

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA EM UM
SISTEMA DE BARREIRAS REATIVAS
PERMEÁVEIS PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Paulo Ricardo Frade

Belo Horizonte

2015

**UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA EM UM
SISTEMA DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS
PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Paulo Ricardo Frade

Paulo Ricardo Frade

**UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA EM UM
SISTEMA DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS
PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição industrial

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Costa de Amorim Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

F799u

Frade, Paulo Ricardo.

Utilização da lama de aciaria em um sistema de barreiras reativas permeáveis para remoção de Cr(VI) de águas subterrâneas [manuscrito] / Paulo Ricardo Frade. - 2015.
xv, 97 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim Amaral.

Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 91-97.

Bibliografia: f. 77-90.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.
3. Águas subterrâneas - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim.
II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III.
Título.

CDU: 628(043)



FOLHA DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA EM UM SISTEMA DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

PAULO RICARDO FRADE

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

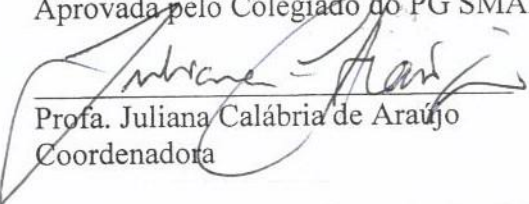

Profa. CAMILA COSTA DE AMORIM - Orientadora


Prof. ANTÔNIO TEIXEIRA DE MATOS

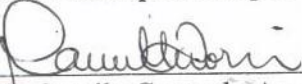

Prof. LEYSER RODRIGUES OLIVEIRA


Prof. VÍTOR JORGE PAIS VILAR

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH


Profa. Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Versão Final aprovada por


Prof. Camila Costa de Amorim
Orientadora

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, meu apoio e sustento! Aos meus pais, que me fizeram ser quem sou hoje e a todos aqueles que acreditaram e me ajudaram a transformar meus sonhos em realidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com sua sabedoria infinita, soube guiar e iluminar meus passos para me transformar em uma pessoa melhor, concretizando mais uma etapa na minha vida, permitindo, assim, a busca constante de meus objetivos e ideais.

Aos meus pais, Ricardo Frade e Solange Maria Frade, pessoas que me incentivam e auxiliam acadêmica, profissional e afetivamente.

À minha família pelo apoio, incentivo e torcida.

À minha namorada, Flávia, pela compreensão e paciência, e por estar sempre ao meu lado me incentivando, e sempre compreendendo os momentos difíceis.

À Prof. Camila pela orientação, incentivo e todo o suporte que necessitei no desenvolver do trabalho.

Aos amigos do DESA, pelo aprendizado, companhia e incentivo.

A colaboração dos Departamentos e Instituições parceiras: DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, DEMIN - Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nucleares, UFLA – Universidade Federal de Lavras e aos que possibilitaram a realização das análises, Prof. Emilio, Prof. José Domingos, Prof. Cláudia, Prof. Antônio, Ilda, Regina.

À FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pela concessão da bolsa e financiamento da pesquisa.

Agradeço, enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para que até aqui chegasse.

RESUMO

Quando um problema de contaminação no solo ou nas águas subterrâneas é identificado, ações de remediação devem ser cuidadosamente investigadas e aplicadas. Dentre essas, a técnica de barreiras reativas permeáveis (BRPs) consiste na introdução de material reativo no solo de forma perpendicular a movimentação das águas subterrâneas, objetivando a reação desse material com contaminantes presentes na água subterrânea e levando a retenção ou transformação destes em espécies menos prejudiciais. Este trabalho propõe o uso de resíduos siderúrgicos ricos em ferro, visando a obtenção de materiais alternativos, tais como a lama grossa (LGA) e fina de aciaria (LFA) para a remoção de Cr(VI), por meio de reações de oxirredução, nas quais o ferro presente no resíduo doa elétrons para a redução dos contaminantes. Realizaram-se ensaios de batelada, onde doses da LFA e LGA foram adicionadas em suspensão em volumes conhecidos da solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg.L^{-1} . Os resultados dos ensaios mostraram que a utilização da LFA e LGA na proporção de 10 g.L^{-1} , sem nenhum ajuste, podem reduzir aproximadamente 50% de Cr(VI) na solução. Todavia, ao se promover a redução do pH da solução para 5,0 essa eficiência aumentou para 58%, observando que a atividade de redução do Cr(VI) é completamente restaurada, indicando que o pH afeta fortemente a atividade do composto e a cinética da reação. Após avaliada a sua eficiência, foram realizados ensaios em coluna, utilizando a LGA, a qual se mostrou eficiente na redução do Cr(VI) e possui granulometria favorável ao experimento. O meio reativo (70% LGA + 30% areia) proporcionou a obtenção de uma remoção de 100 % até 12,2 volume de poros (VP) percolado. Para cada 1 grama de LGA foi possível remover 0,213 mg de Cr(VI). O reator de bancada, o qual foi desenvolvido a fim de simular condições reais de implantação de uma BRP, proporcionou uma eficiência de 100% durante 19 dias, tendo essa eficiência sido reduzida para 95%, após 71 dias. A presença de óxidos de ferro e manganês no solo utilizado na montagem do reator de bancada, como foi visto nas análises de caracterização química, pode ter influenciado na atenuação natural do cromo através de reações de complexação formando complexos de Cr, Fe e Mn, e óxi-hidróxidos desses metais que precipitam no solo. O uso da lama de aciaria, como meio reativo de barreiras permeáveis, apresenta-se como uma inovação tecnológica que permite tanto a reutilização de um resíduo, que atualmente é pouco aproveitado, quanto a descontaminação de águas subterrâneas.

PALAVRAS CHAVE: Águas subterrâneas, Cromo hexavalente, lama de aciaria, barreira reativa permeável.

ABSTRACT

When soil or groundwater contaminations are identified, remedial action should be carefully investigated and implemented. Among these, permeable reactive barriers (PRB) technique is an interesting option. This technique consists on introducing reactive materials into the ground, perpendicularly to groundwater flow direction, aiming at the reaction of this material with contaminants present in groundwater and leading to their retention and/or transformation into less harmful species. This work proposes the use of steel waste, which is rich in iron, in order to obtain alternative materials for hexavalent chromium removal. Residues such as Basic Oxygen Furnace Coarse sludge (BOFCS) and the Basic Oxygen Furnace Fine Sludge (BOFFS), reduce contaminants through redox reactions, in which the present iron residue donates electrons to the contaminant. Firstly, batch tests were held, where fine and coarse sludge doses were added in suspension in known volumes of $K_2Cr_2O_7$ solution in a concentration of 50 mg.L^{-1} . Test results showed that the use of coarse sludge and fine sludge at a ratio equals 10 g.L^{-1} , with no adjustments, can reduce up to 50% of hexavalent chromium present in the solution. However, when pH was reduced to 5.0 the efficiency increased to 58%. This indicates that Cr(VI) reducing activity was completely restored and that the pH strongly affects compound's activity and the reaction kinetics. After efficiency evaluation, column tests were performed, using coarse sludge only, which proved to be effective in Cr(VI) reduction and showed a favorable granulometry for the experiment. The reactive media (70% LGA + 30% sand) has achieved 100% removal, up to 12.2 percolated pore volumes (PV). It was possible to remove 0.213 mg of Cr(VI) for each coarse sludge gram. The bench reactor, which was developed in order to simulate real conditions of BRP implementation, has provided 100% removal efficiency for the first 19 days, which reduced to 95% after 71 days. The presence of iron and manganese oxides in the soil used in the assembly of the bench reactor, as shown by the chemical characterization analyzes, may have influenced chromium natural attenuation through reactions which form Cr, Fe and Mn complexes, and oxy-hydroxides of these metals, which precipitate in the soil. The use of BOF sludge as a permeable barrier reactive media, was proved to be a technological innovation which allows for both: waste reuse, which is currently hardly tapped and groundwater decontamination.

KEY WORDS: groundwater, hexavalent chromium, basic oxygen furnace sludge, permeable reactive barrier.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS.....	4
3.1.1 <i>Configuração das BRPs</i>	8
3.1.2 <i>Meio reativo</i>	11
3.2 SOLO COMO MEIO REATIVO.....	13
3.3 UTILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA COMO MEIO REATIVO	15
3.3.1 <i>Caracterização da Lama de Aciaria</i>	19
3.4 CONTAMINAÇÃO POR Cr(VI)	22
3.4.1 <i>Remoção do Cromo Hexavalente</i>	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAL	32
4.1.1 <i>Lama de Aciaria e Meio Reativo</i>	32
4.1.2 <i>Solução de Cr(VI)</i>	32
4.1.3 <i>Solução de 1,5-difenilcarbazida</i>	32
4.1.4 <i>Solo</i>	32
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	33
4.2.1 <i>Análise de Cr(VI)</i>	33
4.2.2 <i>Análise de metais</i>	33
4.2.3 <i>Área superficial BET e Granulometria</i>	34
4.2.4 <i>Análise de Permeabilidade</i>	34
4.2.5 <i>Caracterização Físico-química do solo</i>	36
4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS	37
4.3.1 <i>Ensaio de batelada</i>	37
4.3.2 <i>Ensaio de coluna</i>	38
4.3.3 <i>Ensaio em BRP de bancada</i>	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 ENSAIOS DE BATELADA	42
5.1.1 <i>Influência da granulometria e pH</i>	42
5.1.2 <i>Influência do pH</i>	49
5.1.3 <i>Influência da concentração inicial de Cr(VI)</i>	50
5.1.4 <i>Influência da dosagem de LGA</i>	54
5.2 ENSAIOS EM COLUNA	59
5.2.1 <i>Caracterização física do meio reativo</i>	59

5.2.2	<i>Curvas de trespassse</i>	63
5.3	ENSAIOS DE BRP EM BANCADA	66
5.3.1	<i>Caracterização físico-química do solo utilizado</i>	66
5.3.2	<i>Avaliação da remoção de Cr(VI) em uma BRP de bancada</i>	71
6	CONCLUSÃO	75
7	RECOMENDAÇÕES	76
	REFERÊNCIAS	77
	ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação do funcionamento de uma barreira reativa permeável. Adaptado de EPA (1998).....	4
Figura 3.2 – Número de publicações do ano de 2000 até 2015.....	6
Figura 3.3 - Configurações típicas de uma BRP.	10
Figura 3.4 - Fluxograma da etapa de refino do aço do processo siderúrgico. Adaptado de Santos (2013).....	16
Figura 3.5 - Ciclo do cromo no meio ambiente. Adaptado de Gheju (2005).....	23
Figura 3.6 – Diagrama Eh – pH para cromo. Adaptado de Palmer e Puls (1994).....	25
Figura 3.7 – Diagrama de especiação do Cr(VI) (DIONEX, 1996).....	25
Figura 3.8 – Número de sítios contaminados pelos principais contaminantes, de acordo com a LPN (EPA, 2003).	28
Figura 4.1 – Local de amostragem do solo utilizado no experimento.....	33
Figura 4.2 - Permeâmetro de carga constante utilizado no ensaio.	36
Figura 4.3 - Esquema representativo do ensaio de batelada.....	37
Figura 4.4 - Esquema representativo do ensaio de coluna.	39
Figura 4.5 - Esquema que ilustra o sistema BRP de bancada.....	40
Figura 4.6 - Reator de bancada com a BRP.....	41
Figura 5.1 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente. No detalhe a variação do pH ao longo do experimento. Condições experimentais: [resíduos] = 10g/L; [Cr ⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25°C ± 1	43
Figura 5.2 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; [Cr ⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25 °C ± 1.	44
Figura 5.3 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente, com o pH mantido em 5,0 durante todo ensaio. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; [Cr ⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25 °C ± 1	44
Figura 5.4 - Esquema representativo do mecanismo de redução do cromo hexavalente. Adaptado de Andrade (2013).	46
Figura 5.5 - Influência do pH utilizando LGA na remoção do cromo hexavalente, com o pH mantido em 3,0; 5,0 e 7,0. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; [Cr ⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25 °C ± 1.....	49

Figura 5.6 - Influência da concentração inicial de Cr(VI) utilizando LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; temperatura = 25 °C ± 1.....	51
Figura 5.7 - Influência da dosagem de LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais: [Cr(VI)] = 50 mg/L; temperatura = 25 °C ± 1.....	54
Figura 5.8 - Diâmetro dos poros para o meio reativo (70% LGA + 30% areia)	60
Figura 5.9 - Curva granulométrica do meio reativo (70% LGA + 30% areia) realizado segundo ABNT/NBR 248 (2003).....	60
Figura 5.10 - Coeficiente de permeabilidade do meio reativo (LGA + areia)	62
Figura 5.11 - Trespasse da concentração de Cr(VI) ao longo da altura da coluna.....	63
Figura 5.12 - Curva de trespasse (<i>breakthrough</i>) utilizando meio reativo (70% LGA+ 30% areia) nos experimentos de coluna e o valores de Cr total nas amostras.....	64
Figura 5.13 – Amostras retiradas da saída da coluna durante o segundo ensaio de coluna.	65
Figura 5.14 – Dissolução do cálcio ao longo do tempo no segundo ensaio de coluna realizado.	66
Figura 5.15 – Espectros Mössbauer do solo utilizado no reator em bancada.....	70
Figura 5.16 - Percentuais das fases de ferro do solo identificadas pela espectroscopia Mössbauer.....	70
Figura 5.17 - Resultados das análises de Cr(VI) nos poços de monitoramento antes e depois da BRP.....	72
Figura 5.18 - Resultados das análises de Cr(VI) nos poços de monitoramento antes e depois da BRP em relação ao tempo e distância.....	73
Figura 5.19 - Monitoramento do pH ao longo do reator durante o experimento.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Vantagens e desvantagens da utilização de uma BRP. Adaptado de Bronstein (2005).	5
Tabela 3.2 - Exemplo reais da aplicação de BRP.....	7
Tabela 3.3 – Experiência do grupo de pesquisa da UFMG com reuso de resíduos siderúrgicos para tratar efluentes	17
Tabela 3.4 - Exemplos de aplicações e pesquisas.	18
Tabela 3.5 – Exemplos de estudos que utilizaram resíduos siderúrgicos como meio reativo..	19
Tabela 3.6 - Caracterização das lamas siderúrgicas. Fonte: Santos (2013).....	20
Tabela 3.7 – Composição química das lamas siderúrgicas. Resultados obtidos pela análise de absorção atômica após abertura ácida à úmido, associados aos resultados de difração de raios - X e espectroscopia Mossbauer (Adaptado de Santos, 2013).....	21
Tabela 3.8 - Composição química das lamas de aciaria em diferentes plantas siderúrgicas....	21
Tabela 3.9 - Estados de oxidação do Cr e suas características principais (ZAYED e TERRY, 2003).....	24
Tabela 3.10 - Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes contendo Cr(VI). (LI <i>et al.</i> , 2009).....	26
Tabela 3.11 - As reservas e produções mundiais (minério e concentrado) de cromo nos principais países. Adaptado de Dhal (2013).....	27
Tabela 3.12 - Resumo de referências que utilizaram de ferro para redução de Cr(VI).....	29
Tabela 5.1 - Resultados das análises de Cr total para todos os pontos.....	48
Tabela 5.2 - Resultados das análises de Cr total e pH em suas diferentes concentrações iniciais.....	52
Tabela 5.3 - Resultados das análises de Cr total em diferentes concentrações da LGA ([Cr(VI)] = 50mg/L).	56
Tabela 5.4 –Valores de intervenção para águas subterrâneas.	57
Tabela 5.5 - Resultados das análises de metais nas amostras retiradas no ensaio de influência de dosagem da LGA.	58
Tabela 5.6 - Dados experimentais do ensaio de permeabilidade.....	61
Tabela 5.7 - Coeficientes de permeabilidade segundo segundo Casagrande e Fadum (1944). 62	
Tabela 5.8 - Resultados de ICP OES para as amostras retiradas na saída da coluna, durante o segundo ensaio de coluna utilizando 70% LGA e 30% areia.....	65
Tabela 5.9 – Resultados da análise textural.....	66

Tabela 5.10 – Densidade do solo e partículas.	67
Tabela 5.11 – Resultados da caracterização química	67
Tabela 5.12 – Resultados da caracterização química e micronutrientes	67
Tabela 5.13 – Resultados análise química parcial – ataque sulfúrico.	68
Tabela 5.14 – Resultados da análise de metais pesados no solo.	69
Tabela 5.15 – Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer do solo	71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BRP Barreira Reativa Permeável

FZV Ferro Zero-Valente

pH Potencial Hidrogeniônico

LFA Lama Fina de Aciaria

LGA Lama Grossa de Aciaria

LA Lama de Aciaria

BOF Basic Oxygen Furnace

VP Volume de poros

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de SP

UFMG Universidade Federal de Minas Gerais

CDTN Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

UFLA Universidade Federal de Lavras

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

ICP OES : do inglês “inductively coupled plasma optical emission spectrometry”
(espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado)

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

NBR Norma Brasileira

DESA Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

DEMIN Departamento de Engenharia de Minas

DEMET Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

IAB Instituto Aço Brasil

1 INTRODUÇÃO

Quando um problema de contaminação no solo ou nas águas subterrâneas é identificado, ações de remediação devem ser cuidadosamente investigadas e aplicadas. O sucesso da aplicação de uma determinada técnica de remediação, depende, essencialmente, das características do meio físico e do tipo de contaminante envolvido. Assim, nas últimas três décadas, têm se visto um acervo de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de técnicas sustentáveis de remediação de águas subterrâneas (HENDERSON e DEMOND, 2007).

Entre as técnicas de remediação disponíveis, as barreiras reativas permeáveis (BRPs) apresentam maior interesse para este estudo. BRPs são utilizadas quando uma pluma de contaminação de proporções limitadas é mobilizada pelo fluxo de água subterrânea. O material da BRP é colocado na subsuperfície, através do caminho de fluxo de uma coluna de água subterrânea contaminada, que deve mover-se por meio dele enquanto flui, constituindo, assim, em um sistema de tratamento passivo.

Desde a invenção da tecnologia BRP no início de 1990, a sua capacidade de remover contaminantes da água subterrânea tem sido amplamente investigada. As BRPs ainda são consideradas uma tecnologia promissora na área de remediação de contaminantes, com um recorde de mais de 200 instalações de campo desde a sua criação (ITRC, 2011).

A maioria dos estudos com BRPs utilizam como material reativo o ferro zero valente (FZV) (SCHERER *et al.*, 2000; KORTE, 2001; HENDERSON e DEMOND, 2007; NOUBACTEP, 2010), uma vez que este material atende às demandas técnicas, econômicas e de disponibilidade, tendo sido patenteado pela University of Waterloo em 1993 (GAVASKAR *et al.*, 2000). Thiruvengkatachari e colaboradores (2008) relatam a análise dos projetos de 124 BRPs nos Estados Unidos e constataram que 45% delas utilizaram o ferro, principalmente o FZV, como meio reativo.

O cromo é um metal poluente de alta prioridade e é geralmente encontrado em águas residuárias provenientes do curtimento de couro, operações de galvanoplastia, metalurgia, mineração, etc. (LI *et al.*, 2009). Em meio aquático, o cromo está presente em vários estados de oxidação, mas apenas o Cr(VI) e o Cr(III) são ambientalmente importantes (YUAN *et al.*, 2009). O Cr(VI) é um agente altamente tóxico devido ao seu caráter carcinogênico,

mutagênico e teratogênico. Também é altamente móvel e solúvel em água sob condições naturais (GENG *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2009), ao passo que o Cr(III) é relativamente menos prejudicial e pode ser facilmente precipitado (FANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012).

O tratamento de Cr(VI) tem sido extensivamente pesquisado e a maior parte dos estudos indica o FZV como um bom agente para a redução do cromo. A remoção de Cr(VI) envolve a adsorção na superfície do material, a redução a Cr(III) com a oxidação de Fe^0 a Fe^{2+} e Fe^{3+} e a co-precipitação, formando óxi-hidróxidos e hidróxidos de cromo e ferro trivalentes, formas que o mantêm imobilizado no solo, reduzindo a dispersão da pluma de contaminação (CHEN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2012).

Resíduos siderúrgicos têm despertado grande interesse para a aplicação em barreiras reativas permeáveis, devido às elevadas quantidades geradas ainda sem reaproveitamento direto, além de apresentar em sua composição elevadas concentrações de óxidos de ferro e ferro metálico. Segundo o Relatório de Sustentabilidade do Instituto Aço Brasil (2014), o Brasil gerou 17,7 milhões de toneladas de resíduos siderúrgicos em 2013. Desses resíduos, 12% não podem retornar ao processo devido às suas características químicas ou granulométricas. Dentre esses está a lama de aciaria (LA), resíduos sólidos formados por particulados removidos no sistema de limpeza dos gases, que apresentam predominância de FZV em sua composição. Geralmente, em indústrias siderúrgicas integradas, a destinação desses resíduos resume-se na comercialização para indústria de cerâmica, disposição em aterro controlado e sinterização. Entretanto, essas técnicas de aproveitamento e reciclagem não conseguem absorver toda a geração desse tipo de resíduo.

Dessa forma, visando a obtenção de materiais alternativos, neste trabalho é proposto o uso de resíduos siderúrgicos ricos em ferro para a composição das BRPs. Foram utilizados a LFA e a LGA, proveniente de uma indústria siderúrgica integrada localizada no estado de Minas Gerais. O uso da LA como meio reativo de barreiras permeáveis apresenta-se como uma inovação tecnológica que permite tanto a reutilização de um resíduo, quanto a descontaminação de águas subterrâneas. A confirmação da viabilidade técnica do uso da LA poderá levar ao desenvolvimento de novas pesquisas que auxiliem no detalhamento e otimização dos parâmetros operacionais para o uso em larga escala de resíduos industriais em barreiras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a aplicabilidade da LFA e LGA, como meio reativo em barreiras reativas permeáveis para tratamento de águas subterrâneas contaminadas com Cr(VI).

2.2 Objetivos específicos

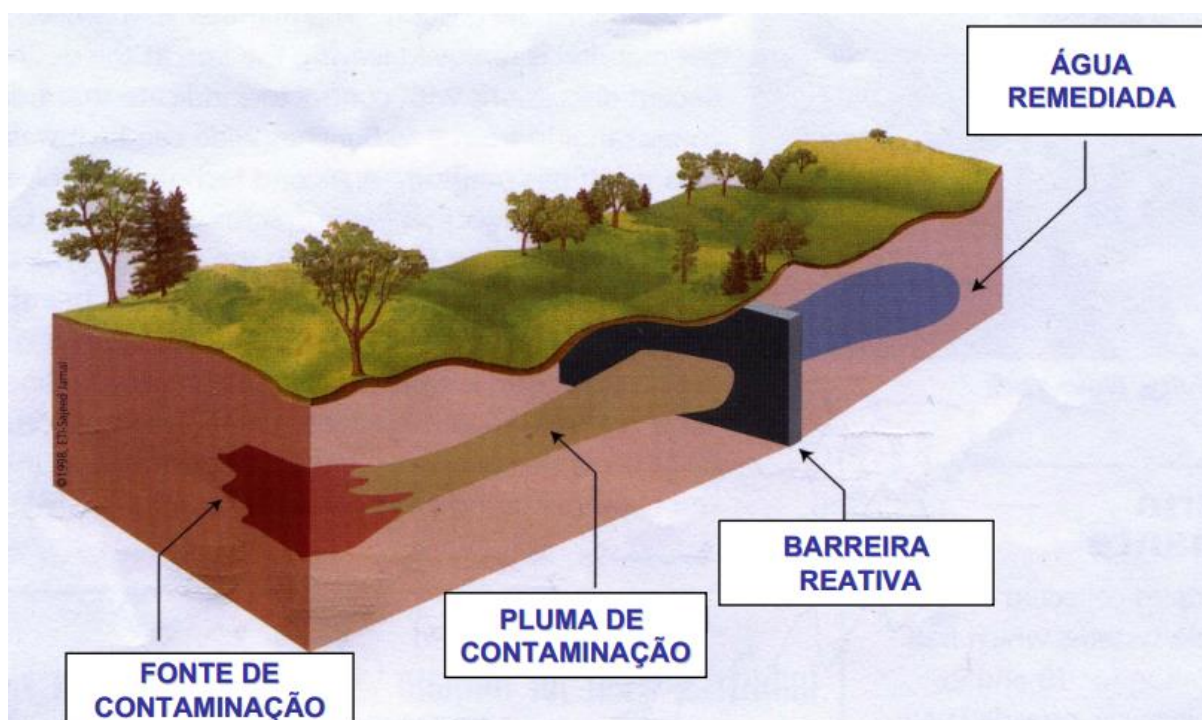
- avaliar a redução do Cr(VI) através da utilização do resíduo siderúrgico como agente redutor;
- investigar a influência da granulometria dos resíduos, da dosagem dos resíduos, do pH e da concentração de Cr(VI), na capacidade de remoção do contaminante;
- averiguar a remoção do Cr(VI), utilizando o resíduo siderúrgico como meio reativo em ensaios de coluna e em um perfil de solo montado em bancada;
- avaliar a qualidade do permeado, no que se refere à presença de Cr(VI) e demais metais que possam ser, eventualmente, lixiviados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Barreiras Reativas Permeáveis

BRP consiste em uma introdução de meios reativos no subsolo, projetado para interceptar uma pluma contaminada, fornecendo um fluxo através dos meios reativos e transformando os contaminantes em formas ambientalmente aceitáveis (**Figura 3.1**). Estes, ao transpor a barreira, interagem com o material reativo através de diversos mecanismos de remoção, como, sorção, adsorção, precipitação e degradação biótica e abiótica, de forma que a carga de contaminantes seja reduzida a níveis aceitáveis ou controláveis. BRPs são utilizadas quando uma pluma de contaminação de proporções limitadas é mobilizada pelo fluxo d'água subterrâneas (TAZIOLI *et al.*, 2002).

Figura 3.1 - Representação do funcionamento de uma barreira reativa permeável. Adaptado de EPA (1998).



Diante da diversidade de ações de remediação atualmente investigadas para contaminação de solo e águas subterrâneas, pode-se afirmar que o sucesso da aplicação de uma determinada técnica de remediação depende, essencialmente, das características do meio físico e do tipo de contaminante envolvido. Dessa forma, uma técnica que é considerada ideal para uma

determinada área contaminada pode não ser apropriada para remediar outro local contaminado. Como toda técnica de tratamento, as BRPs também possuem vantagens e desvantagens em sua aplicação (**Tabela 3.1**), e apesar da tecnologia de barreiras reativas permeáveis estar em crescente expansão, sua utilização em escala real ainda é incipiente.

Tabela 3.1 - Vantagens e desvantagens da utilização de uma BRP. Adaptado de Bronstein (2005).

Vantagens	Desvantagens
Capaz de tratar uma vasta gama de contaminantes (orgânicos, inorgânicos, radionuclídeos)	A presença de grandes rochas na estrutura terrestre pode apresentar um problema na construção
Sistemas de tratamento passivo	A precipitação pode reduzir os espaços dos poros, reduzindo assim a permeabilidade
Baixo custo para a manutenção e operação	Longo tempo para limpeza e monitoramento
Não há perda de águas subterrâneas	Caracterização do local é mais complexa
As barreiras podem apresentar um alto desempenho durante décadas	Pode sofrer interferência no caso da ocorrência de precipitações intensas ocasionando redução na reatividade/porosidade da barreira, podendo criar caminhos alternativos pela água subterrânea
É possível utilizar a área enquanto o tratamento está ocorrendo	

Desde a invenção da tecnologia BRP, no início de 1990, a sua capacidade de remover contaminantes da água subterrânea tem sido amplamente investigada. Os resultados de algumas destas investigações corroboram para que a tecnologia de BRP seja uma alternativa adequada ao método “pump-and-treat” convencional (KORTE, 2001; CAREY *et al.*, 2002; WILKIN e PULS, 2003; PULS, 2006; SKINNER e SCHUTTE, 2006; HENDERSON e DEMOND, 2007; CHEN *et al.*, 2011). Segundo a estimativa de Myers e colaboradores (1996) apud Gusmão (1999), o custo médio total do tratamento passivo *in situ* através de barreiras reativas permeáveis equivale a cerca de 50% do custo para a remediação convencional através da técnica “pump-and-treat”. Esta redução de custos tem motivado o projeto e a construção de diversas barreiras reativas permeáveis em todo o mundo (HENDERSON e DEMOND, 2007).

Os primeiros estudos de campo com BRPs foram realizados na base das Forças Canadenses em Borden (O'HANNESIN e GILLHAM, 1998). De acordo com Bone (2012), um total de

624 publicações sobre BRP foram feitas entre 1999 e 2009. Aproximadamente 40% destes eram investigações em laboratório e os estudos de campo representavam 32%. De acordo com o ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), essa tecnologia tem sido considerada promissora na área de remediação de contaminantes, com cerca de 200 instalações de campo desde a sua criação (ITRC, 2011). Segundo a EPA (2010), até 1998, os Estados Unidos apresentavam 11 barreiras em escala real. Cujos exemplos estão apresentados na **Tabela 3.2**.

Segundo a base de dados do sistema periódicos CAPES/MEC, do ano de 2000 até 2014 foram publicados 500 trabalhos relacionados ao tema de barreiras reativas permeáveis. Na **Figura 3.2** é possível observar os números de publicações e seus respectivos anos.

Figura 3.2 – Número de publicações do ano de 2000 até 2015.

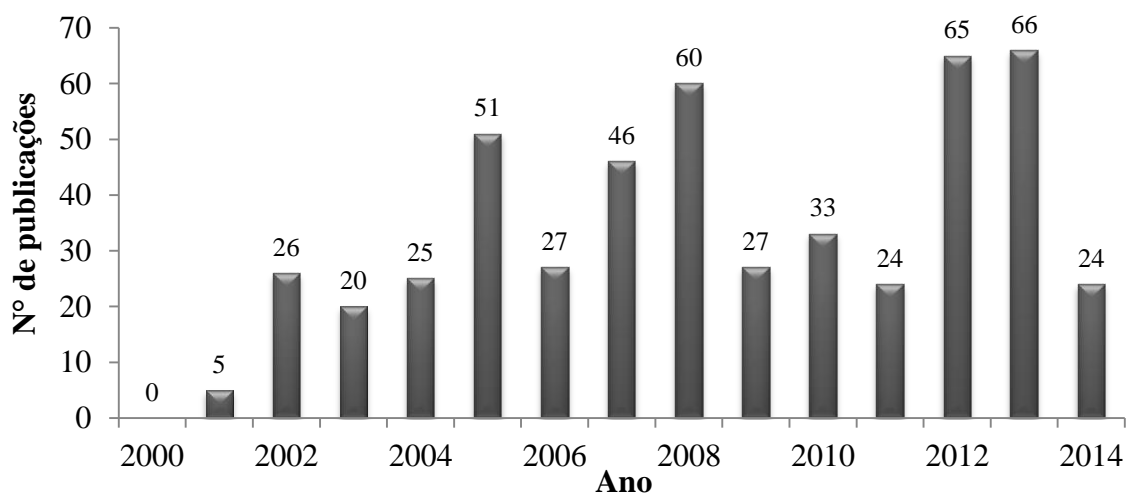


Tabela 3.2 - Exemplo reais da aplicação de BRP

Contaminante	Material reativo	Local de instalação	Dimensões da barreira	Resultados	Referências
Cromo Hexavalente	Ditionito de sódio	Hanford site, Condado de Benton, Washington-EUA	65 poços de injeção ao longo do rio. 609,6 m de comprimento, 25 m de profundidade.	Redução de 4000 µg/L para valores < 8 µg/L	(NAFTZ <i>et al.</i> , 2002)
Pb, Cd e Zn	Apatita	Wallace, Idaho - EUA	4,11 m de profundidade, 4,57 m de espessura e 15 m de comprimento.	Cádmio - 436 ppb redução para < 2 ppb Chumbo - 658 ppb redução para < 5 ppb Zinco - 68000 ppb redução para 34 ppb	(CONCA e WRIGHT, 2006)
Arsênio	Escória siderúrgica do conversor de oxigênio na Aciaria	DuPont site, Chicago – EUA	2 barreiras a 4,5 m de distância. Cada uma com 609 m de comprimento, 11,3 m de profundidade e 9 m de espessura.	Redução de 1-3 ppm a aproximadamente 10 ppb	(WILKENS <i>et al.</i> , 2003; ITRC, 2005)
Tricloroetileno e Cromo Hexavalente	Ferro zero valente	Kolding, Dinamarca	50 m de comprimento, 2,7 m de profundidade e 1 m de espessura.	Devido a uma má distribuição do material reativo, não foi possível remover os contaminantes	(ROEHL <i>et al.</i> , 2005)
Tricloroetileno	Ferro zero valente	Needham, Massachusetts - EUA	A BRP teve 2 seções (A e B). Seção A no centro da pluma com 11,6 m profundidade, 50 cm de espessura. Seção B com 18 cm de espessura e no máx. 16,8 m de profundidade.	Remoção de 80% com redução a aproximadamente 5 µg/L	(RICHARDS, 2008)
Compostos Orgânicos Voláteis (principalmente tricloroetileno)	Ferro zero valente	Kansas, EUA	67 m de largura, 3 m de espessura.	Remoção de 97% do contaminante	(LEE <i>et al.</i> , 2009)

No Brasil, como aplicação real, destaca-se a instalação de uma BRP para tratamento de uma pluma de contaminação com mercúrio, subjacente às instalações da Braskem, no Pólo Petroquímico de Camaçari, na Bahia. O local de instalação foi resultado de estudos preliminares que incluíram ensaios de coluna e batelada, aplicação de modelos de fluxo e de transporte para determinação de zonas de captura e do tempo de residência. A BRP foi construída com dois materiais distintos: uma porção confinante (bentonita + cimento) com baixa condutividade hidráulica e uma porção reativa, constituída de carvão ativado com areia, para proporcionar os processos de eliminação/transformação. Utilizaram-se técnicas de escavação e preenchimento a céu aberto com rebaixamento prévio do lençol freático e escoramentos laterais com perfis metálicos. A BRP ficou com 178 m de extensão total, sendo 45 m de trechos reativos e permeáveis e o restante de trechos confinantes. O trecho reativo incluiu dois colchões drenantes de brita com 50 cm de espessura, e a camada reativa com 1,5 m. A barreira penetrou 9 m de profundidade (NOBRE *et al.*, 2004).

Apesar do grande número de publicações referente às aplicações de BRPs em larga escala ao redor do mundo, construídas para remediar a contaminação de águas subterrâneas, poucos estudos com dados coletados a longo prazo estão disponíveis na literatura a fim de fornecer detalhes sobre o desempenho reativo e hidráulico das BRPs ao longo do tempo.

3.1.1 Configuração das BRPs

Antes da instalação de uma BRP, certas características do local, como a hidrogeologia, geoquímica, hidroquímica, distribuição de contaminantes e de micro-organismos devem ser avaliados, assim como a profundidade, a condutividade hidráulica, a porosidade, entre outros (BRONSTEIN, 2005).

A BRP deve ser capaz de interceptar a pluma contaminante sem desvios inaceitáveis (by-pass) abaixo ou em torno da barreira. Uma remediação eficaz usando BRPs depende de quantidades adequadas de meio reativo e condições redox e geoquímicas para permitir a remoção do contaminante. A zona reativa deve ser suficientemente espessa para permitir o tratamento da pluma contaminada, sendo dimensionada com base no tempo de residência necessário dos contaminantes e a velocidade do fluxo das águas subterrâneas. O tempo de residência é o tempo de contato do contaminante com o meio reativo, que depende da velocidade de reação do constituinte, das concentrações máximas do contaminante, e do fluxo da água subterrânea.

Tempos de residência insuficientes podem resultar na não remoção dos contaminantes e / ou a acumulação de produtos intermediários (ITRC, 2011).

A espessura da BRP necessária, pode ser determinada como $v \times t_{res}$, onde v é a velocidade de escoamento das águas subterrâneas e t_{res} é o tempo de residência. Modelagem hidrológica e medições diretas (através de traçadores) podem ser usadas para determinar a velocidade das águas subterrâneas. Entretanto deve-se levar em consideração as variações sazonais de escoamento das águas subterrâneas, as incertezas de campo, e à perda potencial da reatividade do meio (ITRC, 2011).

O tempo de residência do contaminante no meio reativo de uma BRP, de uma reação de primeira ordem pode ser calculada utilizando a **Equação 3.1** (OTT, 2000; CAREY *et al.*, 2002; GILLHAM *et al.*, 2010).

$$t_{res} = [-\ln(C_t / C_o) / k] \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde C_t é a concentração total do contaminante na BRP; C_o é a concentração de entrada do contaminante na BRP e k é a velocidade da reação.

A velocidade das águas subterrâneas v , pode ser calculada usando a **Equação 3.2**:

$$v = \frac{Kxi}{n_e} \quad \text{Equação 3.2}$$

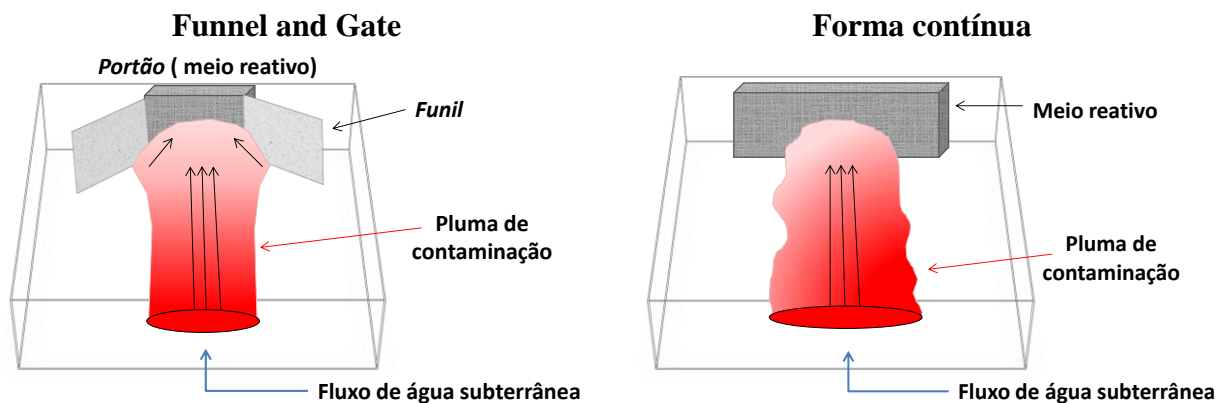
onde K é a condutividade hidráulica do meio reativo; i é o gradiente hidráulico através da BRP; e n_e a porosidade efetiva do meio.

As características de um aquífero também devem ser bem estabelecidas para determinar a instalação da BRP. Fatores como condições climáticas, escoamento superficial do entorno, além das condições da superfície do terreno, como existência e tipo de vegetação, também devem ser avaliadas, uma vez que essas variáveis podem alterar o escoamento da água e, potencialmente, aumentar a concentração dos contaminantes (DI NATALE *et al.*, 2008).

As configurações convencionais para uma BRP são de forma contínua e *funnel-and-gate* (**Figura 3.3**) (DAY *et al.*, 1999; THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2008). Ambas as

configurações são eficazes, mas uma pode ser mais preferível à outra, dependendo do local contaminado.

Figura 3.3 - Configurações típicas de uma BRP.



Uma configuração de forma contínua consiste na introdução de uma BRP em uma vala perpendicular ao fluxo de águas subterrâneas. É a configuração mais simples de se instalar e normalmente cobre toda a largura e profundidade da pluma de contaminação. As características do local (fluxo de água e o tipo de contaminante) irão determinar a largura da BRP para assegurar uma velocidade e um tempo de reação adequados (BRONSTEIN, 2005).

Sistemas *funnel-and-gate* consistem na impermeabilização dos lados da barreira, utilizando estacas-prancha ou paredes diafragma que são capazes de desviar a água subterrânea contaminada para a entrada do meio reativo (“portão”). Isto assegura que toda a água subterrânea no local passe através do material reativo (BRONSTEIN, 2005). A velocidade das águas subterrâneas através deste canal de entrada é muita das vezes maior do que a velocidade natural encontrada (ITRC, 2011).

De acordo com Thiruvengkatachari e colaboradores (2008), a configuração de forma contínua é muitas vezes escolhida porque minimiza o potencial de ocorrer o by-pass em torno da barreira. A configuração do *funnel-and-gate* é preferido quando o material reativo é de elevado custo, uma vez que esse sistema utiliza uma menor quantidade de material do que o de parede contínua. Porém, o custo construtivo de uma barreira do tipo contínua é significativamente menor do que o sistema *funnel-and-gate*.

Para a instalação das BRPs, diversas técnicas convencionais de escavação são utilizadas, como é o caso das técnicas “não suportada” e “suportada” que atingem uma profundidade de 8 m abaixo da superfície do solo, podendo, também, utilizar abertura de valas contínuas (zonas de tratamento de 0,5 a 0,9 m de largura e profundidade de 11 m), abertura de valas com biopolímeros (biodegradável) (profundidades de até 21 m e largura de 0,6 m), estacas-prancha (profundidade de até 9 m), escavadeiras “clamshell” (utilizado apenas em profundidades rasas) e perfuração de poços (perfurações de até 76 cm de diâmetro). A escolha da técnica de escavação diverge de acordo com as dimensões da barreira e região a ser instalada (ITRC, 2011).

Por se tratar de uma técnica de remediação *in situ*, e ser possível utilizar o solo como componente reativo, a técnica de BRP requer a adequada caracterização das características físicas, químicas e biológicas do solo.

3.1.2 Meio reativo

A remoção de contaminantes em BRPs ocorre, principalmente, na zona onde fica os suportes reativos. A principal característica do meio reativo deve ser a capacidade de interagir com o poluente através da imobilização, precipitação ou transformação deste em uma espécie ambientalmente mais aceitável. No entanto, a escolha do meio deve levar em conta inúmeros outros fatores que assegurem a viabilidade técnica e econômica da implantação das barreiras. Assim, o principal objetivo da BRP, independentemente da configuração utilizada, é trazer os contaminantes para a zona reativa, onde eles possam ser degradados ou imobilizados.

De acordo com Blowes e colaboradores (2000), Gavaskar e colaboradores (1998), requisitos básicos devem ser considerados na seleção dos materiais reativos:

- O material deve ser suficientemente reativo para promover as reações químicas necessárias durante o tempo de residência do contaminante na barreira;
- O material na zona de tratamento deve ser suficientemente abundante e ter uma reatividade e permeabilidade garantidas ao longo de todo o período de dissolução do contaminante através das fontes secundárias;

- A seleção da granulometria deve ser feita levando-se em consideração não apenas a sua reatividade, mas também a sua permeabilidade;
- Não pode lançar contaminantes adicionais no aquífero; e
- Deve ser disponível em quantidade suficiente e por um preço viável.

A maioria dos estudos com BRPs utilizam como material reativo o ferro zero valente (FZV) para remoção de cromo (BLOWES *et al.*, 1999; LV *et al.*, 2011; WANNER *et al.*, 2012), pesticidas (KEUM e LI, 2004; SHEA *et al.*, 2004), molibdênio (MORRISON *et al.*, 2002; GROZA *et al.*, 2009), mercúrio (WILKIN e MCNEIL, 2003; WEISNER *et al.*, 2005) e arsênio (ABEDIN *et al.*, 2009; WILKIN *et al.*, 2009), uma vez que este material atende às demandas técnicas e econômicas necessárias para aplicação da técnica. (SCHERER *et al.*, 2000; KORTE, 2001; HENDERSON e DEMOND, 2007; NOUBACTEP, 2010).

A aplicação para remoção de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos e policíclicos aromáticos utilizam em geral carvão ativado granular (CAG) (NOOTEN *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2010; ARORA *et al.*, 2011), compostos liberadores de oxigênio (CLO) (KUNUKCU, 2007; ABDALLAH *et al.*, 2009; YEH *et al.*, 2010) e também o FZV (SAYLES *et al.*, 1997; LEE *et al.*, 2009).

No entanto as limitações de uso da maioria desses materiais estão associadas ao elevado custo, disponibilidade restrita e seletividade quanto ao tipo de contaminante tratado (KÖBER *et al.*, 2002; OBIRI-NYARKO *et al.*, 2014). Assim, pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de encontrar materiais alternativos e de baixo custo para ampliar a gama de contaminantes que podem ser tratados pelas BRPs, como é o caso da escória do alto forno (KANEL *et al.*, 2006; SASAKI *et al.*, 2008), lama vermelha (BAKER *et al.*, 1998; KOMNITSAS *et al.*, 2004; MUNRO *et al.*, 2004) e casca de coco (MANJU *et al.*, 1998; GORE *et al.*, 2006).

Os problemas que comprometem o comportamento e a vida útil das BRPs são o efeito da colmatação e da precipitação de minerais no reator, resultantes tanto de processos químicos quanto biológicos, dependendo da natureza do meio reativo. Nestes casos, para se minimizar a perda de porosidade, utilizam-se partículas de ferro de granulometria maior e mistura-se areia de granulometria semelhante aos grânulos de ferro (MACKENZIE *et al.*, 1999).

3.2 Solo como meio reativo

O solo pode ser considerado um excelente reator uma vez que possui características físico-químicas, mineralógicas e hidrodinâmicas, que permitem a ocorrência de reações de adsorção, dessorção, precipitação, complexação, redução e oxidação de diversos elementos, inclusive de contaminantes, com as partículas do solo, as quais determinarão seu destino e mobilidade neste ambiente (SPARKS, 2003).

Inúmeros minerais presentes no solo podem conter ferro ferroso que estão potencialmente disponíveis para a redução do Cr(VI). Estes minerais podem ser silicatos, óxidos, ou sulfuretos. Além disso, a presença de óxidos de ferro em solos brasileiros é amplamente observada, tais como a magnetita (Fe_3O_4), que contém ferro férrico e ferroso como principal constituinte, e a hematita (Fe_2O_3) que contém Fe^{3+} .

O Cr(VI) é altamente móvel no solo. Os parâmetros que influenciam na mobilidade do Cr(VI) no solo são a presença de óxidos de ferro livres e manganês total, o pH e as propriedades do solo, a capacidade de troca catiônica, a área superficial e o percentual de argila (SMITH et al., 1995).

O Cr(III), desenvolve complexos de hidróxidos na argila natural presentes nos solos, incluindo $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})^{-4}$ (ELEUTÉRIO, 1997). Essas espécies de hidróxidos de Cr(III) precipitam em pH 4,5-5,5. Assim, observa-se que como as demais formas de cromo, o cromo hexavalente pode ser reduzido para Cr(III), dependendo do pH do solo e das condições redox. A matéria orgânica no solo é, provavelmente, o principal agente redutor na superfície do solo (GRIFFIN e SHRIMP, 1978).

No entanto, Palmer e Puls (1994) sugeriram que a atenuação natural de Cr(VI) pode ser viável sob certas condições geoquímicas. Os autores ainda afirmam que: “Se a atenuação natural for considerada uma opção viável, deve ser demonstrado que: há presença de redutores naturais no aquífero; a quantidade de Cr(VI) e os outros compostos reativos não excedam a capacidade do aquífero para reduzi-los; a escala de tempo necessário para alcançar a redução de Cr(VI) é menor que o tempo de transporte do Cr(VI) da área de origem até o ponto de cumprimento; o Cr(III) vai permanecer imóvel; e não exista oxidação do Cr(III) para Cr(VI)”.

Sob condições alcalinas para ligeiramente ácidas, o Cr(III) precipita-se como um hidróxido bastante insolúvel, imobilizando-o, assim, no interior do solo. Entretanto essa "atenuação natural" do Cr(VI) é de grande interesse porque sugere que os padrões de qualidade de água não atinjam todo o sítio contaminado. Sob certas circunstâncias, medidas corretivas de custo elevado podem não ser necessárias, diante das condições do solo presentes (HENDERSON, 1994; NIKOLAIDIS *et al.*, 1994; WITTBRODT e PALMER, 1996; HELLERICH *et al.*, 2003; HELLERICH e NIKOLAIDIS, 2004).

Vários pesquisadores têm tentado avaliar os processos específicos responsáveis pela atenuação natural de Cr(VI) em locais de diferentes condições geoquímicas (MASSCHELEYN *et al.*, 1992; HENDERSON, 1994; NIKOLAIDIS *et al.*, 1994; MATTUCK e NIKOLAIDIS, 1996). Estudos de atenuação natural do cromo relatados na literatura mostram que os processos de atenuação através da redução, adsorção e precipitação na superfície, não ocorrem separadamente. Entretanto, na maioria das pesquisas, é possível identificar e quantificar processos ou fatores específicos de atenuação natural do Cr(VI) em sistemas puros ou simples, tais como: a redução de Cr(VI) a Cr(III) por Fe(II) na presença de minerais superficiais conhecidos (BUERGE e HUG, 1997), ferro amorfo (PATTERSON *et al.*, 1997) e substâncias húmicas do solo (WITTBRODT e PALMER, 1996), ou até mesmo precipitação com Fe(III) (OLAZABAL *et al.*, 1997).

Henderson (1994) estudou a remoção do Cr(VI) no aquífero "Trinity Sand" localizado no Texas. O autor observou que a redução do Cr(VI) a Cr(III), seguida da precipitação, foi o processo de atenuação primário. Os dois possíveis agentes redutores no sítio foram a ocorrência natural de carbono orgânico e ferro ferroso. Os resultados indicam que apenas 30% do Cr(VI) que estava presente no aquífero, em 1985, continuou evidente em 1991. Os 70% restante não se apresentaram mais nas fases dissolvidas e adsorvidas, remoção essa atribuída à precipitação do Cr(III). Hellerich (2005) também estudou a redução do Cr(VI) e observou que sob condições de pH reduzido (<4), o Cr(VI) teve uma eficiência de remoção maior do que em um pH neutro. Aproximadamente 50% da massa inicial de Cr(VI) permaneceu em solução como Cr(III), sob condições de pH reduzido, enquanto que as concentrações de Cr(VI) e Cr(total) foram semelhantes em pH neutro. A remoção da fase aquosa de Cr(VI) é uma combinação da redução do Cr(VI) e de sorção (adsorção e/ou precipitação) do Cr(VI) e/ou

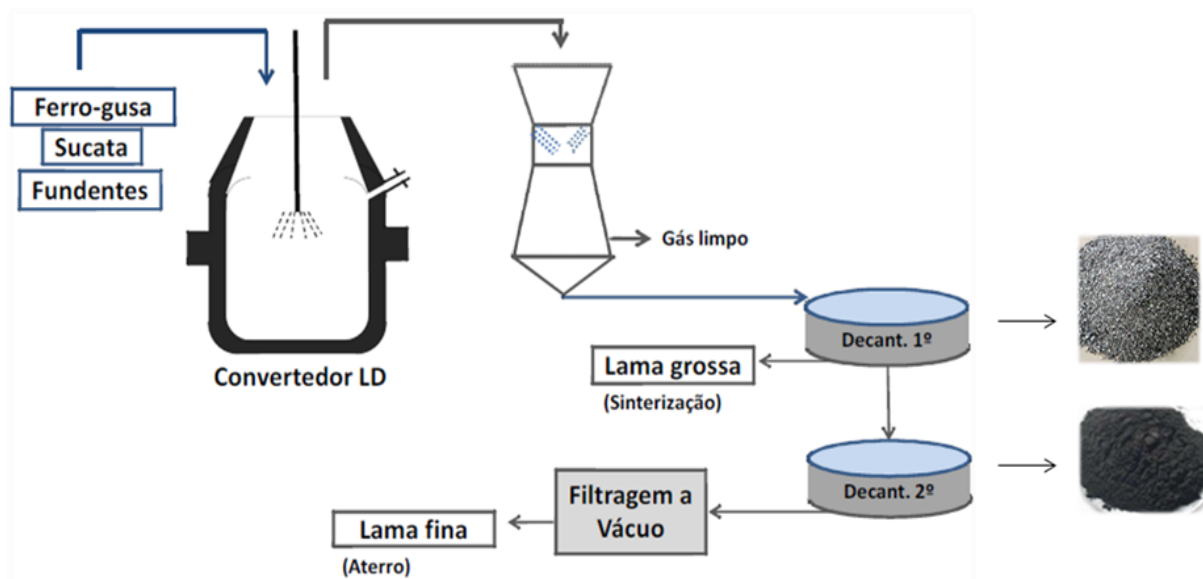
Cr(III). O potencial para a redução do Cr(VI) (transferência de elétrons) é plausível devido à presença de redutores naturais (matéria orgânica e Fe(II)) (HELLERICH et al., 2003).

3.3 Utilização da Lama de Aciaria como meio reativo

A utilização de resíduos siderúrgicos como meio reativo em sistemas de barreiras reativas permeáveis tem despertado grande interesse devido, principalmente, à sua composição rica em ferro e às expressivas quantidades geradas ainda sem reaproveitamento direto. Entre os resíduos siderúrgicos contendo ferro estão os pós e as lamas do alto-forno e de aciaria; a lama de tratamento de água da etapa de laminação; poeiras de sinterização; e outros. As lamas de aciaria são resíduos da indústria siderúrgica gerados no sistema de desempoeiramento e que apresentam mais de 60% de ferro em sua composição. Os gases produzidos dentro dos convertedores a oxigênio são encaminhados para um hidrociclone, onde é aspergido água para abatimento dos material particulado presente nos gases, e a lama produzida é encaminhada para sistemas de decantação. O líquido decantado retorna para o processo de limpeza dos gases e o sólido constitui a denominada lama de aciaria (**Figura 3.4**).

Segundo o Relatório de Sustentabilidade do Instituto Aço Brasil (IAB, 2014), o Brasil gerou 17,7 milhões de toneladas de resíduos siderúrgicos em 2013, dos quais, 12% não podem retornar diretamente ao processo devido às suas características químicas ou granulométricas. Dentre esses, está a lama de aciaria (LA), que apresenta predominância de ferro zero valente em sua composição. Geralmente, em indústrias siderúrgicas integradas, a destinação desses resíduos resume-se na comercialização para indústria de cerâmica, disposição em pátios e sinterização. Entretanto, essas técnicas de reuso e reciclagem atuais não conseguem absorver toda a geração desse tipo de resíduo. Ainda segundo dados do IAB (2014), para cada tonelada de aço bruto produzido são gerados 594 kg de coprodutos e resíduos. Particularmente, a geração da lama de aciaria pode chegar a valores da ordem de 36 kg/t de aço bruto produzido, o que pode ser uma quantidade expressiva, se considerarmos o total de aço bruto produzido no Brasil, somente em 2013 (SANTOS, 2013).

Figura 3.4 - Fluxograma da etapa de refino do aço do processo siderúrgico. Adaptado de Santos (2013).



Diversas pesquisas tem sido realizadas para aproveitamento de resíduos siderúrgicos, principalmente para aplicações ambientais. O grupo de pesquisas em tratamento e aproveitamento de efluentes e resíduos industriais existentes no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) estuda há 7 anos a aplicabilidade dos resíduos siderúrgicos no tratamento de efluentes contaminados com corantes, cromo (VI), óleo emulsionado, surfactantes apresentando resultados promissores. Os resultados de alguns desses estudos são apresentados na **Tabela 3.3**.

Outros estudos têm voltado esforços para o aproveitamento da lama de aciaria (**Tabela 3.4**).

Tabela 3.3 – Experiência do grupo de pesquisa da UFMG com reuso de resíduos siderúrgicos para tratar efluentes

Resíduos Siderúrgico	Tratamento	Resultados/Remoção	Referências
Pó de Alto-Forno	Utilização do resíduo como material adsorvente de corantes têxteis (RR195 e RY145)	100% de COT e cor (1° ciclo) 40% de COT e 90% de cor (2° ciclo)	(AMORIM, 2010)
Pó de Alto-Forno	Utilização como catalisador no Fenton heterogêneo para tratamento de corante (RR195) e redução de Cr(VI)	32% de COT 100% de cor 81% redução de Cr(VI)	(AMORIM <i>et al.</i> , 2012)
Pó de Alto-Forno	Adsorção de emulsão oleosa	98% de COT (1° ciclo) 99% de COT (2° ciclo)	(ANDRADE <i>et al.</i> , 2012)
Pó de Alto-Forno	Fonte de ferro para tratamento de emulsão oleosa por Fenton homogêneo	73,9% de DQO	(SALAZAR, 2008)
Pó de Alto-Forno	Uso de PAF na degradação de corantes por foto-Fenton modificado	> 90% de cor	(AMORIM <i>et al.</i> , 2013)
Pó de Alto-Forno	Adsorção de surfactante aniônico	80% de remoção de surfactantes	(RIOJA, 2009)
Lama de Aciaria e Lama de Alto-Forno	Aplicação como adsorventes de baixo custo para remoção de corantes e emulsões oleosas	98% de COT/DQO - LA 98% de COT/DQO - LAF 100% turbidez - LA/LAF	(SANTOS <i>et al.</i> , 2012)

Tabela 3.4 - Exemplos de aplicações e pesquisas.

Lamas	Aplicações	Referências
LGA	O material obtido do tratamento da LGA é utilizado como carga sólida no convertedor, em substituição à sucata. Seu trabalho mostra uma maior fundição que qualquer outra carga sólida.	(SOUZA, 2006)
	Utilização como matéria-prima para fabricação de uma pasta condutora, melhorando a condutividade elétrica na interface de juntas metálicas e bimetálicas	(SOUZA, 2001)
	Utilização na fabricação de pelotas via forno vertical na China	(DONG <i>et al.</i> , 2007)
LFA	Ensaio de pelotização em escala de laboratório. Resultados mostraram aumento na resistência em até 90%.	(SU <i>et al.</i> , 2004)
	Desenvolveram um processo de concentração por separação magnética em bancada permitindo a recuperação do ferro metálico	(REIS <i>et al.</i> , 2007)

Diversos tipos de resíduos siderúrgicos vêm sendo testados como aplicação em BRPS. Na **Tabela 3.5** é possível observar alguns exemplos.

Tabela 3.5 – Exemplos de estudos que utilizaram resíduos siderúrgicos como meio reativo.

Resíduos Siderúrgico	Tratamento	Resultados/Remoção	Referências
Escória de Aciaria	Utilização do resíduo como material adsorvente de metais pesados em água contaminada	Ensaio de bateladas a taxa de remoção dos metais pesados foi de 60-95%. Em coluna removeu 40%. Em escala piloto a taxa de remoção de DQO, SS, PT, e cor foram 72,5%, 96,4%, 98,7% e 92,3%	(CHUNG <i>et al.</i> , 2007)
Escória do convertedor a oxigênio da Aciaria	Utilização do resíduo para remoção de arsênio de água subterrânea	Remoção de 1-3 ppm para valores <0,001	(WILKENS <i>et al.</i> , 2003)
Escória da Aciaria	Uso do resíduo na remoção de nitrogênio amoniacal de um rio.	Remoção de 65,8% com a mistura na proporção de 3:1	(QIU <i>et al.</i> , 2013)
Sucata de ferro	Descontaminação de água subterrânea com cromo (cromato)	As concentrações foram reduzidas de 3mg/L para < 0,01 mg/L, através da redução de Cr(VI) a Cr(III)	(PULS <i>et al.</i> , 1999)
Sucata do aço e escória do convertedor da Aciaria	Utilizado no tratamento de diversos contaminantes no chorume de aterro.	Os metais pesados foram removidos quase 100%, com exceção do Mn. NO ₃ ⁻ e PO ₄ ³⁻ foram 100% removidos e o NH ₄ ⁺ 50%	(OH <i>et al.</i> , 2007)

Visando a obtenção de um material alternativo e inovador para compor o meio reativo de uma BRP, a lama de aciaria (LA) se apresenta como uma opção promissora, devido a sua rica composição em ferro, permitindo a sua reutilização para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas. A LA é atualmente pouco aproveitada e a ausência de trabalhos que a utilizam em BRPs justifica a realização deste estudo da sua eficiência no tratamento de águas contaminadas por Cr(VI). A confirmação da viabilidade técnica do uso da LA pode levar ao desenvolvimento de novas pesquisas que auxiliem no detalhamento e otimização dos parâmetros operacionais para o seu uso em larga escala.

3.3.1 Caracterização da Lama de Aciaria

O trabalho realizado por Santos (2013) caracteriza física, química e morfológicamente os resíduos siderúrgicos lama fina e grossa de aciaria. A composição química desses foi quantificada por absorção atômica (AAAnalyst 300 Perkin Elmer) após abertura ácida das

amostras. A abertura ácida seguiu o Procedimento Operacional Padrão 054-002 do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. De acordo com os resultados das análises físico-químicas das lamas siderúrgicas realizadas por Santos (2013) e apresentados na **Tabela 3.6**, observa-se, em geral, que os resíduos podem ser considerados pós de pequena granulometria, elevada densidade e com predominância de mesoporos. Verifica-se, ainda, a predominância de predominância de óxidos de ferro e a presença de metais pesados como Cr e Pb mesmo que como elementos traço.

Tabela 3.6 - Caracterização das lamas siderúrgicas. Fonte: Santos (2013).

Resíduos Siderúrgicos		
Parâmetro	Valores (LFA)	Valores (LGA)
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	13,4	0,7
Densidade	3,47	6,73
Granulometria	<17	<15
Distrib. Volume	Mesoporos	Mesoporos
pH pcz	11,9	10,4
Fluorescência de raios X		
-Elementos majoritários:	Fe, O	Fe, O
-Elementos minoritários:	Mg	Si, Al
-Elementos-traço:	Si, Al, P, Cl, S, K, Cr, Ti, Ca, Mn, Zn, Pb	P, Zn, S, Cl, Mn, Cr, Ti, Ca, K, Na

Quanto ao tipo de óxido de ferro presente, a autora identificou a presença de óxidos em formas reduzidas como wustita (FeO), além de ferro metálico (α -Fe). Foi observada ainda a presença de magnetita e Fe³⁺. O pHpcz indica o valor de pH em que as partículas apresentam carga de superfície neutra e permite verificar a influência do pH sobre o processo de adsorção (WU *et al.*, 2008; SANTOS, 2013). Assim em valores de pH da solução abaixo do pHpcz, as partículas dos resíduos encontram-se carregadas positivamente, facilitando a adsorção de espécies aniônicas, e em valores de pH maiores do que a pHpcz, as partículas dos adsorventes terão afinidade por espécies catiônicas (MALIK, 2004; SANTOS, 2013). A **Tabela 3.7** apresenta o percentual das fases de ferro encontradas pela autora nas amostras de LGA e LFA.

Tabela 3.7 – Composição química das lamas siderúrgicas. Resultados obtidos pela análise de absorção atômica após abertura ácida à úmido, associados aos resultados de difração de raios - X e espectroscopia Mossbauer (Adaptado de Santos, 2013).

Resíduo siderúrgico	LGA	LFA
	%	
FeT	81,91	55,43
α -Fe ₂ O ₃	0	0
α -Fe	51,60	21,60
FeO	18,80	25,50
Fe ³⁺	8,20	5,00
Fe ₃ O ₄ tetra	1,60	1,10
Fe ₃ O ₄ octa	1,60	2,22
MgT	0,62	2,92
MnT	0,23	1,10
CaCO ₃	1,10	18,48
SiO ₂	1,52	1,16

Na **Tabela 3.8** é exemplificado a composição das lamas de aciaria em diferentes plantas siderúrgicas estudadas por Das e colaboradores (2007), e produzidas em três empresas siderúrgicas chinesas, segundo Dong e colaboradores (2007).

Tabela 3.8 - Composição química das lamas de aciaria em diferentes plantas siderúrgicas.

Constituintes	Planta 1*	Planta 2*	Jinan	Fábrica de	Tangshan
			Steel**	redução Jinxi**	Steel**
%					
FeT	64,12	61	45,9	51,9	55,26
FeO	79,58	76,93	40	23,9	26,16
Fe ₂ O ₃	2,79	1,43			
CaO	8,9	10,59	15,01	13,3	11,9
MgO	0,38	0,38	2,13	2,88	2,79
SiO ₂	0,71	1,97	5,5	6,21	2,94
Al ₂ O ₃	0,32	0,95			
P	0,101	0,126			
MnO	0,1	0,24			

*(DAS *et al.*, 2007); **(DONG *et al.*, 2007)

De uma maneira geral, as lamas de aciaria apresentam elevadas quantidades de ferro metálico e outros óxidos de ferro nas formas reduzidas, o que as tornam excelentes materiais

alternativos para compor o meio reativo de uma BRP tratando águas contaminadas com Cr(VI). Ferro metálico associado com óxidos férricos, como magnetita e hematita possuem comprovada eficiência para aplicação como redutor de Cr(VI) (AMORIM *et al.*, 2014).

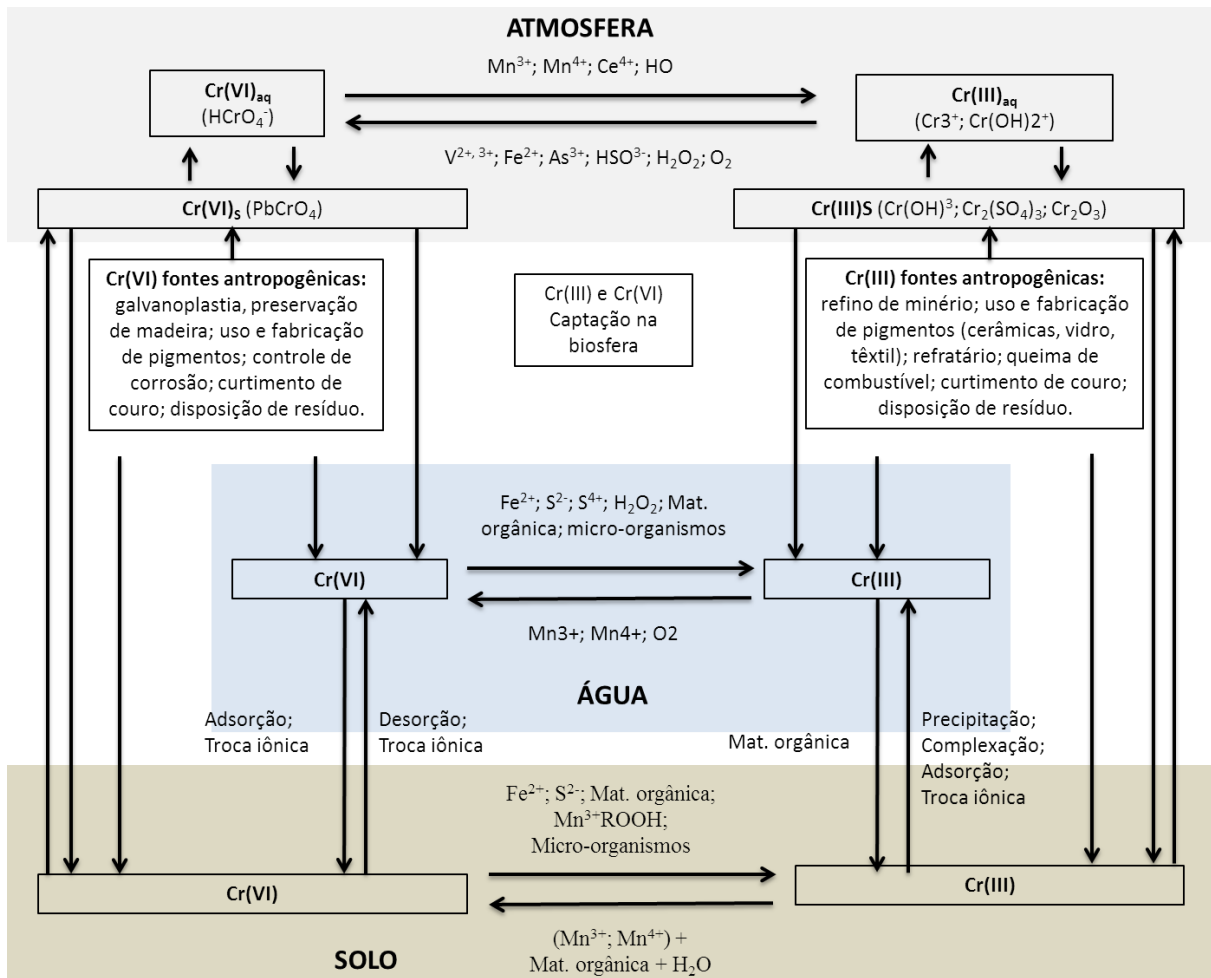
A construção das BRPs pode envolver o uso de centenas de toneladas de material reativo, fator que inviabiliza economicamente a utilização da maioria dos compostos estudados que têm comprovadamente o potencial técnico de ser utilizado como meio reativo nas BRPs. Visando a obtenção de materiais alternativos, este trabalho propõe o uso de resíduos siderúrgicos ricos em ferro para a composição das BRPs.

O uso da LA como meio reativo de barreiras permeáveis apresenta-se como uma inovação tecnológica que permite tanto a reutilização de um resíduo que é atualmente pouco aproveitado, quanto à descontaminação de águas subterrâneas. A confirmação da viabilidade técnica do uso da LA poderá levar ao desenvolvimento de novas pesquisas que auxiliem no detalhamento e otimização dos parâmetros operacionais para o uso de resíduos industriais em barreiras.

3.4 Contaminação por Cr(VI)

O cromo é um elemento que ocorre naturalmente na água, no solo, nas rochas e até mesmo no ar. Uma vez que o cromo também está presente na nossa alimentação (CABRERA-VIQUE e BOUZAS, 2009), baixos níveis de cromo são normalmente encontrados em tecidos e fluidos do corpo humano. No entanto, no meio ambiente o cromo é liberado, principalmente, a partir de fontes humanas, incluindo processos de curtimento de couro, fabricação de aços inoxidáveis e ligas de aço, refino de minério, preparação de compostos contendo cromo, uso de pigmentos e corantes a base de cromo em vidro, cerâmicas e indústrias têxteis, controle de corrosão em águas de refrigeração, indústria de refratários, galvanoplastia, preservação de madeira, anodização de alumínio e disposição de resíduos (PÉREZ-CANDELA *et al.*, 1995; ZAKI *et al.*, 1998; KIMBROUGH *et al.*, 1999; GALLIOS e VACLAVIKOVA, 2008). A **Figura 3.5** apresenta o ciclo do cromo no meio ambiente

Figura 3.5 - Ciclo do cromo no meio ambiente. Adaptado de Gheju (2005).



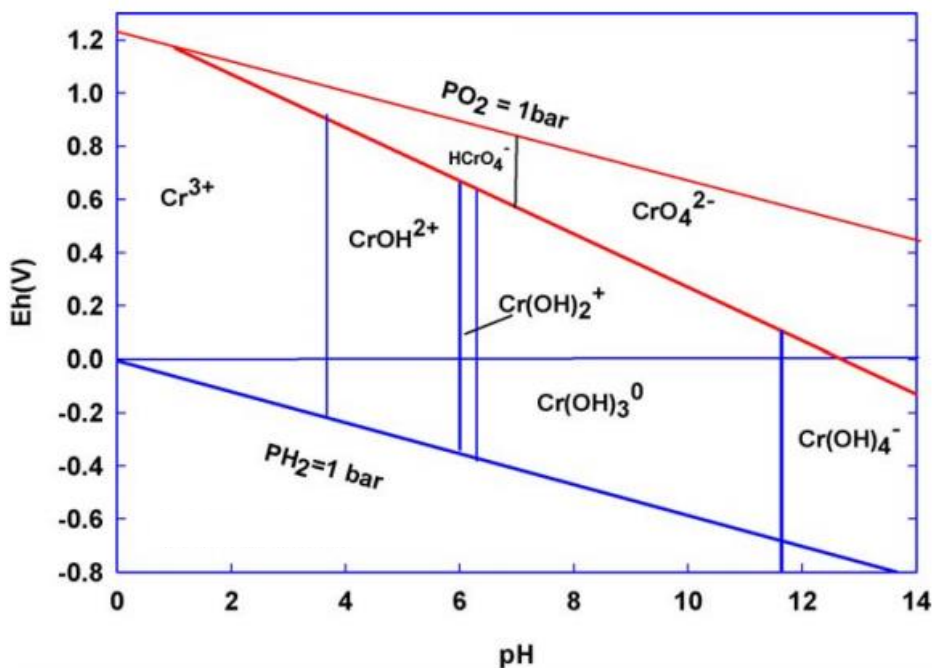
Como todos os metais de transição, o cromo pode existir em vários estados de oxidação (**Tabela 3.9**). Em ambientes aquáticos naturais, os compostos de cromo (III) e (IV) são termodinamicamente estáveis e são caracterizados por diferentes toxicidades e comportamento químico (PATTERSON *et al.*, 1997; KIMBROUGH *et al.*, 1999). Sob condições oxidantes, os compostos de Cr(VI) são predominantes, enquanto que em condições redutoras as espécies de Cr(III) estão presentes (RICHARD e BOURG, 1991).

Tabela 3.9 - Estados de oxidação do Cr e suas características principais (ZAYED e TERRY, 2003).

Estado de oxidação	Exemplos	Características
Cr(0)		Não ocorre naturalmente
Cr(II)	CrBr ₂ , CrCl ₂ , CrF ₂ , CrSe, Cr ₂ Si	Instável, se oxida rapidamente a Cr(III)
Cr(III)	CrB, CrB ₂ , CrBr ₃ , CrCl ₃ .6H ₂ O, CrCl ₃ , CrF ₃ , CrN, KCr(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	Muito estável, ocorrem em minerais como a cromita (FeCr ₂ O ₄)
Cr(IV)	CrO ₂ , CrF ₄	Não ocorre naturalmente, mas constitui um importante estado intermediário da redução entre os estados Cr(VI) e Cr(III). É dificilmente detectado experimentalmente.
Cr(V)	CrO ₄ ³⁻	Não ocorre naturalmente, mas constitui um importante estado intermediário da redução do Cr(VI). Possuem tempo de meia vida maior e podem ser detectados com mais facilidade.
Cr(VI)	(NH ₄) ₂ CrO ₄ , BaCrO ₄ , CaCrO ₄ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	O segundo estado de oxidação mais comum do cromo. Porém, raramente ocorre naturalmente. É geralmente introduzido na natureza por atividade humana.

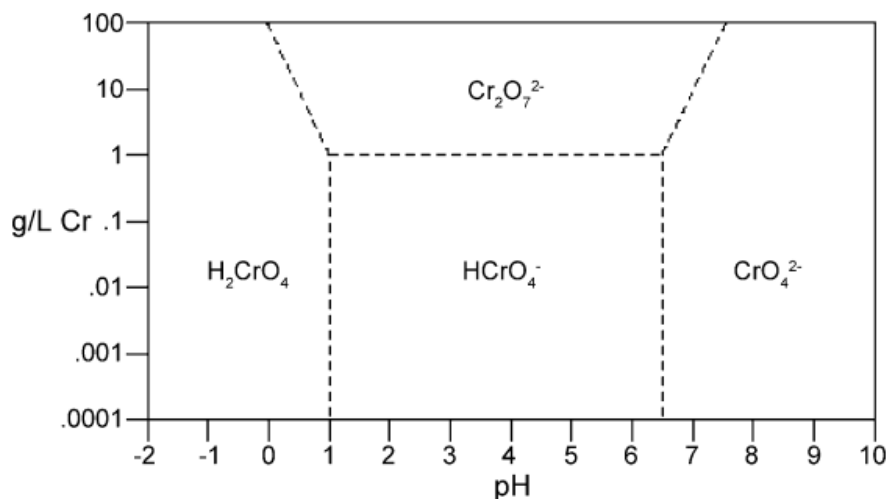
O diagrama de potencial redox Eh-pH para o cromo (**Figura 3.6**) apresenta os dados de equilíbrio e indica os diferentes estados de oxidação e formas químicas que existem dentro de intervalos específicos de Eh e pH. O Cr(III) está no estado mais estável predominando em pH <3,0 e pH > 3,5, cuja hidrólise aquosa dá origem a hidróxi-espécies de cromo trivalente [CrOH²⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃⁰ e Cr(OH)₄⁻].

Figura 3.6 – Diagrama Eh – pH para cromo. Adaptado de Palmer e Puls (1994).



O Cr(VI) existe principalmente na forma de sais de ácido crômico (H_2CrO_4), íon cromato de hidrogênio (HCrO_4^-) e íon cromato (CrO_4^{2-}), dependendo do pH do meio. H_2CrO_4 predomina nos valores de pH menores do que aproximadamente 1,0, já o HCrO_4^- predominam em valores de pH entre 1,0 e 6,0, e o CrO_4^{2-} em pH acima de aproximadamente 6,0 (**Figura 3.7**) (DIONEX, 1996).

Figura 3.7 – Diagrama de especiação do Cr(VI) (DIONEX, 1996).



Os processos industriais que produzem efluentes aquosos ricos em cromo são apresentados na **Tabela 3.10**.

Tabela 3.10 - Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes contendo Cr(VI). (LI *et al.*, 2009).

Indústria	Produto	Utilização
Tratamento de superfícies	Óxidos de Cr(VI)	Proteção contra corrosão
Química	Cromatos, dicromatos e óxidos de Cr(VI)	Produção de insumos
Tintas e vernizes	Cromatos e óxidos de Cr(VI)	Pigmentos
Madeireira	Cromatos e óxidos de Cr(VI)	Fungicidas
Metais	Cromatos	Proteção contra corrosão

O cromo é um dos contaminantes metálicos usados com mais frequência e é considerado um dos 20 maiores contaminantes na lista de substâncias perigosas considerando-se os últimos 15 anos (CHRYSOCHOOU *et al.*, 2012). Sua produção total no mundo, em 2010 e 2011, foi de 23.700 e 24.000×10^3 toneladas métricas, respectivamente (peso bruto de minério de cromita negociável). A reserva total mundial é estimada em $> 480 \times 10^6$ toneladas métricas de minério de cromita. Aproximadamente 45% das reservas de Cr_2O_3 estão localizadas no Cazaquistão (220×10^6), África do Sul (200), Índia (54×10^6) e Estados Unidos ($0,62 \times 10^6$). Na **Tabela 3.11** é possível observar os dados obtidos da USGS (US Geological Survey) (DHAL *et al.*, 2013).

Tabela 3.11 - As reservas e produções mundiais (minério e concentrado) de cromo nos principais países. Adaptado de Dhal (2013).

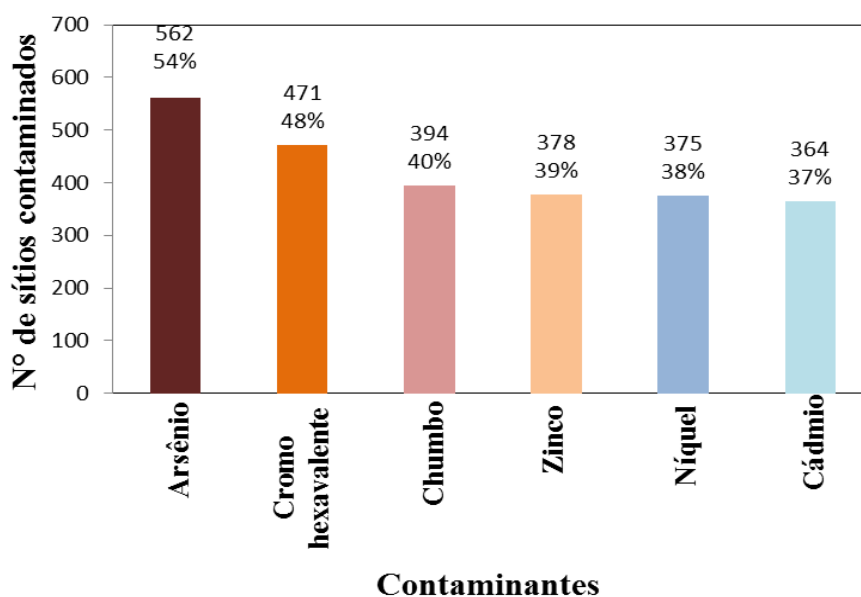
País	Reservas	Produção (x 10 ³ tons)				
		2007	2008	2009	2010	2011
Mundo : total	>480.000	23.900	23.600	18.700	23.700	24.000
Índia ^a	54.000	4873	3980	3372	3800	3800
Cazaquistão	220.000	3687	3552	3333	3830	3900
África do Sul	200.000	9647	9683	6865	10,9	11
EUA	620	-	-	-	-	-
Finlândia	-	556	614	247	-	-
Brasil	-	628	700(e)	700(e)	-	-
Rússia	-	777	913	416	-	-
Turquia	-	1679	1886	1770	-	-
Outros países	NA	1439	1829	1803	5170	5300

^a Production of chromite in India in 2007–2008, 2008–2009 and 2009–2010 was 4.9 million tons, 4.1 million tons and 3.4 million tons, respectively.

Fonte: World Mineral Production, 2005–2009 and Mineral Commodity Summaries, 2010, USGS (US Geological Survey), 2012, apud Dhal(2013).

A agência de proteção ambiental (EPA) tem classificado o cromo hexavalente como grupo "A" carcinógeno humano e um dos principais poluentes. Na **Figura 3.8** é possível observar a frequência dos contaminantes mais comuns em sítios (baseado em dados disponíveis em 976 listas de prioridades nacionais (LPN) do ano fiscal de 1982-2003). Um sítio pode conter um ou mais destes contaminantes (EPA, 2003)

Figura 3.8 – Número de sítios contaminados pelos principais contaminantes, de acordo com a LPN (EPA, 2003).



3.4.1 Remoção do Cromo Hexavalente

O Cr(VI) é um metal poluente de alta prioridade e é um agente altamente tóxicos devido ao seu comportamento carcinogênico, mutagênico e teratogênico (YANG e XING, 2009). Também é altamente móvel e solúvel em solução aquosa, sob condições naturais (BRONSTEIN; WU *et al.*, 2009), ao passo que o Cr(III) é relativamente menos prejudicial e pode ser facilmente precipitado (KORTE, 2001; HENDERSON e DEMOND, 2007).

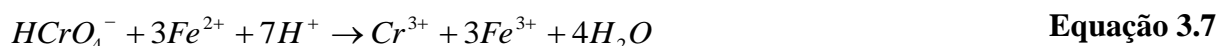
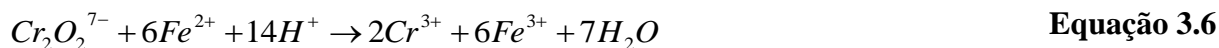
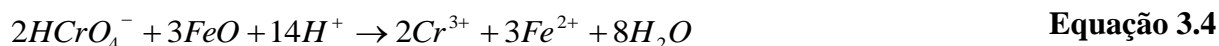
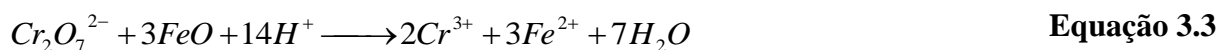
As principais espécies de cromo trivalente em meio aquoso são $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]$ e $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]^-$ (RICHARD e BOURG, 1991). Embora a espécie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ prevaleça apenas sob condições ácidas (pH <3,6), a fase sólida $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ predomina sobre a faixa de pH 6,5-11,4. A presença dessas espécies nessas condições depende do Eh. (RAI *et al.*, 1987).

O tratamento de águas contaminadas com Cr(VI) tem sido extensivamente pesquisado e a maior parte dos estudos indica o ferro zero valente para a redução do cromo. Na **Tabela 3.12**, são apresentados alguns exemplos de trabalhos que utilizaram ferro na remoção do Cr(VI).

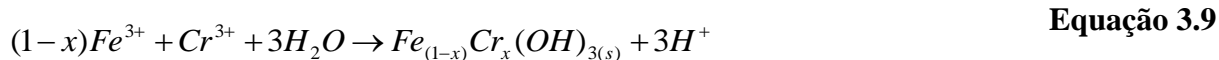
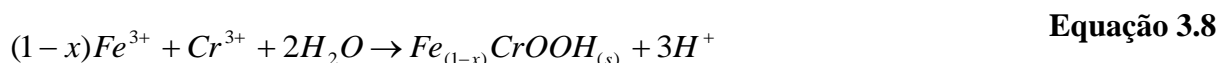
Tabela 3.12 - Resumo de referências que utilizaram de ferro para redução de Cr(VI).

Meio reativo	Condições experimentais	Resultados	Referências
Quitosana/FZV	Concentração inicial de Cr(VI) de 2,0 mg/L. Utilizou 2,0 g/L do material reativo. pH = 3,0. Ensaio de batelada.	>90% de remoção	(LIU <i>et al.</i> , 2012)
Bentonita/ Nanopartículas de FZV	Concentração inicial de Cr(VI) de 2,0 mg/L. Utilizou 3,0 g/L do material reativo. pH=4,0. Ensaio de batelada	Remoção próximo a 100% em 20 min	(SHI <i>et al.</i> , 2011)
Ferro	Solução sintética de Cr(VI) com concentração inicial de 20 mg/L. Ensaio de batelada e em coluna.	Reduziu a concentração para <0,005 mg/L. No ensaio de coluna, após 140 volume de poros não houve mais contaminação.	(BLOWES <i>et al.</i> , 1995)
Nanopartículas de FZV	Concentração inicial de Cr(VI) de 2,0 mg/L. pH = 7,0. Ensaio de batelada	Remoção de 98% em 120 min	(LV <i>et al.</i> , 2011)
Nanopartículas de FZV	Amostras de uma área contaminada com concentrações que variaram de 5 a 34 µg/mL. Utilizou 0,20 g/L do material reativo.	100% de redução em todas as amostras	(SINGH <i>et al.</i> , 2012)
Pó de Alto-Forno	Concentração inicial de 50 mg/L. Ensaio de batelada.(pH 6,8, 2 g/L, 23 h)	81% redução de Cr(VI)	(AMORIM <i>et al.</i> , 2012)
Pó de Alto-Forno	Concentração inicial de 50 mg/L. Ensaio de batelada (pH 2,8, 5 g/50 mL 120 min) e coluna	70% de remoção no ensaio de batelada e 60% remoção em coluna	(ANDRADE, 2013)
Compósitos de carbono / ferro	Concentração inicial de 50 mg/L (pH 5,0, 12 g/L, Temp. 800 °C)	98% de remoção de Cr(VI)	(MAGALHÃES <i>et al.</i> , 2009)

A remoção de Cr(VI) utilizando compósitos ou sólidos a base de ferro, envolve principalmente a adsorção, a redução, e a co-precipitação. O Cr(VI) é adsorvido na superfície FZV e, em seguida, é reduzido a Cr(III) com a oxidação de Fe^0 a Fe^{2+} e Fe^{3+} (**Equação 3.3 a Equação 3.7**) (WILKIN e PULS, 2003; PULS, 2006).



Uma vez transformado em cromo trivalente e na presença do Fe(III) dissolvido, este tende a formar espécies que precipitam, como o Cr(III)-Fe(III) óxi-hidróxido (**Equação 3.8**) ou Cr(III)-Fe(III) hidróxido (**Equação 3.9**) (BLOWES *et al.*, 1997; BLOWES *et al.*, 2000), e dessa maneira ficar imobilizado no solo, reduzindo a dispersão da pluma de contaminação, processo o qual ocorre em pH > 4,0 (PALMER e PULS, 1994; FIÚZA *et al.*, 2010):



Durante o processo de remoção do Cr(VI), a precipitação do mineral cromo ocorre na superfície do ferro, conseqüentemente, bloqueando os sítios de reação ao longo do tempo, levando à liberação do cromo “chromium-break”. A quantidade de ferro necessária para a remoção do Cr(VI) depende da sua capacidade de remoção. Essa capacidade varia de acordo com as condições do sítio de adsorção e da fonte de ferro granular.

A redução de Cr(VI) por FZV é altamente sensível ao pH da solução, como relatado por vários estudos, sendo que a eficiência de redução aumenta à medida que o pH diminui (CHEN *et al.*, 2007; GENG *et al.*, 2009; ALIDOKHT *et al.*, 2011)

Baseado em resultados prévios de laboratório e de campo para fontes de ferro comerciais nos Estados Unidos, a capacidade de remoção de 2,5 – 5 mg de Cr(VI) por centímetro cúbico de

ferro (0,317 - 0,635 mg de Cr/g de Fe) é normalmente usada em cálculos preliminares para dimensionamento de BRPs contendo ferro (EnviroMetal Technologies, Inc.). Obviamente testes de tratabilidade são recomendados para obter as taxas de remoção específicas de Cr(VI) antes da finalização do projeto e implementação de tecnologia.

Diante dos resultados promissores utilizando resíduos siderúrgicos para remoção de Cr(VI), testados pelo Grupo de Pesquisa em Tratamento e Reuso de Resíduos e Efluentes Industriais da UFMG, este trabalho propõe a utilização da lama de aciaria como fonte de ferro para remoção de Cr(VI) em um sistema de barreira reativa permeável.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Lama de Aciaria e Meio Reativo

Os resíduos que foram utilizados neste trabalho são a LFA e a LGA, proveniente de uma indústria siderúrgica integrada localizada no estado de Minas Gerais. Estes resíduos foram classificados quanto às Normas NBRs 10004, 10005 e 10006 (ABNT, 2004), que tratam, respectivamente, da avaliação do resíduo bruto, (chamado "Massa Bruta"), do lixiviado e do solubilizado da massa bruta. As lamas foram utilizadas após secagem em estufa a 70 °C durante 24 horas. Para os ensaios de coluna e no reator de bancada utilizou-se uma mistura reativa composta por 70% de LGA e 30% de areia.

4.1.2 Solução de Cr(VI)

Os testes de redução do Cr(VI) em solução aquosa foram realizados utilizando-se uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) com e uma concentração de Cr(VI) conhecida, dissolvidos em água deionizada. O pH da solução

4.1.3 Solução de 1,5-difenilcarbazida

A solução de 1,5-difenilcarbazida na concentração de 5 g/L foi preparada em acetona. A solução era armazenada em frasco de vidro do tipo âmbar e descartada ao sinal de qualquer mudança na coloração.

4.1.4 Solo

Para a construção do sistema de BRP de bancada, o solo selecionado pertence à ordem dos Cambissolos. Buscou-se trabalhar com amostras do horizonte C que apresentam materiais pouco afetados pelos processos pedogenéticos. As amostras foram coletada no município de Formiga, localizado no Centro-Oeste de MG, região cárstica.

Foi coletado 150 kg de solo do horizonte C de um talude descoberto (**Figura 4.1**), que foram acondicionados em bombonas plásticas até a utilização. As amostras de solo utilizadas no reator de bancada e nos ensaios de caracterização passaram, pelo procedimento de

quarteamento de amostras de forma a permitir maior representatividade do total de solo coletado.

Figura 4.1 – Local de amostragem do solo utilizado no experimento.



4.2 Métodos analíticos

4.2.1 Análise de Cr(VI)

A presença do Cr(VI) foi acompanhada pelo método colorimétrico da difenilcarbazida. O reagente 1,5-difenilcarbazida complexa com o cromo hexavalente em pH ácido, formando uma solução que pode ser medida por espectrofotometria visível ($\lambda = 540 \text{ nm}$). Nesse método adiciona-se 0,1 mL da amostra contendo cromo e 0,5 mL da solução de difenilcarbazida (5 g/L em acetona) em um balão volumétrico de 50 mL; posteriormente, o volume do balão é completado com uma solução de H_2SO_4 (pH~1). A absorbância da solução formada foi aferida a 540 nm em espectrofotômetro UV-vis (UV – 1650 PC, Shimadzu).

4.2.2 Análise de metais

O resíduo possui inúmeros compostos que, se lixiviados, podem deteriorar a qualidade das águas subterrâneas. Dessa maneira, os percolados da solução de cromo foram avaliados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), quanto à presença dos metais Cu, Fe, Mn, Cd, Pb, Ni, Zn, Ca, Mg, Cr, Al, que podem ter sido lixiviados. Além disso, objetivou-se entender o processo dominante de remoção de Cr(VI) (redução ou adsorção) através da

análise do Cr total. Dessa forma, após os ensaios de batelada, alíquotas dos testes foram retiradas, filtradas em filtro qualitativo JP 40 e encaminhadas para análises de metais no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Metalurgia da UFMG.

4.2.3 Área superficial BET e Granulometria

A área superficial BET do meio reativo, e a distribuição do volume de poros foram determinadas em equipamento Autosorb iQ₂ Quantachrom Nova Win 2 - versão 9.0 no Laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, utilizando aproximadamente 13 g com 6 horas de desgaseificação a 300 °C em atmosfera de nitrogênio. A distribuição de poros foi analisada usando a isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35. O ensaio de análise granulométrica da mistura reativa lama de aciaria e areia normalizado pela ABNT/NBR 7181/84 (ABNT, 1984) foi realizado no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas. Para o ensaio, foi utilizado um agitador mecânico de peneiras. Devido à presença de particulados finos e grossos no meio reativo, foi necessário realizar um peneiramento úmido, que consiste na lavagem da amostra na peneira de 38 µm, para obter a quantificação dos particulados finos (< 38 µm). Após a secagem em estufa do material retido foi realizado o peneiramento da amostra seca, utilizando-se as peneiras com aberturas de malha de: 4,75; 3,35; 2,38; 1,7; 1,2; 0,85; 0,6; 0,425; 0,3 e 0,212 mm, para a 1ª série, e as de 0,106; 0,150; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,038 mm, para a 2ª série.

4.2.4 Análise de Permeabilidade

A permeabilidade é a propriedade que traduz a facilidade com que a água flui através do meio reativo, sendo expressa numericamente pelo coeficiente de permeabilidade (k). Para este trabalho foi empregado o ensaio de permeabilidade do meio reativo composto por 70% de LGA e 30% areia em um permeâmetro de parede rígida, utilizando uma carga hidráulica constante, usual para solos granulares de acordo com norma NBR 13292/1995 (ABNT, 1995). O ensaio foi realizado no laboratório de Geotecnia do Departamento de Geotecnia e Transportes da UFMG.

O permeâmetro de parede rígida consiste de uma câmara cilíndrica, na qual o corpo de prova fica alojado em seu interior. Neste a vedação foi dada através da aderência do corpo de prova (LGA + areia) com a parede da câmara. Este ensaio utiliza dois reservatórios onde os níveis de água são mantidos constantes. Mantida a carga hidráulica, durante um certo tempo, a água

percolada é coletada e o seu volume é medido. Conhecida a vazão e as dimensões do corpo de prova (comprimento L e a área da seção transversal A), calcula-se o valor do coeficiente de permeabilidade, k, através da **Equação 4.1**.

$$Q = v * A * t = k * i * A * \Delta t = k * \left(\frac{h}{L}\right) * A * t$$

$$k = \left(\frac{q * L}{h * A * \Delta t}\right)$$

Equação 4.1

Onde:

v – é o volume de água medida na proveta (cm³);

L – é o comprimento da amostra medido no sentido do fluxo (cm);

A – área da seção transversal da amostra (cm²);

h – diferença do nível entre o reservatório superior e o inferior (cm);

Δt – é o tempo medido entre o início e o fim do ensaio (s);

O coeficiente de permeabilidade depende essencialmente da temperatura e do índice de vazios. Quanto maior for a temperatura, menor é a viscosidade da água e, portanto ela consegue ter um melhor escoamento entre os vazios do solo e conseqüentemente aumenta o coeficiente de permeabilidade (k).

K, portanto é inversamente proporcional a viscosidade da água, desta forma os valores de k são geralmente referidos à temperatura de 20 °C (**Equação 4.2**).

$$K_{20} = K_t \frac{\eta_t}{\eta_{20}} = K_t \cdot C_v$$

Equação 4.2

Onde:

K₂₀ = coeficiente de permeabilidade à temperatura de 20 °C

K_T = coeficiente de permeabilidade à temperatura T.

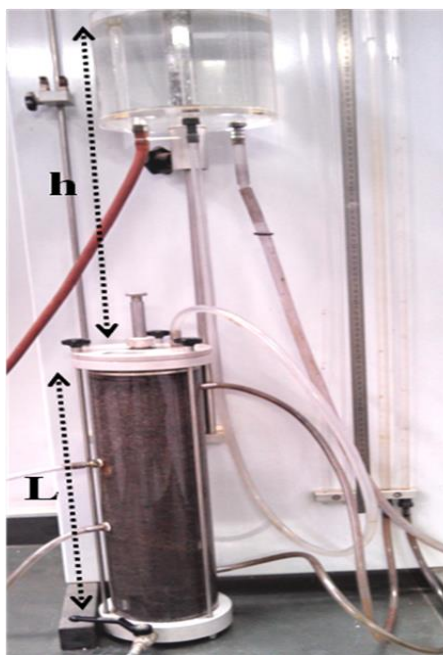
η₂₀ = viscosidade da água à temperatura de 20 °C

η_t = viscosidade da água à temperatura de T.

C_v = relação entre as viscosidades

O permeâmetro em que foram realizados os testes (**Figura 4.2**) é constituído por um tubo em acrílico com diâmetro de 11,5 cm e 50 cm de comprimento. O corpo de prova que foi testado ocupa o meio com um comprimento de 42 cm (L), área de 103,86 cm² (A), diferença de nível dos reservatórios de 54,2 cm (H) e temperatura constante a 24,8 °C.

Figura 4.2 - Permeâmetro de carga constante utilizado no ensaio.



4.2.5 Caracterização Físico-química do solo

As amostras do solo coletado para construção do reator de bancada foram analisadas quanto a sua caracterização física e química. Para a caracterização química e mineralógica desses solos foram analisados os parâmetros de P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe, Zn, Cu, Mn, Al³⁺, H⁺, Al, SB (soma de bases), capacidade de troca catiônica efetiva, capacidade de troca catiônica efetiva a pH 7,0), saturação por Al (m), saturação por bases (V), MO (matéria orgânica), fósforo remanescente (P-rem), os metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Se, Fe, Mn, Hg e textura. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA. O método empregado para extração dos metais pesados foi a versão mais simples do método 3051 A (USEPA,1998), que

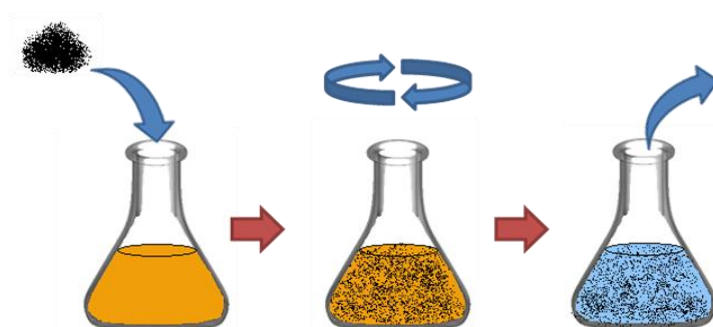
envolve a digestão em frasco hermeticamente fechado, usando forno de micro-ondas com pressão e temperatura controladas para a dissolução das amostras. Os elementos foram determinados na solução ácida por meio de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou em forno de grafite (GFAAS), com exceção do Hg, que teve a determinação analítica realizada em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por gerador de hidretos (FI-MH-AAS). A densidade do solo (Ds) foi determinada pelo método do anel volumétrico (BLAKE & HARTGE, 1986). A densidade de partículas (Dp) foi determinada pelo método do picnômetro, segundo NBR-6508/84 da ABNT. A análise granulométrica foi realizada segundo NBR-7181/84 da ABNT. Para a análise de Mössbauer foi utilizado um espectrômetro convencional, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Nucleares (CDTN) sem aplicação de campo magnético externo, a temperatura ambiente (RT), a 20K.

4.3 Ensaios experimentais

4.3.1 Ensaios de batelada

Primeiramente, para os testes de redução do Cr(VI) em solução aquosa, foram realizados ensaios de batelada (**Figura 4.3**), onde quantidades conhecidas das lamas (LFA e LGA) foram adicionadas a volumes conhecidos da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em concentrações predeterminadas de Cr(VI). Foi utilizado um “shaker” para agitar os reatores a 150 rpm e manter a temperatura em 25 °C. O pH foi medido durante os ensaios, afim de verificar a sua influência na remoção dos contaminantes. Nos experimentos que foram necessário o ajuste de pH, utilizaram-se soluções de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1 mol L^{-1}

Figura 4.3 - Esquema representativo do ensaio de batelada



A redução do Cr(VI) foi acompanhada pela descoloração da solução complexada com o tempo, por meio da retirada de alíquotas sobrenadantes da solução de Cr(VI) em diferentes tempos de reação, e posteriormente, analisadas conforme descrito no item **4.2.1**.

Foram realizados ensaios de influência da granulometria e pH, a fim de avaliar a eficiência da remoção do Cr(VI), levando em consideração a granulometria dos resíduos e o comportamento do pH ao longo da reação. Para estes ensaios foi utilizado a proporção de 10 g/L dos resíduos, solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg/L e o pH do meio reacional sendo avaliado ao longo da reação, ajustando-se para 5,0 de tempos em tempos (2, 10, 40 e 60 minutos) e mantido em 5,0 durante todo o experimento.

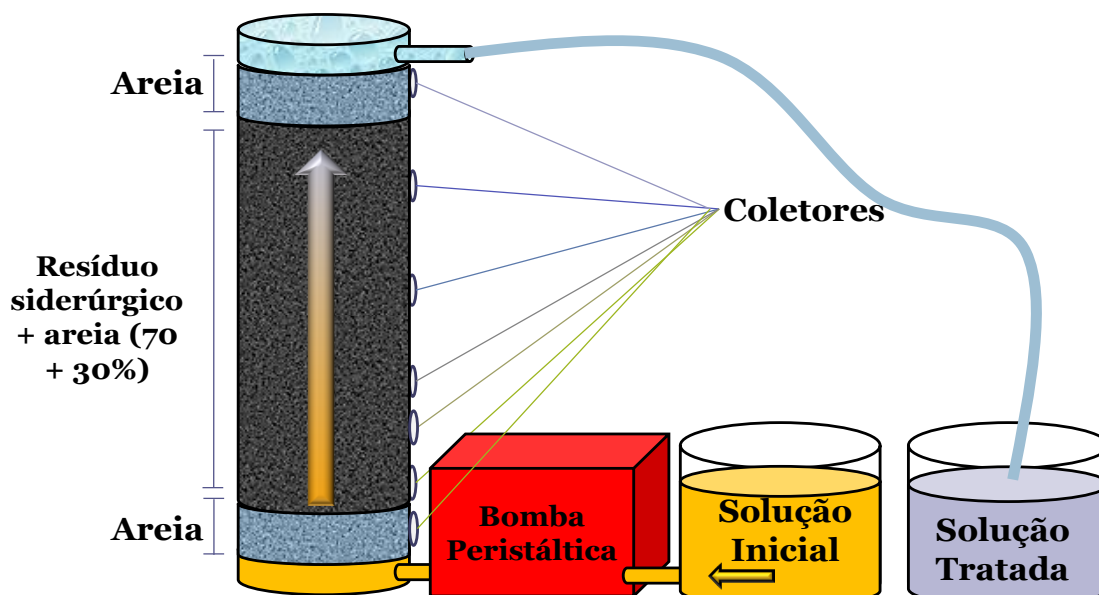
Para os ensaios de influência de pH, concentração inicial de Cr(VI) e dosagem, utilizou-se a LGA, a qual se mostrou eficiente na remoção do Cr(VI), possuindo granulometria favorável para os ensaios de coluna e para compor o meio reativo do reator de bancada. No ensaio de influência do pH, os valores foram mantidos em 3,0; 5,0 e 7,0, com uma proporção de 10 g/L de LGA e solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg/L. A influência da concentração inicial de Cr(VI) foi investigada na faixa de 10,0 a 50,0 mg/L e proporção de LGA de 10 g/L, sendo o pH nestes ensaios ajustado para 5,0 de tempos em tempos. A influência da dosagem foi investigada na faixa de 5 a 25 g/L e solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg/L de Cr, nestes ensaios o pH também foi ajustado para 5,0 de tempos em tempos (6, 20, 40 e 60 minutos).

4.3.2 Ensaios de coluna

Foram realizados ensaios em coluna para melhor simular as condições de uma barreira reativa permeável. A coluna foi preenchida com uma mistura de LGA e areia (70%/30%), com uma massa total de 1607 g, e nas extremidades inferior e superior foi adicionada uma camada de 3 centímetros de areia visando se obter melhor distribuição do fluxo do contaminante. A coluna foi construída em acrílico, com 50 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro, volume interno de 700 cm³. A amostra de água dopada com Cr(VI) foi adicionada em fluxo ascendente, através da instalação de uma bomba peristáltica (Provitec, modelo AWM 5000) a fim de permitir maior controle de velocidade, objetivando simular as condições reais da água subterrânea. Além disso, o fluxo ascendente evita a formação de caminhos preferenciais ou a criação de zonas de *by-pass*. Foram instalados 7 coletores ao longo da altura da coluna, a fim de permitir a coleta

de alíquotas em diferentes alturas (4; 9; 11; 14; 20; 31 e 44 cm). A **Figura 4.4** apresenta um esquema demonstrativo dos ensaios realizados na coluna.

Figura 4.4 - Esquema representativo do ensaio de coluna.



Após concluída a montagem da coluna, foi percolada água deionizada até a saturação do meio reativo. Neste momento, a coluna foi pesada em uma balança analítica. A diferença de massa verificada entre a coluna seca e a coluna saturada com água (método gravimétrico) foi adotada como sendo o volume de poros do dispositivo, resultando no valor de 230 gramas, equivalente a 230 cm³ (1 VP). A porosidade, determinada pela divisão do volume de poros pelo volume total da coluna, foi de aproximadamente 0,33. Procedimentos similares foram realizados por Komnitsas e colaboradores (2004) e Sasaki e outros (2008) em ensaios de coluna visando à aplicação de meios reativos em BRPs na remoção de contaminantes em águas subterrâneas.

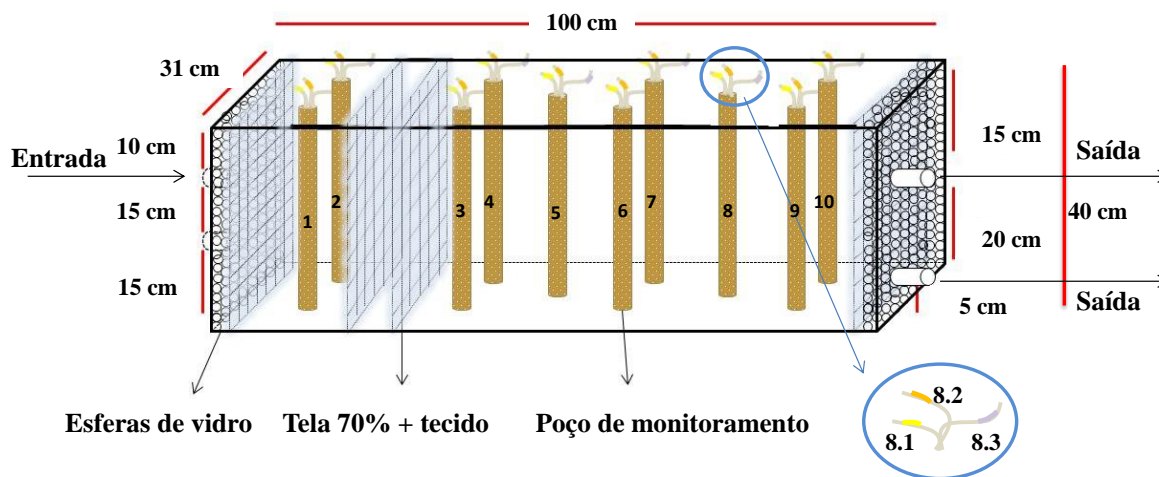
A vazão empregada foi definida visando reproduzir as reais condições de funcionamento de uma barreira reativa. Entretanto, devido às limitações da bomba de alimentação da coluna, optou-se por trabalhar com a vazão mínima deste equipamento. Deste modo, adotou-se a vazão de 0,19 L/h para o primeiro ensaio, e 0,15 L/h para o segundo ensaio, que correspondem às taxas de aplicação superficial de 2,86 m³/(m².d) e 2,25 m³/(m².d), respectivamente.

Foi utilizada uma solução de dicromato de potássio na concentração de 50 mg/L de cromo para alimentação dos experimentos em coluna. O valor do pH dessa solução era de 5,0. Não foi realizado a correção de pH nesses experimentos.

4.3.3 Ensaio em BRP de bancada

Para o ensaio em BRP de bancada foi utilizado um reator de vidro com 1 m de comprimento, 30 cm de largura e 40 cm de altura. Nas extremidades foram introduzidas esferas de vidro, de modo que a solução na entrada e saída tivessem um fluxo distribuído por toda a área transversal do reator, evitando a criação de caminhos preferenciais que pudessem comprometer a eficiência da barreira. A barreira, contendo a mistura de 70% de LGA e 30% de areia (meio reativo), foi introduzida a 26 cm da entrada do reator, com 10 cm de espessura, 32 cm de profundidade e 30 cm de largura, totalizando um volume de 9600 cm³ e massa de 21 kg. O solo utilizado no reator ocupou um volume total de 0,1104 m³ (110400 cm³). Na **Figura 4.5** é possível observar o esquema que ilustra o sistema BRP de bancada que foi utilizado no ensaio.

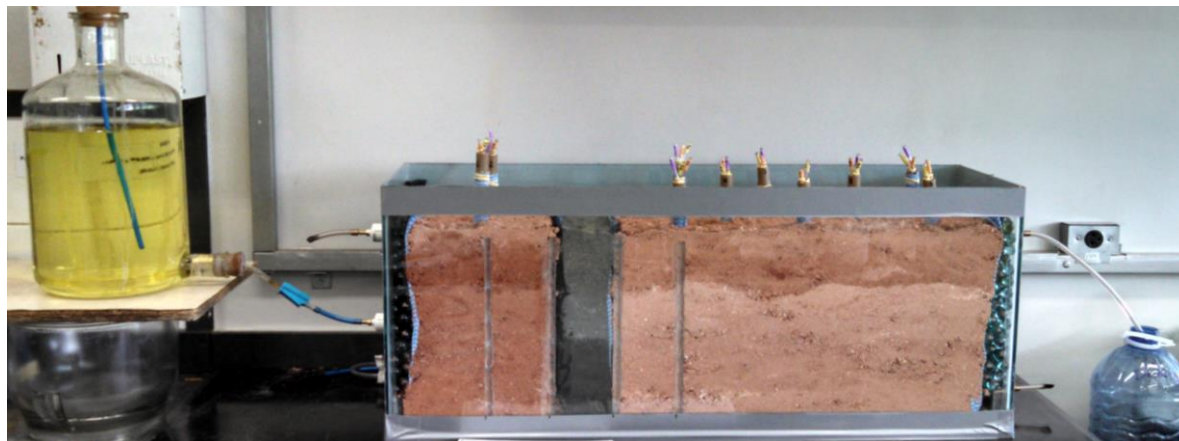
Figura 4.5 - Esquema que ilustra o sistema BRP de bancada.



Como forma de suporte, foi utilizado uma tela de densidade de 70% revestida por tecido feito de material inerte e permeável, colocada nas extremidades do reator e entre as camadas do solo e meio reativo, evitando perdas. Poços de monitoramento foram instalados ao longo do reator, sendo 2 antes e 8 após a barreira. Foram introduzidos nos poços tubos de PVC perfurados (2 mm) e em cada tubo colocou-se 3 mangueiras coletoras em diferentes profundidades (10, 20 e 30 cm), a fim de monitorar a remoção do Cr(VI) ao longo do perfil

vertical do solo. Os coletores foram nomeados em sequência, de acordo com a profundidade. Na **Figura 4.6** apresenta-se uma imagem ilustrativa do reator de bancada montado e em funcionamento.

Figura 4.6 - Reator de bancada com a BRP



Neste ensaio foi utilizado a solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg/L e uma vazão de 0,15 L/h. O valor do pH dessa solução era de 5,0. Não foi realizado a correção do pH no solo nesse experimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

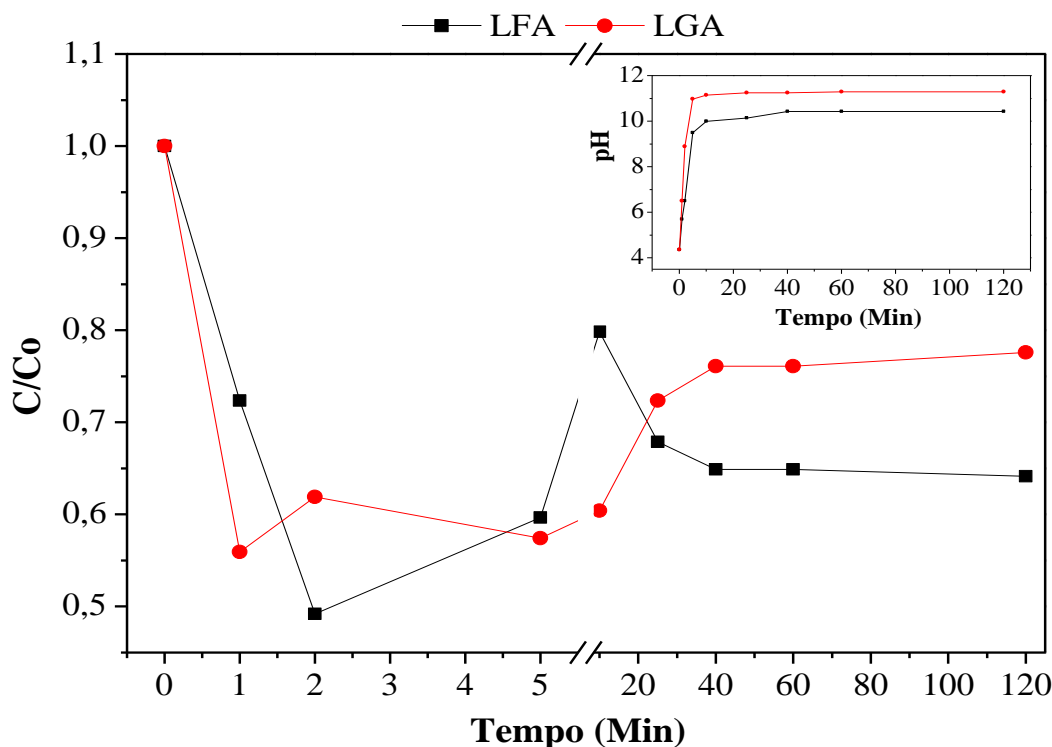
Os resultados dos ensaios de caracterização das lamas de aciaria indicaram que todos os parâmetros analisados apresentaram concentrações adequadas às indicadas na norma ABNT/NBR 10004, 10005 e 1006:2004, com exceção do parâmetro fluoretos no solubilizado, que apresentou concentração superiores às indicadas no Anexo G da norma ABNT/NBR 10006:2004. O laudo de caracterização encontra-se nos Anexos 1 e 2. Ainda de acordo com os resultados obtidos pela indústria siderúrgica, as lamas de aciaria (LFA e LGA) foram classificadas como Classe II A - resíduo não - inerte.

5.1 *Ensaio de batelada*

5.1.1 **Influência da granulometria e pH**

Foram realizados os ensaios de batelada para verificar a influência da granulometria e do pH na redução do Cr(VI), utilizando as lamas fina e grossa de aciaria. O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes no processo de remoção do Cr(VI), uma vez que ele definirá as espécies presentes no meio e a afinidade das partículas de ferro com o cromo. Na **Figura 5.1**, são apresentados os resultados da influência da granulometria dos resíduos na redução do cromo hexavalente e a variação do pH ao longo da reação.

Figura 5.1 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente. No detalhe a variação do pH ao longo do experimento. Condições experimentais: [resíduos] = 10g/L; [Cr⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25°C ± 1



A partir dos resultados obtidos, observou-se que a remoção de Cr(VI) sofreu influência do aumento do pH do meio reacional. O Cr(VI) teve uma redução de 51 % pela LFA e 44,1% pela LGA, nos primeiros 5 minutos do experimento, mas a percentagem de remoção diminuiu progressivamente com o aumento do pH da solução de 4,4 para 10, estabilizando após 1 hora de reação, alcançando um valor de pH igual a 11, o que levou a diminuição da eficiência de remoção do Cr(VI) para 34% e 23% para a LFA e LGA, respectivamente.

Além do consumo de H⁺ pela reação de redução de Cr(VI), o significativo aumento dos valores de pH utilizando as lamas de aciaria também pode ser explicado devido à presença de álcalis que são adicionados na etapa de aciaria como fundentes como o Ca, Si e Mg.

Diante dos resultados obtidos, foram realizados dois experimentos sendo que, no primeiro, o valor de pH da reação foi ajustado para 5,0 de tempos em tempos (2, 10, 40 e 60 minutos) (**Figura 5.2**), e no outro experimento o valor de pH foi mantido em 5,0 ao longo do tempo (**Figura 5.3**).

Figura 5.2 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; $[Cr^{6+}] = 50 \text{ mg/L}$; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.

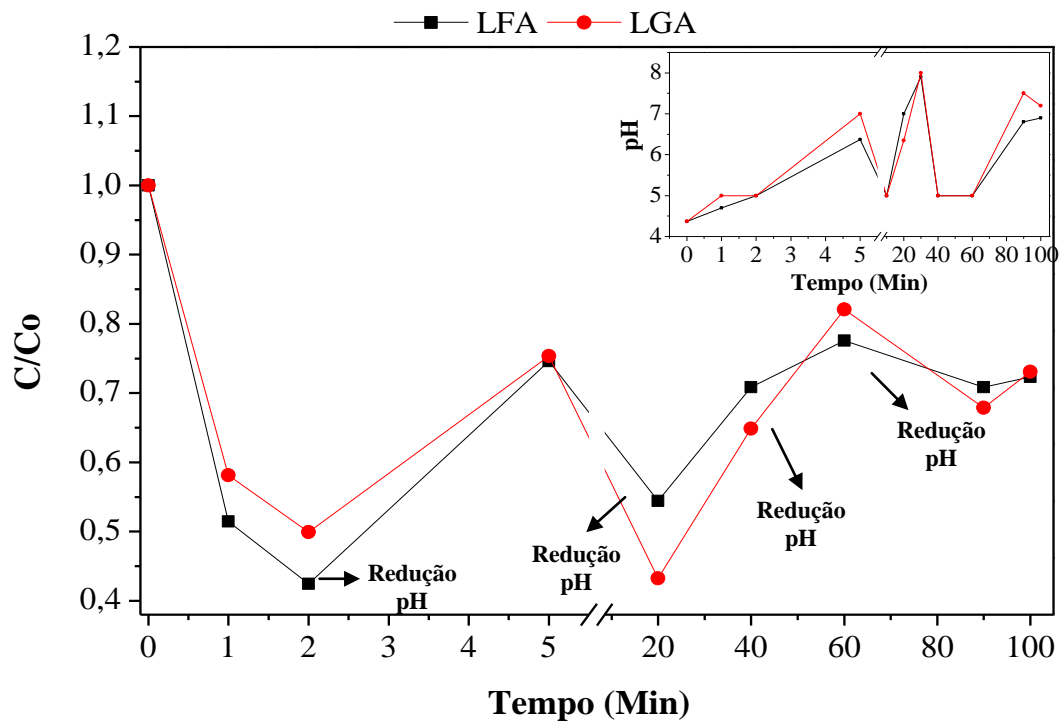
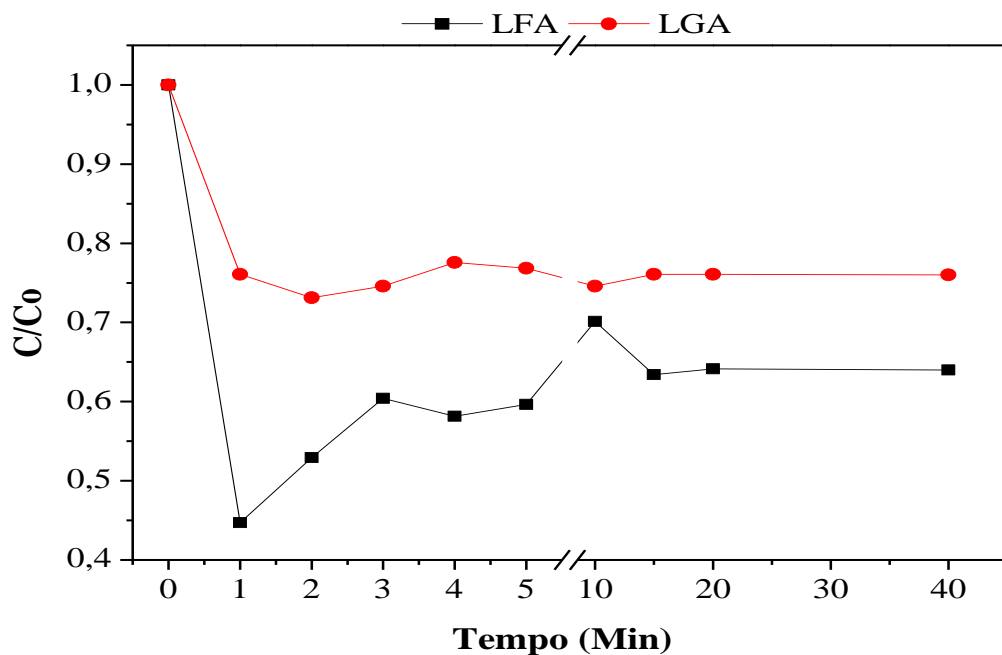


Figura 5.3 - Influência da granulometria dos resíduos LFA e LGA na remoção do cromo hexavalente, com o pH mantido em 5,0 durante todo ensaio. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; $[Cr^{6+}] = 50 \text{ mg/L}$; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$



Nos resultados apresentados na **Figura 5.2**, os resíduos siderúrgicos alcançaram remoções de Cr(VI) de 57,5 e 56,5% nos primeiros 20 min., para LFA e LGA, respectivamente. A medida que as alíquotas eram retiradas a solução era acidificada, tornando a superfície do material altamente protonada e carregada positivamente, favorecendo a remoção de Cr(VI) através da formação de ânions de atração eletrostática (GIBERT *et al.*, 2011). Ao longo da reação há um consumo de H^+ , provocando o aumento do pH, além da presença de álcalis na composição das lamas. Com o aumento do pH, a possível formação de precipitados é favorável para reduzir a toxicidade do Cr (**Equação 3.8** e **Equação 3.9**). No entanto, os precipitados dificultam a reação entre as partículas de Fe^0 e Cr, o que pode explicar a diminuição da remoção de Cr(VI) ao longo do experimento.

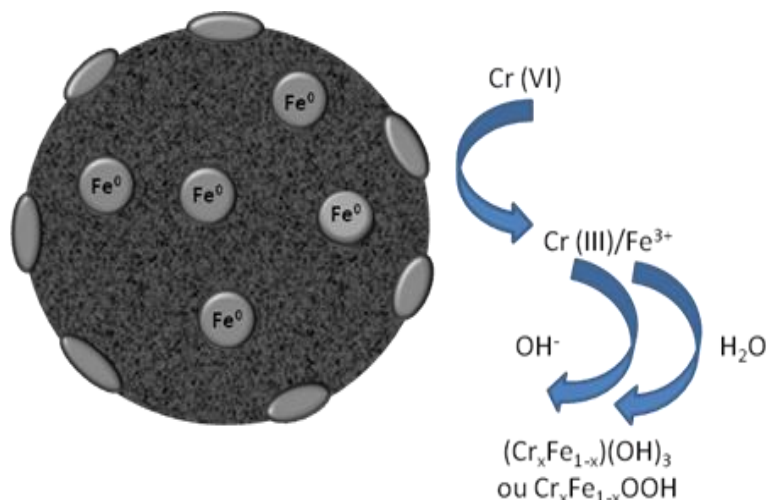
A diminuição na velocidade de redução do Cr(VI) em relação ao tempo foi observada por vários investigadores devido a saturação/colmatação da superfície do ferro ou dos sítios de reação ativos (MELITAS *et al.*, 2001). Esta reação de “passivação” converte o ferro metálico a um composto de óxi-hidróxido de ferro (III) - cromo (III) com uma baixa condutividade elétrica que impede a passagem de elétrons do $Fe(0)$ ao Cr(VI). Passivação semelhante foi relatada utilizando a magnetita para a redução de Cr(VI) (HE e TRAINA, 2005).

Com relação à influência da granulometria dos resíduos testados, a LFA se mostrou mais eficiente para remoção do Cr(VI), alcançando, em média, 36% de remoção ao passo que a LGA obteve 33% de remoção. A LFA possui uma área superficial maior que a LGA (13,7 m^2/g para LAF e 0,7 m^2/g para LAG), o que pode ter contribuído para esse melhor desempenho, uma vez que a superfície de contato é relativamente maior.

O mecanismo pelo qual o cromo hexavalente está sendo removido pode estar associado à inúmeras reações que podem estar ocorrendo no meio (**Equação 3.3** a **Equação 3.9**). A hipótese levantada (**Figura 5.4**) para a explicação do mecanismo seria a de que o Cr(VI) reage com o Fe^0 presente no meio, oxidando-o a Fe^{3+} , e o cromo que agora se apresenta no seu estado reduzido (trivalente), tende a formar complexos com o Fe^{3+} que adsorvem ao meio (ou precipitam), ficando retidos no meio reativo.

Figura 5.4 - Esquema representativo do mecanismo de redução do cromo hexavalente.

Adaptado de Andrade (2013).



Adicionalmente, a presença de outros óxidos de ferro presentes na lama de aciaria podem contribuir para a redução do Cr(VI) , uma vez que possui Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua composição. Diversos trabalhos na literatura sugerem que a combinação das fases de Fe^0 e ferro nos estados divalente e trivalente, podem proporcionar um efeito sinérgico produzindo sistemas mais ativos para a transferência de elétrons ao Cr(VI) , contribuindo para a redução deste contaminante (COELHO *et al.*, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

A utilização de vários óxidos de ocorrência natural, tais como óxidos do convertedor de oxigênio, alumina (Al_2O_3), óxido férrico amorfo (Fe(OH)_3), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita (Fe_3O_4) e óxido de titânio hidratado (Ti(OH)_4) para águas freáticas, tem recebido atenção (MORRISON e SPANGLER, 1993), devido as suas importantes características como: (i)-elevada área superficial, (ii)-forte afinidade de ligação para muitos metais dissolvidos, e (iii)-possuem uma rápida cinética de adsorção para metais. A remoção dos contaminantes por estes materiais geralmente ocorre por meio da atração eletrostática, devido ao desenvolvimento de cargas sobre as superfícies de óxidos, ou por mecanismos de complexação. Em meio ácido, há uma maior superfície de protonação, que tende a favorecer a adsorção de ânions, ao passo que a adsorção de cátions é favorecida em pH elevado devido a desprotonação (SCHERER *et al.*, 2000).

Com o intuito de entender o processo dominante de remoção (redução ou adsorção), foram realizadas análises de Cr total nas alíquotas retiradas durante os ensaios de batelada. Por meio do resultado de ICP-OES, pode ser avaliado as quantidades presentes de Cr(III), por meio da subtração do valor de cromo total pelos valores obtidos para Cr(VI). Os resultados encontrados são apresentados na **Tabela 5.1**.

Os valores de Cr total obtido nas amostras indicam que o mecanismo de redução predomina na remoção do Cr(VI). Verifica-se que em torno de 50% do cromo hexavalente é reduzido para cromo trivalente, nos três ensaios de batelada, e que as maiores eficiências são obtidas nos primeiros minutos da reação. A maior eficiência de remoção de Cr(VI) foi encontrada para o ensaio com ajuste pontual do pH, alcançando mais de 57% de redução de Cr para ambas as lamas utilizadas. Entretanto o ensaio com ajuste constante de pH encontrou-se uma remoção de 57% para LFA no primeiro minuto da reação.

Tabela 5.1 - Resultados das análises de Cr total para todos os pontos.

1° ensaio (sem ajuste de pH)						
Tempo (min)	LGA			LFA		
	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)
1	30,2	52,1	42,0	39,1	55,7	29,8
2	33,4	55,3	39,6	26,6	54,6	51,4
5	31,0	54,9	43,6	32,2	54,5	40,9
10	32,6	55,0	40,7	43,1	55,2	21,9
25	39,1	55,5	29,6	36,6	55,0	33,4
40	41,1	55,1	25,4	35,0	54,9	36,2
60	41,1	54,7	24,9	35,0	54,3	35,4
90	41,8	54,5	23,3	34,6	55,0	37,1
2° ensaio (ajustes pontuais de pH=5,0 em 2, 10, 40 e 60 minutos)						
Tempo (min)	LAG			LFA		
	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)
1	31,4	54,5	42,4	27,8	53,0	47,6
2	27,0	53,0	49,2	22,9	53,8	57,4
5	40,7	52,1	22,0	40,3	53,0	23,9
20	23,3	55,1	57,7	29,4	50,1	41,4
40	35,0	55,0	36,3	38,3	51,1	25,1
60	44,3	54,0	18,0	41,9	52,2	19,8
90	36,6	56,0	34,6	38,3	50,6	24,4
100	39,5	57,9	31,8	39,1	42,6	8,4
3° ensaio (ajuste constante de pH=5,0)						
Tempo (min)	LAG			LFA		
	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)	Cr(VI) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Remoção (%)
1	41,1	57,0	27,9	24,1	56,3	57,1
2	39,5	54,6	27,8	28,6	54,6	47,6
3	40,3	59,1	31,9	32,6	54,6	40,2
4	41,9	59,6	29,8	31,4	55,8	43,7
5	41,5	58,4	29,0	32,2	56,1	42,6
10	40,3	58,4	31,1	37,9	53,9	29,8
15	41,1	56,7	27,5	34,2	57,4	40,4
20	41,1	56,3	27,0	34,6	56,5	38,8

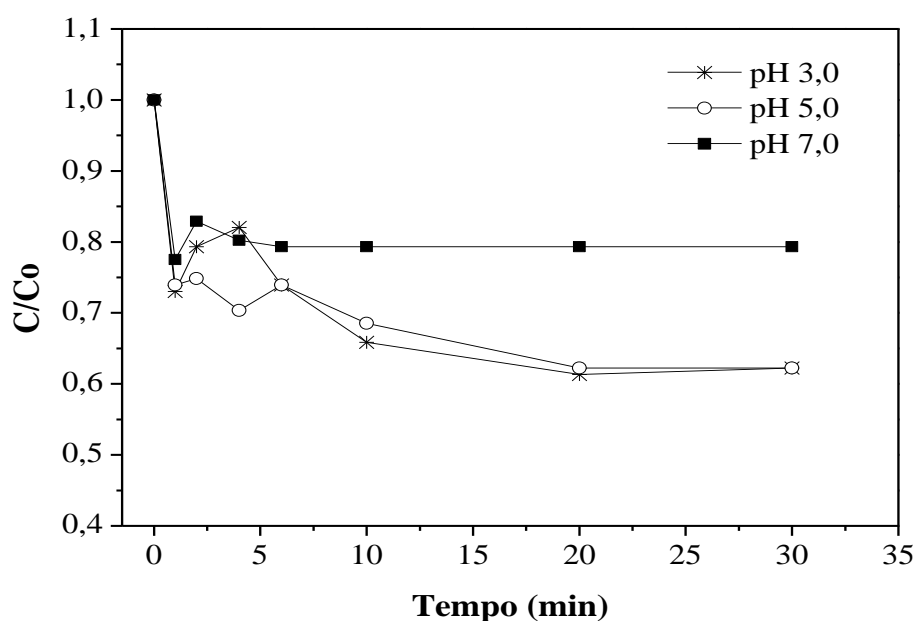
A partir dos resultados obtidos nos ensaios de batelada com relação à granulometria do resíduo, escolheu-se a LGA para dar continuidade nos ensaios, por apresentar eficiência

semelhante à LFA e granulometria favorável aos experimentos em coluna e para compor o meio reativo no reator de bancada.

5.1.2 Influência do pH

Na **Figura 5.5** é possível observar os resultados de influência do pH para a redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando a LGA.

Figura 5.5 - Influência do pH utilizando LGA na remoção do cromo hexavalente, com o pH mantido em 3,0; 5,0 e 7,0. Condições experimentais: [resíduos] = 10 g/L; [Cr⁶⁺] = 50 mg/L; temperatura = 25 °C ± 1.



Os resultados apresentados na **Figura 5.5** demonstram a maior eficiência na remoção do Cr(VI) no pH 3,0 e 5,0, que alcançaram remoções de 38% durante os primeiros 30 minutos de reação. Essa melhor eficiência em meio ácido também foi observada por Magalhães e colaboradores (2009) que obtiveram uma remoção de quase 100% do Cr(VI) utilizando compósitos de carbono/ferro preparado a partir de alcatrão e hematita, com pH ajustado de 7,0 para 5,0, observando que a atividade de redução do Cr(VI) foi completamente restaurada após o ajuste, indicando que o pH afeta fortemente a atividade do composto e a cinética da reação.

Os resultados obtidos condizem com as evidências do diagrama Eh-pH, logo a mudança da forma iônica é importante no processo de remoção do Cr(VI). As reações de oxirredução podem ter sido potencializadas para reações com FZV.

Os resultados apresentados por Mitra (2011) mostram que após 120 min de ensaio utilizando placas de aço na redução do Cr(VI), o aumento do pH de 3,0 para 5,5 promoveu a diminuição na remoção de 47,8% para 1,7%. A formação de uma camada passiva atenuou a taxa de redução de Cr(VI) na chapa de ferro. Como a concentração inicial da solução de Cr(VI) aumenta, as concentrações de Fe(II) e Fe(III) também aumentam tanto na superfície e na solução. Mitra (2014), ainda observa que na utilização da lâ de aço na redução do Cr(VI), o aumento do pH de 3 para 4 diminuiu o percentual de remoção de 30 para 9%, e manteve-se na mesma ordem de grandeza até o pH 8. Isso ocorre devido a solubilização do ferro em meio mais ácido, efeito também chamado de corrosão (EL-SHAZLY *et al.*, 2005).

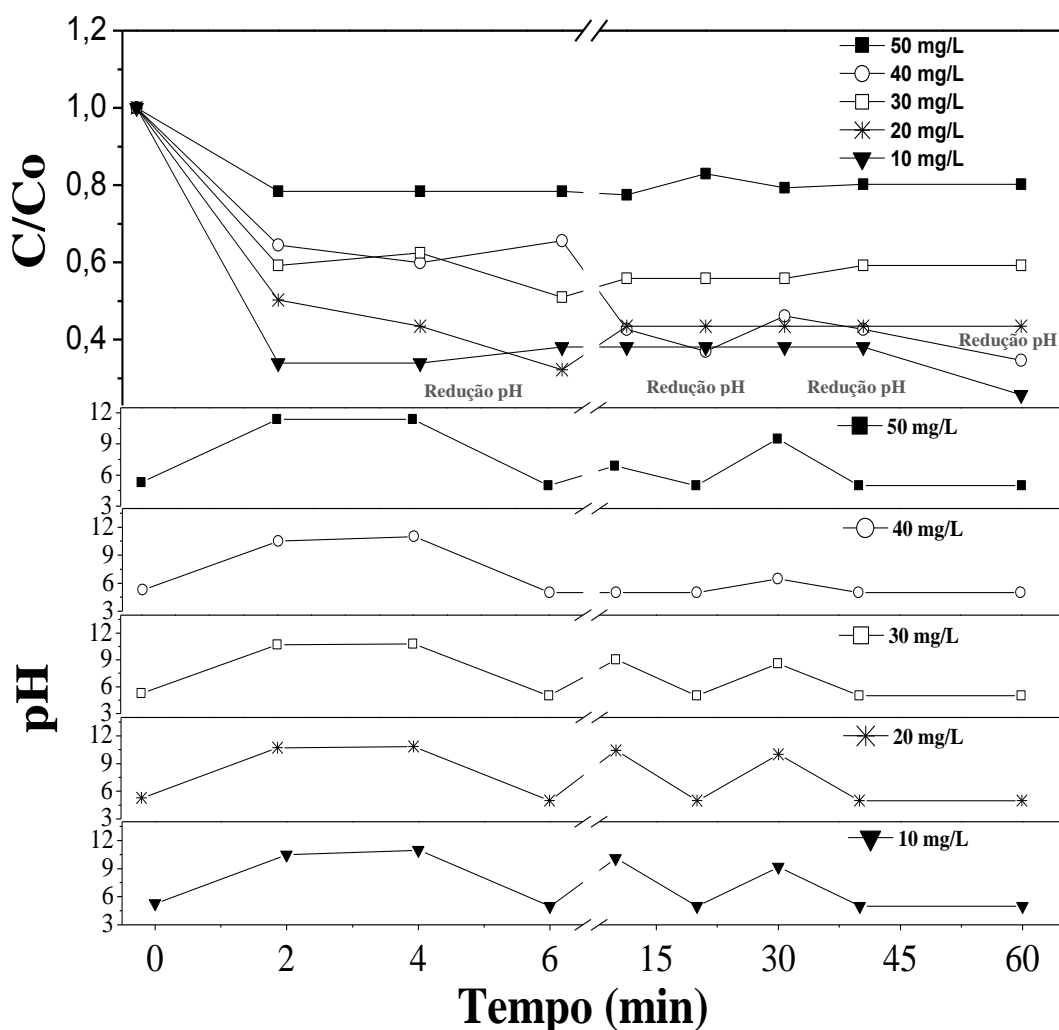
A sorção de oxi-ânions de Cr(VI) carregados negativamente por FZV é favorável em um meio ácido, devido a superfície do ferro metálico ser mais carregada positivamente (LI *et al.*, 2008). Sob condições ácidas, a redução do Cr(VI) foi relatada como sendo muito rápida (GHEJU e IOVI, 2006; CHEN *et al.*, 2007; DUTTA *et al.*, 2010). Uma observação semelhante foi relatada por Yoon *et al.* (2011), que mostrou as cinéticas de remoção de Cr(VI) por FZV na faixa de pH de 4 – 6, onde no pH=5 obteve-se uma eficiência maior. Este fenômeno foi atribuído às diferenças na solubilidade das espécies de cromo e ferro dissolvidas quando ocorre o aumento do pH de 4 para 6. A dependência de baixos valores de pH na utilização de FZV pode estar associada a uma eliminação da camada oxidada, que ao entrar em contato com um meio mais ácido, ocorre a recuperação da camada reativa do material.

5.1.3 Influência da concentração inicial de Cr(VI)

Na **Figura 5.6** é possível observar os resultados da influência da concentração inicial (de 10,0 a 50,0 mg/L) de Cr(VI) na redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando a LGA na dosagem de 10 g/L e a variação dos valores de pH ao longo do tempo, com ajuste de pH para 5,0 nos tempos de 6, 20, 40 e 60 minutos, conforme indicado.

Figura 5.6 - Influência da concentração inicial de Cr(VI) utilizando LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais:

[resíduos] = 10 g/L; temperatura = 25 °C ± 1.



De acordo com os resultados apresentados, à medida em que a concentração inicial de Cr(VI) da solução aumentava verificou-se uma diminuição na eficiência de remoção, como era de se esperar, uma vez que a quantidade de ferro (LGA) disponível no meio permaneceu inalterada. Dessa forma, os sítios disponíveis para adsorção e redução do Cr(VI) limitaram a remoção para as concentrações mais elevadas de Cr(VI) (50 mg/L). As concentrações utilizadas de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50 mg/L apresentaram as eficiências de remoção de 74,3%, 67,8%, 49%, 67,6% e 35,9%, respectivamente. Foram realizadas análises de Cr total nas alíquotas retiradas durante os ensaios de batelada. Por meio dos resultados de ICP-OES (**Tabela 5.2**), foi possível avaliar a redução do Cr(VI) para Cr(III) em suas diferentes concentrações.

Tabela 5.2 - Resultados das análises de Cr total e pH em suas diferentes concentrações iniciais.

Ensaio de batelada (min)	50 mg/L				40 mg/L				30 mg/L				20 mg/L				10 mg/L			
	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total
2	11,4	38,14	10,19	48,33	11	25,77	18,99	44,76	11	16,60	15,10	31,70	11	10,19	9,32	19,51	10	3,78	5,98	9,76
4	11,4	34,01	11,72	45,73	11	23,93	20,35	44,28	11	17,52	14,73	32,25	11	8,82	10,31	19,13	11	3,78	6,55	10,33
6	5,0	36,76	9,17	45,93	5	26,22	16,15	42,38	5	14,31	17,78	32,09	5	6,53	12,08	18,60	5	4,23	5,59	9,82
10	6,9	32,64	6,44	39,07	5	17,06	16,22	33,28	9	15,69	16,06	31,75	10	8,82	9,80	18,61	10	4,23	5,37	9,61
20	5,0	39,51	4,29	43,80	5	14,77	5,40	20,18	5	15,69	15,71	31,40	5	8,82	10,25	19,06	5	4,23	5,39	9,62
30	9,5	40,88	1,51	42,39	6,5	18,44	7,14	25,58	8,6	15,69	15,56	31,24	10	8,82	9,65	18,47	9,2	4,23	5,87	10,10
40	5,0	39,51	4,23	43,74	5	17,06	0,98	18,04	5	16,60	14,47	31,08	5	8,82	9,88	18,70	5	4,23	4,51	8,74
60	5,0	40,43	4,62	45,05	5	13,86	7,03	20,89	5	16,60	11,28	27,89	5	8,82	9,95	18,77	5	2,86	5,87	8,73

Observa-se, em geral nos primeiros minutos de reação, a redução do Cr(VI) para Cr(III), permanecendo praticamente constante para as concentrações iniciais de 10, 20 e 30 mg/L de Cr(VI), com reduções da ordem de 75 a 40 %. Para as concentrações iniciais de 40 e 50 mg/L de Cr(VI), verifica-se um aumento na concentração de Cr(VI) após 10 minutos de reação, e uma diminuição na concentração de Cr total. Este fato pode estar associado à formação de precipitados de hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro e cromo durante a reação, conforme relatado por alguns autores (SCHERER *et al.*, 2000; HE e TRAINA, 2005; FIÚZA *et al.*, 2010; GHEJU e BALCU, 2010; NOUBACTEP, 2010).

Um mecanismo proposto seria que, para elevadas concentrações de cromo hexavalente, a superfície do resíduo esteja saturada com todos os sítios de adsorção preenchidos com Cr(VI), ocorrendo reações de oxirredução, onde o Cr(VI) é reduzido para Cr(III) e conseqüentemente o ferro presente (Fe^0 e Fe^{2+}) é oxidado a Fe^{3+} . Uma vez presentes, Cr(III) e Fe em solução, há a formação de $(Cr_xFe_{1-y})OH_3$ e $(Cr_xFe_{1-y})OOH$ que precipitam, levando a redução do valor de cromo total na solução tratada. Adicionalmente, vários estudos relatam o fenômeno de corrosão quando se utiliza ferro zero valente em ambientes aeróbios e, na presença de cálcio e magnésio no meio, tendem, ainda, a formar precipitados desses minerais (BLOWES *et al.*, 2000; SU e PULS, 2004; GERANIO, 2007; WILKIN *et al.*, 2009)

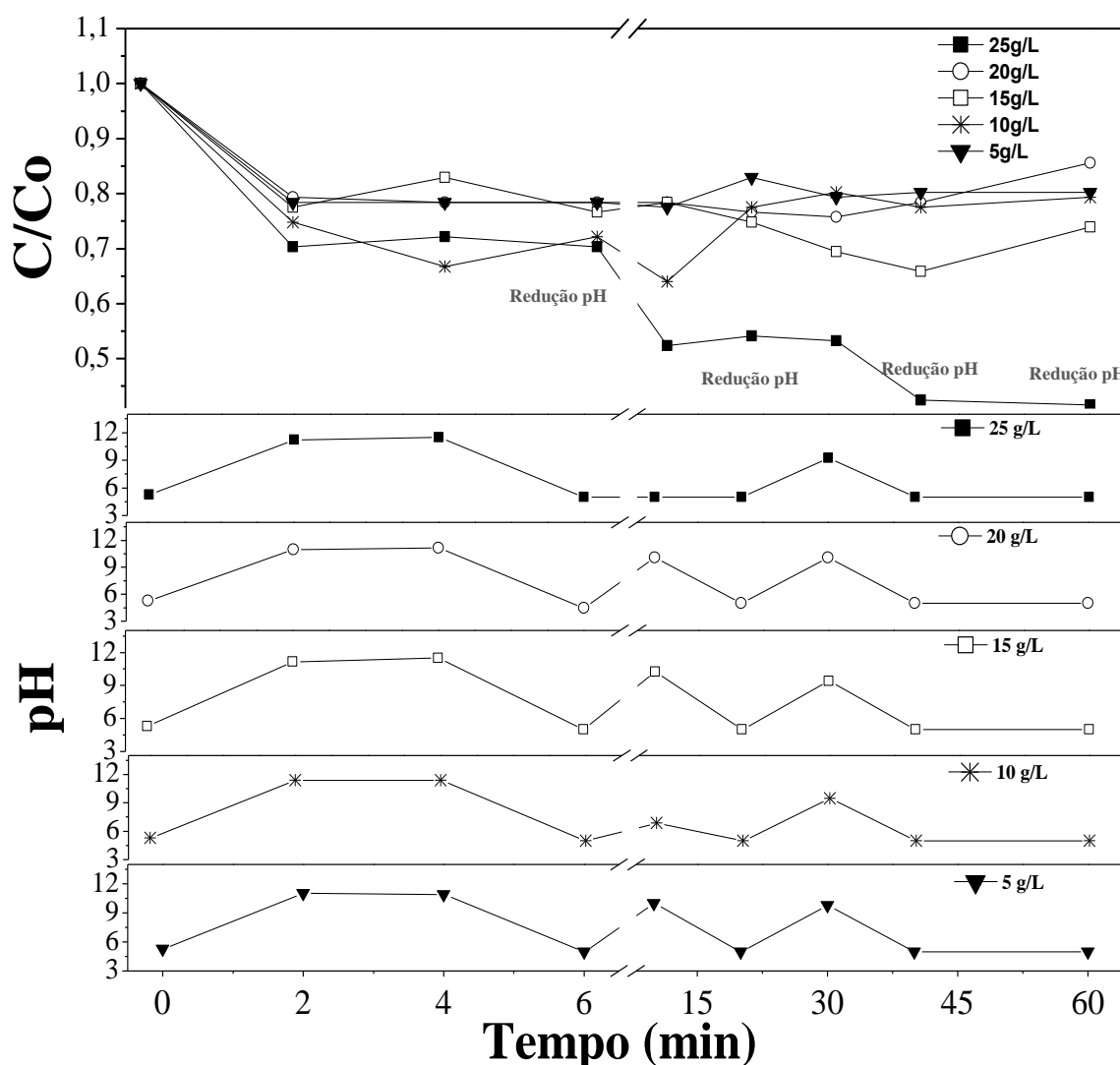
Adicionalmente, a redução dos valores de Cr(III) e aumento nas concentrações de Cr(VI) para as concentrações de 40 e 50 mg/L podem estar associados ao desprendimento do Cr(VI) adsorvido na superfície do ferro devido à saturação da camada de adsorção/redução na superfície da partícula de ferro. Uma vez presente na solução, o Cr(III) tende a oxidar a Cr(VI) novamente.

Fiúza e colaboradores realizaram testes de influência da concentração inicial de Cr(VI) utilizando concentrações de 5, 10 e 15 mg/L, como agente redutor utilizou o ferro elementar (1,5 g), na mesma quantidade para os diferentes quantidade iniciais de Cr(VI). Resultados inesperados foram obtidos, demonstrando que a influência da concentração inicial não segue padrões cinéticos de desempenho. O Cr(VI) com concentração de 10 mg/L teve uma remoção maior do que quando utilizou-se 5 mg/L. A explicação mais provável é que o aumento da velocidade da reação aumenta proporcionalmente à concentração inicial de Cr(VI) (como acontece com 5 e 10 mg/L), até que seja atingido um ponto em que o potencial eletroquímico é muito alto e parte do cromo não é reduzido. Este cromo permanece em solução como Cr(III) e/ou precipita como óxido (FIÚZA *et al.*, 2010).

5.1.4 Influência da dosagem de LGA

Na **Figura 5.7** é possível observar os resultados da influência da dosagem de LGA para a redução de Cr(VI) a Cr(III) e a variação dos valores de pH ao longo do tempo, com ajuste de pH para 5,0 em 6, 20, 40 e 60 minutos, conforme indicado. O efeito da dosagem foi investigado na faixa de 5 a 25 g/L de LGA e solução de $K_2Cr_2O_7$ com uma concentração de 50 mg/L de Cr.

Figura 5.7 - Influência da dosagem de LGA na remoção do cromo hexavalente, com reduções do pH de tempos em tempos. Condições experimentais: $[Cr(VI)] = 50 \text{ mg/L}$; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.



Nos ensaios de influência de dosagem, como esperado, a utilização da maior dosagem (25g/L) obteve maior eficiência, promovendo a remoção de até 60% do Cr(VI). As outras dosagens

apresentaram resultados contraditórios: com 20 g/L, foi possível remover 24%; com 15 g/L e 10g/L até 35% e 5g/L até 22%, indicando que a heterogeneidade da composição do resíduo pode ter influenciado nos resultados obtidos.

Foram realizadas análises de Cr total nas alíquotas retiradas durante os ensaios de batelada. Por meio dos resultados do ICP-OES, foi possível avaliar a redução do Cr(VI) para Cr(III) em diferentes dosagens da LGA (**Tabela 5.3**).

De acordo com a especiação do cromo obtida para os ensaios com diferentes dosagens de LGA, verifica-se que a reação de redução do Cr(VI) para Cr(III) foi desfavorecida nos primeiros minutos da reação devido ao elevado pH, principalmente para as elevadas dosagens de resíduo aplicadas. Após acidificação da solução foi possível constatar aumento na eficiência de redução de cromo da ordem de 10 – 15%. Da mesma forma, verificou-se uma diminuição da concentração de Cr total, principalmente para a dosagem de 25 g/L de LGA, devido, provavelmente, à formação dos precipitados de cromo, ferro, cálcio e magnésio.

Tabela 5.3 - Resultados das análises de Cr total em diferentes concentrações da LGA ([Cr(VI)] = 50mg/L).

Ensaio de batelada (min)	25 g/L				20 g/L				15 g/L				10 g/L				5 g/L			
	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total	pH	Cr(VI)	Cr(III)	Cr total
2	11,25	36,8	6,7	43,5	11,0	40,4	4,1	44,5	11,2	39,5	6,0	45,5	11,4	38,1	10,2	48,3	11,0	40,0	6,2	46,2
4	11,5	35,8	8,8	44,7	11,2	40,0	5,3	45,3	11,5	42,3	1,7	43,9	11,4	34,0	11,9	45,9	10,9	40,0	9,5	49,5
6	5	27,6	16,3	43,9	4,5	40,0	1,4	41,4	5,0	39,1	5,9	45,0	5,0	36,8	2,3	39,1	5,0	40,0	1,8	41,7
10	5	27,1	10,1	37,2	10,1	40,0	2,6	42,6	10,3	40,0	2,5	42,4	6,9	32,6	11,2	43,8	10,0	39,5	2,7	42,2
20	5	26,7	3,1	29,8	5,0	39,1	3,8	42,9	5,0	38,1	5,4	43,6	5,0	39,5	2,9	42,4	5,0	42,3	3,7	46,0
30	9,27	26,2	9,0	35,2	10,1	38,6	4,3	42,9	9,4	35,4	8,7	44,1	9,5	40,9	2,9	43,7	9,8	40,4	4,9	45,4
40	5	21,6	13,2	34,8	5,0	40,0	1,4	41,3	5,0	33,6	9,3	42,9	5,0	39,5	5,5	45,0	5,0	40,9	3,5	44,3
60	5	21,2	6,3	27,5	5,0	40,6	0,5	41,1	5,0	37,7	4,7	42,4	5,0	40,4	2,2	42,7	5,0	40,9	1,9	42,8

Para a verificação da solubilização de metais pesados no processo utilizando o resíduo siderúrgico LGA, alíquotas foram retiradas durante os ensaios de batelada de influência de dosagem da LGA. Os resultados encontrados foram comparados com os valores de intervenção para águas subterrâneas estabelecidos pela CETESB (2014), Decisão de Diretoria N° 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014 e CONAMA 396/2008, valores os quais se encontram na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4 –Valores de intervenção para águas subterrâneas.

Metais	Valores de Intervenção para Água Subterrânea				
	CONAMA 396/2008				CETESB, 2014
	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	
mg/L					
Cu	2	0,5	0,2	1	2
Fe	0,3	-	5	0,3	0,3
Mn	0,1	0,05	0,2	0,1	0,4
Cd	0,005	0,05	0,01	0,005	0,005
Pb	0,01	0,1	5	0,05	0,01
Ni	0,02	1	0,2	0,1	0,07
Zn	5	24	2	5	1,8
Ca	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-
Cr	0,05	1	0,1	0,05	0,05
Al	0,2	5	5	0,2	0,2

Os resultados das análises de metais estão apresentados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5 - Resultados das análises de metais nas amostras retiradas no ensaio de influência de dosagem da LGA.

Ensaio de batelada	Tempo (min)	Metais								
		Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
mg/L										
25 g/L	2	<LD	117,3	<LD	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	94,9	<LD	<LD	0,5	<LD	<LD	<LD	<LD
	6	<LD	710,3	<LD	0,1	0,5	2,8	<LD	0,1	8,6
	10	<LD	959,7	<LD	<LD	0,3	0,0	<LD	<LD	<LD
	20	<LD	1098,0	<LD	<LD	0,2	0,8	<LD	<LD	4,5
	30	<LD	1157,5	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD	<LD
	40	<LD	1230,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	60	<LD	1282,1	<LD	<LD	0,4	0,5	<LD	-0,1	2,2
20 g/L	2	<LD	169,9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	150,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	6	<LD	371,3	<LD	<LD	0,1	0,1	<LD	<LD	<LD
	10	<LD	461,1	<LD	<LD	0,3	<LD	<LD	<LD	<LD
	20	<LD	539,3	<LD	<LD	0,3	<LD	<LD	<LD	<LD
	30	<LD	495,8	<LD	<LD	0,6	0,2	<LD	<LD	<LD
	40	<LD	597,5	<LD	<LD	0,5	0,1	<LD	<LD	<LD
	60	<LD	655,5	<LD	<LD	0,5	0,1	<LD	<LD	<LD
15 g/L	2	<LD	16,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	138,8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	6	<LD	296,1	<LD	<LD	1,0	0,2	<LD	<LD	0,2
	10	<LD	314,2	<LD	<LD	0,3	<LD	<LD	<LD	<LD
	20	<LD	416,6	<LD	<LD	0,5	0,1	<LD	<LD	<LD
	30	<LD	431,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	40	<LD	465,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	60	<LD	501,3	<LD	<LD	1,4	0,1	<LD	<LD	<LD
10 g/L	2	<LD	17,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	31,7	<LD	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD	<LD
	6	<LD	250,7	<LD	<LD	<LD	0,7	<LD	<LD	2,5
	10	<LD	299,8	<LD	<LD	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD
	20	<LD	349,8	<LD	<LD	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD
	30	<LD	357,2	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD
	40	<LD	398,3	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD
	60	<LD	392,0	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD
5 g/L	2	<LD	41,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	38,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	6	<LD	126,3	<LD	<LD	0,2	0,1	<LD	<LD	<LD
	10	<LD	172,9	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD
	20	<LD	243,1	<LD	<LD	0,2	0,2	<LD	<LD	<LD
	30	<LD	253,8	<LD	<LD	0,2	0,1	<LD	<LD	<LD
	40	<LD	281,8	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	<LD	<LD
	60	<LD	320,0	<LD	<LD	<LD	0,2	<LD	<LD	<LD

<LD = valor encontrado menor que o limite de detecção

Com exceção do Fe, Mn e Zn, os resultados encontrados se enquadram nos valores estabelecidos pela legislação ambiental vigente. É possível observar na tabela **Tabela 5.5** que ao longo do tempo há uma dissolução do cálcio, que teve suas concentrações elevadas nas maiores dosagens de LGA. Verifica-se também um ligeiro aumento das concentrações de ferro total, principalmente para as maiores dosagens de LGA, o que pode comprovar a corrosão atribuída ao uso de ferro metálico em sistemas aeróbios e baixos valores de pH, levando a diminuição da eficiência de redução de Cr(VI).

Segundo Wilkin e Puls (2003) e Reardon (2005) os processos de reações que envolvem os principais componentes catiônicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+) e aniônicos (Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-) das águas subterrâneas, regulam a cinética e corrosão do ferro, a precipitação mineral, a atividade microbiana e a produção de gás no interior e em torno do meio reativo. O efeito cumulativo destes processos através do tempo pode conduzir a alterações na reatividade, porosidade, permeabilidade e hidráulica de uma BRP.

Por outro lado, a acumulação de fases secundárias de ferro incluindo hidróxidos e sulfuretos pode proporcionar uma capacidade adicional de adsorção e/ou a reatividade da BRP (BUTLER e HAYES, 2001; FURUKAWA *et al.*, 2002; WILKIN *et al.*, 2005). Modelos preditivos para o melhor tratamento de contaminantes por BRP exigem uma melhor compreensão dos processos de acumulação de minerais, como eles se relacionam com a sustentabilidade do desempenho hidráulico, degradação e remoção do contaminante.

5.2 Ensaios em coluna

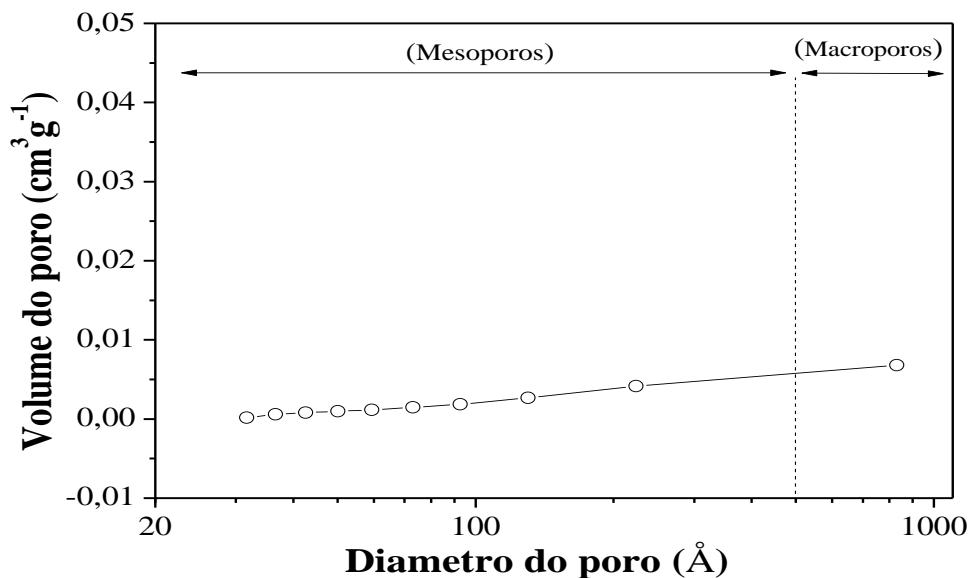
A partir dos resultados obtidos nos ensaios de batelada com relação à granulometria do resíduo, escolheu-se a LGA, por apresentar eficiência semelhante à LFA e granulometria favorável aos experimentos em coluna.

5.2.1 Caracterização física do meio reativo

O meio reativo que será utilizado nos ensaios de coluna foi a mistura de 70% de LGA com 30% de areia fina, sendo analisado por adsorção e dessorção em nitrogênio para a determinação da área superficial (BET) e a presença de poros. A área superficial BET encontrada foi de $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Com relação ao diâmetro de poros (**Figura 5.8**) é possível

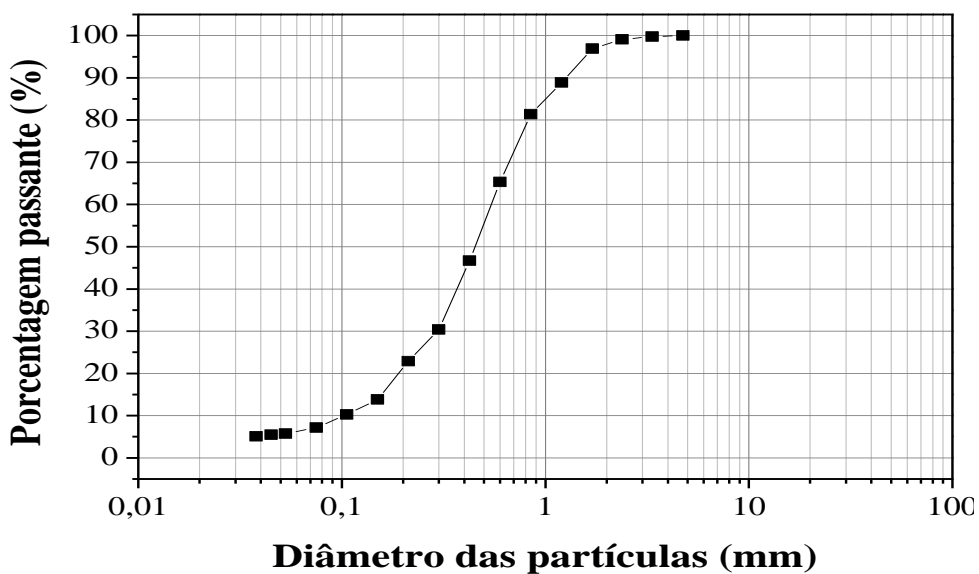
observar a predominância de mesoporos, entre 30 e 250 Å (3 a 25 nm), e a presença de uma pequena macroporosidade, maior que 500 Å (50 nm).

Figura 5.8 - Diâmetro dos poros para o meio reativo (70% LGA + 30% areia)



O resultado da distribuição granulométrica obtida pelo processo de peneiramento está representado na **Figura 5.9**.

Figura 5.9 - Curva granulométrica do meio reativo (70% LGA + 30% areia) realizado segundo ABNT/NBR 248 (2003).



O resíduo siderúrgico (LGA) juntamente com a areia, apresentou uma porcentagem de 8,73 % para os particulados finos com diâmetros entre 38 a 106 μm , 83,12 % para as partículas entre 150 μm a 1,2 mm e 2,85 % para os particulados maiores que se encontram na faixa de 1,7 a 4,75 mm. O material com diâmetro $<38 \mu\text{m}$, resultou em uma porcentagem de 5,09%. No geral pode-se dizer que 85% do material apresenta diâmetro maior que 150 μm .

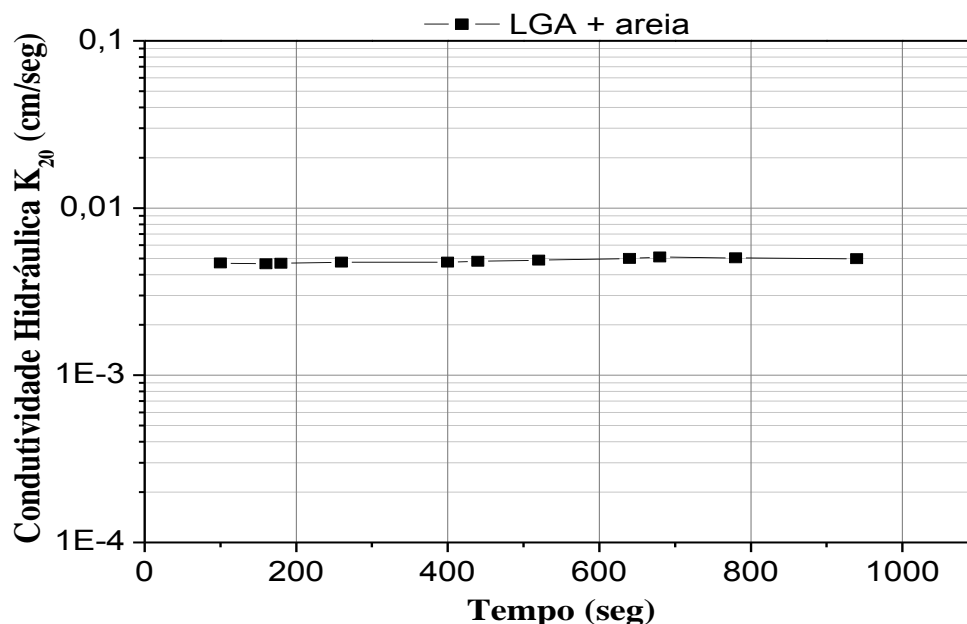
A condutividade hidráulica foi determinada pela **Equação 4.1**. Na **Tabela 5.6**, encontra-se os os dados do ensaio de permeabilidade.

Tabela 5.6 - Dados experimentais do ensaio de permeabilidade

Dados experimentais								
t (s)	A (cm²)	L (cm)	H (cm)	V (cm³)	T (°C)	Q (mL/s)	K_t (cm/s)	K₂₀ (cm/s)
142	103,86	42	54,2	100	24,8	0,704	0,00525	0,00468
230	103,86	42	54,2	160	24,8	0,696	0,00519	0,00462
256	103,86	42	54,2	180	24,8	0,703	0,00525	0,00467
365	103,86	42	54,2	260	24,8	0,712	0,00531	0,00474
561	103,86	42	54,2	400	24,8	0,713	0,00532	0,00474
610	103,86	42	54,2	440	24,8	0,721	0,00538	0,0048
708	103,86	42	54,2	520	24,8	0,734	0,00548	0,00488
852	103,86	42	54,2	640	24,8	0,751	0,0056	0,00499
887	103,86	42	54,2	680	24,8	0,767	0,00572	0,0051
1029	103,86	42	54,2	780	24,8	0,758	0,00566	0,00504
1259	103,86	42	54,2	940	24,8	0,747	0,00557	0,00496

Na **Figura 5.10** é apresentado o gráfico referente ao coeficiente de permeabilidade do meio reativo obtido com os dados do ensaio de permeabilidade realizado.

Figura 5.10 - Coeficiente de permeabilidade do meio reativo (LGA + areia)



O valor médio de condutividade hidráulica (K) encontrado a partir dos resultados foi de $4,84 \times 10^{-3}$ cm/s. Este valor está dentro da faixa de permeabilidade alta encontrada para os aquíferos. Isso garante a aplicação deste meio reativo em grande parte dos solos regionais brasileiros. Segundo Casagrande e Fadum (1944) (**Tabela 5.7**), o coeficiente de permeabilidade encontrado é característico de um material composto por areias limpas, misturas de areias limpas e pedregulho, com características favoráveis de escoamento.

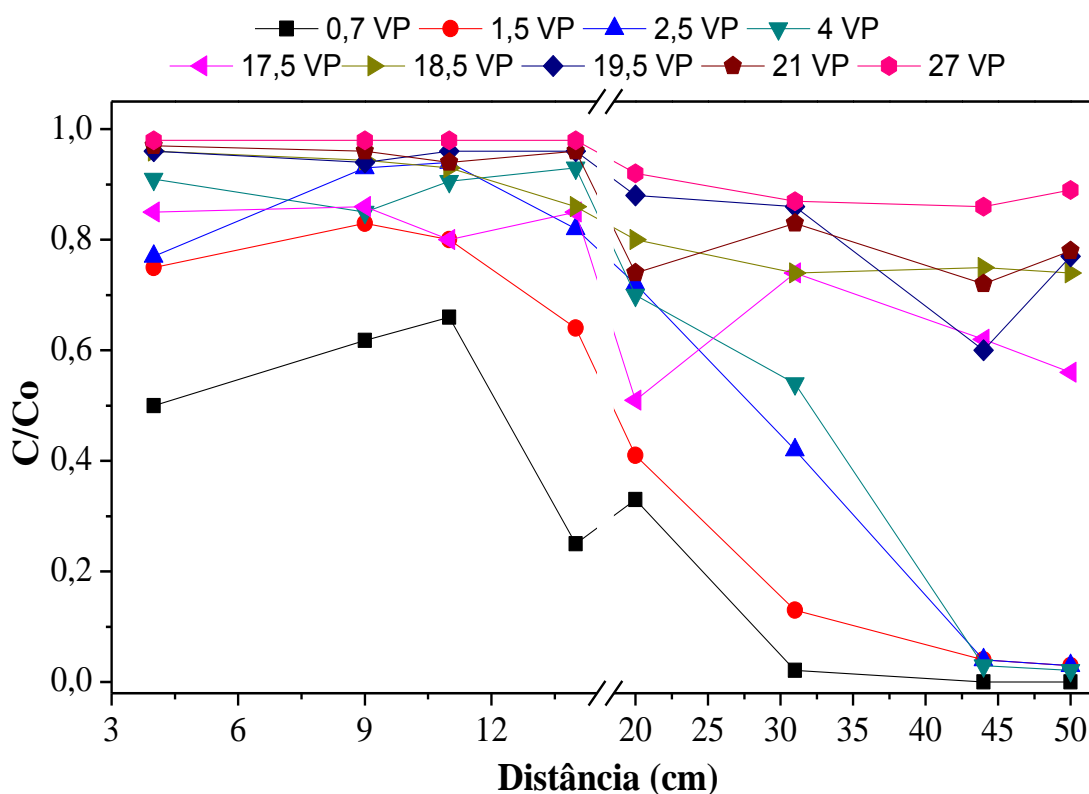
Tabela 5.7 - Coeficientes de permeabilidade segundo Casagrande e Fadum (1944).

K	cm/seg	m/dia	Material	Características de escoamento
10^{-2}	1 a 100	864 a 86400	Pedregulho limpo	
10^{-3}	0,001 a 1	8,64 a 864	Areias limpas, misturas de areias limpas e pedregulho	Aquíferos bons
10^{-7}	10^{-7} a 10^{-3}	$8,64 \times 10^{-5}$ a 0,86	Areias muito finas; siltes; misturas de areia, silte e argila; argilas estratificadas	Aquíferos pobres
10^{-9}	10^{-7} a 10^{-9}	$8,64 \times 10^{-7}$ a $8,64 \times 10^{-5}$	Argilas não alteradas	Impermeáveis

5.2.2 Curvas de trespasse

Os ensaios de coluna foram realizados a fim de simular o fluxo de águas subterrâneas contaminadas e investigar a aptidão da lama de aciaria como um material reativo. Para o ensaio foi utilizada a LGA, o qual se mostrou eficiente na redução do Cr(VI) e possui granulometria favorável ao experimento, possibilitando uma maior permeabilidade ao reator. Na **Figura 5.11**, é possível observar os resultados do primeiro ensaio realizado, utilizando uma taxa de aplicação superficial de $2,86 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, correspondendo a uma vazão de $0,19 \text{ L/h}$. As alíquotas foram coletadas de 1 em 1 hora em cada coletor. O início do trespasse foi considerado para a concentração de efluente tratado C/C_o de $0,05$.

Figura 5.11 - Trespasse da concentração de Cr(VI) ao longo da altura da coluna.

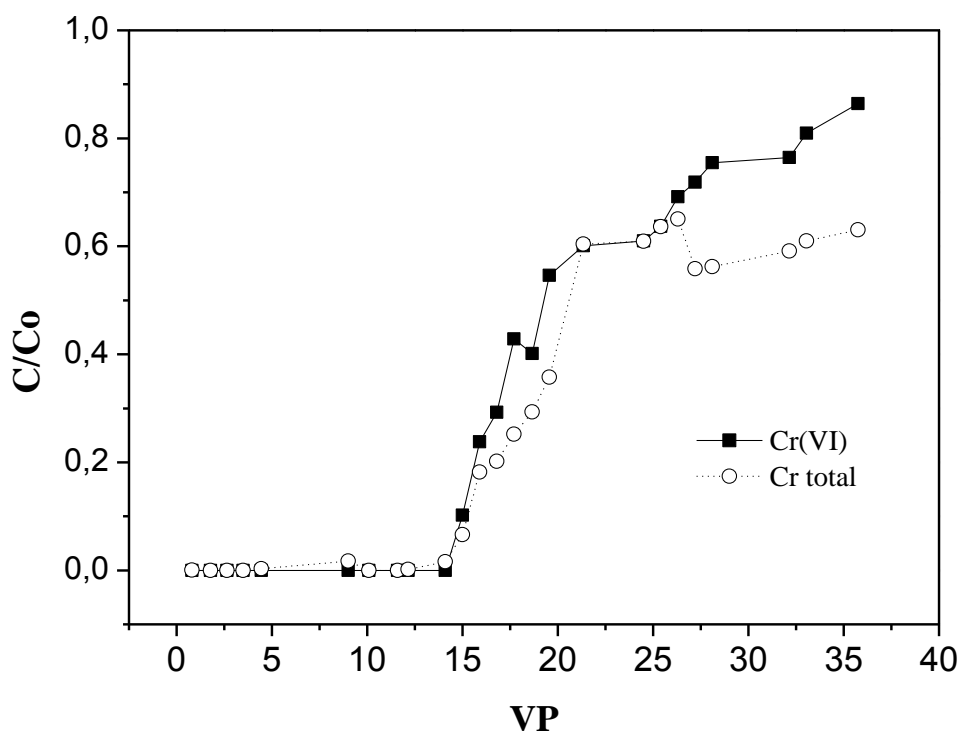


Verificou-se, a partir dos resultados da **Figura 5.11**, que a saturação completa da coluna ($C/C_o=0,95$), ocorreu por volta de 31 horas e 30 minutos, correspondendo a 6,2 litros (27 Volume de poros) da solução de dicromato de potássio ($C_o = 50 \text{ mg/L}$). A LGA obteve uma remoção de 100% até 4 volume de poros, porém ao atingir 17,4 volume de poros (4 litros) a eficiência

de remoção foi reduzida a 44%. Para cada 1 grama de meio reativo (70%LGA + 30%areia) foi possível remover 0,137 mg de Cr(VI).

Na **Figura 5.12** são apresentados os resultados do segundo ensaio, utilizando as mesmas condições e uma taxa de aplicação superficial de 2,25 m³/m².d correspondendo a uma vazão de 0,15 L/h. Por meio dos resultados foi possível obter a curva de *breakthrough* do percolado.

Figura 5.12 - Curva de trespasse (*breakthrough*) utilizando meio reativo (70% LGA+ 30% areia) nos experimentos de coluna e o valores de Cr total nas amostras.



A mistura de LGA + areia removeu 100% do cromo presente na solução até 12,2 volume de poros (2,8 litros), sendo que a saturação completa da coluna ocorreu após 40h e um volume percolado de 7,15 litros da solução de cromo, o que equivale a 31 volume de poros. Para cada 1 grama de meio reativo (70%LGA+30%areia) foi possível remover 0,213 mg de Cr(VI).

Amostras do percolado (**Figura 5.13**) foram coletadas e analisadas por ICP-OES para os elementos: Cu, Fe, Mn, Cd, Pb, Ni, Zn, Ca, Cr e Al, e comparadas com os valores de intervenção para águas subterrâneas estabelecidos pela CETESB (2014), Decisão de Diretoria

Nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014, valores os quais foram apresentados na **Tabela 5.4**. Os resultados das análises de ICP-OES estão representados na **Tabela 5.8**.

Figura 5.13 – Amostras retiradas da saída da coluna durante o segundo ensaio de coluna.



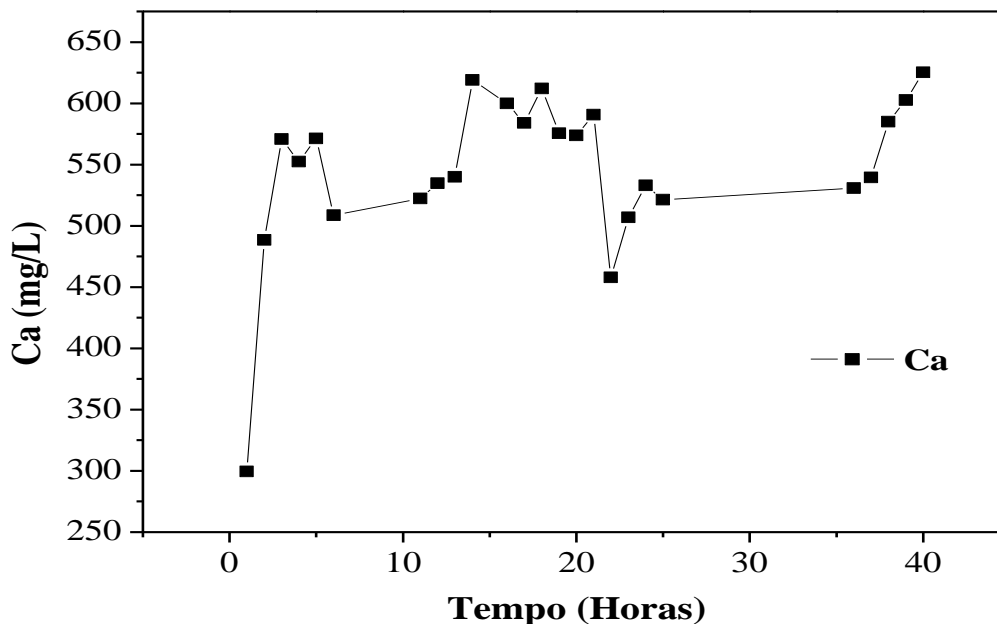
Tabela 5.8 - Resultados de ICP OES para as amostras retiradas na saída da coluna, durante o segundo ensaio de coluna utilizando 70% LGA e 30% areia.

Ensaio de coluna (horas)	Metais									
	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	<LD	299,6	<LD	0,02	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08
2	<LD	488,6	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
3	<LD	570,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,38
4	<LD	552,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
5	<LD	571,2	<LD	0,16	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
6	<LD	508,5	<LD	0,86	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
11	<LD	522,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
12	<LD	534,6	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
13	<LD	540,0	<LD	0,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
14	<LD	619,1	<LD	0,79	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
16	<LD	599,9	<LD	3,35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
17	<LD	584,0	<LD	9,19	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
18	<LD	612,0	<LD	10,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
19	<LD	575,4	<LD	12,73	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
20	<LD	573,7	<LD	14,80	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
21	<LD	590,6	<LD	18,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
22	<LD	457,8	<LD	30,52	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
23	<LD	507,0	<LD	30,78	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
24	<LD	533,1	<LD	32,14	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
25	<LD	521,3	<LD	32,86	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
36	<LD	530,8	<LD	28,19	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
37	<LD	539,4	<LD	28,39	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
38	<LD	584,9	<LD	29,86	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
39	<LD	602,6	<LD	30,81	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
40	<LD	625,2	<LD	31,86	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD = valor encontrado menor que o limite de detecção

Na **Figura 5.14** observa-se o comportamento do cálcio nas amostras retiradas na saída da coluna ao longo do tempo no segundo ensaio de coluna.

Figura 5.14 – Dissolução do cálcio ao longo do tempo no segundo ensaio de coluna realizado.



Pode-se observar que o meio reativo liberou uma alta quantidade de Ca ao longo do ensaio. A dissolução desse elemento a partir da LGA é confirmada pelo elevado valor de condutividade elétrica ($43 - 57 \mu\text{S}/\text{cm}^2$). A presença desse cátion no meio reativo pode favorecer uma colmatação no solo logo após a barreira (MACKENZIE *et al.*, 1999; WILKIN e PULS, 2003; LIU *et al.*, 2009; LEE e WILKIN, 2010).

5.3 Ensaios de BRP em bancada

5.3.1 Caracterização físico-química do solo utilizado

5.3.1.1 Análise textural e densidade

Na **Tabela 5.9** é possível observar os resultados da análise textural do solo.

Tabela 5.9 – Resultados da análise textural.

Argila	Silte dag/kg	Areia	Classificação do solo
4	63	33	Textura média

O solo foi analisado quanto à sua textura, apresentando uma classificação de textura média, apresentando concentrações maiores de silte e areia. A classificação foi realizada de acordo com o diagrama simplificado da EMBRAPA para classificação textural de solos (EMBRAPA, 1979).

Na **Tabela 5.10** é apresentado os resultados de densidade do solo e partículas.

Tabela 5.10 – Densidade do solo e partículas.

Dens. Do solo (g/cm ³)	Dens. De partículas (g/cm ³)
1,32	2,6

A densidade do solo é influenciada pela textura do solo (LIBARDI, 2005), solos arenosos apresentam densidade superior ao solo argiloso, enquanto que os solos siltosos apresentam comportamento intermediário. A densidade dos solos arenosos pode variar de 1,3 a 1,8 g.cm⁻³, enquanto os solos argilosos esta variação pode ir de 0,9 a 1,6 g.cm⁻³ e de 0,2 a 0,6 g.cm⁻³ para solos orgânicos (MARCOLIN, 2006).

5.3.1.2 Análise química de rotina e micronutrientes

Na **Tabela 5.11** e **Tabela 5.12** é possível observar os resultados da análise química de rotina e micronutrientes.

Tabela 5.11 – Resultados da caracterização química

pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ Al	t	T	SB	V	m
	-----cmol _c /dm ³ -----							-----%-----	
6	0,2	0,1	1,1	2,59	1,41	2,9	0,31	10,7	78,01

pH em água, KCl e CaCl₂ - relação 1:2,5

Ca, Mg, Al – Extrator: KCl – 1 mol/L

S – extrator: Fosfato monocálcio em ácido acético

H⁺ Al – extrator: SMP

Tabela 5.12 – Resultados da caracterização química e micronutrientes

P	K	Zn	Fe	Mn	Cu	M.O.	P-Rem
-----mg/dm ³ -----						dag/kg	mg/L
0,56	4	2,49	11,54	1,61	0,4	0,14	17,71

P, K, Fe, Zn, Mn e Cu – extrator: Mehlich 1

M.O – oxidação: Na₂Cr₂O₇ 4N + H₂SO₄ 10N

De acordo com Ribeiro e colaboradores (1999), a acidez ativa do solo é dada pela concentração de H⁺ na solução do solo, sendo expressa em termos do valor de pH. O valor

encontrado do pH refere-se ao um solo de acidez média na faixa de 5,1 – 6,0. Os valores encontrados de P e K são considerados muito baixos, o mesmo pode ser considerado para os macronutrientes Ca e Mg. Já o Al ou acidez trocável (adsorvido às cargas negativas das argilas) é considerado médio. A acidez potencial corresponde ao somatório da acidez trocável e acidez não trocável que se encontram adsorvidas (ligadas à CTC do solo), é considerado médio. O teor de matéria orgânica encontrado no solo é muito baixo por ter seu valor < 0,70, o que já era esperado uma vez que foi coletado um solo no horizonte C.

Ainda segundo os autores, a CTC é o parâmetro que indica a quantidade de íons positivos (cátions) que o solo é capaz de reter em determinadas condições e permutar por quantidades estequiométricas equivalentes de outros cátions (íons de mesmo sinal), e é função da intensidade de cargas negativas que se manifesta nos colóides. Este solo com baixo teor de matéria orgânica e CTC, retêm somente pequenas quantidades de cátions, sendo, portanto, mais susceptíveis a perdas de nutrientes por lixiviação. A CTC efetiva (t) mede a quantidade de cargas negativas que estão presentes no solo, sendo que o valor encontrado é < 2,31, considerado muito baixo. A CTC a pH 7 (T) considera todas as cargas do solo (permanentes e dependentes do pH), caso o pH do solo seja ajustado a 7 é calculada somando a SB com a acidez potencial. O valor de T de < 4,31, é considerado muito baixo, característica de um solo com alta percentagem de areias e, ou, baixo teor de M.O. Os resultados para os micronutrientes Fe, Mn e Cu são considerados baixos, com exceção do zinco que teve uma concentração considerada média no solo.

Apenas os minerais representativos das frações finas do solo (e.g. argilominerais, óxidos cristalinos de ferro e de alumínio e amorfos) são decompostos na análise química parcial. Esses minerais são responsáveis, principalmente, pelas características dessas frações. A fim de determinar esses minerais procedeu-se a análise química parcial da amostra de solo (**Tabela 5.13**). Dados de composição química do solo revelam presença considerável de sílica e alumina, além de óxidos de ferro

Tabela 5.13 – Resultados análise química parcial – ataque sulfúrico.

Ataque sulfúrico							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ki (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Kr (SiO ₂ /R ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
%							
26,99	23,88	3,22	0,507	0,008	1,92	1,77	11,64

5.3.1.3 Análise de metais pesados

Na **Tabela 5.14** é possível observar os resultados da análise de metais pesados no solo em estudo.

Tabela 5.14 – Resultados da análise de metais pesados no solo.

Metais pesados (mg/kg)										
Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Se	Fe	Mn	Hg
<0,002	2,88	0,65	0,13	1,81	8,08	<0,01	0,88	19.406	30,83	0,007

A considerável presença de Fe e Mn nos resultados obtidos através das análises de metais, demonstram que o processo primário de remoção do Cr(VI) tende a ser a atenuação natural do solo, através da co-precipitação do Cr em óxi-hidróxidos ou sulfetos de ferro e manganês.

5.3.1.4 Análise Mössbauer

Através da espectroscopia Mössbauer (**Figura 5.15**), é possível identificar as fases de ferro presentes no solo. Foram observadas a presença de Hematita, Goethita, Lepidocrocita e Ferrihidrita, nas proporções de 50, 24, 15 e 11% respectivamente (**Figura 5.16**). Os parâmetros hiperfinos da análise Mössbauer são apresentados na **Tabela 5.15**.

A presença desses óxidos de ferro no solo contribuem para a redução do Cr(VI). Tem sido relatado por autores a redução do Cr(VI) por Fe (II) associado com as superfícies de minerais de óxido de ferro (magnetita, ilmenita, goethita) (BIDOGGIO *et al.*, 1993), silicatos (EARLY e RAI, 1989), sulfuretos (PATTERSON *et al.*, 1997) e hematita (EARLY e RAI, 1989)

Figura 5.15 – Espectros Mössbauer do solo utilizado no reator em bancada.

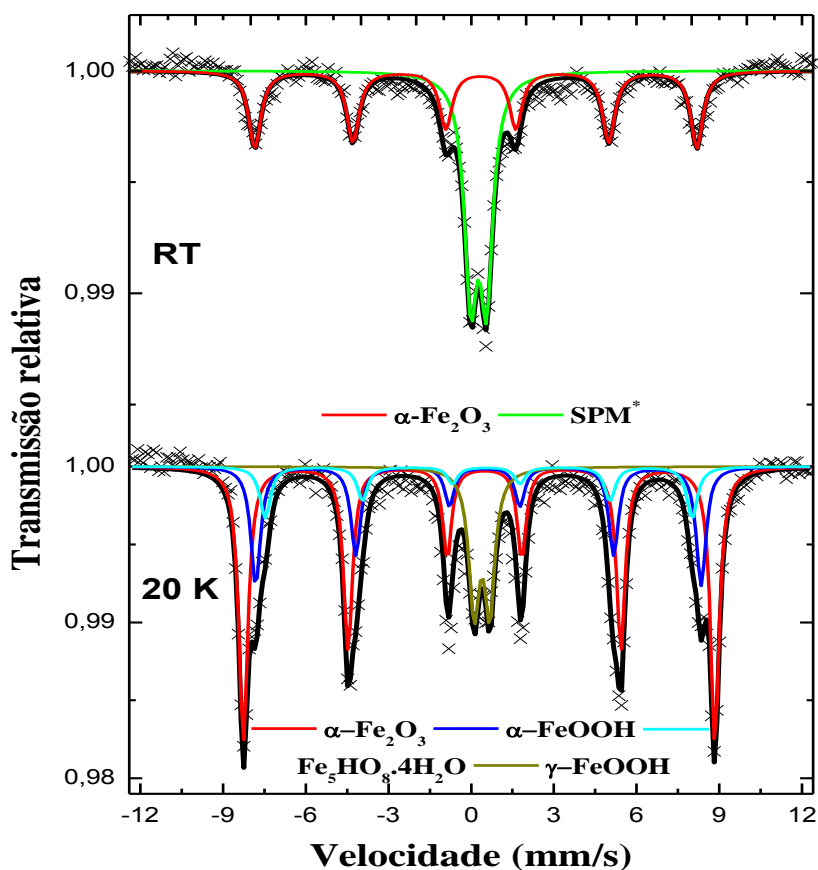


Figura 5.16 - Percentuais das fases de ferro do solo identificadas pela espectroscopia Mössbauer.

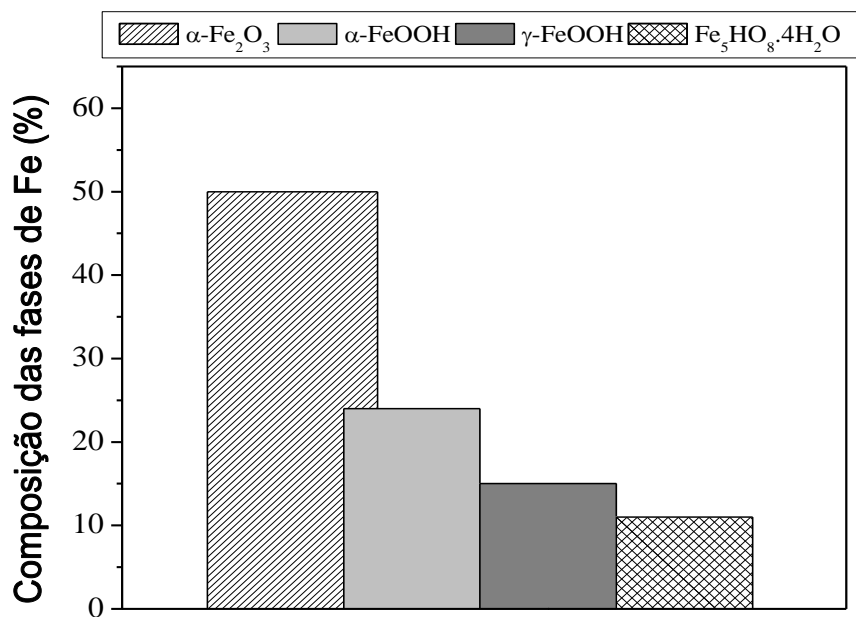


Tabela 5.15 – Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer do solo

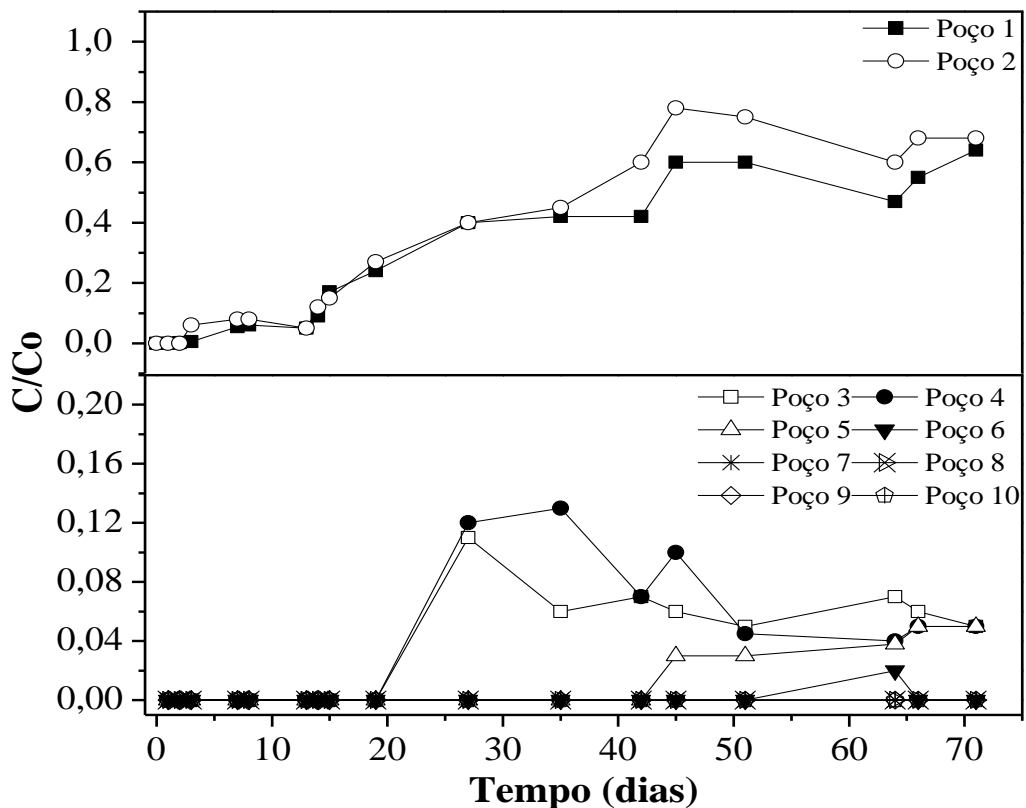
Amostra	Temperatura	Sítio	$\delta (\pm 0,05)$ mm.s^{-1}	$\Delta, \epsilon (\pm 0,05)$ mm.s^{-1}	$B_{HF} (\pm 0,5)$ tesla	A.R. %
S1a	RT	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹	0,37	-0,18	49,6	49,0
		Fe ³⁺ /F. Spm. ²	0,36	0,56		51,0
	20 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹	0,42	-0,18	53,0	50,0
		$\alpha\text{-FeOOH}$ ³	0,47	-0,22	50,0	24,0
		Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O ⁴	0,42	-0,27	47,8	11,0
		$\gamma\text{-FeOOH}$ ⁵	0,49	0,56		15,0

¹Hematita, ²Fase Superparamagnética, ³Goethita, ⁴Ferrihidrita, ⁵Lepidocrocita.

5.3.2 Avaliação da remoção de Cr(VI) em uma BRP de bancada

Na **Figura 5.17** é possível observar os resultados das análises de Cr(VI) nas alíquotas retiradas dos poços de monitoramento antes a após a barreira introduzida no reator de bancada. Durante o seu período de funcionamento, já foram percolados pelo reator 200 litros de solução contaminante, o que corresponde à introdução de 10 g de Cr(VI).

Figura 5.17 - Resultados das análises de Cr(VI) nos poços de monitoramento antes e depois da BRP.



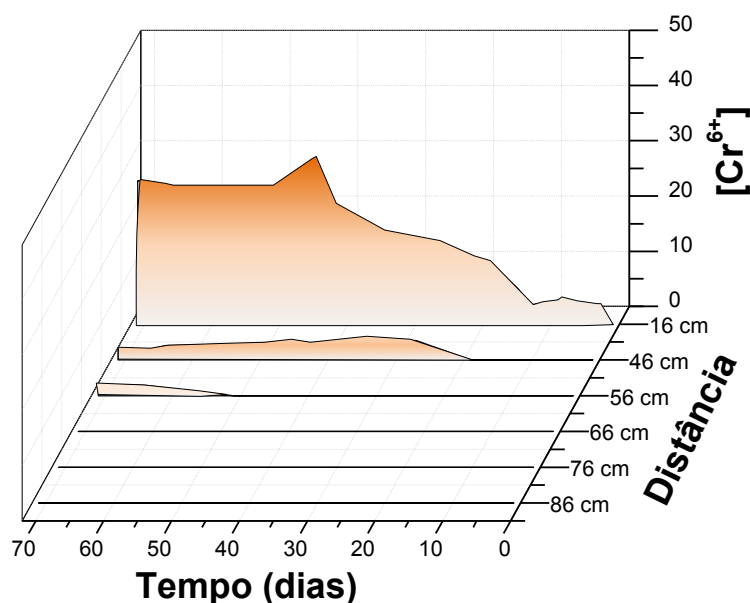
Na entrada do reator a atenuação natural do Cr(VI) pelo solo alcançou eficiências de remoção de 100% nos primeiros 2 dias de operação. Essa remoção diminuiu ao longo do tempo apresentando após 71 dias 35% de remoção.

A presença de óxidos de ferro e manganês no solo utilizado na montagem do reator de bancada, como foi visto nas análises de caracterização química, pode ter influenciado na atenuação natural do cromo através de reações de complexação formando complexos de Cr, Fe e Mn, e óxi-hidróxidos desses metais que precipitam no solo. Adicionalmente, a presença de óxidos de ferro (identificados pelas análises de Mössbauer) como goethita e hematita caracteriza a presença de cargas superficiais negativas que favorecem as reações de adsorção e redução do Cr(VI) pelo Fe^{3+} presente nesses óxidos. Essa atenuação natural do solo é confirmada por diversos autores (HELLERICH *et al.*, 2003). Henderson (1994) estudou a remoção do Cr(VI) no aquífero Trinity Sand localizado no Texas. O autor observou que a redução do Cr(VI) a Cr(III), seguida da precipitação, foi o processo de atenuação primário. Os dois possíveis agentes redutores no sítio foram a ocorrência natural de carbono orgânico e ferro ferroso.

Ainda de acordo com a Figura 5.17, após a BRP composta por 70% de LGA e 30% de areia, verifica-se a remoção completa do Cr(VI) mesmo após 10 dias de operação, onde apenas os poços de amostragem logo após a barreira (ponto 3 e 4) apresentaram um ligeiro aumento na concentração de Cr(VI) (1 mg/L). O poço 5 apresentou um ligeiro aumento da concentração de Cr(VI) (aproximadamente 1,5 mg/L) após 45 dias de reação. A elevação da concentração de Cr(VI) logo após a barreira (poços 3 e 4) permaneceu próximo a 2,0 mg/L durante os 71 dias de operação. Essa diminuição pode ser novamente explicada pela atenuação natural pelo solo presente no reator. Os poços de monitoramento mais próximos a saída do reator (7 a 10) apresentaram 100% de remoção de cromo hexavalente durante todo o período de avaliação (71 dias).

Na **Figura 5.18** é apresentado os resultados do reator de bancada contendo a BRP, com os dados apresentados em relação ao tempo e distância percorrida pelo efluente contaminado com Cr(VI).

Figura 5.18 - Resultados das análises de Cr(VI) nos poços de monitoramento antes e depois da BRP em relação ao tempo e distância.

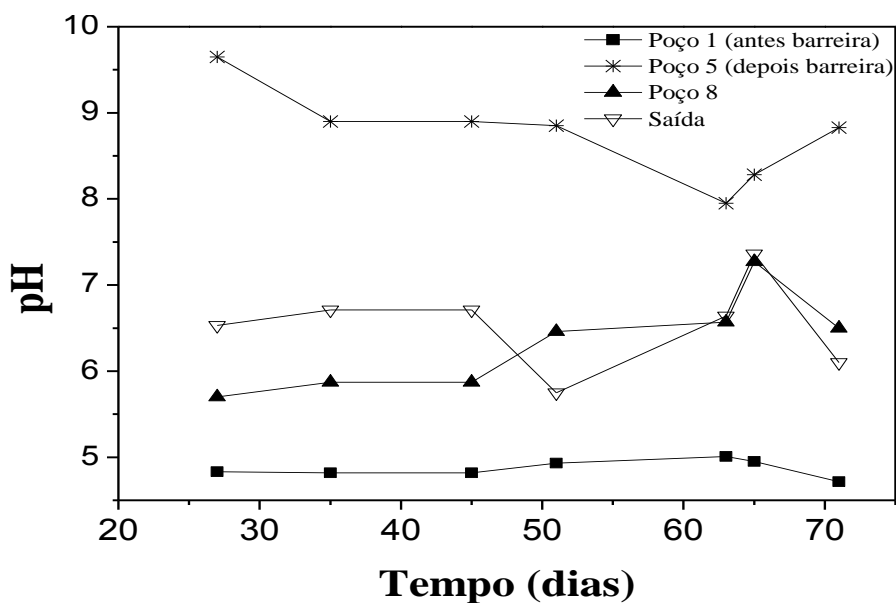


De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que o reator apresentou uma eficiência de 100% de remoção de Cr(VI) durante os 10 dias de operação, após 71 dias sua eficiência reduziu para 95% nos poços de monitoramento 3 e 4 (logo após a barreira). Ainda de acordo com a **Figura 5.18**, é possível notar a atenuação natural do solo que ocorre de maneira

decrecente à medida que ocorre a saturação das partículas do solo e, possivelmente, a precipitação dos óxidos-hidróxidos de cromo e ferro, que podem levar à diminuição da eficiência da reação. Outro fator que também deve ser melhor avaliado para aplicação em escala real é a corrosão do ferro presente no solo e na barreira.

Na **Figura 5.19** é observado a variação do pH no reator de bancada nos poços de monitoramento 1 (antes da barreira), 5, 8 (após a barreira) e na saída do reator, ao longo do tempo.

Figura 5.19 - Monitoramento do pH ao longo do reator durante o experimento.



Verifica-se que no início da barreira (poço 1), valores de pH próximos a 5,0 foram observados durante todo o período de operação, o que está condizente com o valor de pH da solução de dicromato de potássio que foi percolada pelo reator. Logo após a barreira, no poço de monitoramento 5 é observado um aumento nos valores de pH para próximo de 10 estabilizando em 9,0 ao final dos 71 dias de operação. Além do consumo de H^+ , provocado pela reação de redução do Cr(VI) na presença de ferro metálico, os elevados valores de pH podem ser explicados pela composição química da LGA, a qual contém álcalis adicionados como fundentes na etapa de aciaria (Ca, Mg e Si). No poço 8 e na saída do reator, verifica-se a diminuição dos valores de pH que permaneceram entre 5,7 e 6,8 nos primeiros dias, estabilizando em valores próximos a 6,0, ao final dos 71 dias de reação.

6 CONCLUSÃO

A partir dos objetivos propostos nesse trabalho e os resultados obtidos, conclui-se que:

Os resíduos siderúrgicos testados LGA e LFA são eficientes na redução do Cr(VI), uma vez que em suas composições há o predomínio do Fe, capaz de doar elétrons para a redução do Cr. Através dos ensaios de batelada foi possível observar que o aumento do pH reduz a atividade da LGA na redução do Cr(VI), que pode ser explicado pela possível formação de precipitados que dificultam a reação entre as partículas de Fe e Cr. Porém, a atividade pode ser regenerada pela diminuição do pH. A redução do Cr(VI) pode ser completamente restaurada, indicando que o pH afeta fortemente a atividade do composto e a cinética da reação.

Nos ensaios de coluna realizados, o meio reativo composto por 70% LGA + 30% areia apresentou eficiência de 100%, sendo capaz de remover 0,137 mg de Cr(VI) no primeiro ensaio e 0,213 mg de Cr(VI) por grama de resíduo no segundo ensaio, remoções essas que foram observadas devido as diferentes taxas de aplicação na coluna que foram adotadas. Menores taxas de aplicação promovem um maior tempo de residência do Cr(VI) na coluna, promovendo uma maior eficiência de remoção.

O reator de bancada que foi desenvolvido apresentou uma eficiência de 100% durante 19 dias reduzindo essa eficiência para 95% após 71 dias. A atenuação natural do Cr(VI) no solo utilizado para a construção do reator favoreceram estes resultados, devido à presença de óxidos de ferro que promoveram a precipitação e adsorção do Cr(III), além das condições do pH que desfavoreceram a manutenção do Cr no seu estado hexavalente.

A avaliação da qualidade do permeado quanto à presença de Cr(VI) e demais metais que possam ser eventualmente lixiviados, demonstram que com exceção do Fe, Mn e Zn, os resultados encontrados se enquadram nos valores estabelecidos pela legislação ambiental vigente. A adição de álcalis na etapa da aciaria explica a elevada liberação de cálcio dos resíduos durante os ensaios.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para a presente pesquisa:

- realizar ensaios de campo no solo em estudo a fim de utilizar dados reais para o dimensionamento da barreira;
- realizar ensaios de bancada de atenuação natural pelo solo, investigando as reações de precipitação, adsorção e redução;
- investigar as concentrações de Cr total e potencial redox nos experimentos com BRP de bancada;
- utilização de efluente real para as condições experimentais de maior eficiência;
- a realização de análises de Ramam para verificação da real formação de precipitados sobre a superfície dos resíduos.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, E.; GONÇALVES, A. A.; GAGNON, G. A. Oxygen release compound as a chemical treatment for nutrient rich estuary sediments and water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 44, n. 7, p. 707-713, 2009/06/02 2009.

ABEDIN, M. A.; KATSUMI, T.; INVUI, T.; KAMON, M. Zero Valent Iron to Remove The Arsenic Contamination from Natural Ground Water: Batch and Column Experiment. In: (Ed.). *Advances in Environmental Geotechnics*. Hangzhou, China: Springer, 2009. p.515-520.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Solo: Análise Granulométrica. Rio de Janeiro,. NBR 7181/82: 13 p. 1984.

_____. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Solo: Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares a carga constante. Rio de Janeiro, . NBR 13292/95 1995.

_____. Associação Brasileiro de Normas Técnicas. Agregados - Determinação da composição granulométrica: Rio de Janeiro. NBR 248/2003 2003.

ALIDOKHT, L.; KHATAEE, A. R.; REYHANITABAR, A.; OUSTAN, S. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. *Desalination*, v. 270, n. 1, p. 105-110, 2011.

AMORIM, C. C. *Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes*. 2010. 170. (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010

AMORIM, C. C.; DUTRA, P. R.; LEÃO, M. M. D.; PEREIRA, M. C.; HENRIQUES, A. B.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, n. 0, p. 645-651, 2012.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; DUTRA, P. R.; TRISTÃO, J. C.; MAGALHÃES, F.; LAGO, R. M. Use of tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. *Chemosphere*, v. 109, n. 0, p. 143-149, 2014.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 59-66, 2013.

ANDRADE, L. N.; TEIXEIRA, I. F.; VALENTE, G. M. B.; LEÃO, M. D.; AMORIM, C. C. Obtenção de adsorventes a partir de resíduos siderúrgicos para tratamento de emulsões oleosas em efluentes industriais. Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012, Belo Horizonte.

ANDRADE, L. N. D. *Utilização de resíduo siderúrgico para redução de cromo vi em um sistema de barreiras reativas permeáveis*. 2013. 42. (Trabalho de Conclusão de Curso). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013

ARORA, M.; SNAPE, I.; STEVENS, G. W. The effect of temperature on toluene sorption by granular activated carbon and its use in permeable reactive barriers in cold regions. *Cold Regions Science and Technology*, v. 66, n. 1, p. 12-16, 2011.

BAKER, M. J.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J. Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 15, p. 2308-2316, 1998/08/01 1998.

BIDOGLIO, G.; GIBSON, P. N.; O'GORMAN, M.; ROBERTS, K. J. X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. v. 57, n. 10, p. 2389-2394, 1993.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C.; HANTON-FONG, C.; JAMBOR, J. L. In situ remediation of chromium contaminated groundwater using zero-valent iron. 209th American Chemical Society National Meeting, 1995. p.780-783.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; BENNER, S. G.; MCRAE, C. W. T.; BENNETT, T. A.; PULS, R. W. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 45, p. 123-137, 2000.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. *Environmental Science & Technology*, v. 31, p. 3348 - 3357, 1997.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 1- Design and Installation. EPA - Office of Research and Development. 1999.

BONE, B. D. Review of UK guidance on Permeable Reactive Barriers. Taipei International Conference on Remediation and Management of Soil and Groundwater Contaminated Sites, 2012, Taipei, Taiwan. p.611-768.

BRONSTEIN, K. Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination. National Network of Environmental Management Studies Fellow p.63. 2005.

BUERGE, I. J.; HUG, S. J. Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II). *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 5, p. 1426-1432, 1997/05/01 1997.

BUTLER, E. C.; HAYES, K. F. Factors Influencing Rates and Products in the Transformation of Trichloroethylene by Iron Sulfide and Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 19, p. 3884-3891, 2001/10/01 2001.

CABRERA-VIQUE, C.; BOUZAS, P. R. Chromium and manganese levels in convenience and fast foods: In vitro study of the dialyzable fraction. *Food Chemistry*, v. 117, n. 4, p. 757-763, 2009.

CAREY, M. A.; FRETWELL, B. A.; MOSLEY, N. G.; SMITH, J. W. N. Guidance on the use of Permeable Reactive Barriers for Remediating Contaminated Groundwater. National

Groundwater and Contaminated Land Centre Report NC/01/51. UK Environmental Agency. Bristol, p.140. 2002.

CASAGRANDE, A.; FADUM, R. E. Application of Soil Mechanics in Designing Building Foundations. In: ASCE (Ed.). TRANSACTIONS OF THE AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS: American Society of Civil Engineer, v.109, 1944.

CETESB. *Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2014*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2014.

CHEN, S. S.; CHENG, C. Y.; LI, C. W.; CHAI, P. H.; CHANG, Y. M. Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, 2007.

CHEN, Y.; LI, J.; LEI, C.; SHIM, H. Interactions between BTEX, TPH, and TCE during their bio-removal from the artificially contaminated water. Bionature 2011: The Second International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies. Venice, Italia: 33-37 p. 2011.

CHRYSOCHOOU, M.; JOHNSTON, C. P.; DAHAL, G. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 201–202, n. 0, p. 33-42, 1/30/2012.

CHUNG, H.; KIM, S.; LEE, Y.; YU, J. Permeable reactive barrier using atomized slag material for treatment of contaminants from landfills. *Geosciences Journal*, v. 11, n. 2, p. 137-145, 2007/06/01 2007.

COELHO, F. D. S.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; MURAD, E.; FABRIS, J. D. Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants. *Chemosphere*, v. 71, n. 1, p. 90-96, 2008.

CONCA, J. L.; WRIGHT, J. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry*, v. 21, n. 8, p. 1288-1300, 2006.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; OLIVEIRA, P. E. F.; MAGALHÃES, F.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). *Chemosphere*, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, 2010.

DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R.; MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 40-57, 2007.

DAY, S. R.; O'HANNESIN, S. F.; MARSDEN, L. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 67, n. 3, p. 285-297, 1999.

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N. N.; PANDEY, B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 250–251, n. 0, p. 272-291, 2013.

DI NATALE, F.; DI NATALE, M.; GRECO, R.; LANCIA, A.; LAUDANTE, C.; MUSMARRA, D. Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2–3, p. 428-434, 2008.

DIONEX. Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts. Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96. Dionex Corporation. 1996. Disponível em: < <http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428tn26.pdf> >.

DONG, H.; WANG, J.-J.; CAI, G.-C.; WANG, Z. P. Technological Process of pelletizing shaft furnace in China. *China Metallurgy*, 2007.

DUTTA, R.; MOHAMMAD, S. S.; CHAKRABARTI, S.; CHAUDHURI, B.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. Reduction of hexavalent chromium in aqueous medium with zerovalent iron. *Water Environment Research*, v. 82, n. 2, p. 138-146, 2010.

EARY, L. E.; RAI, D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 degrees C. *American Journal of Science*, v. 289, n. 2, p. 180-213, 1989.

EL-SHAZLY, A. H.; MUBARAK, A. A.; KONSOWA, A. H. Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres *Desalination*, v. 185, n. 1-3, p. 307-316, 2005.

ELEUTÉRIO, L. *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. 1997. 137. (Mestrado). Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 1997

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1979.

EPA. National Priorities List (NPL). Sites with fiscal year 1982–2003. Records of Decision (RODs). US Environmental Protection Agency. 2003.

EPA, U. S. Pump and Treat of Contaminated Groundwater at the King of Prussia Technical Corporation Superfund Site, Winslow Township, New Jersey. 1998. Disponível em: < <http://costperformance.org/profile.cfm?ID=126&CaseID=126> >.

FANG, Z.; QIU, X.; HUANG, R.; QIU, X.; LI, M. Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 224-231, 2011.

FIÚZA, A.; SILVA, A.; CARVALHO, G.; DE LA FUENTE, A. V.; DELERUE-MATOS, C. Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1–3, p. 1042-1047, 2010.

FURUKAWA, Y.; KIM, J.-W.; WATKINS, J.; WILKIN, R. T. Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 24, p. 5469-5475, 2002/12/01 2002.

GALLIOS, G.; VACLAVIKOVA, M. Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. *Environmental Chemistry Letters*, v. 6, n. 4, p. 235-240, 2008/11/01 2008.

GAVASKAR, A. R.; GUPTA, N.; SASS, B. M.; JANOSY, R. J.; HICKS, J. Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. United States Department of Defenses. 2000. Disponível em: < <https://www.clu-in.org/conf/itrc/prbll_061506/prb-2.pdf> >.

GAVASKAR, A. R.; GUPTA, N.; SASS, B. M.; JANOSY, R. J.; O'SULLIVAN, D. Permeable barriers for groundwater remediation: Design, construction, and monitoring. *Environmental Progress*, v. 17, n. 4, p. 176, 1998.

GENG, B.; JIN, Z.; LI, T.; QI, X. Preparation of chitosan-stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. *Science of The Total Environment*, v. 407, n. 18, p. 4994-5000, 2009.

GERANIO, L. *Review of Zero Valent Iron and Apatite as Reactive Materials for Permeable Reactive Barrier*. 2007. Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Department of Environmental Sciences ETH Zurich, Zurich, 2007

GHEJU, M. *Chromium and the environment*. 2005. Politehnica Publishing House, Politehnica, University of Timisoara, Timisoara, Romênia, 2005

GHEJU, M.; BALCU, I. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 2: Effect of scrap iron shape and size. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1-3, p. 484-493, 2010.

GHEJU, M.; IOVI, A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1-3, p. 66-73, 2006.

GIBERT, O.; RÖTTING, T.; CORTINA, J. L.; DE PABLO, J.; AYORA, C.; CARRERA, J.; BOLZICCO, J. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). *Journal of Hazardous Materials*, v. 191, n. 1-3, p. 287-295, 2011.

GILLHAM, R.; VOGAN, J.; GUI, L.; DUCHENE, M.; SON, J. Iron Barrier Walls for Chlorinated Solvent Remediation. In: STROO, H. F. e WARD, C. H. (Ed.). *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*: Springer New York, 2010. cap. 16, p.537-571. (SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology).

GORE, D. B.; HEIDEN, E. S.; SNAPE, I.; NASH, G.; STEVENS, G. W. Grain size of activated carbon, and untreated and modified granular clinoptilolite under freeze-thaw: applications to permeable reactive barriers. *Polar Record*, v. 42, n. 02, p. 121-126, 2006.

GRIFFIN, R. A.; SHRIMP, N. F. Attenuation of Pollutants in Municipal Landfill Leachate by Clay Minerals. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio, p.157. 1978.

GROZA, N.; R., R.; PANTURU, E.; FILCENCO-OLTEANU, A.; PANTURU, R. I. Zero-Valent Iron Used for Radioactive Waste Water Treatment. *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA"*, v. 54 (68), n. 1, p. 21-25, 2009.

GUSMÃO, A. D. *Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos contaminados*. 1999. (Doutorado). Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999

HE, Y. T.; TRAINA, S. J. Cr(VI) Reduction and Immobilization by Magnetite under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 12, p. 4499-4504, 2005/06/01 2005.

HELLERICH, L. A.; NIKOLAIDIS, N. P. *A field, laboratory, and modeling study of natural attenuation processes affecting the fate and transport of hexavalent chromium in a redox variable groundwater environment*. 2004. 2004

HELLERICH, L. A.; NIKOLAIDIS, N. P. Studies of hexavalent chromium attenuation in redox variable soils obtained from a sandy to sub-wetland groundwater environment. *Water research*, v. 39, n. 13, p. 2851-2868, 2005.

HELLERICH, L. A.; PONEIERA, M. A.; NIKOLAIDIS, N. P.; SMETS, B. F.; DOBBS, G. M. Attenuation of a Mixed Chromium and Chlorinated Etjeme Ground Water Plume in Estuarine Influenced Glaciated Sediments. *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 23, n. 3, p. 74-84, 2003.

HENDERSON, A. D.; DEMOND, A. H. Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, v. 24, n. 4, p. 401-423, 2007.

HENDERSON, T. Geochemical Reduction of Hexavalent Chromium in the Trinity Sand Aquifer. *Ground Water*, v. 32, n. 3, p. 477-486, 1994.

IAB. Relatório de Sustentabilidade 2014. Instituto Aço Brasil. 2014. Disponível em: < http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf >. Acesso em: 10 de outubro de 2014.

ITRC. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions. Interstate Technology and Regulatory Cooperation. 2005. Disponível em: < <http://www.itcreweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=68> >. Acesso em: 10 de dezembro de 2014.

_____. Permeable Reactive Barrier: Technology Update. Interstate Technology & Regulatory Council. Washington, D.C., p.156. 2011.

KANEL, S. R.; CHOI, H.; KIM, J.-Y.; VIGNESWARAN, S.; SHIM, W. G. Removal of Arsenic(III) from Groundwater using Low-Cost Industrial By-products—Blast Furnace Slag. *Water Quality Researches Journal of Canada*, v. 41, n. 2, p. 130-139, 2006.

- KEUM, Y.-S.; LI, Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. *Chemosphere*, v. 54, n. 3, p. 255-263, 2004.
- KIMBROUGH, D. E.; COHEN, Y.; WINER, A. M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 1, p. 1-46, 1999/01/01 1999.
- KÖBER, R.; SCHÄFER, D.; EBERT, M.; DAHMKE, A. Coupled in situ reactors using Fe⁰ and activated carbon for the remediation of complex contaminant mixtures in groundwater. In: 275, I. P. N., Groundwater quality: natural and enhanced restoration of groundwater pollution. Groundwater Quality 2001 Conference., 2002, Sheffield, UK.
- KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, v. 17, n. 2, p. 183-194, 2004.
- KORTE, N. Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Review of Performance. Other Information: PBD: 11 Jun 2001. US Department of Energy (DOE), p.36. 2001. Disponível em: < <http://www.osti.gov/scitech//servlets/purl/814389-syl2rs/native/> >.
- KUNUKCU, Y. K. In situ bioremediation of groundwater contaminated with petroleum constituents using oxygen release compounds (ORCs). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 42, n. 7, p. 839-845, 2007/05/31 2007.
- LEE, J.; GRAETTINGER, A. J.; MOYLAN, J.; REEVES, H. W. Directed site exploration for permeable reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 222-229, 2009.
- LEE, T. R.; WILKIN, R. T. Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 116, n. 1-4, p. 47-57, 2010.
- LI, X.-Q.; CAO, J.; ZHANG, W.-X. Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 7, p. 2131-2139, 2008/04/01 2008.
- LI, Y.; GAO, B.; WU, T.; SUN, D.; LI, X.; WANG, B.; LU, F. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water research*, v. 43, 2009.
- LI, Y.; LI, J.; ZHANG, Y. Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, p. 227-228, 2012.
- LIU, T.; RAO, P.; LO, I. M. C. Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron. *Science of The Total Environment*, v. 407, n. 10, p. 3407-3414, 5/1/ 2009.
- LIU, T.; WANG, Z.-L.; ZHAO, L.; YANG, X. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 189 - 190, n. 0, p. 196-202, 2012.

LV, X.; XU, J.; JIANG, G.; XU, X. Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere*, v. 85, n. 7, p. 1204-1209, 2011.

MACKENZIE, P. D.; HORNEY, D. P.; SIVAVEC, T. M. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *Journal of Hazardous Materials*, v. 68, n. 1-2, p. 1-17, 1999.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; BOTTREL, S. E. C.; SANSIVIERO, M. T. C.; AMAYA, A.; TANCREDI, N.; LAGO, R. M. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1-3, p. 1016-1022, 2009.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1-3, p. 81-88, 2004.

MANJU, G. N.; RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water research*, v. 32, n. 10, p. 3062-3070, 1998.

MARCOLIN, C. D. *Propriedades Físicas de nitossolo e latossolos argilosos sob plantio direto*. 2006. 110. (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, 2006

MASSCHELEYN, P. H.; PARDUE, J. H.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, J. W. H. Chromium Redox Chemistry in a Lower Mississippi Valley Bottomland Hardwood Wetland. *Environmental Science & Technology*, v. 26, n. 6, p. 1217-1226, 1992/06/01 1992.

MATTUCK, R.; NIKOLAIDIS, N. P. Chromium mobility in freshwater wetlands. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 23, n. 3, p. 213-232, 1996.

MELITAS, N.; CHUFFE-MOSCOSO, O.; FARRELL., J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ Sci Technol*, v. 35, n. 19, p. 3948-3953, 2001.

MITRA, P.; SARKAR, D.; CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 54-60, 2011.

MORRISON, S. J.; METZLER, D. R.; DWYER, B. P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 56, n. 1-2, p. 99-116, 2002.

MORRISON, S. J.; SPANGLER, R. R. Chemical barriers for controlling groundwater contamination. *Environmental Progress*, v. 12, n. 3, p. 175-181, 1993.

MUNRO, L.; CLARK, M.; MCCONCHIE, D. A Bauxsol™-based Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Acid Rock Drainage. *Mine Water and the Environment*, v. 23, n. 4, p. 183-194, 2004/12/01 2004.

MYERS, T. E.; PALERMO, M. R.; OLIN, T. J.; AVERETT, D. E.; REIBLE, D. D.; MARTIN, J. L.; MCCUTCHEON, S. C. Estimating contaminant losses from components of remediation alternatives for contaminated sediments. EPA Great Lakes National Program Office. Chicago. 1996.

NAFTZ, D. L.; FULLER, C. C.; DAVIS, J. A.; MORRISON, S. J.; FELTCORN, E. M.; ROWLAND, R. C.; FREETHEY, G. W.; WILKOWSKE, C.; PIANA, M. In: (Ed.). Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients. New York, New York: Academic Press, 2002. p.401-434.

NIKOLAIDIS, N. P.; ROBBINS, G. A.; SCHERER, M.; MCANINCH, B.; BINKHORST, G.; ASIKAINEN, J.; SUIB, S. L. Vertical Distribution and Partitioning of Chromium in a Glaciofluvial Aquifer. *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 14, n. 3, p. 150-159, 1994.

NOBRE, M. M. M.; NOBRE, R. C. M.; GALVÃO, A. S. S. A permeable reactive barrier to control mercury contamination in groundwater. Fourth International Conference on remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey-CA, Batelle Institute, USA 2004.

NOOTEN, T. V.; DIELS, L.; BASTIAENS, L. Design of a Multifunctional Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Landfill Leachate Contamination: Laboratory Column Evaluation. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 23, p. 8890-8895, 2008/12/01 2008.

NOUBACTEP, C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA*, v. 36, n. 5, p. 663-670, 2010.

O'HANNESIN, S. F.; GILLHAM, R. W. Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs. *Ground Water*, v. 36, n. 1, p. 164-170, 1998.

OBIRI-NYARKO, F.; GRAJALES-MESA, S. J.; MALINA, G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, v. 111, n. 0, p. 243-259, 9// 2014.

OH, B.-T.; LEE, J.-Y.; YOON, J. Removal of contaminants in leachate from landfill by waste steel scrap and converter slag. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 29, n. 4, p. 331-336, 2007/08/01 2007.

OLAZABAL, M. A.; NIKOLAIDIS, N. P.; SUIB, S. A.; MADARIAGA, J. M. Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 10, p. 2898-2902, 1997/10/01 1997.

OLIVEIRA, P. E. F.; OLIVEIRA, L. D.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 194, n. 0, p. 393-398, 2011.

OTT, N. Permeable Reactive Barriers for Inorganics. EPA, U. S. Washington, DC: 55, 2000. Disponível em: < http://clu.in.org/download/studentpapers/ott_prb.pdf >. Acesso em: 20 de agosto de 2014.

PALMER, C. D.; PULS, R. W. Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Groundwater Issue. 1994. Disponível em: < www.epa.gov/tio/tsp/download/natatt.pdf >.

PATTERSON, R. R.; FENDORF, S.; FENDORF, M. Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 7, p. 2039-2044, 1997/07/01 1997.

PEREIRA, M. C.; COELHO, F. S.; NASCENTES, C. C.; FABRIS, J. D.; ARAÚJO, M. H.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M. Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation. *Chemosphere*, v. 81, n. 1, p. 7-12, 2010.

PÉREZ-CANDELA, M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.; TORREGROSA-MACIÁ, R. Chromium(VI) removal with activated carbons. *Water research*, v. 29, n. 9, p. 2174-2180, 1995.

PHILLIPS, D. H.; NOOTEN, T. V.; BASTIAENS, L.; RUSSELL, M. I.; DICKSON, K.; PLANT, S.; AHAD, J. M. E.; NEWTON, T.; ELLIOT, T.; KALIN, R. M. Ten Year Performance Evaluation of a Field-Scale Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier Installed to Remediate Trichloroethene Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 3861-3869, 2010/05/15 2010.

PULS, R. W. Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned on Design, Contaminant Treatment, Longevity, Performance Monitoring and Cost - An Overview. In: (Ed.). *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*: Springer Netherlands, v.69, 2006. p.221-229. (NATO Science Series).

PULS, R. W.; PAUL, C. J.; POWELL, R. M. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Applied Geochemistry*, v. 14, n. 8, p. 989-1000, 1999.

QIU, R.; CHENG, F.; GAO, R.; LI, J. Ammonia nitrogen removal from micro-polluted river by permeable reactive barriers: lab-scale study with steel slag and fly ash brick in combination as reactive media. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 1-3, p. 365-374, 2014/01/02 2013.

RAI, D.; SASS, B. M.; MOORE, D. A. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, v. 26, n. 3, p. 345-349, 1987/02/01 1987.

REIS, W. L. C.; ECHTERNACHT, J. H.; OLIVEIRA, J. R.; CASTRO, E. F. Reciclagem do ferro metálico contido em lama de aciaria. XXXVIII Seminário de aciaria-Internacional, 2007, Belo Horizonte, Brasil.

RIBEIRO, R. A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. V. Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª Aproximação. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais - CFSEMG. Viçosa, MG, p.359. 1999.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water research*, v. 25, n. 7, p. 807-816, 1991.

RICHARDS, P. Seven-year performance evaluation of a permeable reactive barrier. *Remediation Journal*, v. 18, n. 3, p. 63-78, 2008.

RIOJA, J. D. C. C. *Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico*. 2009. 91. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009

ROEHL, K. E.; MEGGYES, T.; SIMON, F.; STEWART, D. I. *Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers*. New York: Elsevier Science, 2005. 244.

SALAZAR, F. N. P. *Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluente oleoso industrial por processo oxidativo avançado*. 2008. 82. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008

SANTOS, S. V.; CALIXTO, N. C. Z.; ANDRADE, L. N.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Aplicação de adsorventes de baixo custo para remoção de compostos recalcitrantes., 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção & 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, 2012, Recife, PE.

SANTOS, S. V. D. *Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas* 2013. 99. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013

SASAKI, K.; NUKINA, S.; WILOPO, W.; HIRAJIMA, T. Removal of Arsenate in Acid Mine Drainage by a Permeable Reactive Barrier Bearing Granulated Blast Furnace Slag: Column Study. *MATERIALS TRANSACTIONS*, v. 49, n. 4, p. 835-844, 2008.

SAYLES, G. D.; YOU, G.; WANG, M.; KUPFERLE, M. J. DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 12, p. 3448-3454, 1997/12/01 1997.

SCHERER, M. M.; RICHTER, S.; VALENTINE, R. L.; ALVAREZ, P. J. J. Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up. *Critical Reviews in Microbiology*, v. 26, n. 4, p. 221-264, 2000.

SHEA, P. J.; MACHACEK, T. A.; COMFORT, S. D. Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron. *Environmental Pollution*, v. 132, n. 2, p. 183-188, 2004.

SHI, L.-N.; ZHANG, X.; CHEN, Z.-L. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water research*, v. 45, n. 2, p. 886-892, 2011.

SINGH, R.; MISRA, V.; SINGH, R. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 184, n. 6, p. 3643-3651, 2012.

SKINNER, S. J.; SCHUTTE, C. F. The feasibility of a permeable reactive barrier to treat acidic sulphate- and nitrate-contaminated groundwater. *Water SA*, v. 32, n. 2, p. 129-136, 2006.

SOUZA, E. L. *Estudo de pares metálicos e bimetálicos associados por material condutor - ênfase na condutividade elétrica*. 2001. (Mestrado). REDEMAT2001

SOUZA, E. L. *Estudo e desenvolvimento de um processo de tratamento de resíduos siderúrgicos através da técnica de bombardeamento ultra-sônico*. 2006. (Doutorado). REDEMAT2006

SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2. Elsevier, 2003. 345.

SU, C.; PULS, R. W. Significance of iron(II,III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zerovalent iron in laboratory column tests. *Environ Sci Technol*, v. 38, n. 19, p. 5224-5231., 2004.

SU, F.; LAMPINEN, H.-O.; ROBINSON, R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing. *ISIJ International*, v. 44, p. 770-776, 2004.

TAZIOLI, A.; FRATALOCCHI, E.; PASQUALINI, E. Reactive barriers for remediation of polluted soils: A case study. *4th, International congress on environmental geotechnics*, p. 673 - 678, 2002.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; NAIDU, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 14, n. 2, p. 145-156, 3// 2008.

WANNER, C.; ZINK, S.; EGGENBERGER, U.; MÄDER, U. Assessing the Cr(VI) reduction efficiency of a permeable reactive barrier using Cr isotope measurements and 2D reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 131, p. 54-63, 2012.

WEISENER, C. G.; SALE, K. S.; SMYTH, D. J. A.; BLOWES, D. W. Field Column Study Using Zerovalent Iron for Mercury Removal from Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 16, p. 6306-6312, 2005/08/01 2005.

WILKENS, J.; SHOEMAKER, S. H.; BAZELA, W. B.; EGLER, A. P.; SINHA, R.; BAIN, J. G. Arsenic Removal from Groundwater Using a BOF Slag at the DuPont East Chicago (IN) Site. RTDF PRB Action Team Meeting, 2003, Niagara Falls.

WILKIN, R. T.; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; BEAK, D. G.; LEE, T. R. Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1.

- Hydrogeochemical studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 106, n. 1-2, p. 1-14, 2009.
- WILKIN, R. T.; MCNEIL, M. S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, v. 53, n. 7, p. 715-725, 2003.
- WILKIN, R. T.; PULS, R. W. Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 1 Performance Evaluations at Two Sites. U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, p.135. 2003.
- WILKIN, R. T.; SU, C.; FORD, R. G.; PAUL, C. J. Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 12, p. 4599-4605, 2005/06/01 2005.
- WITTBRODT, P. R.; PALMER, C. D. Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 8, p. 2470-2477, 1996/07/01 1996.
- WU, H.; LIN, Y.; WU, J.; ZENG, L.; ZENG, D.; DU, J. Surface Adsorption of Iron Oxide Minerals for Phenol and Dissolved Organic Matter. *Earth Science Frontiers*, v. 15, n. 6, p. 133-141, 2008.
- WU, Y.; ZHANG, J.; TONG, Y.; XU, X. Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 2-3, p. 1640-1645, 2009.
- YANG, J.; CAO, L.; GUO, R.; JIA, J. Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2,4-dichlorophenol in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, n. 1-3, p. 782-787, 2010.
- YANG, K.; XING, B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 4, p. 1095-1100, 2009.
- YEH, C.-H.; LIN, C.-W.; WU, C.-H. A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: Microbial community distribution and removal efficiencies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 74-80, 2010.
- YOON, I.-H.; BANG, S.; CHANG, J.-S.; GYU KIM, M.; KIM, K.-W. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 855-862, 2011.
- YUAN, P.; FAN, M.; YANG, D.; HE, H.; LIU, D.; YUAN, A.; ZHU, J.; CHEN, T. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3, p. 821-829, 2009.

ZAKI, M. M.; NIRDOSH, I.; SEDAHMED, G. H. Removal of Hexavalent Chromium from Effluents by Indirect Reduction in a Redox Flow Galvanic Cell with Mesh Electrodes. *International Journal of Environmental Protection(IJEP)*, 1998.

ZAYED, A.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, v. 249, n. 1, p. 139-156, 2003.

ZHANG, Y.; LI, Y.; LI, J.; SHENG, G.; ZHANG, Y.; ZHENG, X. Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, v. 185–186, n. 0, p. 243-249, 2012.

ANEXOS

ANEXO 1 – LAUDO CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LAMA FINA DE ACIARIA E CLASSIFICAÇÃO ABNT

RESULTADOS DA AMOSTRA LAMA - FINA LDG (ACIARIA 2)

Local da coleta:

Caçamba de armazenamento da lama advinda do filtro a vácuo e classificador primário OG-2

NBR 10004:2004 - Massa Bruta

NBR 10004:2004 - Parâmetros na Massa Bruta - Resíduo sólido

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10004:2004-MB	Método de Referência
Estado físico	---	---	---	Sólido	---	Definição (vide nota)
pH em água (1:1)	---	---	0 e 14	10,76	Entre 2,0 e 12,5	EPA 9045 D
Característica de corrosividade	---	---	---	Não corrosivo	Não corrosivo	ABNT NBR 10004:2004
Teste de inflamabilidade	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de inflamabilidade	---	---	---	Não inflamável	Não inflamável	ABNT NBR 10004:2004
Material instável	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Material reage violentamente com a água	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Material gera gases, vapores ou fumos tóxicos	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Cianetos (HCN liberável)	[74-90-8]	mg/Kg	0,30	< 0,30	250	USEPA 9010C / 9014
Sulfetos (H ₂ S liberável)	[18496-25-8]	mg/Kg	0,10	< 0,10	500	USEPA 9030B / 9034
Característica de reatividade	---	---	---	Não reativo	Não reativo	ABNT NBR 10004:2004
Presença de substâncias listadas no anexo C (avaliada pelas informações de pré-caracterização)	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de toxicidade	---	---	---	Não tóxico	Não tóxico	ABNT NBR 10004:2004
Presença suspeita de microorganismos ou toxinas (informações de pré-caracterização)	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de patogenicidade	---	---	---	Não patogênico	Não patogênico	ABNT NBR 10004:2004
Oleos e Graxas Minerais	---	% m/m	0,15	< 0,15	(vide nota)	SM21 5520.F
Líquidos Livres	---	mL	0,1	Ausente	Ausente	NBR 12988

NBR 10005:2004 – Lixiviado

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Dados de Preparo

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Teor de sólidos suspensos	---	% m/m	---	100,0	---	NBR 10005:2004
Teor de sólidos secos	---	% m/m	0,01	68,5	---	SM21 2540 B
pH para a escolha da solução extratora	---	---	0 - 14	9,89	---	SM21 4500- H'B
pH após a adição do ácido	---	---	0 - 14	7,58	---	SM21 4500- H'B
Solução de extração	---	---	---	2	---	NBR 10005:2004
Massa – extr.lix.compostos voláteis	---	g	0,01	25,22	---	NBR 10005:2004
Volume de extr.Lix. comp.voláteis	---	mL	---	500	---	NBR 10005:2004
Massa – extr.lix.compostos não voláteis	---	g	0,01	50,04	---	NBR 10005:2004
Volume de extr.Lix. comp. não voláteis	---	mL	---	1000	---	NBR 10005:2004
Tempo de Lixiviação	---	Horas	---	18	---	NBR 10005:2004
pH final do extrato Lixiviado	---	---	0 - 14	4,65	---	SM21 4500- H'B

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Inorgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Prata	[7440-22-4]	mg/L	0,003	< LQ	5	SM21 3120 B
Arsênio	[7440-38-2]	mg/L	0,04	< LQ	1	SM21 3120 B
Cádmio	[7440-43-9]	mg/L	0,003	< LQ	0,5	SM21 3120 B
Mercurio	[7439-97-6]	mg/L	0,0005	< LQ	0,1	EPA 7470.A
Chumbo	[7439-92-1]	mg/L	0,03	< LQ	1	SM21 3120 B
Selênio	[7782-49-2]	mg/L	0,09	< LQ	1	SM21 3120 B
Bário	[7440-39-3]	mg/L	0,005	0,20	70	SM21 3120 B
Cromo Total	[7440-47-3]	mg/L	0,002	< LQ	5	SM21 3120 B
Fluoretos	---	mg/L	0,07	1,35	150	SM21 4500-F C

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Orgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Benzeno	[71-43-2]	mg/L	0,04	< LQ	0,5	EPA 8260 B
Clorobenzeno	[108-90-7]	mg/L	0,01	< LQ	100	EPA 8260 B
Clorofórmio	[67-66-3]	mg/L	0,04	< LQ	6	EPA 8260 B
1,4-Diclorobenzeno	[106-46-7]	mg/L	0,04	< LQ	7,5	EPA 8260 B
1,2-Dicloroetano	[107-06-2]	mg/L	0,04	< LQ	1	EPA 8260 B
Hexaclorobutadieno	[87-68-3]	mg/L	0,04	< LQ	0,5	EPA 8260 B
Tetracloroeto de Carbono	[56-23-5]	mg/L	0,04	< LQ	0,2	EPA 8260 B
Cloroeto de vinila	[75-01-4]	mg/L	0,4	< LQ	0,5	EPA 8260 B
Endrin	[72-20-8]	mg/L	0,001	< LQ	0,06	EPA 8270 D
Hexaclorobenzeno	[118-74-1]	mg/L	0,001	< LQ	0,1	EPA 8270 D
Lindano (g BHC)	[58-89-9]	mg/L	0,001	< LQ	0,2	EPA 8270 D
Metoxicloro	[72-43-5]	mg/L	0,001	< LQ	2	EPA 8270 D
Benzo(a)pireno	[50-32-8]	mg/L	0,002	< LQ	0,07	EPA 8270 D
2,4,5-Triclorofenol	[96-95-4]	mg/L	0,01	< LQ	400	EPA 8270 D
2,4,6-Triclorofenol	[88-06-2]	mg/L	0,01	< LQ	20	EPA 8270 D
2,4-Dinitrotolueno	[121-14-2]	mg/L	0,01	< LQ	0,13	EPA 8270 D
Hexacloroetano	[87-68-3]	mg/L	0,01	< LQ	3	EPA 8270 D
Nitrobenzeno	[98-95-3]	mg/L	0,01	< LQ	2	EPA 8270 D
Pentaclorofenol	[87-96-5]	mg/L	0,01	< LQ	0,9	EPA 8270 D
2,4,5-T	[93-76-5]	mg/L	0,002	< LQ	0,2	EPA 8270 D
2,4,5-TP	[93-72-1]	mg/L	0,01	< LQ	1	EPA 8270 D
2,4-D	[94-75-7]	mg/L	0,01	< LQ	3	EPA 8270 D
Toxafeno	[8001-35-2]	mg/L	0,002	< LQ	0,5	EPA 8270 D
Aldrin e Dieldrin	[309-00-2][60-57-1]	mg/L	0,001	< LQ	0,003	EPA 8270 D
Clordano (isômeros)	[5103-71-9][5103-74-2]	mg/L	0,001	< LQ	0,02	EPA 8270 D
DDT (p,p-DDT + p,p-DDE + p,p-DDD)	[72-54-3][72-55-9][50-29-3]	mg/L	0,001	< LQ	0,2	EPA 8270 D
1,1-Dicloroetileno	[75-35-4]	mg/L	0,04	< LQ	3	EPA 8260 B
Tetracloroetileno	[127-18-4]	mg/L	0,04	< LQ	4	EPA 8260 B
Tricloroetileno	[79-01-6]	mg/L	0,04	< LQ	7	EPA 8260 B
Piridina	[110-86-1]	mg/L	0,01	< LQ	5	EPA 8260 B
Metilacetona	[78-93-3]	mg/L	0,5	< LQ	200	EPA 8260 B
Heptacloro e seu epóxido	[76-44-3][1024-57-3]	mg/L	0,001	< LQ	0,003	EPA 8270 D
o-Cresol	[96-48-7]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
m-Cresol	[108-39-4]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
p-Cresol	[106-44-5]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
Cresol Total	[108-39-4][96-48-7][106-44-5]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D

NBR 10006:2004 – Solubilizado**NBR 10006:2004 - Solubilizado - Dados de Preparo**

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Teor de Umidade (%)	---	% m/m	0,01	31,5	---	SM21 2540 B
pH final do extrato solubilizado	---	---	0 - 14	11,85	---	SM21 4500- H'B

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Inorgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Alumínio	[7429-90-5]	mg/L	0,07	< LQ	0,2	SM21 3120 B
Prata	[7440-22-4]	mg/L	0,003	< LQ	0,05	SM21 3120 B
Arsênio	[7440-38-2]	mg/L	0,001	< LQ	0,01	SM21 3120 B mod
Cádmio	[7440-43-9]	mg/L	0,003	< LQ	0,005	SM21 3120 B
Cobre	[7440-50-8]	mg/L	0,003	< LQ	2	SM21 3120 B
Ferro	[7439-89-6]	mg/L	0,002	< LQ	0,3	SM21 3120 B
Mercurio	[7439-97-6]	mg/L	0,0005	< LQ	0,001	EPA 7470.A
Manganês	[7439-96-5]	mg/L	0,002	< LQ	0,1	SM21 3120 B
Sódio	[7440-23-5]	mg/L	0,50	7,74	200	SM21 3120 B
Chumbo	[7439-92-1]	mg/L	0,002	< LQ	0,01	SM21 3113 B
Selênio	[7782-49-2]	mg/L	0,002	< LQ	0,01	SM21 3113 B
Zinco	[7440-66-6]	mg/L	0,006	0,75	5	SM21 3120 B
Bário	[7440-39-3]	mg/L	0,005	0,10	0,7	SM21 3120 B
Nitrato (como N)	---	mg/L	0,10	0,70	10	SM21 4500- NO ₃ -F
Cromo Total	[7440-47-3]	mg/L	0,002	< LQ	0,05	SM21 3120 B
Cianetos	---	mg/L	0,02	< LQ	0,07	SM21 4500-CN C/4500-CN F
Fluoretos	---	mg/L	0,07	9,37	1,5	SM21 4500-F C
Sulfato (expresso como SO ₄)	[14808-79-8]	mg/L	1,00	1,30	250	SM21 4500- SO ₄ ²⁻ E
Cloretos	[16887-00-6]	mg/L	2	4,74	250	SM21 4500- Cl D

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Orgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Endrin	[72-20-8]	mg/L	0,0002	< LQ	$6,0 \times 10^{-4}$	EPA 8270 D
Fenóis Totais	[108-95-2]	mg/L	0,001	0,003	0,01	EPA 420.1
Hexaclorobenzeno	[118-74-1]	mg/L	0,001	< LQ	$1,0 \times 10^{-3}$	EPA 8270 D
Lindano (g BHC)	[58-89-9]	mg/L	0,001	< LQ	$2,0 \times 10^{-3}$	EPA 8270 D
Metoxicloro	[72-43-5]	mg/L	0,001	< LQ	0,02	EPA 8270 D
Surfactantes	---	mg/L	0,04	< LQ	0,5	SM21 5540.C
2,4,5-T	[93-76-5]	mg/L	0,002	< LQ	$2,0 \times 10^{-3}$	EPA 8270 D
2,4,5-TP	[93-72-1]	mg/L	0,01	< LQ	0,03	EPA 8270 D
2,4-D	[94-75-7]	mg/L	0,01	< LQ	0,03	EPA 8270 D
Toxafeno	[8001-35-2]	mg/L	0,002	< LQ	$5,0 \times 10^{-3}$	EPA 8270 D
Aldrin e Dieldrin	[309-00-2][60-57-1]	mg/L	2×10^{-5}	< LQ	$3,0 \times 10^{-5}$	EPA 8270 D
Clordano (isômeros)	[5103-71-9][5103-74-2]	mg/L	0,0002	< LQ	$2,0 \times 10^{-4}$	EPA 8270 D
DDT (isômeros)	[72-54-8][72-55-9][50-29-3]	mg/L	0,001	< LQ	$2,0 \times 10^{-3}$	EPA 8270 D
Heptacloro e seu epóxido	[76-44-8][1024-57-9]	mg/L	2×10^{-5}	< LQ	$3,0 \times 10^{-5}$	EPA 8270 D

CONCLUSÃO

Massa Bruta: Os parâmetros analisados apresentaram concentrações adequadas às indicadas na norma ABNT/NBR 10004:2004.

Lixiviado: Os parâmetros analisados apresentaram concentrações adequadas às indicadas no Anexo F da norma ABNT/NBR 10004:2004.

Solubilizado: Os parâmetros analisados Fluoretos apresentaram concentrações superiores às indicadas no Anexo G da norma ABNT/NBR 10004:2004.

Baseado nos resultados obtidos para a amostra, a classificação foi:

Classe II A - Resíduo Não - Inerte.

ANEXO 2 – LAUDO CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LAMA GROSSA DE ACIARIA E CLASSIFICAÇÃO ABNT

RESULTADOS DA AMOSTRA LAMA - GROSSA LDG (ACIARIA 2)

Local da coleta:

Caçamba de armazenamento da lama no pé de pato do OG-2

NBR 10004:2004 - Massa Bruta

NBR 10004:2004 - Parâmetros na Massa Bruta - Resíduo sólido

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10004:2004-MB	Método de Referência
Estado físico	---	---	---	Sólido	---	Definição (vide nota)
pH em água (1:1)	---	---	0 e 14	11,55	Entre 2,0 e 12,5	EPA 9045 D
Característica de corrosividade	---	---	---	Não corrosivo	Não corrosivo	ABNT NBR 10004:2004
Teste de inflamabilidade	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de inflamabilidade	---	---	---	Não inflamável	Não inflamável	ABNT NBR 10004:2004
Material instável	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Material reage violentamente com a água	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Material gera gases, vapores ou fumos tóxicos	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Cianetos (HCN liberável)	[74-90-8]	mg/Kg	0,30	< 0,30	250	USEPA 9010C / 9014
Sulfetos (H ₂ S liberável)	[18496-25-8]	mg/Kg	0,10	< 0,10	500	USEPA 9030B / 9034
Característica de reatividade	---	---	---	Não reativo	Não reativo	ABNT NBR 10004:2004
Presença de substâncias listadas no anexo C (avaliada pelas informações de pré-caracterização)	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de toxicidade	---	---	---	Não tóxico	Não tóxico	ABNT NBR 10004:2004
Presença suspeita de microorganismos ou toxinas (informações de pré-caracterização)	---	---	---	Não	---	ABNT NBR 10004:2004
Característica de patogenicidade	---	---	---	Não patogênico	Não patogênico	ABNT NBR 10004:2004
Óleos e Graxas Minerais	---	% m/m	0,15	< 0,15	(vide nota)	SM21 5520_F
Líquidos Livres	---	mL	0,1	Ausente	Ausente	NBR 12988

NBR 10005:2004 – Lixiviado

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Dados de Preparo

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Teor de sólidos suspensos	---	% m/m	---	100,0	---	NBR 10005:2004
Teor de sólidos secos	---	% m/m	0,01	88,0	---	SM21 2540 B
pH para a escolha da solução extratora	---	---	0 - 14	11,58	---	SM21 4500- H ^{TB}
pH após a adição do ácido	---	---	0 - 14	11,40	---	SM21 4500- H ^{TB}
Solução de extração	---	---	---	2	---	NBR 10005:2004
Massa – extr.lix.compostos voláteis	---	g	0,01	25,01	---	NBR 10005:2004
Volume de extr.Lix. comp.voláteis	---	mL	---	500	---	NBR 10005:2004
Massa – extr.lix.compostos não voláteis	---	g	0,01	50,20	---	NBR 10005:2004
Volume de extr.Lix. comp. não voláteis	---	mL	---	1000	---	NBR 10005:2004
Tempo de Lixiviação	---	Horas	---	18	---	NBR 10005:2004
pH final do extrato Lixiviado	---	---	0 - 14	4,39	---	SM21 4500- H ^{TB}

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Inorgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Prata	[7440-22-4]	mg/L	0,003	< LQ	5	SM21 3120 B
Arsênio	[7440-38-2]	mg/L	0,04	< LQ	1	SM21 3120 B
Cádmio	[7440-43-9]	mg/L	0,003	< LQ	0,5	SM21 3120 B
Mercúrio	[7439-97-6]	mg/L	0,0005	< LQ	0,1	EPA 7470.A
Chumbo	[7439-92-1]	mg/L	0,03	< LQ	1	SM21 3120 B
Selênio	[7782-49-2]	mg/L	0,09	< LQ	1	SM21 3120 B
Bário	[7440-39-3]	mg/L	0,005	0,17	70	SM21 3120 B
Cromo Total	[7440-47-3]	mg/L	0,002	< LQ	5	SM21 3120 B
Fluoretos	---	mg/L	0,07	1,44	150	SM21 4500-F C

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Orgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10005:2004 - Lix	Método de Referência
Benzeno	[71-43-2]	mg/L	0,04	0,13	0,5	EPA 8260 B
Clorobenzeno	[108-90-7]	mg/L	0,01	< LQ	100	EPA 8260 B
Clorofórmio	[67-66-3]	mg/L	0,04	< LQ	6	EPA 8260 B
1,4-Diclorobenzeno	[106-46-7]	mg/L	0,04	< LQ	7,5	EPA 8260 B
1,2-Dicloroetano	[107-06-2]	mg/L	0,04	< LQ	1	EPA 8260 B
Hexaclorobutadieno	[67-68-3]	mg/L	0,04	< LQ	0,5	EPA 8260 B
Tetracloroeto de Carbono	[56-23-5]	mg/L	0,04	< LQ	0,2	EPA 8260 B
Cloreto de vinila	[75-01-4]	mg/L	0,4	< LQ	0,5	EPA 8260 B
Endrin	[72-20-8]	mg/L	0,001	< LQ	0,06	EPA 8270 D
Hexaclorobenzeno	[118-74-1]	mg/L	0,001	< LQ	0,1	EPA 8270 D
Lindano (g BHC)	[56-89-9]	mg/L	0,001	< LQ	0,2	EPA 8270 D
Metoxicloro	[72-43-5]	mg/L	0,001	< LQ	2	EPA 8270 D
Benzo(a)pireno	[50-32-8]	mg/L	0,002	< LQ	0,07	EPA 8270 D
2,4,5-Triclorofenol	[96-95-4]	mg/L	0,01	< LQ	400	EPA 8270 D
2,4,6-Triclorofenol	[86-06-2]	mg/L	0,01	< LQ	20	EPA 8270 D
2,4-Dinitrotolueno	[121-14-2]	mg/L	0,01	< LQ	0,13	EPA 8270 D
Hexacloroetano	[67-68-3]	mg/L	0,01	< LQ	3	EPA 8270 D
Nitrobenzeno	[98-95-3]	mg/L	0,01	< LQ	2	EPA 8270 D
Pentaclorofenol	[67-86-5]	mg/L	0,01	< LQ	0,9	EPA 8270 D
2,4,5-T	[93-76-5]	mg/L	0,002	< LQ	0,2	EPA 8270 D
2,4,5-TP	[93-72-1]	mg/L	0,01	< LQ	1	EPA 8270 D
2,4-D	[94-75-7]	mg/L	0,01	< LQ	3	EPA 8270 D
Toxafeno	[8001-35-2]	mg/L	0,002	< LQ	0,5	EPA 8270 D
Aldrin e Dieldrin	[309-00-2][60-57-1]	mg/L	0,001	< LQ	0,003	EPA 8270 D
Clordano (isômeros)	[5103-71-9][5103-74-2]	mg/L	0,001	< LQ	0,02	EPA 8270 D
DDT (p,p-DDT + p,p-DDE + p,p-DDD)	[72-54-8][72-55-9][50-29-3]	mg/L	0,001	< LQ	0,2	EPA 8270 D
1,1-Dicloroetileno	[75-35-4]	mg/L	0,04	< LQ	3	EPA 8260 B
Tetracloroetileno	[127-18-4]	mg/L	0,04	0,46	4	EPA 8260 B
Tricloroetileno	[79-01-6]	mg/L	0,04	< LQ	7	EPA 8260 B
Piridina	[110-86-1]	mg/L	0,01	< LQ	5	EPA 8260 B
Metilacetona	[78-93-3]	mg/L	0,5	< LQ	200	EPA 8260 B
Heptacloro e seu epóxido	[76-44-8][1024-57-3]	mg/L	0,001	< LQ	0,003	EPA 8270 D
o-Cresol	[96-45-7]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
m-Cresol	[108-39-4]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
p-Cresol	[106-44-5]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D
Cresol Total	[108-39-4][96-45-7][106-44-5]	mg/L	0,01	< LQ	200	EPA 8270 D

NBR 10006:2004 – Solubilizado**NBR 10006:2004 - Solubilizado - Dados de Preparo**

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Teor de Umidade (%)	---	% m/m	0,01	12,0	---	SM21 2540 B
pH final do extrato solubilizado	---	---	0 - 14	12,08	---	SM21 4500- H'B

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Inorgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Alumínio	[7429-90-5]	mg/L	0,07	< LQ	0,2	SM21 3120 B
Prata	[7440-22-4]	mg/L	0,003	< LQ	0,05	SM21 3120 B
Arsênio	[7440-38-2]	mg/L	0,001	< LQ	0,01	SM21 3120 B mod
Cádmio	[7440-43-9]	mg/L	0,003	< LQ	0,005	SM21 3120 B
Cobre	[7440-50-8]	mg/L	0,003	< LQ	2	SM21 3120 B
Ferro	[7439-89-6]	mg/L	0,002	< LQ	0,3	SM21 3120 B
Mercúrio	[7439-97-6]	mg/L	0,0005	< LQ	0,001	EPA 7.470.A
Manganês	[7439-96-5]	mg/L	0,002	< LQ	0,1	SM21 3120 B
Sódio	[7440-23-5]	mg/L	0,50	6,99	200	SM21 3120 B
Chumbo	[7439-92-1]	mg/L	0,002	< LQ	0,01	SM21 3113 B
Selênio	[7782-49-2]	mg/L	0,002	< LQ	0,01	SM21 3113 B
Zinco	[7440-66-6]	mg/L	0,006	< LQ	5	SM21 3120 B
Bário	[7440-39-3]	mg/L	0,005	0,38	0,7	SM21 3120 B
Nitrato (como N)	---	mg/L	0,10	< LQ	10	SM21 4500- NO ₃ -F
Cromo Total	[7440-47-3]	mg/L	0,002	< LQ	0,05	SM21 3120 B
Cianetos	---	mg/L	0,02	< LQ	0,07	SM21 4500-CN C/4500-CN F
Fluoretos	---	mg/L	0,07	6,35	1,5	SM21 4500-F C
Sulfato (expresso como SO ₄)	[14808-79-8]	mg/L	1,00	1,30	250	SM21 4500- SO ₄ ²⁻ E
Cloretos	[16887-00-6]	mg/L	2	28,6	250	SM21 4500- Cl D

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Orgânicos

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ	Resultados analíticos	NBR 10006:2004-Sol	Método de Referência
Endrin	[72-20-8]	mg/L	0,0002	< LQ	6,0 x 10 ⁻⁴	EPA 8270 D
Fenóis Totais	[108-96-2]	mg/L	0,001	0,005	0,01	EPA 420.1
Hexaclorobenzeno	[118-74-1]	mg/L	0,001	< LQ	1,0 x 10 ⁻³	EPA 8270 D
Lindano (g BHC)	[58-89-9]	mg/L	0,001	< LQ	2,0 x 10 ⁻³	EPA 8270 D
Metoxicloro	[72-43-5]	mg/L	0,001	< LQ	0,02	EPA 8270 D
Surfactantes	---	mg/L	0,04	< LQ	0,5	SM21 5540.C
2,4,5-T	[93-76-5]	mg/L	0,002	< LQ	2,0 x 10 ⁻³	EPA 8270 D
2,4,5-TP	[93-72-1]	mg/L	0,01	< LQ	0,03	EPA 8270 D
2,4-D	[94-75-7]	mg/L	0,01	< LQ	0,03	EPA 8270 D
Toxafeno	[8001-35-2]	mg/L	0,002	< LQ	5,0 x 10 ⁻³	EPA 8270 D
Aldrin e Dieldrin	[309-00-2][60-57-1]	mg/L	2 x 10 ⁻⁵	< LQ	3,0 x 10 ⁻⁵	EPA 8270 D
Clordano (isômeros)	[5103-71-9][5103-74-2]	mg/L	0,0002	< LQ	2,0 x 10 ⁻⁴	EPA 8270 D
DDT (isômeros)	[72-54-8][72-55-9][50-29-3]	mg/L	0,001	< LQ	2,0 x 10 ⁻³	EPA 8270 D
Heptacloro e seu epóxido	[76-44-8][1024-57-3]	mg/L	2 x 10 ⁻⁵	< LQ	3,0 x 10 ⁻⁵	EPA 8270 D

CONCLUSÃO

Massa Bruta: Os parâmetros analisados apresentaram concentrações adequadas às indicadas na norma ABNT/NBR 10004:2004.

Lixiviado: Os parâmetros analisados apresentaram concentrações adequadas às indicadas no Anexo F da norma ABNT/NBR 10004:2004.

Solubilizado: Os parâmetros analisados Fluoretos apresentaram concentrações superiores às indicadas no Anexo G da norma ABNT/NBR 10004:2004.

Baseado nos resultados obtidos para a amostra, a classificação foi:

Classe II A - Resíduo Não - Inerte.