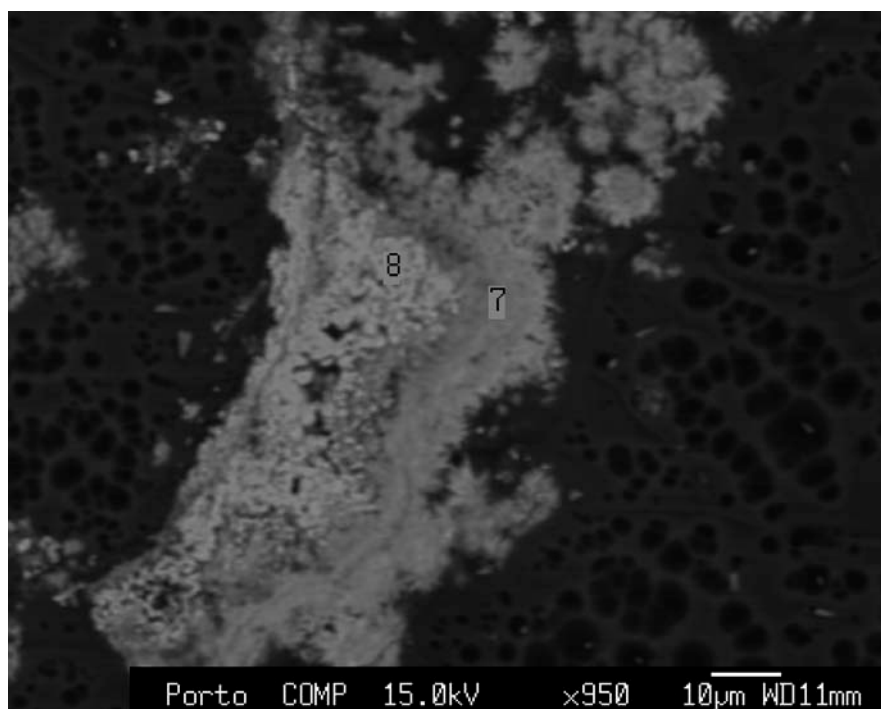


Fig. 6.8 - Partícula dum precipitado de Fe-Cr em ambiente aeróbio (reacção com ferro de granulometria fina)

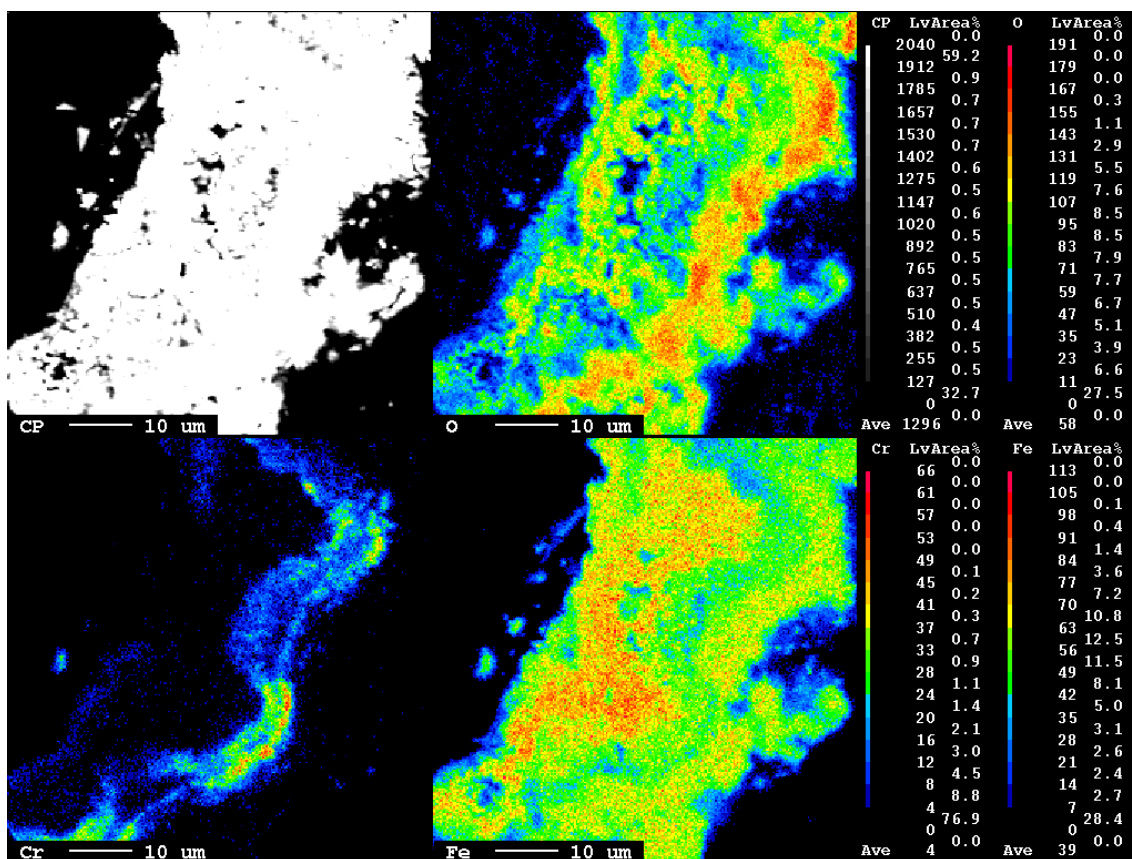


Fig. 6.9 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.8

A heterogeneidade na composição química da partícula de precipitado é evidente. A área com maior concentração de Fe não coincide com as áreas mais ricas em Cr. Pode-se notar, no lado esquerdo da partícula, uma zona de grande dimensão com elevadas concentrações de Fe, com concentrações médias de oxigénio, e sem praticamente nenhum crómio.

Foram realizadas análises químicas nos pontos marcados na Fig. 6.8 (denominados 7 e 8) cujos resultados se apresentam na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Composição química da partícula da Fig. 6.8

Elementos (como óxidos)	7	8
SiO ₂ (%)	0,21	0,68
Cr ₂ O ₃ (%)	4,64	0,37
MnO (%)	0,2951	0,07
FeO (%)	66,51	85,15
Total (%)	71,65	86,37

Da mesma forma que nas análises anteriores, existem impurezas derivadas da composição inicial do ferro.

A composição química da área 7 da Fig. 6.9, é constituída principalmente por ferro com uma pequena percentagem de crómio. Uma composição do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ou do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ é possível com $x = 0,06$; a zona 8 pode ser representada tanto por $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, como por $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, com $x = 0,004$.

Se considerarmos que os precipitados são formados por co-precipitação constituindo uma família do tipo $\text{Cr-}[\text{Fe}(\text{OH})_x]_n$, então os valores de n e x que satisfazem a análise química são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.8

	n	x
Zona 7	15,162	2,867
Zona 8	243,432	1,665

O valor de n no ponto 8 é muito elevado como consequência da extremamente baixa quantidade de crómio existente em relação ao ferro (a relação ferro crómio é neste caso de 261,45).

6.4.3 Conclusões

A partir da análise realizada, é possível concluir que quando o ferro elementar reage com soluções aquosas de Cr(VI) podem aparecer três tipos de precipitados diferenciados:

- 1) partículas de precipitado constituídas apenas por óxidos / hidróxidos de Fe sem Cr, ou com apenas vestígios;
- 2) partículas de precipitado constituídas por hidróxidos de Cr sem Fe, ou com apenas vestígios;
- 3) partículas de precipitado mistas, constituídas por óxidos / hidróxidos de Fe e Cr em simultâneo. Este tipo de precipitados parece ser o mais abundante.

Algumas impurezas, tais como Si e Mn, podem aparecer quando são aprisionadas nos precipitados (devido a co-precipitação) por diversos mecanismos, tais como adsorção, formação de cristais mistos e oclusão. Para além disso, e ao mesmo tempo, também é

possível a redução directa de Cr(VI) por Fe elementar seguido de precipitação de Cr(OH)_3 .

6.5 Caso 3 - Ambiente anaeróbio

Yoon, Bang and Kim (Yoon, et al., 2008) mostraram que a quantidade de oxigénio dissolvido (OD) não tem efeito significativo sobre a remoção de Cr(VI) pelo Fe(0) , nem sobre a cinética da reacção, e que o factor principal que afecta a reacção é o pH. Na pesquisa bibliografia realizada, não foi encontrada nenhum artigo científico publicado sobre os mecanismos desta reacção explicitamente em ambientes anaeróbios. A Fig. 6.10 mostra um conjunto de esferas de ferro após 30 dias de imersão em solução de Cr(VI) à qual foi removido o oxigénio. Podemos distinguir os mesmos três tipos de partículas que foram encontrados em ambiente aeróbio (ver capítulo 5): grãos sem camada externa (partícula 1), grãos com uma camada externa sem fracturas (partícula 2) e grãos com uma camada externa com fracturas (partícula 3).

Uma das esferas foi escolhida para a análise detalhada (Fig. 6.11). Em primeiro lugar, pode-se apreciar uma forte diminuição no diâmetro: a partir do tamanho inicial entre 600 e 900 μm , a esfera de ferro diminuiu para o tamanho real de 90 μm . Além disso, há uma formação de uma fina camada de oxidação de produtos metálicos na superfície (óxidos e hidróxidos de ferro, principalmente). Finalmente, a espessura desta camada é muito menor do que as produzidas no ambiente aeróbio.

Por outro lado, a precipitação do crómio ocorre em áreas muito restritas na superfície da partícula de ferro. Aparentemente, quando a solução sólida ou os co-precipitados de ferro e crómio são formados, e assim que a camada de produtos atinge uma espessura relativamente pequena, separa-se da superfície da esfera de ferro, uma vez que a ausência de oxigénio impede a formação de camadas espessas de óxidos de ferro.

Na Fig. 6.12 mostra-se um detalhe da camada de produtos, numa outra partícula de ferro, ainda ligada à sua superfície. A Fig. 6.13 apresenta a distribuição espacial do crómio (inferior esquerda), do ferro (inferior direita) e do oxigénio (superior direita) no pormenor referido. Neste caso, o crómio presente aparece apenas na parte mais exterior da camada de produtos, numa zona onde praticamente não há ferro.

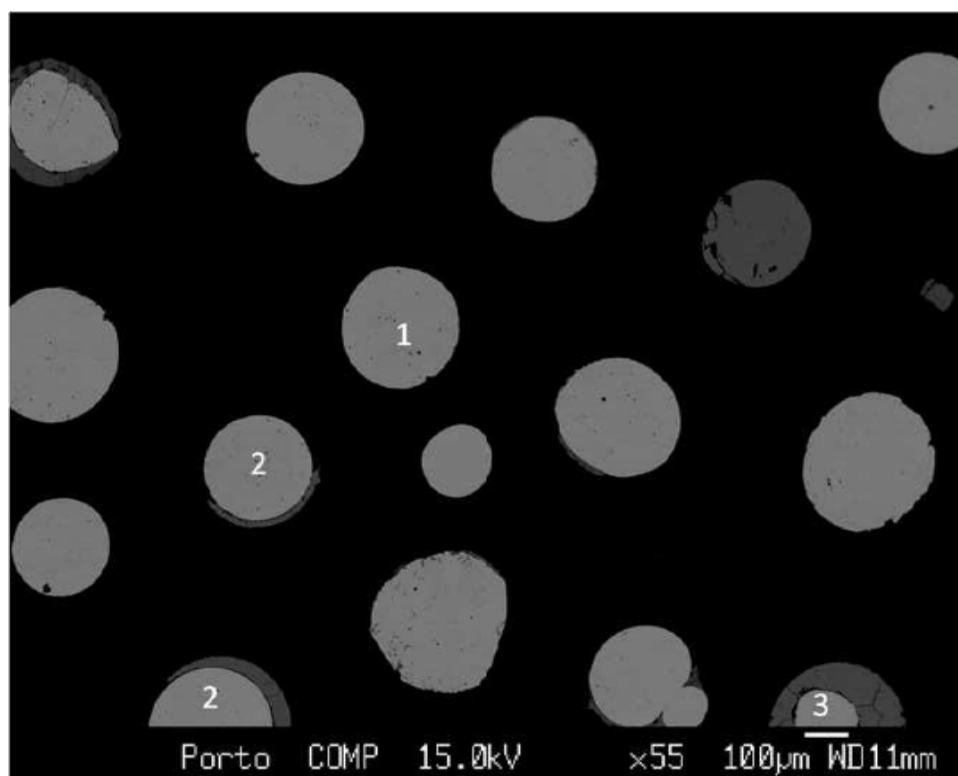


Fig. 6.10 - Imagem dum conjunto de partículas de ferro após reacção com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio

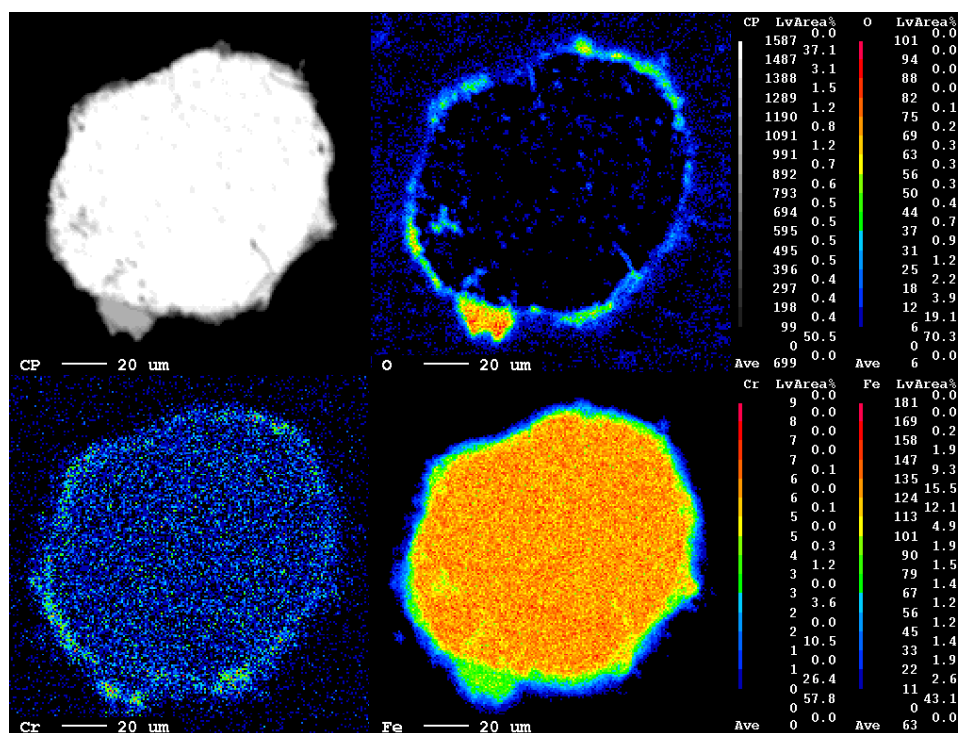


Fig. 6.11 - Mapeamento por raio-X numa particular esférica de Fe(0) após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio

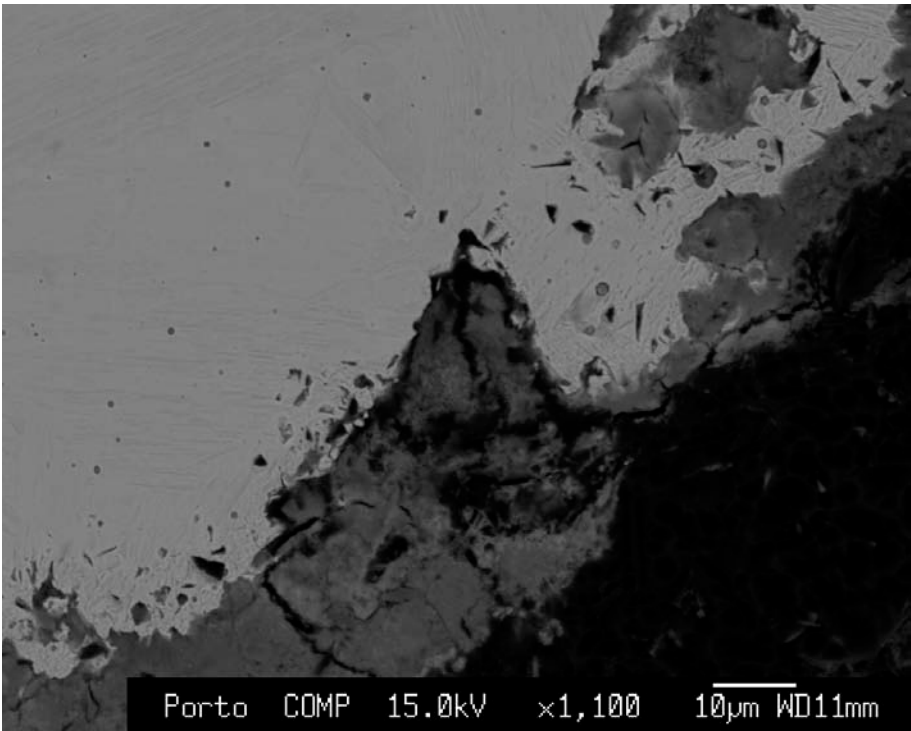


Fig. 6.12 - Detalhe duma partícula esférica de Fe(0) e da camada de produtos após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio

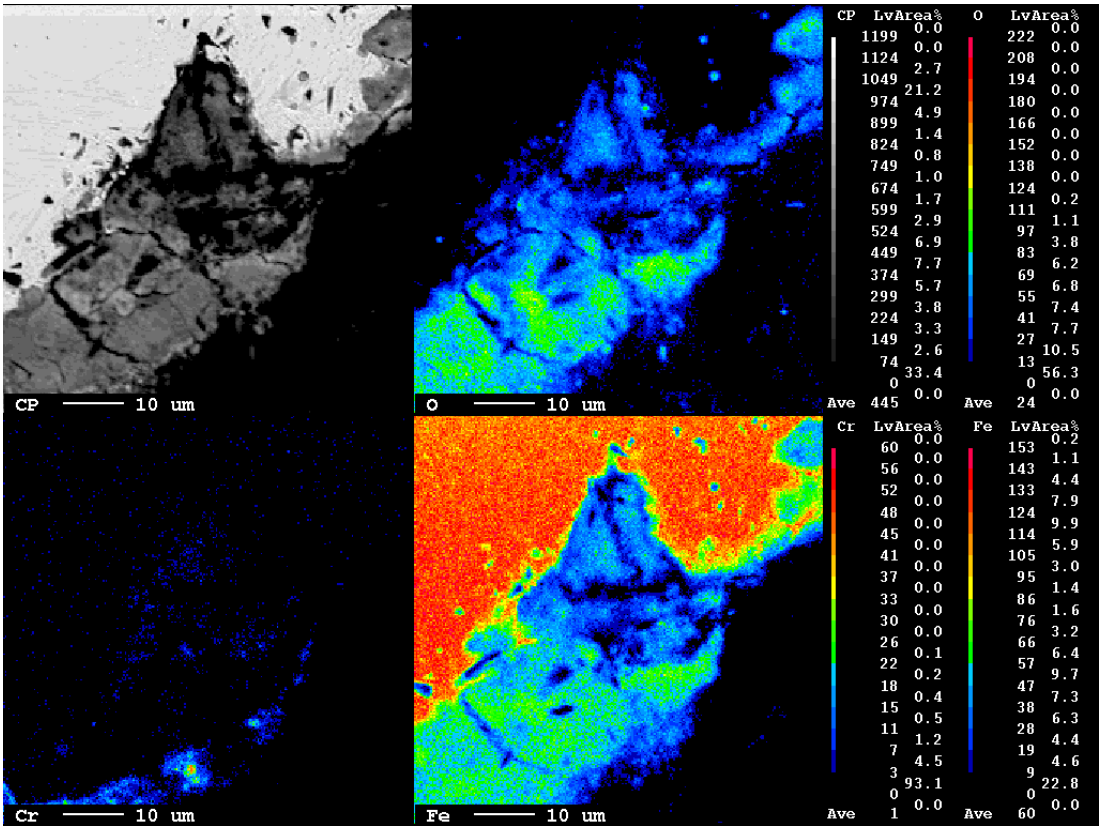


Fig. 6.13 - Mapeamento por raio-X do detalhe da partícula de Fe(0) da Fig. 6.12 após contacto com uma solução aquosa de Cr(VI) em ambiente anaeróbio

As Fig. 6.14 e Fig. 6.15 mostram respectivamente várias partículas dos produtos de reacção e o mapeamento de concentrações de ferro, oxigénio e crómio. Parece evidente que o tamanho de grão das partículas é extremamente variável, desde 5 até 100 μm . Também parece claro que as maiores concentrações de Cr ocorrem nas mesmas áreas onde as concentrações de Fe são também mais elevadas. No entanto, existem algumas excepções; por exemplo, quando uma partícula de 50 μm foi examinada, as maiores concentrações de Cr corresponderam às menores concentrações de Fe.

Uma das partículas de maior tamanho da Fig. 6.14 foi seleccionada para estudar as distribuições de concentrações dos elementos em estudo (Fig. 6.16).

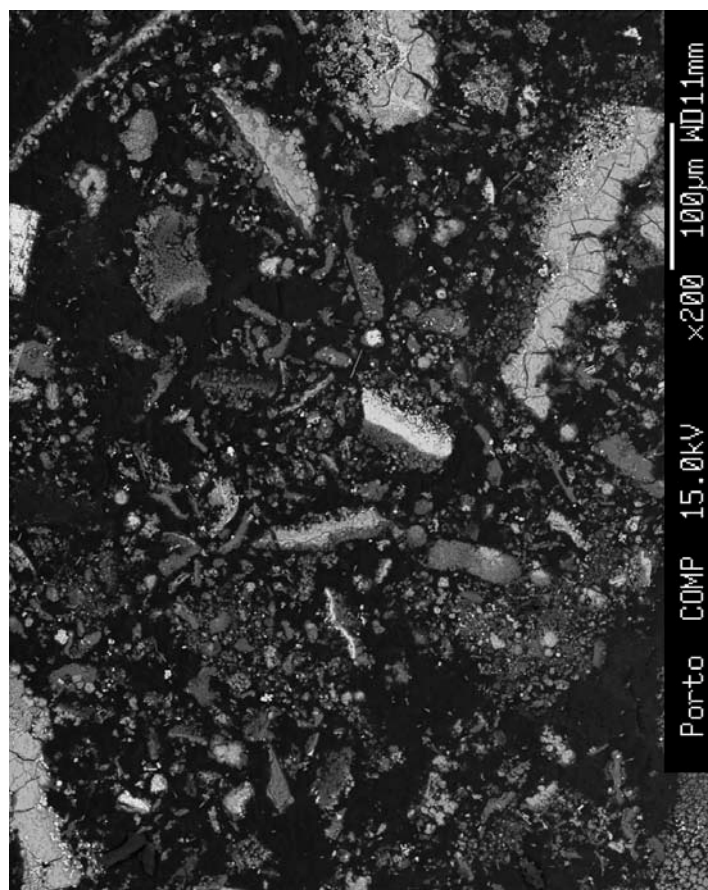


Fig. 6.14 - Precipitados da reacção em ambiente anaeróbio

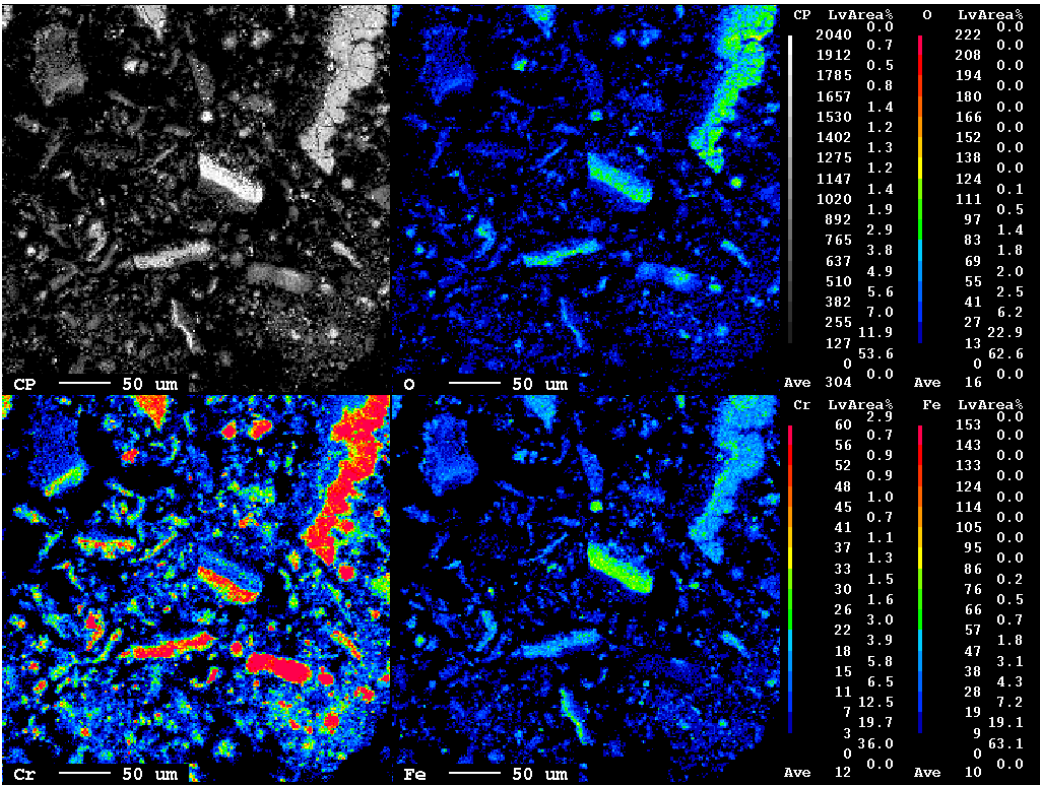


Fig. 6.15 - Mapeamento por raio X de oxigénio, crómio e ferro dos precipitados em ambiente anaeróbio da Fig. 6.14

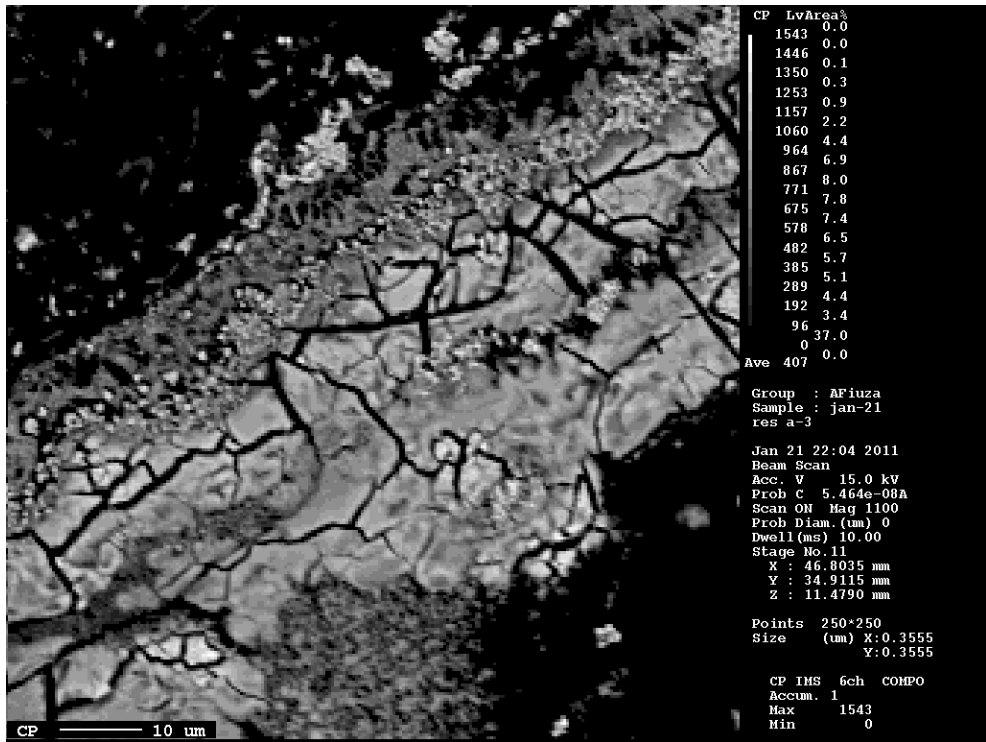


Fig. 6.16 - Partícula de precipitado em ambiente anaeróbio seleccionada para determinação de distribuição de concentrações dos elementos O, Fe e Cr

É evidente que existe uma grande heterogeneidade na composição da partícula (Fig. 6.17): aparecem áreas ricas em ferro e pobres em crómio e oxigénio (lado superior da partícula), áreas com alta concentração de crómio e baixa concentração de ferro (limite inferior da partícula) e áreas com alta concentração de ferro e crómio simultaneamente (estrutura diagonal linear), mas com uma disposição em faixas separadas.

A imagem inferior esquerda da Fig. 6.17, mostra a distribuição espacial de Cr enquanto a imagem inferior direita representa a distribuição do Fe. A estrutura heterogénea do precipitado é agora evidente.

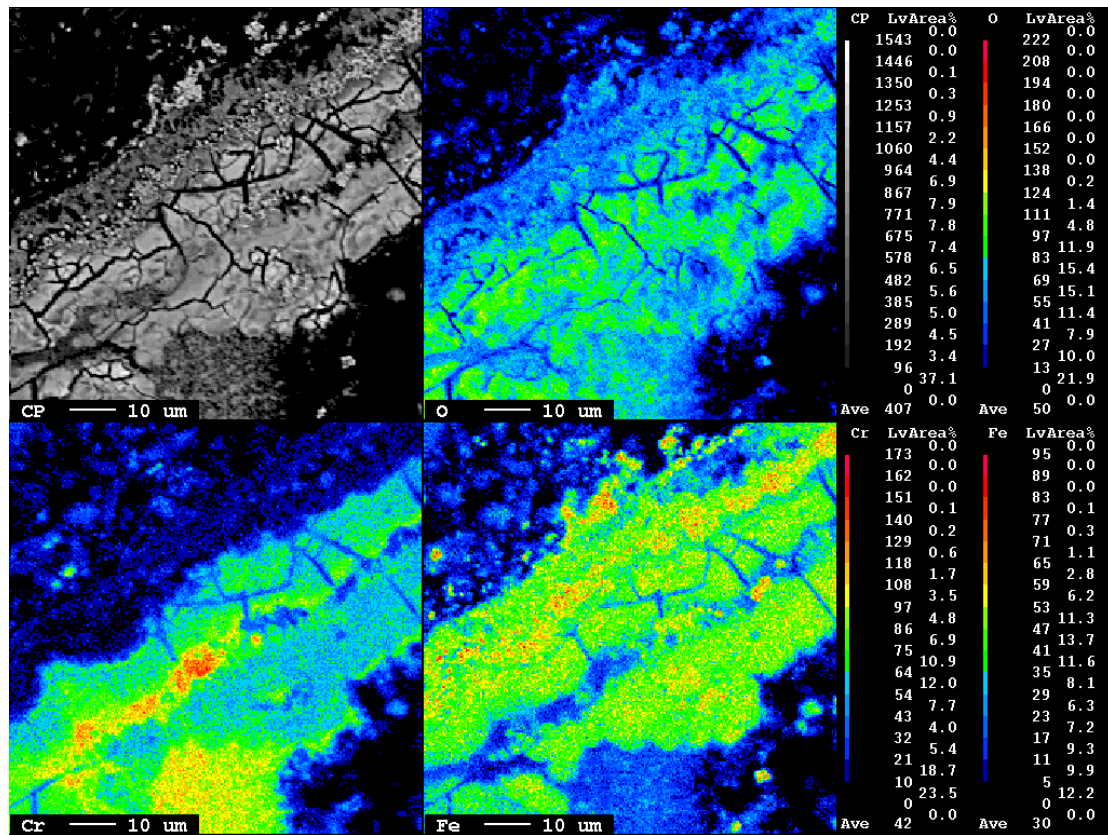


Fig. 6.17 - Mapeamento por raio X de Oxigénio, Crómio e Ferro do precipitado de Fe-Cr da Fig. 6.16

Dois pontos nesta estrutura foram seleccionados para análise quantitativa, designado por 2 e 3 na Fig. 6.18. O ponto 2 corresponde a uma área com maiores concentrações de Cr, enquanto o ponto 3 refere-se a uma área com maiores concentrações de Fe.

Os resultados das análises pontuais são apresentados na Tabela 6.7.

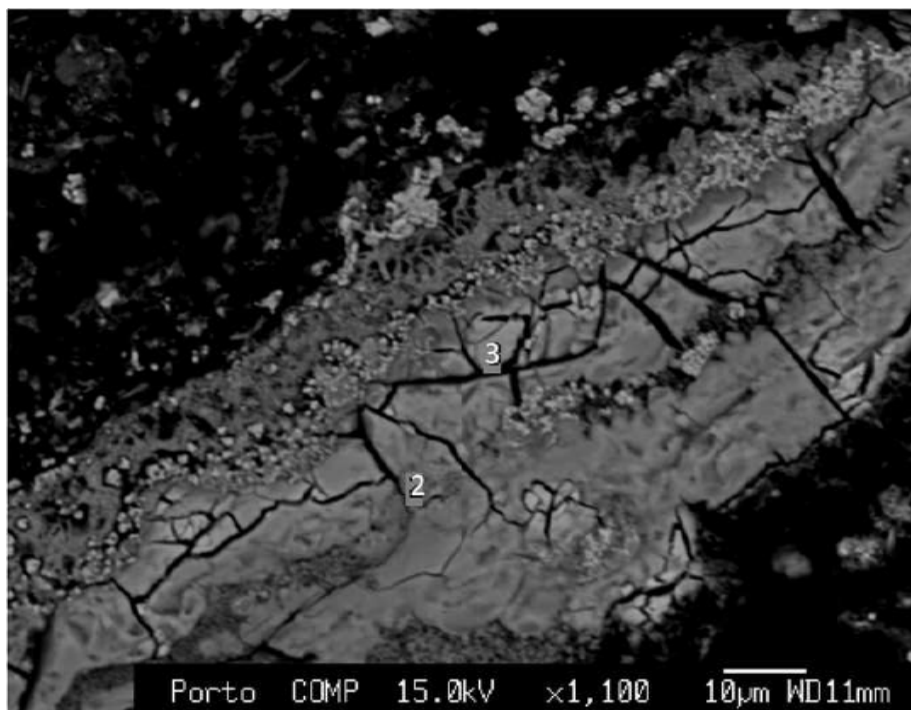


Fig. 6.18 - Ampliação da partícula relativa às Fig. 6.16 e Fig. 6.17

Tabela 6.7 - Composição química dos pontos assinalados na Fig. 6.18

Elementos (como óxidos)	2(%)	3(%)
Cr_2O_3 (%)	58,61	27,69
Fe_2O_3 (%)	-----	-----
MnO (%)	0,24	0,033
FeO (%)	26,87	58,66
Total (%)	85,72	86,37

No ponto 2, a relação peso Cr/Fe é 1,92, enquanto no ponto 3 o mesmo rácio é de 0,42. Se são consideradas as soluções sólidas do tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, os valores para x são 0,658 para a ponto 2 e 0,294 para o ponto 3. Se a hipótese de co-precipitação é considerada como o principal mecanismo, os valores de x e n que satisfazem a composição química $\text{Cr} - [\text{Fe}(\text{OH})_x]_n$ são apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Valores de n e x nas diferentes bandas da estrutura do precipitado da Fig. 6.18

	n	x
Zona 2	42,82	1,94
Zona 3	3,2	3,25

Neste caso, a formação de soluções sólidas é o mecanismo de precipitação principal. O processo de co-precipitação, tal como interpretado por Noubactep (Noubactep, 2010), não é, neste caso, relevante, principalmente como consequência da ausência de uma camada representativa de óxidos/hidróxidos de ferro.

Outras configurações na estrutura das soluções sólidas também podem ser observadas. A imagem superior direita da Fig. 6.19 mostra uma estrutura que se desenvolve em sucessivos arcos alternados claros e escuros. As áreas claras correspondem às zonas mais ricas em óxidos/hidróxidos de ferro, enquanto as zonas mais escuras denotam prevalência de crômio. Da esquerda para a direita, a estrutura apresenta a seguinte sequência Cr-Fe-Cr-Fe. Uma área com alta concentração de Cr e baixas concentrações de Fe também é perceptível no canto inferior direito.

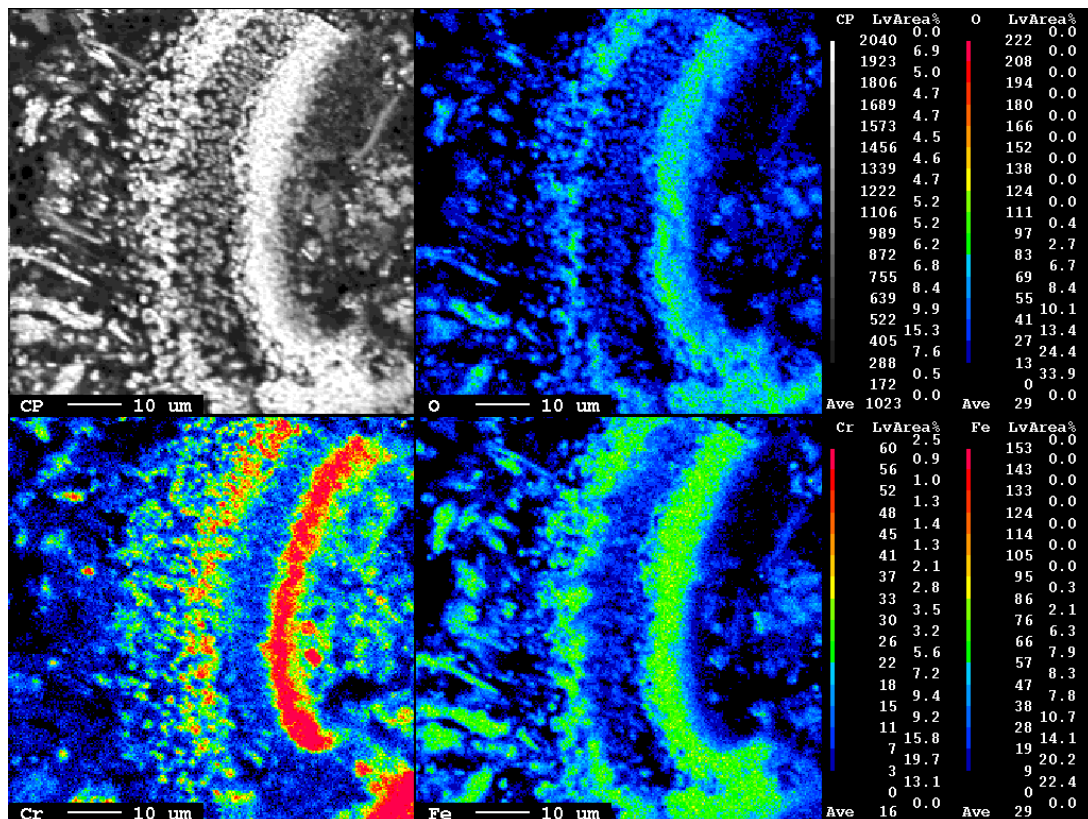


Fig. 6.19. Mapeamento por raio-X de uma partícula de precipitado com uma estrutura em camadas circulares alternadas

6.6 Conclusões

Os mecanismos relevantes na remoção de crómio incluem tanto a formação de soluções sólidas (com redução directa de Cr(VI) por Fe(0)) como a co-precipitação.

Quando as partículas de ferro elementar não desenvolvem uma camada externa de produtos oxidados, ou esta camada é muito fina, a reacção redox ocorre na superfície de ferro e poderia ser interpretada da seguinte forma: primeiro, produz-se a difusão de Cr(VI) a partir da solução para a superfície de ferro através da camada de difusão em segundo lugar; ocorre a redução de Cr(VI) em contacto com ferro elementar formando-se Cr(III) , na forma de Cr(OH)_3 , enquanto FeOOH é simultaneamente formado e o Cr(OH)_3 é incorporado dentro deste composto formando soluções sólidas em terceiro lugar, esta reacção implica que o ferro é consumido e o tamanho de grão do mesmo é reduzido, e por último, os precipitados coloidais separam-se dos grãos de ferro.

O mecanismo de co-precipitação é predominante no caso de partículas que desenvolvem uma camada externa não fracturada de óxidos/hidróxidos de ferro. O substrato de óxidos de ferro de porosidade e estrutura cristalina variável incorpora por co-precipitação várias quantidades de crómio formando diferentes estruturas bem diferenciadas de composição diferente.

Ambos os mecanismos são relevantes para as partículas que desenvolvem uma camada externa com presença de fracturas. O crómio que penetra através das fracturas e atinge a superfície interna de ferro irá precipitar formando soluções sólidas, enquanto o crómio em contacto com a camada externa preferencialmente formará co-precipitados.

Os mecanismos que ocorrem em ambientes anaeróbios são praticamente os mesmos. A diferença fundamental é resultado indirecto dos dois processos: em ambiente anóxico, como consequência da falta de oxigénio, o processo de passivação é reduzido, e existe nessas condições um menor número de partículas com camada externa alterada que em ambiente óxico. O processo aneróbio é, em consequência, mais rápido.

De forma indirecta este facto implica que exista uma menor passivação da superfície do ferro, o que leva a que o processo seja mais eficaz e rápido. Uma vez que estas condições são as mais frequentes nas águas subterrâneas (baixo teor de oxigénio dissolvido), a aplicação deste tipo de processo será favorecido.

6.7 Bibliografia

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Batchelor Bill [et al.] Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Iron [Relatório]. - [s.l.] : Amarillo National Resource Center for Plutonium, 1998.

Blowes D.W., Ptacek C.J. e Jambor J.L. In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1997. - 12 : Vol. 31. - pp. 3348-3357.

Fiuza A. [et al.] Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175. - pp. 1042-1047.

Gheju M. e Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Li Xiao-qin, Cao Jiasheng e Zhang Wei-xian Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS) [Artigo] // Industrial & Engineering Chemistry Research. - [s.l.] : ACS Publications, 2008. - Vol. 47. - pp. 2131-2139.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e Farrell James Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Noubactep C. Processes of Contaminant Removal in "Fe⁰-H₂O" Systems Revisited: The Importance of Co-Precipitation [Artigo] // The Open Environmental Journal. - [s.l.] : Bentham Science Publishers Ltd., 2007. - Vol. 1. - pp. 9-13.

Noubactep C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron : review [Artigo] // Water SA . - 2010. - 5 : Vol. 36. - pp. 663 - 670 .

Palmer Carl D. e Wittbrodt Paul R. Processes affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites [Artigo] // Environment Health Perspectives. - 1991. - Vol. 92. - pp. 25-40.

Powell Robert M. [et al.] Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Reduction [Artigo] // Environmental Sciences & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 1995. - 8 : Vol. 29. - pp. 1913-1922.

Sass Bruce M. e Rai Dhanpat Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid-solutions [Artigo] // Inorganic Chemistry. - [s.l.] : American Chemical Society, 1987. - 14 : Vol. 26. - pp. 2228-2232.

Scherer M.M. [et al.] Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up [Artigo] // Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology. - 2000. - 3 : Vol. 30. - pp. 363-411.

Singh I. B. e Singh D. R. Effects of pH on Cr- Fe interaction during Cr(VI) removal by metallic iron [Artigo] // Environmental Technology. - 2003. - 8 : Vol. 24. - pp. 1041 — 1047.

Stipp S.L.S. [et al.] Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment [Artigo] // Chemical Geology. - [s.l.] : Elsevier, 2002. - 1-4 : Vol. 190. - pp. 321– 337.

Vega A. [et al.] Pretreatment of zero-valent iron for reactive permeable barriers in chromium (vi) remediation [Conferência] // CONSOIL. - Milão : [s.n.], 2008.

Vega António, Fiuza António e Guimarães Fernanda Insight into the Phenomenology of the Cr(VI) Reduction by Metallic Iron Using an Electron Probe Microanalyzer [Artigo] // Langmuir. - 2010. - 14 : Vol. 26. - pp. 11980–11986.

Weber Erik J. Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 1996. - 2 : Vol. 30. - pp. 716–719.

Wilkin Richard T. [et al.] Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2005. - 12 : Vol. 39. - pp. 4599-4605.

Yang J.E., Ok J.S. Kim: Y.S. e Yoo K.R. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons [Artigo] // Water Science & Technology. - [s.l.] : Pergamon Press, 2007. - 1-2 : Vol. 55. - pp. 197-202.

Yang Jae E. [et al.] Capacity of Cr(VI) reduction in an aqueous solution using different sources of zerovalent irons [Artigo] // Korean J. Chem. Eng. - 2006. - 6 : Vol. 23. - pp. 935-939.

Yoon In-Ho, Bang Sunbaek e Kim Kyoung-Woong Effect of pH and Dissolved Oxygen on the Cr(VI) Removal by Zero-Valent Iron [Conferência] // Proceedings of the International Symposia on Geoscience Resources and Environments of Asian Terranes. - Bangkok : [s.n.], 2008.

***Capítulo 7. Modelos Heterogéneos. Aplicação e
Determinação de Parâmetros da reacção de Fe(0) e Cr(VI)***

7. Modelos Heterogéneos. Aplicação e Determinação de Parâmetros da Reacção Fe(0) e Cr(VI)

7.1 Sumário do Capítulo

A escolha de modelos de cinética heterogénea para interpretar a redução de Cr(VI) com Fe elementar já foi suficientemente justificada anteriormente. Neste capítulo, com base nos três modelos heterogéneos propostos como mais ajustados, e tendo em consideração os dados obtidos a partir da análise da variação da granulometria obtida no capítulo 4, serão quantificados alguns dos parâmetros representativos do processo, tais como o coeficiente de transferência de massa, o parâmetro estequiométrico da relação Cr(VI)/Fe(0) e o coeficiente de difusão efectivo na camada sólida constituída por produtos da reacção entre o Cr(VI) e o Fe(0).

Verifica-se que os valores destes parâmetros, quando comparáveis, estão muito próximos nos três modelos considerados, com consumos de ferro similares. A principal diferença nos resultados obtidos com os diferentes modelos reside no tempo necessário para o consumo total do ferro.

Parte do conteúdo deste capítulo, com o título “*Determination of heterogenic kinetics parameters of ZVI-Cr(VI) reaction*” foi submetido para publicação.

7.2 Introdução

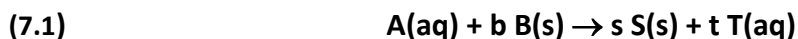
Para dimensionar uma barreira reactiva permeável (BRP) é necessário determinar, entre outros, parâmetros cinéticos que permitam projectar a espessura da barreira e a quantidade de Fe(0) no seu interior. Em primeiro lugar, deve-se analisar a reacção química e os processos associados; só depois de se ter um conhecimento preciso da mesma, é possível simular os efeitos de outras condicionantes relativas às próprias barreiras (Powell, et al., 1995; Cantrell, et al., 1995). Neste trabalho é fundamental,

portanto, conhecer a forma em que a reacção entre o Cr(VI) e o Fe(0) ocorre, para assim constituir uma base de fundamentação em que consolidar os estudos posteriores (Weber, 1996; Ruiz, et al., 2000).

A existência de duas fases, uma solução aquosa de Cr(VI) por um lado, e partículas sólidas de ferro pelo outro, indica claramente que uma interpretação heterogênea do fenómeno é mais adequada, como já foi amplamente explorado nos capítulos anteriores. Neste caso, foram considerados os modelos cinéticos heterogêneos propostos no capítulo 4, o Modelo de Encolhimento da Partícula (“Shrinking Particle Model”, SPM), e os Modelos de Encolhimento do Núcleo (“Shrinking Core Models, SCM), (Pritzker, 1995; Gbor, et al., 2004; Hsu, et al., 2009; Naiya, et al., 2009; Krishnan, et al., 2009) de forma a contemplar os três possíveis passos limitadores da velocidade da reacção: a difusão do Cr(VI) em solução aquosa através da camada de difusão, a reacção química do Cr(VI) com o Fe(0) na interface sólido-líquido, e a difusão dos produtos da reacção através da camada de difusão para a solução aquosa.

Assumem-se estes três tipos de modelos como os que melhor se ajustam à fenomenologia exposta, e onde a cinética é proporcional à área da superfície de ferro disponível, ao volume inicial da solução e à concentração de crómio elevada a uma potência, que é a ordem da reacção química que ocorre na superfície; considera-se o valor de 2/3 (Fiuza, et al., 2010; Mitra, et al., 2011) apresentado no capítulo 3. A reacção na superfície do núcleo que seguiria um modelo em todo semelhante com o SPM, mas baseado na dimensão do núcleo, não pode ser desenvolvido devido à dificuldade em determinar os raios dos núcleos internos.

Considere-se assim, a seguinte situação genérica: um sólido B reage com um reagente A em solução aquosa, produzindo um produto sólido S e um ião dissolvido T



onde b, s e t são os coeficientes estequiométricos, escritos de forma que o coeficiente estequiométrico de A seja 1. Admite-se que a reacção é irreversível, e que as partículas, que têm inicialmente uma forma esférica, conservarão sempre esta forma, uma vez que a lixiviação é admitida como isotrópica, o que, pela análise das imagens parece confirmar-se.

7.3 Materiais e Métodos

7.3.1 Materiais

7.3.1.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nos diferentes ensaios de uso habitual nos laboratórios foram acetona ($\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), todos eles de qualidade analítica. Para preparar as diferentes soluções de contaminante foi utilizado dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) da Merck. As soluções mais concentradas de Cr(VI) ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução rigorosa em água de $0,1415 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A partir desta solução, preparam-se as soluções mais diluídas, medindo volumes rigorosos, de forma a obter uma concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A água utilizada na preparação das soluções era água desionizada com uma condutividade inferior a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 250°C , obtida por purificação de água de distribuição geral do laboratório, por passagem através de resinas de troca iônica de leitos separados e seguidamente de leito misto. Foi utilizada para a análise quantitativa de Cr(VI) 1,5-difenilcarbazida da Merck.

As partículas de ferro utilizadas, com uma geometria esférica, apresentam a seguinte composição química segundo o fabricante: Fe > 98.5%, C—0.095%, Si—0.15%, Mn—1.15%, P—0.015% e S—0.015%; aparecem vestígios de cobre, crómio e manganés. Foram utilizados os dados obtidos no capítulo 4 no ensaio 3, em que as esferas de ferro, com uma granulometria 0,8-1,2 mm, sofreram lavagens periódicas, com solução de ácido sulfúrico, durante a reacção. A concentração inicial de Cr(VI) medida na solução era de $26,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

7.3.1.2 Equipamento

As concentrações de Crómio (VI) em solução foram determinadas utilizando um espectrofotómetro UV-VIS de feixe duplo Cary Varyan 100 Conc. A absorvância foi medida a 540 nm em cuvetes de plástico de 1 centímetro de largura. Os ensaios foram realizados utilizando um banho de água SBS30 com agitação contínua de 100 rpm, a temperatura controlada.

O pH final foi medido com um medidor de pH Crison GLP-22 equipado com um eléctrodo combinado de vidro Consort o qual foi calibrado com padrões pH4, pH7 e pH9. Os precipitados coloidais foram recolhidos através da filtração das soluções utilizando membranas de celulose de 0,45 µm. A filtração foi realizada com recurso a uma bomba de vácuo Knf Neuberger Tipo N035ATe a um sistema de filtração Pall.

Durante os ensaios, as esferas de ferro foram fotografadas com uma câmara de vídeo digital Sony PCO-CCB SensiCam munida de um sistema óptico de amplificação de imagem conectado a um computador utilizando o software CAMWARE v2.12. As imagens foram processadas utilizando o software Scion Image com rotinas específicas em MATLAB criadas para o efeito. Posteriormente foram retiradas amostras de ferro e montadas em suportes de resina para poderem ser executadas as medidas numa sonda electrónica (EPMA– Electron Probe Microanalyzer) equipada com espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS). O EPMA utilizado foi um “Field Emission Electron Microanalyzer”, da marca JEOL, modelo F-8500, equipado com cinco espectrómetros dispersivos (WDS). Todos os mapas de raios X foram obtidos com 15 kV, 60 nA, 10 ms de tempo de interrupção e com um diâmetro de sonda de 1 µm.

7.3.2 Métodos

7.3.2.1 Análise do Cr(VI)

As soluções padrão de Cr(VI) ($500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução de 0,1415 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 100 mL de água desionizada com condutividade inferior a $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. As soluções de Cr(VI) mais diluídas foram preparadas diluindo rigorosamente a solução do padrão mais concentrado. O pH foi ajustado com adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio (1N) ou ácido sulfúrico (0,2N).

Foram tomadas amostras periodicamente para análise. O Cr(VI) foi determinado por colorimetria através da reacção da difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2N), segundo o método exposto no Standard Methods (APHA, 2005). Todo o material de vidro foi lavado previamente com uma solução de ácido nítrico (10%) para remover pequenas impurezas.

7.3.2.2 Determinação da variação da granulometria das esferas

Esferas de ferro com uma granulometria 0,8-1,2 mm com uma massa de 1,5 g aproximadamente foram colocadas num reactor (copo de vidro) devidamente identificado que continha 500 mL de uma solução de Cr(VI) com uma concentração de $26,15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta concentração de crómio, junto com a quantidade de ferro utilizada, permite que a reacção decorra num intervalo de tempo adequado. As esferas de ferro foram pré-lavadas com uma solução de ácido sulfúrico 0,2N. O reactor foi selado com parafilme de forma a evitar evaporação de água e consequente alteração das concentrações de Cr(VI). A duração da experiência foi de um mês, aproximadamente. As soluções não foram agitadas.

As esferas foram várias vezes retiradas da solução para realizar lavagens com soluções de ácido sulfúrico 0,2N, de forma a retirar a camada de passivação e depois, reintroduzidas na solução.

As esferas foram fotografadas periodicamente dentro da própria solução. Posteriormente, a partir das fotografias foram medidos os diâmetros das partículas nos diferentes períodos para determinar a sua evolução temporal com recurso a uma rotina de cálculo programada para o efeito. Os dados obtidos foram submetidos a uma análise estatística e verificou-se que a distribuição granulométrica segue uma distribuição log-normal cujos parâmetros mudam com o tempo; esta hipótese foi testada e validada por meio do teste Kolmogorov-Smirnov.

Posteriormente, algumas amostras das esferas de ferro foram recolhidas, colocadas numa resina de suporte que foi polida e posteriormente analisadas por EPMA. Registaram-se imagens à escala das mesmas.

7.4 Aplicação dos modelos

Os resultados dos ensaios conduzidos para determinar a evolução temporal do raio médio das esferas apresentam-se na Tabela 7.1 e na Fig. 7.1.

Tabela 7.1 - Evolução temporal do raio médio das esferas (0,8-1,2 mm, sujeitas a lavagens periódicas)

Ensaio 3	T (dias)								
	0	3	6	8	14	17	24	27	31
Raio Médio (mm)	0,495	0,494	0,487	0,483	0,487	0,481	0,473	0,478	0,468

Da análise da Fig. 7.1 é possível verificar que existe uma correlação linear entre o raio médio das esferas e o tempo de reacção, atendendo ao valor do coeficiente de correlação 0,932 (a que corresponde um coeficiente de determinação de 0,868).

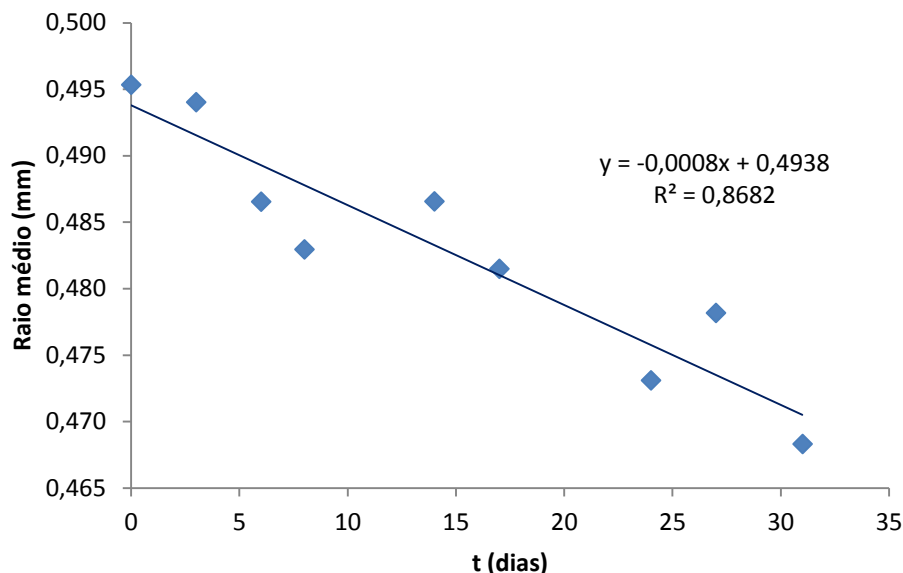


Fig. 7.1 - Evolução do raio médio das esferas (0,8-1,2 mm, sujeitas a lavagens periódicas)

A evolução com o tempo de reacção, da concentração do Cr(VI) na solução pode observar-se na Fig. 7.2. Neste caso o coeficiente de correlação obtido é de 0,976 (a que corresponde um coeficiente de determinação de 0,952) o que mostra uma correlação linear positiva forte entre as variáveis.

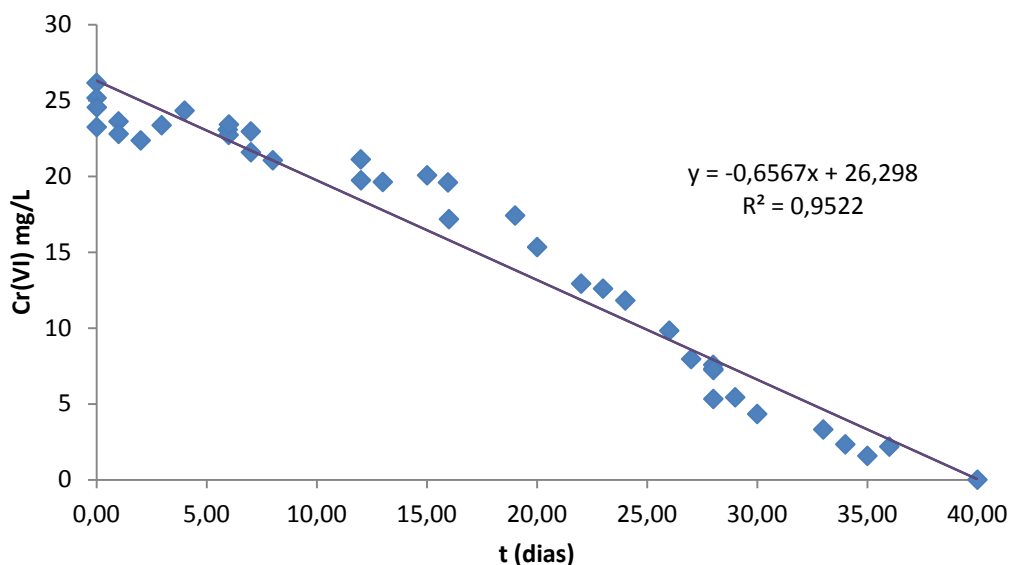


Fig. 7.2 - Variação da concentração de Cr(VI) com o tempo de reacção

Os valores de base utilizados para calcular a evolução do raio das partículas com o tempo nos diferentes modelos são os seguintes: o raio médio inicial (R) é 0,495 mm, a concentração inicial de Cr(VI) em solução (C_A^0), 26,15 mg·L⁻¹ e o peso específico do ferro (ρ) é 7850 kg·m⁻³. O volume inicial da solução é de 0,5 L e a massa inicial de ferro com uma granulometria de 0,8 a 1,2 mm de diâmetro, é de 1,5014 g.

7.4.1 Modelo Shrinking Particle (SPM)

O modelo “shrinking particle”, como já foi referido, considera que o tamanho das partículas de Fe(0) diminui conforme a reacção com a solução de Cr(VI) ocorre. Os produtos da reacção separam-se das esferas de ferro e consequentemente, a camada de produtos da reacção em torno das esferas de ferro não permanece, sendo os produtos rapidamente conduzidos para o seio da solução. As esferas, à medida que reacção ocorre diminuem de calibre formando-se, como já foi referido no capítulo 3, um filme difusional entre a superfície de cada esfera e o seio da solução.

A expressão que mostra a evolução do raio das partículas em função do tempo para este modelo é (Fiuza, et al., 2010):

$$(7.2) \quad r = R - \frac{kbC_A^0}{\rho} t$$

onde R é o raio inicial da esfera e r o raio em qualquer instante, C_A^0 a concentração inicial de Cr(VI) na solução, k o coeficiente de transferência de massa, b o coeficiente estequiométrico da reacção e ρ o peso específico do ferro.

Como se pode verificar na Fig. 7.1, os dados apresentam um coeficiente de correlação relativamente alto. Deve ter-se em consideração que os erros de medição podem ter uma grande influência quando se trabalha a esta escala, e que o número de pontos considerado é relativamente pequeno.

Uma vez que o valor dos parâmetros “ k ” e “ b ” não são conhecidos individualmente, a partir do valor do declive da recta estimada (-0,0008) que representa o processo, pode-se calcular o valor do produto dos mesmos de forma a agrupar estes dois parâmetros num só. O declive da recta obtida no ensaio (Fig. 7.1) é o factor que multiplica a t na eq. (7.2), e portanto, kb pode ser calculado:

$$(7.3) \quad kb = \frac{\text{Declive} \cdot \rho}{C_A^0}$$

O valor obtido, neste caso, é $k \cdot b = 0,00261 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, calculado a partir da expressão (7.2), em que todos os restantes parâmetros são conhecidos.

Substituindo os valores obtidos na equação (7.2), pode-se construir um gráfico que mostra a evolução da diminuição do raio das partículas com o tempo (Fig. 7.3). O tempo necessário para consumir o ferro totalmente será de aproximadamente 660 dias.

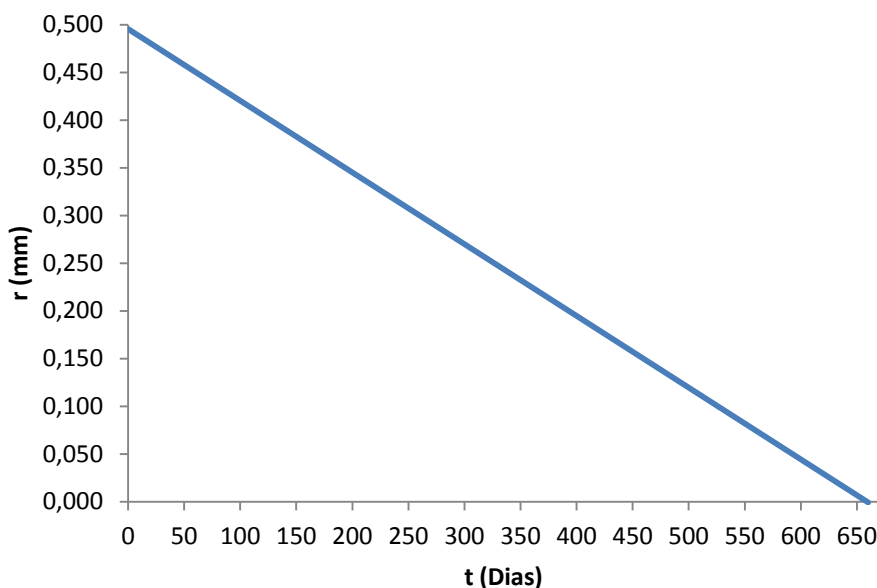


Fig. 7.3 - Modelo “Shrinking Particle”. Evolução do raio das partículas com o tempo de reacção

O tempo teórico necessário para remediar os 13,08 mg de Cr(VI) presentes na solução, é de 40 dias aproximadamente (Fig. 7.2), com um consumo médio de aproximadamente 0,684 mg de ferro por esfera e um consumo total de 256,76 mg de ferro. A relação Cr(VI)/Fe(0) em massa é, portanto, de aproximadamente 1/20.

A relação anterior pode ser também calculada em moles; apresenta um valor muito próximo, uma vez que o crómio e o ferro têm massas atómicas similares. Assim, fazendo a conversão a razão passa a ter o valor de 0,05478. Esta relação permite, com algumas limitações, quantificar o valor de coeficiente estequiométrico, “b” que representa precisamente a relação molar Cr/Fe. Para além dos erros associados às medições, o coeficiente assim calculado pressupõe que todo o ferro é consumido unicamente como consequência da sua reacção com o Cr(VI).

Partindo então deste valor de “ b ”, pode-se estimar também o valor do coeficiente de transferência de massa, “ k ”, uma vez que o valor do produto $k \cdot b$ é conhecido; neste caso, será de $1,43 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

O rendimento do processo pode ser calculado a partir da expressão (7.4):

$$(7.4) \quad \eta = 1 - r^3 / R^3$$

Aplicando esta expressão aos dados obtidos neste modelo, obtêm-se a Fig. 7.4.

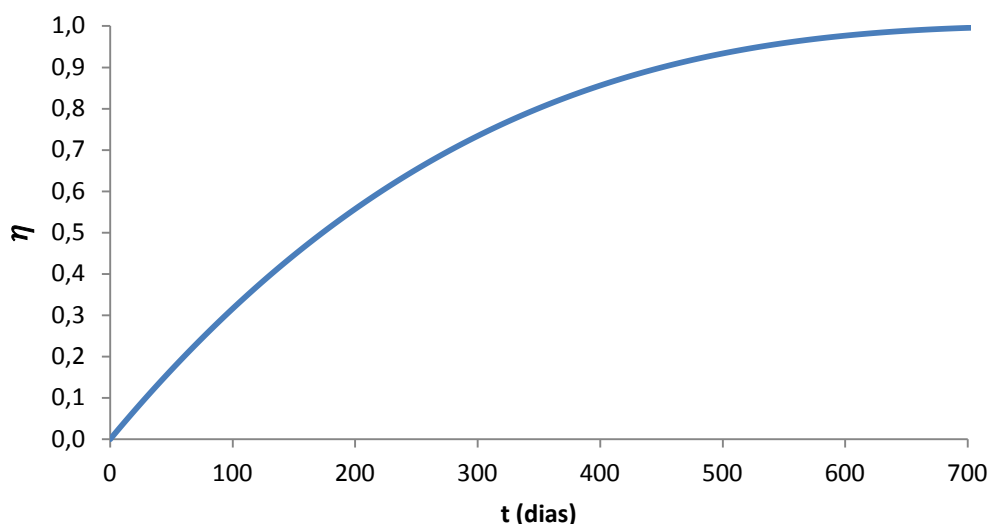


Fig. 7.4 - Variação do rendimento do processo para o modelo “shrinking particle” com o tempo de reação

Existem algumas limitações na aplicação deste modelo que estão relacionadas com o método utilizado para determinar a variação dos tamanhos das esferas:

- O erro de medida nesta escala (micron) com a tecnologia utilizada para determinar o raio das esferas, pode influenciar os resultados.
- O raio das esferas, a partir de determinada altura, deixa de poder ser medido devido ao tamanho reduzido; também as esferas podem ser confundidas com o precipitado formado; assim, estes tamanhos escapam à análise estatística que serve de base para calcular o raio médio.

7.4.2 Modelo “Shrinking Core” (SCM).

O modelo “shrinking core”, assume que o núcleo de ferro não alterado diminui à medida que a reacção com o Cr(VI) prossegue, mas está sempre rodeado de produtos sólidos da reacção. A zona de reacção, portanto move-se no interior do sólido, deixando à volta material completamente alterado e inerte resultante da reacção ou que fazia parte da composição inicial do grão e que não tomou parte na reacção. Admite-se que a partícula mantém, aproximadamente, a sua forma e tamanho exterior durante o processo reactivo.

O passo limitante no modelo SCM pode ser a difusão através da camada de Nernst, ou a difusão através da camada de produto, com vários modelos interpretativos, como o modelo padrão SCM, ou algumas variações sobre ele, como os modelos de Crank-Ginstling-Brounstein (Aaltonen, 2005), (Opfermann, 2000) e o modelo de Valensi (Hsu, et al., 1975), ou a reacção química na superfície sólida, ou ainda uma mistura em simultâneo dos diversos modelos.

7.4.2.1 Difusão através da camada limite

Se o produto da reacção for poroso o processo é controlado por difusão através da camada limite exterior. Neste caso, apesar da área superficial diminuir com o tempo, a área da superfície específica através da qual se dá a difusão é constante. Quando a difusão do reagente A (Eq. (7.1)) através da camada limite de Nernst é o passo limitador, a concentração de A é uniforme até $r=R+\delta$ e praticamente nula em $r=R$.

A expressão que mostra a evolução do raio das partículas em função do tempo (7.5) para este modelo é (Fiuza, et al., 2010):

$$(7.5) \quad r^3 = R^3 - \frac{3kbR^2C_A^0}{\rho} t$$

onde R é o raio inicial e r o raio em qualquer instante posterior, C_A^0 a concentração inicial de Cr(VI) na solução, k o coeficiente de transferência de massa, b o coeficiente estequiométrico da reacção e ρ o peso específico do ferro.

Da mesma forma que no caso anterior, o valor dos parâmetros “ k ” e “ b ”, não são conhecidos individualmente, e em consequência foram agrupados num único parâmetro (o seu produto) que pode ser determinado. Com os dados dos raios médios

das esferas recolhidos, e substituindo na eq. (7.5), foram calculados os valores de $k \cdot b$ para os diferentes momentos (ver Fig. 7.5).

Os valores obtidos neste caso variam entre $k \cdot b = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $k \cdot b = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Estes valores são da mesma ordem de grandeza que o obtido com o modelo SPM ($k \cdot b = 2,61 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$).

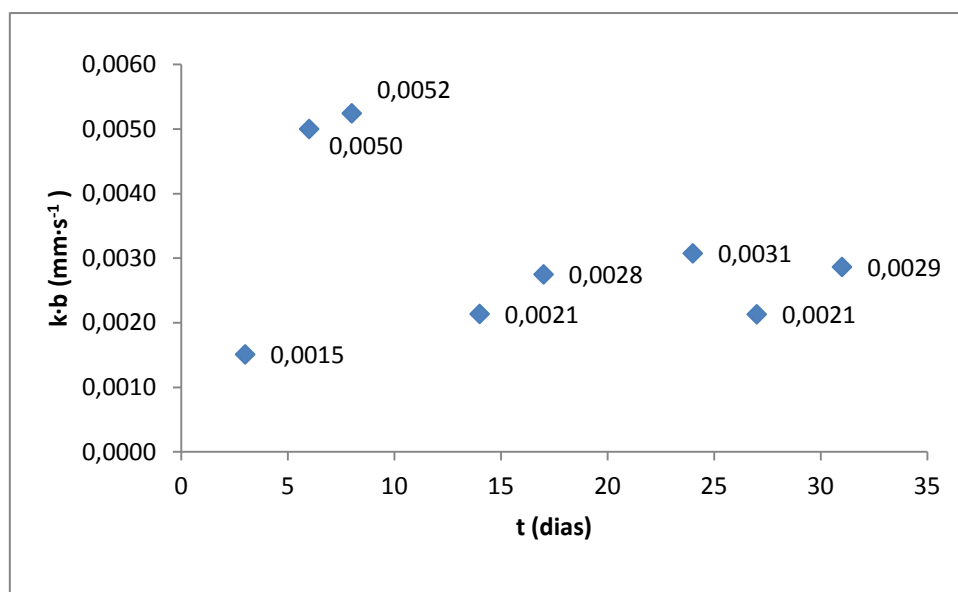


Fig. 7.5 - Valor de $k \cdot b$ calculados a partir dos dados da Tabela 7.1

Substituindo os valores obtidos na equação (7.5), pode-se construir um gráfico que mostra a evolução da diminuição do raio das partículas com o tempo (Fig. 7.6). Foram calculadas as sequências para $k \cdot b = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (inferior uma ordem de grandeza $k \cdot b = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (valor inferior aos calculados), $k \cdot b = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (o mesmo valor que o de SPM), $k \cdot b = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $k \cdot b = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (valor superior aos calculados).

Evidentemente, quando aumenta o valor do parâmetro $k \cdot b$, maior é a rapidez com que se produz a redução dos tamanhos das esferas. A Fig. 7.7 mostra o tempo necessário para consumir completamente o ferro nas condições estabelecidas, em função do valor de $k \cdot b$.

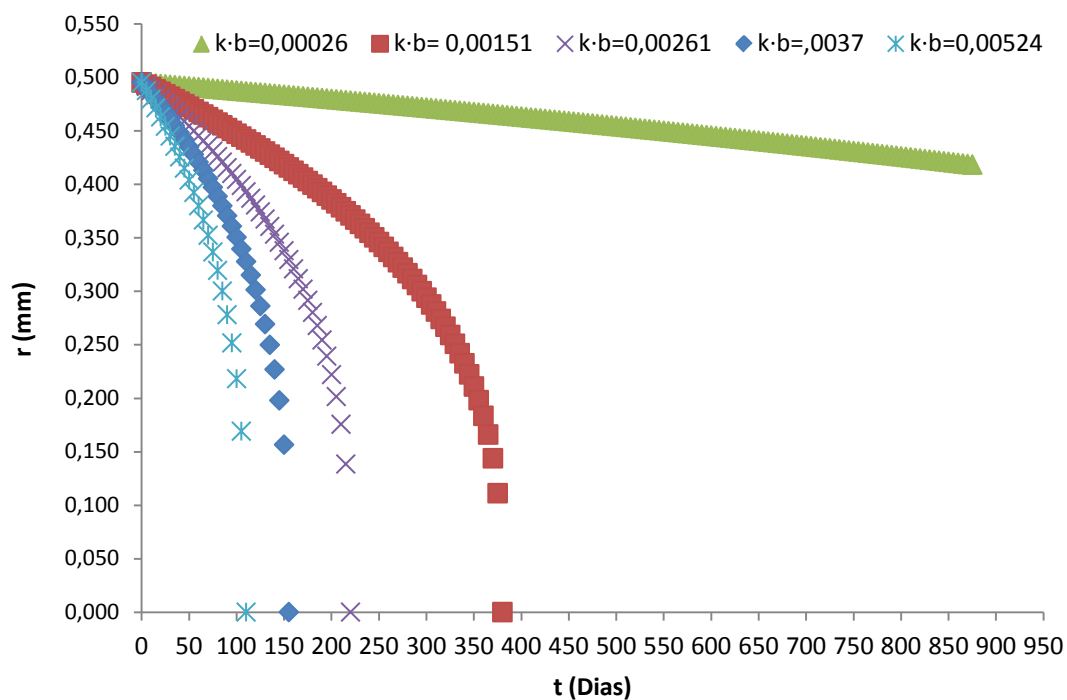


Fig. 7.6 - SCM, difusão através da camada limite. Evolução do raio das esferas variando o $k \cdot b$

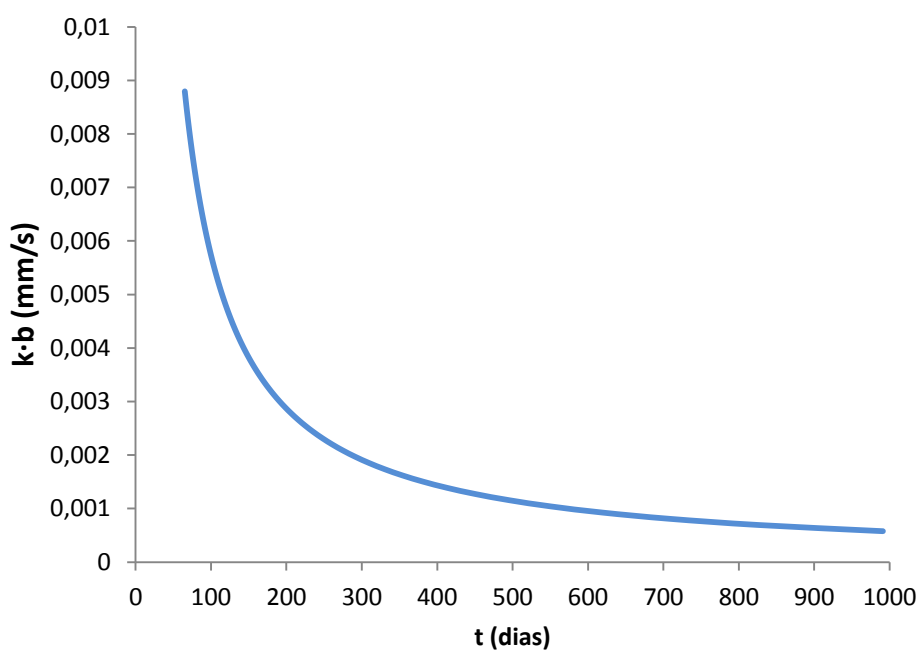


Fig. 7.7 - SCM, difusão através da camada limite. Tempo para consumir completamente o ferro variando o $k \cdot b$

O rendimento do processo segundo este modelo, pode ser calculado através da expressão (7.4) que foi utilizada para o SPM. Aplicando agora esta equação para os

diferentes casos estudados obtêm-se as rectas que neste modelo representam os rendimentos (Fig. 7.8).

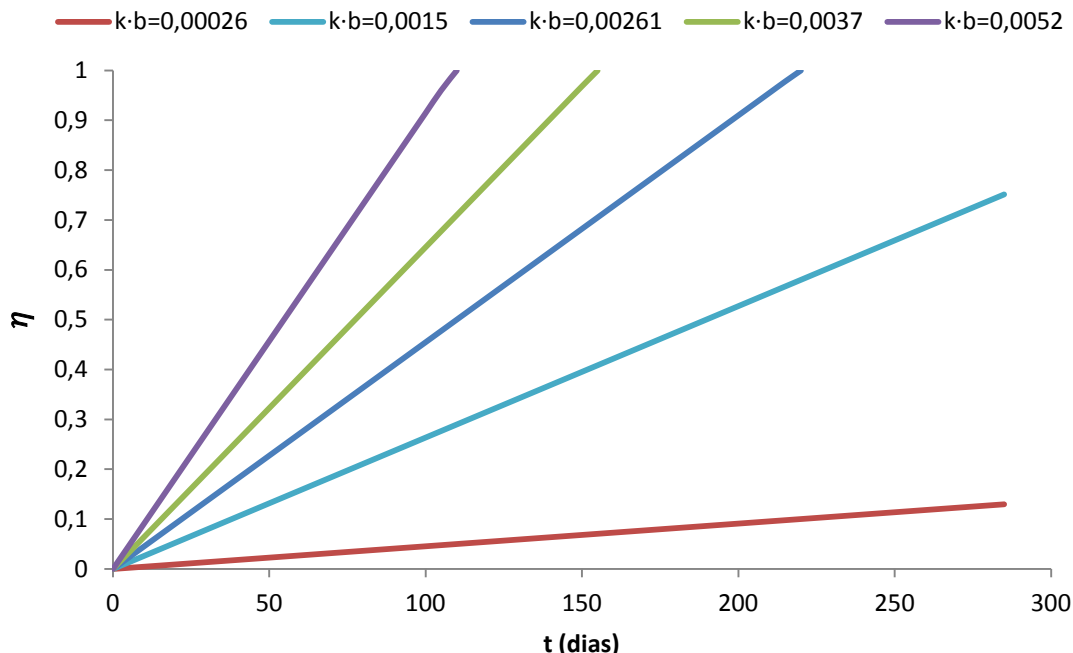


Fig. 7.8 - SCM, difusão através da camada limite. Variação dos rendimentos com o tempo para diferentes valores de $k \cdot b$

O valor determinado para a concentração de Cr(VI) na solução ao fim de 40 dias de reacção, era abaixo do limite de determinação do método analítico usado neste estudo (espectrometria de UV-VIS descrito anteriormente) pelo que foi considerado zero. Foram calculados para esse período o raio das esferas e o ferro consumido para diferentes valores de $k \cdot b$ (Fig. 7.9).

No caso de que todas as partículas de ferro seguirem este modelo, e tendo em consideração que os $k \cdot b$ calculados variam entre $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $5,2 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, os consumos de ferro para retirar da solução todo o Cr(VI) presente neste cenário variam entre 0,421 mg até 1,462 mg de Fe por esfera de dimensão média e, em consequência, entre 158,2 mg e 548,7 mg para remover a totalidade de Cr(VI) da solução, o que supõe um rácio Cr(VI)/Fe(0) entre 1/12 e 1/42, aproximadamente.

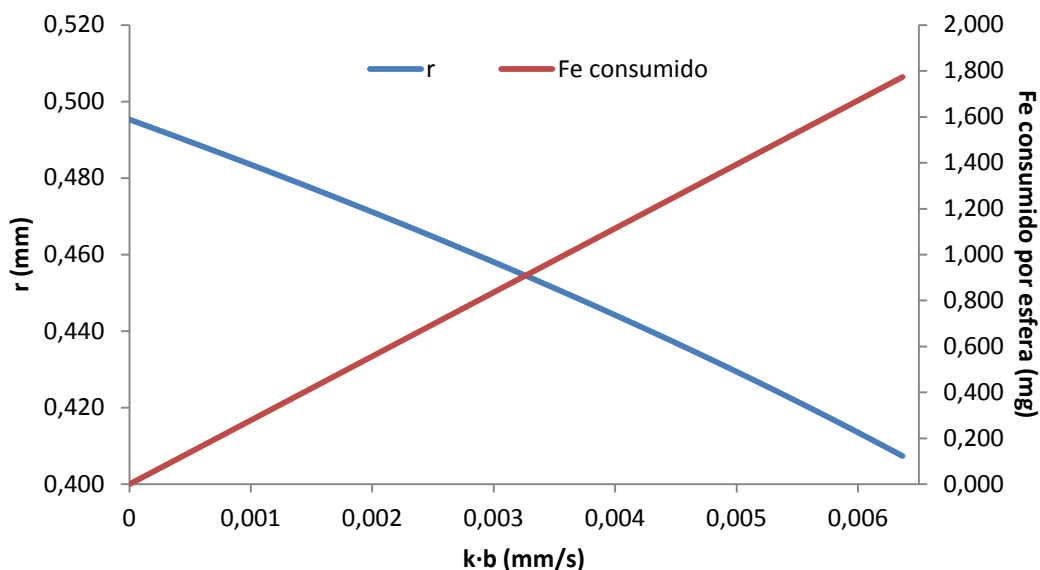


Fig. 7.9 - SCM, difusão através da camada limite. Raio das esferas e ferro consumido por esfera para diferentes $k \cdot b$ correspondentes a um período de 40 dias

Aplicando o mesmo raciocínio que o usado no modelo SPM, em que todas as esferas de ferro seguiram, neste caso, o modelo SCM, com os condicionismos já referidos, a remoção de 13,08 mg de Cr(VI) da solução teria demorado 40,05 dias com uma relação molar Cr/Fe, para os casos estudados registados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - SCM, difusão através da camada limite. Estimativa de b

$k \cdot b$ (mm/s)	0,00151	0,00261	0,00026	0,0037	0,0052
Relação molar Cr/Fe	1/11, 26	1/19,44	1/1,94	1/27,58	1/39,07

O valor de “ k ”, calculado é, neste caso, $1,343 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

O modelo desenvolvido apresenta as mesmas limitações quanto à exactidão dos resultados referentes aos raios médios medidos.

7.4.2.2 Difusão através da camada de produtos da reacção

Neste caso, a concentração de Cr(VI) é uniforme desde o seio da solução até $r=R$ e tende para zero na proximidade da superfície do núcleo de raio r . Portanto,

considerando-se o estado estacionário, teremos (Fiuza, et al., 2010) a seguinte expressão (7.6):

$$(7.6) \quad \frac{R^2}{6} - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3R} = \frac{D_e C_A b}{\rho} t$$

onde r é o raio do núcleo ainda não alterado, R é o raio inicial, D_e a difusividade efectiva, b o coeficiente estequiométrico, ρ a densidade molar do ferro e C_A , a concentração de Cr(VI). Esta equação (7.6) representa a evolução do raio das partículas com o tempo quando o passo limitador é a difusão através da camada exterior das esferas de ferro constituída pelos produtos da reacção.

Neste caso, os parâmetros D_e e b são desconhecidos individualmente. Aplicando a mesma metodologia que nos casos anteriores, isto é, condensando os dois parâmetros num produto, pode-se avaliar a evolução no tempo do processo. Com os dados recolhidos dos raios médios das esferas, e substituindo na eq. (7.5), foram calculados os valores de $D_e \cdot b$ para os diferentes momentos (ver Fig. 7.10).

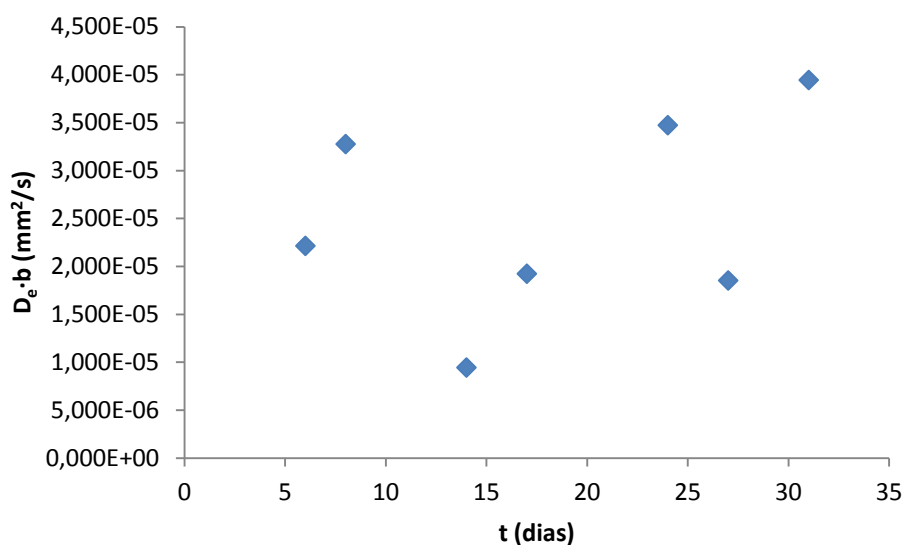


Fig. 7.10 - Valor de $D_e \cdot b$ calculados a partir dos dados da Tabela 7.1

Os valores de $D_e \cdot b$ variam, como se pode observar na Fig. 7.10, entre $9,44 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Substituindo os valores obtidos na equação (7.2), pode-se construir um gráfico que mostra a evolução da diminuição do raio das partículas com o tempo (Fig. 7.11). Foram calculadas as sequências temporais para os valores do parâmetro conjunto seguintes:

$D_e \cdot b = 9,438 \cdot 10^{-06} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_e \cdot b = 3,944 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_e \cdot b = 9,911 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $D_e \cdot b = 1,157 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, que corresponde aos valores máximo e mínimo calculado, e outros dos valores, um superior e outro inferior numa ordem de grandeza

Evidentemente, quando aumenta o valor do parâmetro $D_e \cdot b$, maior é a velocidade com que se produz a redução dos tamanhos das esferas. A Fig. 7.12 mostra o tempo necessário para consumir completamente o ferro nestas condições, em função do valor de $D_e \cdot b$.

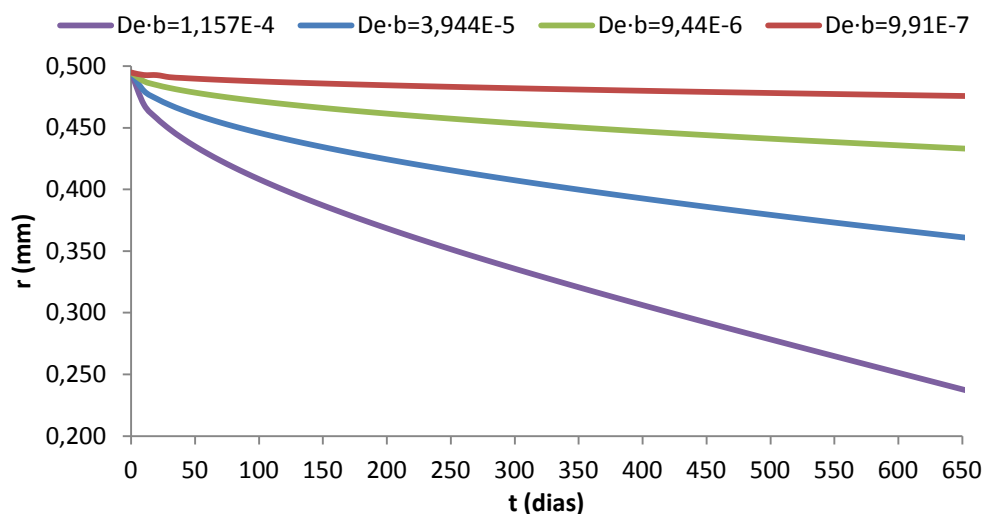


Fig. 7.11 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Variação do raio das esferas com o tempo da reacção para diferentes $D_e \cdot b$

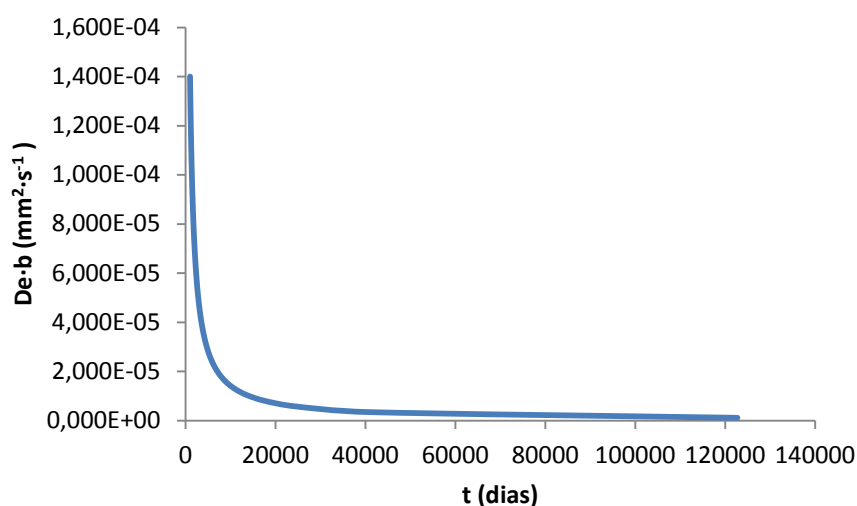


Fig. 7.12 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Tempo para consumir completamente o ferro variando o $D_e \cdot b$

O rendimento do processo segundo este modelo, pode ser calculado através da mesma expressão (7.4) que nos dois modelos anteriores. Aplicando agora esta equação para os diferentes casos estudados obtêm-se as rectas que neste modelo representam os rendimentos (Fig. 7.13).

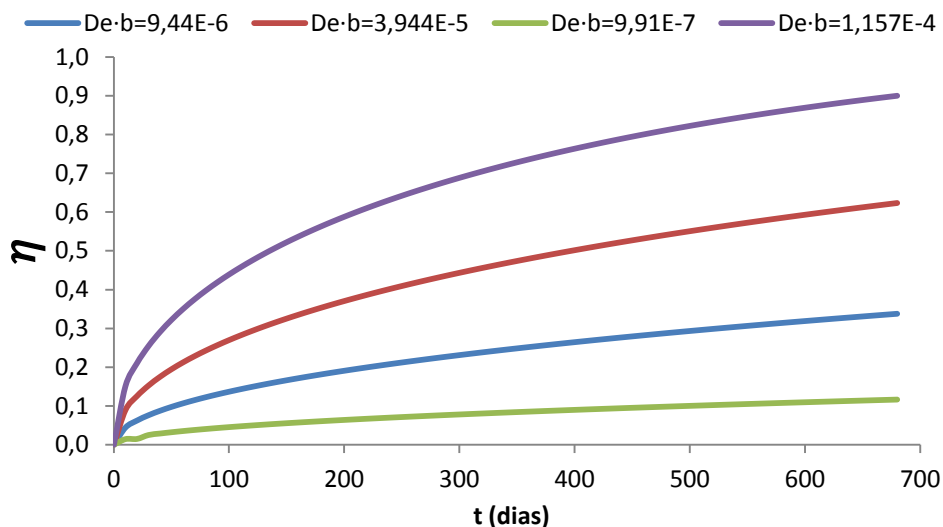


Fig. 7.13 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Variação de rendimentos com o tempo para diferentes $D_e \cdot b$

Uma vez que a concentração de Cr(VI) na solução foi considerada nula no fim de 40 dias, foram calculados para esse período o raio das esferas e o ferro consumido nesse mesmo intervalo de tempo para diferentes valores de $D_e \cdot b$ (Fig. 7.14).

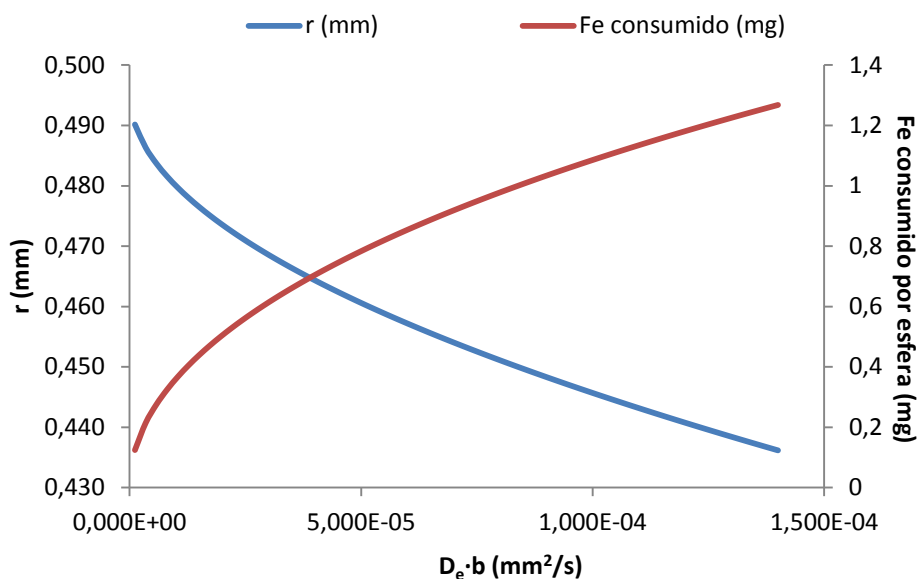


Fig. 7.14 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Raio das esferas e ferro consumido por esfera para diferentes $D_e \cdot b$ correspondentes a um período de 40 dias

No caso em que todas as partículas de ferro seguem este modelo, e considerando que os $D_e \cdot b$ calculados variam entre $9,44 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, os consumos de ferro necessários para retirar da solução todo o Cr(VI) presente neste cenário variam desde 0,35 mg até 0,70 mg de Fe por esfera de tamanho médio, e em consequência, entre 131,22 mg e 262,59 mg de consumo total, o que supõe um rácio Cr(VI)/Fe(0) entre 1/10 e 1/20, aproximadamente.

Aplicando o mesmo raciocínio que nos casos anteriores, em que todas as esferas de ferro seguem o modelo descrito, mantendo as condições restritas já referidas, a remoção de 13,08 mg de Cr(VI) da solução teria demorado 40,05 dias com uma relação molar Cr/Fe, para os casos estudados registada na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - SCM, difusão através da camada de produtos da reacção. Estimativa de b e D_e

$D_e \cdot b \text{ (mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$9,91 \cdot 10^{-7}$	0,000116
b	9,34331	18,69327	3,06986	31,0428
$D_e \text{ (mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$1,010 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$

7.5 Conclusões

A reacção de Cr(VI) e Fe(0) segue uma cinética heterogénea. Foram propostos dois tipos de modelos cinéticos, o modelo de encolhimento de partícula (SPM) e o modelo de encolhimento do núcleo (SCM), como suporte teórico para este processo. No caso do SCM foram ainda consideradas duas hipóteses: (i) o passo limitador de velocidade é a difusão através da camada de Nernst, ou (ii) o passo limitador de velocidade é a difusão através da camada circundante constituída pelos produtos da reacção. Os modelos foram aplicados individualmente, isto é, considerando que todas as esferas seguem o mesmo modelo embora existam esferas que, dentro do mesmo ensaio seguem preferentemente SPM e outras, os SCM (Vega A., 2011); dentro de estas últimas existem, em simultâneo, esferas que apresentam os diferentes passos limitadores expostos.

Na realidade a reacção entre o Cr(VI) e o Fe(0) deve seguir um modelo misto, em que ambos os modelos descritos podem competir. O modelo SPM parece ser o modelo mais representativo, uma vez que a maior parte das esferas não apresenta camada externa de produtos (Fig. 7.15) e o seu raio diminui com o tempo de reacção. Embora em número inferior, não há duvida que existem partículas com núcleo de ferro e

camada externa de produtos da reação, cujo comportamento se ajusta melhor a um modelo SCM.

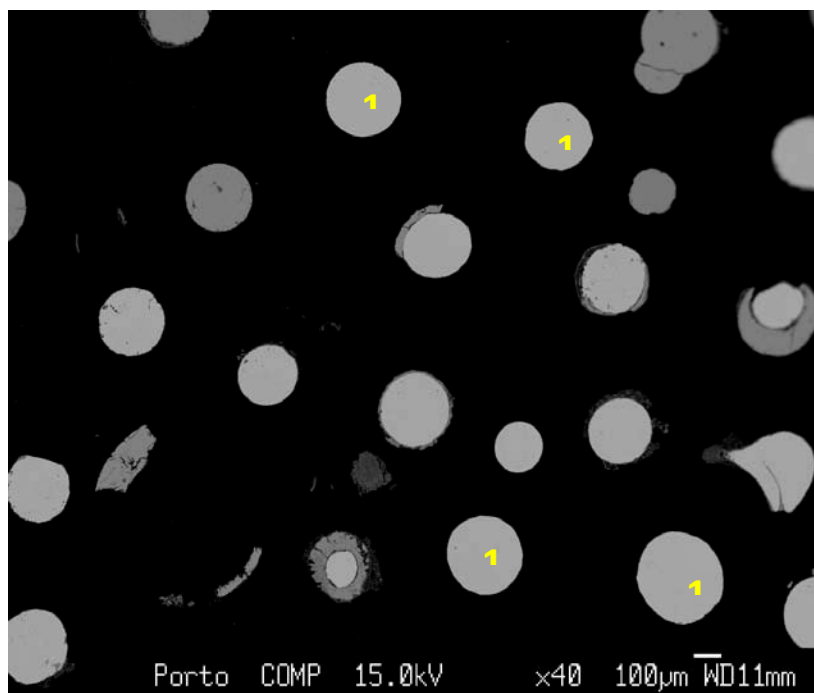


Fig. 7.15 - Imagem obtida com EPMA. Assinaladas com 1 esferas sem camada externa de produtos

Existem algumas limitações para aplicação destes modelos: (i) a totalidade do ferro é consumida nos processos descritos, não existindo outros processos competitivos consumidores do reagente; (ii) o erro de medida, nesta escala de trabalho (tamanhos e concentrações), pode implicar alguma incerteza nos resultados.

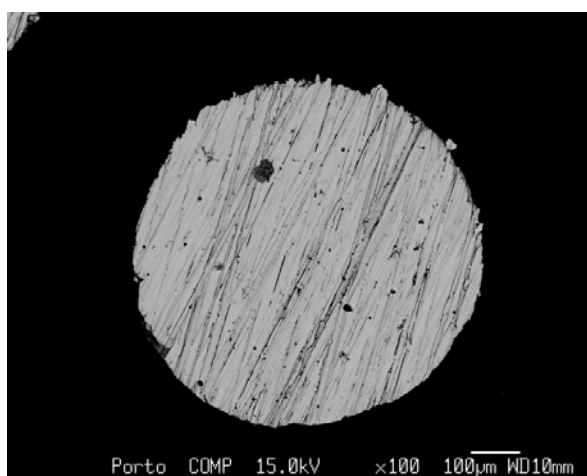


Fig. 7.16 - Imagem obtida com EPMA duma esfera sem camada externa de produtos

Como referimos o modelo SPM, conceptualmente mais simples, aplica-se a esferas sem camadas externas de produtos (Fig. 7.16). Os valores dos parâmetros estimados aplicando este modelo com as limitações apontadas, são: parâmetro estequiométrico “*b*” é 18,23, o factor $k \cdot b$, $2,61 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e o coeficiente de transferência de massa, $1,43 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para retirar completamente os 13,08 mg de Cr(VI) da solução são necessários 256 mg de Fe(0), o que supõe um rácio Cr(VI)/Fe(0) de 1/20, aproximadamente.

Os modelos SCM aplicam-se a esferas que apresentam camada externa de produtos de reacção (Fig. 7.17 izda.) ou fracturadas (Fig. 7.17 dta.) (Vega A., 2011). Foram estudados os casos em que o passo limitador é a difusão através da camada limite, e nos que o passo limitador é a difusão através da camada de produtos da reacção entre o Fe(0) e o Cr(VI). Não foi possível estudar a reacção química na superfície do núcleo das esferas de Fe(0) como passo limitador devido à impossibilidade de medir os núcleos das esferas em quantidade significativa de forma a constituírem uma amostra representativa.

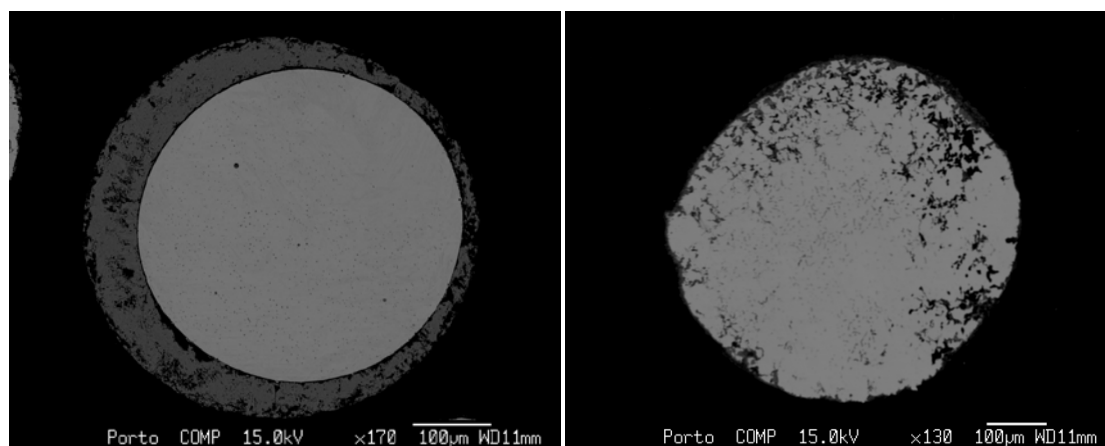


Fig. 7.17 - Imagem da secção duma bola de ferro com camada externa de produtos (izda.) e duma com fracturas (dta.), obtidas com EPMA, seguindo SCM

Quando o passo limitador do modelo SCM é a difusão através da camada limite, os valores dos parâmetros obtidos são: o parâmetro estequiométrico “*b*” varia entre 11,26 e 39,07, “ $k \cdot b$ ”, varia entre $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $5,2 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e o coeficiente de transferência de massa, “*k*” é $1,34 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. O valor de “*k*” encontra-se muito perto do encontrado usando o modelo SPM. Para retirar completamente os 13,08 mg de Cr(VI) da solução são necessários, no modelo SCM, entre 158,19 e 548,67 mg de Fe(0), o que supõe um rácio Cr(VI)/Fe(0) entre 1/12, e 1/42 aproximadamente. Este intervalo engloba a quantidade encontrada para o modelo SPM, se bem nos valores inferiores.

Quando o passo limitador do modelo SCM é a difusão através da camada exterior das esferas constituída pelos produtos da reacção entre Cr(VI) e o Fe(0), os valores dos parâmetros obtidos, com as limitações apontadas, são: parâmetro estequiométrico “*b*” varia entre 9,34 e 31,04, “*D_e·b*”, varia entre 9,438E-06 mm²·s⁻¹ e 3,472E-10 mm²·s⁻¹ e o coeficiente de difusão efectivo, “*D_e*” varia entre 1,01·10⁻⁰⁶ mm²·s⁻¹ e 3,73·10⁻⁰⁶ mm²·s⁻¹. O intervalo de valores para *b*, é próximo do encontrado nos casos anteriores.

Os consumos de ferro para retirar da solução todo o Cr(VI) presente na solução (13,08 mg de Cr(VI)) estão num intervalo que vai desde 0,35 mg até 0,70 mg de Fe por esfera de tamanho médio, e em consequência, entre 131,3 mg e 262,6 mg quando se pretende remover totalmente o Cr(VI), o que supõe um rácio Cr(VI)/Fe(0) entre 1/10 e 1/20. Estes valores também são similares aos encontrados nos modelos anteriores.

A principal diferença encontrada neste estudo refere-se ao tempo necessário para consumir a totalidade do ferro que no último caso é muito mais lenta.

7.6 Bibliografia

Aaltonen M The Dissolution Kinetics of Sphalerite Concentrates [Livro]. - [s.l.] : Helsinki University of Technology, 2005. - PhD Thesis.

APHA AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 21ª ed. Método 3500 - Cr [Livro]. - Washington : American Public Health Association, 2005.

Batchelor Bill [et al.] Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Iron [Relatório]. - [s.l.] : Amarillo National Resource Center for Plutonium, 1988.

Blowes D.W., Ptacek C.J. e Jambor J.L. In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1997. - 12 : Vol. 31. - pp. 3348-3357.

Blowes D.W., Ptacek C.J. e Jambor J.L. In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls [Artigo] // Environmental Science and Technology. - 1997. - Vol. 31. - pp. 3348-3357.

Cantrell Kirk J., Kaplan Daniel I. e Wietsma Thomas W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 1995. - Vol. 42. - pp. 201-212.

Fiuza A. [et al.] Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175. - pp. 1042-1047.

Gbor Philip K. e Jia C.Q.Charles Q. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model [Artigo] // Chemical Engineering Science. - 2004. - 10 : Vol. 59. - pp. 1979-1987 .

Gheju M. e Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - Vol. 135. - pp. 66-73.

Hsu P.C. e Murr L. E. A simple kinetic model for sulfuric acid leaching of copper from chrysocolla [Artigo] // Metallurgical and Materials Transactions B / ed. Springer. - 1975. - 3 : Vol. 6. - pp. 435-440.

Hsu Wei-Lun, Lin Mon-Jyh e Hsu Jyh-Ping Dissolution of Solid Particles in Liquids: A Shrinking Core Model [Artigo] // World Academy of Science, Engineering and Technology. - 2009. - Vol. 53. - pp. 913-918.

Krishnan S. V. e Sotirchos Stratis V. A variable diffusivity shrinking-core model and its application to the direct sulfation of limestone [Artigo] // The Canadian Journal of Chemical Engineering. - 2009. - 5 : Vol. 71. - pp. 734-745.

Levenspiel Octave Chemical Reaction Engineering [Livro]. - [s.l.] : John Wiley & Son, 1999. - 3rd.

Li Xiao-qin, Cao Jiasheng e Zhang Wei-xian Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS) [Artigo] // Industrial & Engineering Chemistry Research. - [s.l.] : ACS Publications, 2008. - Vol. 47. - pp. 2131-2139.

Melitas Nikos, Chuffe-Moscós Quatfa e James Farrell Kinetics of Soluble Chromium Removal for Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects [Artigo] // Environmental Science & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 2001. - 19 : Vol. 35. - pp. 3948-3953.

Mitra Pallavi [et al.] Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron:Batch kinetic studies and rate model [Artigo] // Chemical Engineering Journal. - [s.l.] : Elsevier, 2011.

Naiya T.K. [et al.] Applicability of shrinking core model on the adsorption of heavy metals by clarified sludge from aqueous solution [Artigo] // Adsorption. - [s.l.] : Springer, 2009. - Vol. 15. - pp. 354-364.

Noubactep C The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron [Artigo] // Water SA. - 2010. - 5 : Vol. 36.

Noubactep C. Processes of Contaminant Removal in “Fe0-H2O” Systems Revisited: The Importance of Co-Precipitation [Artigo] // The Open Environmental Journal. - [s.l.] : Bentham Science Publishers Ltd., 2007. - 9-13 : Vol. 1.

Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts [Artigo] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry . - [s.l.] : Springer, 2000. - 2 : Vol. 60. - pp. 641-658.

Palmer Carl D. e Wittbrodt Paul R. Processes affecting de Remediation of Chromium-Contaminated Sites [Artigo] // Environment Health Perspectives. - 1991. - Vol. 92. - pp. 25-40.

Powell Robert M. [et al.] Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Reduction [Artigo] // Environmental Sciences & Technology. - [s.l.] : American Chemical Society, 1995. - 8 : Vol. 29. - pp. 1913-1922.

Pritzker Mark D. The Role of Migration in Shrinking-Core Leaching Reactions Controlled by Pore Transport [Artigo] // METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. - 1995. - B : Vol. 26. - pp. 901-910.

Ruiz Nancy, Sealb Sudipta e Reinhart Debra Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation [Artigo] // Journal of Hazardous Materials. - [s.l.] : Elsevier, 2000. - 1-3 : Vol. 80. - pp. 107-117.

Sass Bruce M. e Rai Dhanpat Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid-solutions [Artigo] // Inorganic Chemistry. - [s.l.] : American Chemical Society, 1987. - Vol. 26. - pp. 2228-2232.

Singh I. B. e Singh D. R. Effects of pH on Cr- Fe interaction during Cr(VI) removal by metallic iron [Artigo] // Environmental Technology. - 2003. - 8 : Vol. 24. - pp. 1041 — 1047.

Stipp S.L.S. [et al.] Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment [Artigo] // Chemical Geology. - [s.l.] : Elsevier, 2002. - Vol. 190. - pp. 321–337.

Vega A. Guimarães F., Danko A., Matos C., Fiúza A. Structures of Fe-Cr precipitates originated by removal of Chromium using microgranular ZVI [Artigo] // submitted. - 2011.

Vega António, Fiúza António e Guimarães Fernanda Insight into the Phenomenology of the Cr(VI) Reduction by Metallic Iron Using an Electron Probe Microanalyzer [Artigo] // Langmuir. - 2010. - 14 : Vol. 26. - pp. 11980–11986.

Weber Eric Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism [Journal]. - [s.l.] : Environmental Science and Technology, 1996. - No.2 : Vol. 30.

Weber Erik J. Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 1996. - 2 : Vol. 30. - pp. 716–719.

Wilkin Richard T. [et al.] Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier [Artigo] // Environmental Science & Technology. - 2005. - Vol. 39. - pp. 4599-4605.

Yang J.E., Ok J.S. Kim: Y.S. e Yoo K.R. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons [Artigo] // Water Science & Technology. - [s.l.] : Pergamon Press, 2007. - 1-2 : Vol. 55. - pp. 197-202.

Yang Jae E. [et al.] Capacity of Cr(VI) reduction in an aqueous solution using different sources of zerovalent irons [Artigo] // Korean J. Chem. Eng. - 2006. - 6 : Vol. 23. - pp. 935-939.

Capítulo 8. Conclusões Finais e Propostas de Trabalhos Futuros

8. Conclusões Finais e Proposta de Trabalho Futuro

8.1 Conclusões Finais

Embora a remediação do Cr(VI) com ferro elementar seja um processo já suficientemente testado e que possa ser considerado como um dos processos mais efectivos e economicamente atractivos, existem alguns problemas que devem ser considerados.

O estado de alteração superficial do ferro elementar utilizado em barreiras reactivas permeáveis para remediação de Cr(VI) é o factor fundamental para determinar a eficácia e eficiência do processo. A existência de camada de passivação na superfície das partículas de ferro modifica de forma determinante a cinética do processo e compromete os seus resultados. Torna-se imperativo, portanto, estudar o estado inicial do ferro quando colocado na barreira, e ser considerado no seu dimensionamento e projecto.

Para além da formação de camada de passivação, existem vários parâmetros físicos e químicos com influência no processo:

- Quanto maior área superficial está disponível, maior a velocidade do processo.
- A temperaturas altas o processo torna-se mais rápido.
- O processo depende fortemente do pH, e funciona bem em ambientes ácidos ou ligeiramente ácidos. Em ambientes básicos, a reacção pode até não avançar.

A aproximação clássica do processo a uma cinética homogénea foi contrastada com uma aproximação heterogénea. A escolha de cinéticas heterogéneas é manifestamente mais adequada para caracterizar este processo, e foi com esta base que foi proposto o valor de 2/3 como a ordem da reacção entre o Cr(V) e o Fe(0).

Foram desenvolvidos modelos heterogêneos para caracterizar o processo: e foram aplicados o modelo “shrinking particle” e diferentes variantes de modelos “shrinking core”.

Determinou-se que existem diferentes comportamentos das partículas de ferro quando reagem com o crômio, e que este depende da existência da camada de passivação, e da sua disposição e estrutura. Embora as partículas de ferro não sigam apenas um único modelo cinético dos propostos, e que o mais provável é que o processo real possa ser um modelo misto, pode-se afirmar que as partículas que não apresentam camada superficial de passivação seguem predominantemente o modelo “Shrinking particle”, enquanto as partículas que apresentam esta camada seguem preferentemente o modelo “shrinking core”.

Não se encontraram diferenças significativas na reacção quando realizada em ambientes aeróbios e anaeróbios excepto no referente à camada de passivação. O estudo dos precipitados indica que o processo químico, pode ser mais complexo do que parecia, uma vez que existem precipitados de composição e estrutura substancialmente diferentes. Este facto está relacionado também com a existência da camada de passivação, e pode-se dizer que para além da precipitação, existem também outros fenómenos caracterizados, como a co-precipitação.

Foram determinados, a partir dos dados obtidos, os parâmetros cinéticos relevantes neste caso. Nos ensaios efectuados, o tempo teórico necessário para remediar os 13 mg de Cr(VI) presentes na solução com 1,5 g de Fe (esferas de diâmetro 0,8 a 1,2 mm), é de 40 dias. Para as diferentes esferas:

- Esferas de ferro que sigam predominantemente um modelo “Shrinking particle”: Consumo total de 256,76 mg de ferro. Propõe-se, com algumas limitações o valor do parâmetro que agrupa a constante estequiométrica da reacção “b” e o coeficiente de transferência de massa, “k”, o produto $k \cdot b = 2,61 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e os valores de $b \approx 1/18$ e $k = 1,43 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. O tempo necessário para consumir totalmente os 1,5 g de ferro seria de aproximadamente 660 dias.
- Esferas de ferro que sigam predominantemente um modelo “Shrinking core” cujo passo limitante é a difusão através da camada externa circundante: Consumo total entre 158,2 mg e 548,7 mg de ferro. Propõe-se, com algumas limitações o valor do parâmetro que agrupa a constante estequiométrica da reacção “b” e o coeficiente de transferência de massa, “k”, o produto $k \cdot b = 1,5 \times 10^{-3} - 5,2 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e os valores de $b \approx 1/11$ e $\approx 1/39$ e $k = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Partículas de ferro que sigam predominantemente um modelo “Shrinking core” cujo passo limitante é a difusão através da camada de produtos da reacção: Consumo total entre 131,22 mg e 262,59 mg de ferro. Propõe-se, com algumas limitações o valor do parâmetro que agrupa a constante estequiométrica da reacção “ b ” e o coeficiente de transferência de massa, “ D_e ”, o produto $D_e \cdot b = 9,44 \times 10^{-6} - 3,94 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e os valores de $b \approx 1/9 - 1/19$ e $D_e = 1,01 \times 10^{-6} - 2,11 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

8.2 Proposta de Trabalhos Finais

Um projecto de investigação no âmbito dum doutoramento tem um princípio e um fim imposto pelo tempo. Mas o processo não acaba no tempo concedido; cada resposta provoca uma reacção em cadeia que gera novas perguntas que por sua vez vão criar novas respostas, ...

Assim, o trabalho realizado serve como base para a continuação desta linha de investigação. Neste caso, uma vez testados os modelos cinéticos, e determinados os respectivos parâmetros, o passo seguinte, seria realizar ensaios em coluna (Fig. 8.1) com vários objectivos:

- Analisar os problemas de transporte, e comprovar a validade dos modelos e dos parâmetros calculados em ensaios contínuos.
- Estudar o transporte dos contaminantes através da barreira para investigar a formação de minerais secundários e a alteração das propriedades físicas das barreiras
- Estudar diferentes configurações de barreiras

A aplicação de modelos cinéticos heterogéneos a outros contaminantes que são remediados com ferro elementar em barreiras parece óbvia. Compostos orgânicos, como o TCE e outros metais, que já usam esta tecnologia, deveriam ser estudados desde esta perspectiva para melhor compreensão dos processos envolvidos.

Outra linha interessante seria estudar o efeito de águas contaminadas com vários contaminantes simultaneamente ou sequencialmente removidos com barreiras, e avaliar a influência das suas interacções.



Fig. 8.1. Ensaio com colunas

Por último, um estudo completo implicaria a escolha dum local, a recolha de informação para propor um modelo hidrogeológico conceitual que depois será modelizado de forma a simular o transporte do fluxo de água subterrânea e os modelos de transporte do contaminante no aquífero e na barreira.

