

ENSAIOS LABORATORIAIS PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS – A EFICIÊNCIA DE COMPOSTOS DE FERRO NA REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE

Daniel Teixeira^{1,2}; Débora Camargo^{1,3}, Alúcio Soares^{1,4}, Cristina Gonçalves^{1,5}, Cristian Douglas Granzotto^{1,6}, Renata Ferreira Lagoa^{1,7}, Silvano de Jesus Clarimundo^{1,8} & Patrícia Ferreira Silvério^{1,9}

Resumo – A redução química do cromo hexavalente (Cr(VI)), presente em água subterrânea contaminada, foi investigada empregando-se 2 tipos de redutores: ferro zero (Fe⁰) e sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O), sem e com ajuste de pH. O uso de ferro zero, em conjunto com um emulsificador de amido, mostrou-se pouco eficiente, com uma redução de apenas 7% do Cr(VI). Os resultados experimentais para o sulfato de ferro, tanto sem ajuste de pH quanto com ajuste, demonstraram uma redução quantitativa do Cr(VI), obtendo-se concentrações menores que 0,05 mg/L. O uso de sulfato de ferro, portanto, pode ser eficiente na redução do Cr(VI) em águas subterrâneas.

Abstract – The chemical reduction of the hexavalent chromium (Cr(VI)) present in contaminated ground water, was investigated employing two types of reducers: iron zero (Fe⁰) and iron sulfate heptahydrate, FeSO₄.7H₂O, with and without pH adjustment. The use of iron zero, together with an emulsifying starch, proved to be inefficient, with a reduction of only 7% of Cr(VI). The experimental results for iron sulfate, both without pH adjustment and adjustable, showed a quantitative reduction of Cr (VI) in concentrations lower than 0.05 mg/L. The use of iron sulfate can therefore be effective in reducing the hexavalent chromium in groundwater.

Palavras-Chave – Água subterrânea, ferro, cromo hexavalente.

¹ Consultoria, Planejamento e Estudos Ambientais; Rua Henrique Monteiro, n° 90 – 13° andar, Pinheiros – São Paulo/SP; (11) 4082-3200; daniel.teixeira@cpeanet.com²; debora.camargo@cpeanet.com³; aluisio.soares@cpeanet.com⁴; cristina.goncalves@cpeanet.com⁵; cristian.granzotto@cpeanet.com⁶; renata.ferreira@cpeanet.com⁷; silvano.clarimundo@cpeanet.com⁸; patricia.silverio@cpeanet.com⁹.

1. INTRODUÇÃO

A intensa atividade antrópica continental, como queima de combustíveis fósseis, indústrias, mineração, uso de fertilizantes e pesticidas e outras que utilizam ou processam elementos metálicos, bem como a geração de esgotos domésticos e industriais, tem intensificado o aporte de metais pesados (principalmente Cr, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni e Fe) em sistemas aquáticos (Marques Jr. *et al.*, 2002), gerando passivos ambientais em diversas regiões do mundo.

O cromo (Cr) é um importante metal utilizado na indústria em diversos produtos e processos (Nriagu, 1988). No Brasil, o uso do cromo se aplica em indústrias de couro e peles, juntamente com o setor calçadista. A técnica de curtimento de couro com cromo gerou, durante décadas, um volume elevado de resíduos líquidos e sólidos. Estes, por vezes, eram lançados de forma inadequada nos rios e solos, causando a contaminação destes ambientes (Palmer & Wittbrodt, 1991). Tais resíduos podem conter diferentes concentrações das espécies estáveis de Cr(III) e Cr(VI), que apresentam solubilidades variadas em ambientes aquosos (Stanin, 2005).

Na água subterrânea, a concentração e disponibilidade do cromo é afetada primeiramente pelo potencial redox (condições redutoras ou oxidantes do meio) e pH (condições ácidas ou alcalinas do meio contaminado). Em geral, o Cr(VI) predomina sob condições oxidantes enquanto que o Cr(III) predomina sob condições mais redutoras (Stanin, 2005).

Vários redutores tem sido investigados na redução do Cr(VI). Estudos revelam que o ferro zero e Fe(II) são excelentes agentes para a redução do Cr(VI) a Cr(III) (Schroeder & Lee, 1975; Ponder *et al.*, 2000). Desta forma, buscando avaliar a aplicabilidade de redutores na remediação de áreas contaminadas com cromo, foram realizados testes com 2 tipos de composto de ferro em amostra bruta (AB) de água subterrânea contaminada com Cr(VI).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência do uso de 2 tipos de redutores, o ferro zero, em conjunto com um emulsificador de amido, e o sulfato ferroso, em duas condições de pH, para a promoção da remoção do cromo hexavalente presente em águas subterrâneas contaminadas e consequente imobilização do cromo trivalente, avaliando, assim, a aplicabilidade destes redutores no processo reativo *in situ*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais foram realizados no Laboratório de Química Inorgânica do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. As 3 amostras resultantes dos dois testes descritos abaixo foram encaminhadas ao laboratório CEIMIC Análises Ambientais Ltda para análise de cromo hexavalente em até 24 horas após a reação.

3.1. Teste com ferro zero e emulsificador de amido

No teste com ferro zero (Fe^0) foi utilizado um emulsificador de amido, com a função de aglutinar o ferro zero para facilitar sua injeção diretamente nas zonas insaturadas e saturadas do solo.

Foi preparada uma solução contendo 30 g de ferro zero e 1,5 g de amido em 100 mL de água. Esta solução foi adicionada a 1000 mL de amostra bruta, em condições originais de pH (5,6), na temperatura ambiente, sendo agitada durante 5 minutos. A solução (T1) permaneceu em repouso por 30 minutos após agitação, sendo então transferida para um frasco de polietileno e refrigerada a $4^\circ\text{C} \pm 2$.

3.2. Teste com sulfato de ferro heptahidratado

O teste com sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi realizado com a amostra bruta em duas condições de pH: sem ajuste (pH = 5,6) (T2) e com ajuste (pH = 3,5) (T3). Para ajustar o pH em 3,5 foi adicionada à amostra bruta algumas gotas de ácido clorídrico 30% antes da mistura do sulfato de ferro. As demais etapas foram seguidas igualmente para ambas as condições de pH.

Uma massa de aproximadamente 3,0 g de sulfato de ferro heptahidratado foi misturada em 100 mL de água. A solução foi adicionada em 1000 mL de amostra bruta, sendo agitada por 5 minutos e permanecendo em repouso por 30 minutos. A amostra foi transferida para um frasco de polietileno e refrigerada a $4^\circ\text{C} \pm 2$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos apresentados pelo laboratório CEIMIC para a amostra bruta e para as amostras provenientes dos testes realizados com Fe^0 e Fe(II) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração de Cr (VI), em mg/L, na amostra bruta e após testes com ferro zero e amido (T1), sulfato de ferro heptahidratado sem ajuste de pH (T2) e sulfato de ferro heptahidratado com ajuste de pH (T3).

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	pH	Cr (mg/L) após 30 minutos de reação
AB	Bruta	5,6	125
T1	Teste com Fe^0 e amido	5,6	116
T2	Teste com Fe(II)	5,6	< 0,05
T3	Teste com Fe(II)	3,5	< 0,05

Verifica-se que o ferro é um agente aplicável na redução do Cr(VI). O ferro zero juntamente com amido reduziu 7% do cromo hexavalente presente na amostra enquanto que o sulfato ferroso,

sem e com ajuste de pH, reduziu quase que 100%. O tempo de reação no teste com ferro zero pode ter sido um fator limitante, além da presença do aglutinante (amido) e, por isto, a redução de Cr foi menor comparado com o sulfato ferroso. Este produz uma reação quase instantânea com o Cr(VI), com rápida formação de precipitado (cromo trivalente, Cr(III)). O pH não foi um fator limitante nesta reação, podendo ser uma vantagem ao se aplicar o sulfato de ferro *in situ* uma vez que se mantém as condições originais do ambiente, sem interferência ao meio natural.

5. CONCLUSÕES

O teste laboratorial com sulfato de ferro heptahidratado, tanto sem ajuste de pH quanto com ajuste reduziu o Cr(VI) para concentrações menores que 0,05 mg/L, mostrando que este composto pode ser eficiente na remediação de águas subterrâneas contaminadas. O ferro zero, reduziu somente 7% do Cr(VI) pois o tempo de reação pode não ter sido o suficiente para a redução. Além disso, destaca-se que para a aplicação de ferro zero *in situ* deve-se adicionar um aglutinante para uma melhor dispersão, o que também pode influenciar na eficiência da reação, enquanto que para o sulfato ferroso, não há necessidade de adição do aglutinante, o que facilita o processo de remediação *in situ*. Testes futuros serão realizados com um maior tempo de reação para avaliar a eficiência da reação com ferro zero. Um ensaio de tratamento em escala piloto será realizado *in situ* a fim de avaliar a eficiência do sulfato ferroso nas condições ambientes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MARQUES JR., A. N.; MORAES, R. B. C. & MAURAT, M. C. **Poluição Marinha**. In: PEREIRA, R. C. & SOARES-GOMES, A. (organizadores). *Biologia Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência. 2002. p. 311-334.

NRIAGU, J. O. **Historical perspective**. In: Nriagu, J. O. & Nieboer, E., *Chromium in the natural and human environments*. New York: Wiley. 1988. Vol. 20, cap. 1, p. 1-20.

PALMER, C.D. & WITTBRODT, P.R. **Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites**. *Environmental Health Perspectives*, vol. 92, n. 1, p. 25-40. 1991

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

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

STANIN, F. T. **The transport and fate of chromium(VI) in the environment**. In: Guertin, J.; Jacobs, J. A.; Avakian, C. P. *Cr(VI) Handbook*. New York: CRC Press. 2005. Cap. 5. p. 156-214.