

UFMG 693^a

D. 415^a

Flávia dos Santos Coelho

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS
Fe(0)-ÓXIDOS DE FERRO EM PROCESSOS REDUTIVOS PARA
REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2008



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Preparo, Caracterização e Aplicação de Compósitos Fe(0)-Óxidos de Ferro em
Processos Redutivos para Remediação Ambiental"**

Flávia dos Santos Coelho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Dr. José Domingos Fabris - Orientador
UFMG


Prof. Dr. Rochel Montero Lago - Co-Orientador
UFMG


Profa. Dra. Maria Helena de Araújo
UFMG


Profa. Dr. Clésia Cristina Nascentes
UFMG

Belo Horizonte, 20 de fevereiro de 2008.

O senhor...Mire e veja: o mais importante e bonito, do mundo é isto: que as pessoas não estão sempre iguais, ainda não foram terminadas – mas que elas vão sempre mudando. Afinam ou desafinam. Verdade maior. É o que a vida me ensinou. Isso que me alegra, montão.

João Guimarães Rosa

Agradecimentos

À mamãe Nilza, minha estrela de toda a vida. Pela força e amor eternos. Ao encantado pai, que nunca precisou me dizer nada pra me ensinar como era ser uma pessoa boa e querida.

Ao meu irmão Bruno, por me oferecer tudo que é seu e receber tudo que é meu.

À vovó Maria, pela felicidade nas horinhas de descuido.

As tias, tios e primos queridos, por semearem de graça o amor por aí.

Às irmãs de desde muito tempo, Mariana, Carol, Fabiana, Brenda e Fernanda, por serem amigas de raízes, verdadeiras. Ao mais novo grande amigo Ygor, por não me entender quando eu quero ser autista (Valeu juventude!).

Aos que fazem do Coltec um lugar inesquecível, incrível, que une a gente pra vida toda, até hoje não sei como.

Às amigas de depois de grande, Ju, Si e Ana, pelos telefonemas que me procuravam quando eu estava perdidona.

Aos amigos Otávia, Érika e Mateus, que me receberam quando eu caí de pára-quedas.

Ao Fabris, pela enorme PACIÊNCIA.

Ao Rochel, por me mostrar a direção. A todo o pessoal do seu laboratório, a quem eu incomodei infinitas vezes!

Ao Marcio, pelas risadas e dicas. Por me respeitar como química e falar comigo de igual pra igual. Ao Vitor Boi, Fernando, Ana Rosa, Diana e Fernanda, por dividirem o Fabris comigo.

Aos amigos do LANAGRO, que me fizeram sentir em casa desde o primeiro dia que pus os pés lá.

Aos funcionários do DQ, pelas regras que eu os fiz quebrar. Um obrigado muito especial a Paulete e a Kátia, pelos protocolos que me ensinaram a seguir.

Ao pessoal do Laboratório de Física Aplicada do CDTN, pelas medidas e esforços sem medida.

Ao CNPQ, pela ajuda financeira enquanto eu precisei.

"Amigo, para mim, é só isto: é a pessoa com quem a gente gosta de conversar, do igual o igual, desarmado. O de que um tira prazer de estar próximo. Só isto, quase; e os todos sacrifícios. Ou — amigo — é que a gente seja, mas sem precisar de saber o porquê é que é."

Beijão e Obrigada, de novo, mil vezes!

RESUMO

A redução do Cr(VI) em meio aquoso por compósitos do tipo Fe(0)/Fe₃O₄ foi avaliada neste trabalho em procedimentos de bancada, sobretudo quanto a eficiência dos processos químicos fundamentais. Os resultados obtidos mostraram que a combinação de Fe(0) e Fe₃O₄ por meio de trituração manual produz um sistema muito ativo para a redução de Cr(VI). Os resultados das análises dos compósitos por espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostraram que, após a trituração dos dois sólidos, as partículas de Fe₃O₄ recobrem as partículas de Fe(0). A maior eficiência dos compósitos, em relação ao ferro metálico e à magnetita, isoladamente, pode ser explicada por um modelo que sugere a formação de espécies mais ativas na superfície do sistema Fe(0)/Fe₃O₄. Segundo tal modelo, a maior atividade do sistema Fe(0)/Fe₃O₄ estaria relacionada ao processo de redução do Fe³⁺ formado após a redução do Cr(VI), através da transferência de elétrons do Fe(0) para o Fe³⁺ superficial, regenerando o Fe²⁺, que é ativo no processo. A reação de redução do Cr(VI) ocorre basicamente em fase heterogênea, sendo favorecida em valores de pH abaixo do ponto de carga zero da magnetita, quando a superfície do compósito está carregada positivamente e a atração eletrostática do cromato contribui para o aumento da velocidade da reação. O processo de redução do Cr(VI) conduz ao aumento do pH devido ao consumo de íons H⁺, com uma diminuição progressiva da taxa de reação. Porém, a atividade do sistema Fe(0)/Fe₃O₄ pode ser regenerada pelo aumento da acidez do meio. O compósito pode ser, então, reutilizado várias vezes, em um mesmo processo. A redução do Cr(VI) em meio aquoso pelo sistema Fe(0)/Fe₃O₄ conduz à formação de compostos insolúveis de Cr(III) na superfície do compósito, o que favorece mecanismos de remediação ambiental, na medida em que o contaminante é imobilizado em sua forma menos tóxica.

ABSTRACT

The reduction of Cr(VI) in aqueous medium with Fe(0)/Fe₃O₄ composites was investigated in bench procedures scale, particularly focusing on the efficiency of its fundamental chemical processes. The obtained results reveal that the combination of manually ground Fe(0) and Fe₃O₄ renders a very active system on reducing Cr(VI). The chemical characterization of these composites with Mössbauer and X-ray excited photoelectrons spectroscopies and scanning electron microscopy analyses indicates that, after grinding, the two starting solids are distributed in such a way that a Fe₃O₄ layer coats the Fe(0) particles. The higher chemical reducing efficiency of composites, relatively to solely metallic iron or magnetite, can be explained by a model involving the formation of chemical species that are significantly more active, on the surface of the system Fe(0)/Fe₃O₄. According to this model, the higher activity of the system Fe(0)/Fe₃O₄ would be related to the reducing process of Fe³⁺, formed during the reduction of Cr(VI), *via* the electron transfer from Fe(0) to the surface Fe³⁺, regenerating Fe²⁺, which is active on the process. The Cr(VI) reduction reaction does occur basically on the heterogeneous phase, being favored in low pH medium, below the zero-point charge of magnetite, in a condition that the composite surface is positively charged and the electrostatic attraction of chromate contributes to increase the reaction rate. The whole process of Cr(VI) reducing leads to the increase of pH due to H⁺ consumption, with a progressive lowering of the reaction rate. However, the activity of the system Fe(0)/Fe₃O₄ can be regenerated by increasing the medium acidity. The composite can be, then, reused several times. The reduction of Cr(VI) in aqueous medium by the Fe(0)/Fe₃O₄ system leads to the formation of insoluble Cr(III) compounds on the surface of the composite, which favors the remediation mechanisms of the environment, taking into account that the Cr(III) species tend to be much less toxic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama das espécies de Cr predominantes em soluções diluídas aeradas e ausência de outras espécies complexantes além de H ₂ O ou OH ⁻ . . 16	16
Figura 2. Diagrama de especiação do Cr(VI)..... 16	16
Figura 3. Redução do Cr(VI) e fixação do Cr(III) por substâncias húmicas. 17	17
Figura 4. Principais fatores que afetam a disponibilidade de Cr(III) e Cr(VI) no meio ambiente..... 19	19
Figura 5. Bombeamento e tratamento de água subterrânea contendo Cr(VI). 21	21
Figura 6. Propostas de mecanismos para redução de contaminantes pelo ferro metálico..... 26	26
Figura 7. Curva analítica para a determinação de Cr(VI) por espectrofotometria UV-Vis a 540 nm..... 38	38
Figura 8. Redução do CrO ₄ ²⁻ (aq) após 3 h de reação na presença de Fe(0), Fe ₃ O ₄ e compósitos Fe(0)/Fe ₃ O ₄ 42	42
Figura 9. Espectro XPS Cr 2p para a amostra do compósito após a reação com Cr(VI). 45	45
Figura 10. Espectro XPS O 1s para as amostras de magnetita e compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ antes e após a reação de redução do Cr(VI). 46	46
Figura 11. Espectro XPS Fe 2p para as amostras de magnetita antes da reação de redução do Cr(VI), compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ antes e após a reação de redução do Cr(VI)..... 47	47
Figura 12. Cinética de redução do Cr(VI), variação de pH e lixiviação de Fe durante a reação na presença do compósito Fe(0)/ Fe ₃ O ₄ 49	49
Figura 13. Concentração de Cr(VI) e cromo total nas condições do final da reação de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ , para diferentes valores de pH inicial. 50	50
Figura 14. Desativação do compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ por reações sucessivas com uma solução de Cr(VI) 50 ppm.. 51	51
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de Fe(0), Fe ₃ O ₄ e Fe(0)(25 % m/m)/Fe ₃ O ₄ 53	53
Figura 16. Imagens HRTEM do compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ 54	54

Figura 17. Espectros Mössbauer modo transmissão e CEMS do compósito Fe(0) (25 % m/m)/Fe ₃ O ₄ antes da reação.....	55
Figura 18. Padrão de difração de raios X (método do pó) obtido para Fe(0), Fe ₃ O ₄ e a mistura Fe(0) (25 % m/m)/Fe ₃ O ₄	57
Figura 19. Redução do Cr(VI) da solução após 3 h de reação na presença dos compósitos Fe(0)/α-Fe ₂ O ₃ , Fe(0)/γ-Fe ₂ O ₃ e Fe(0)/α-FeOOH.	59
Figura 20. Efeito do pH na adsorção de íons CrO ₄ ²⁻ pela superfície de óxidos de ferro.....	60
Figura 21. Efeitos da trituração do Fe(0) com Fe ₃ O ₄	61
Figura 22. Ciclo de reação entre o compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ e o Cr(VI).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de oxidação do Cr e características principais.	14
Tabela 2. Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes contendo Cr(VI)	20
Tabela 3. Estudos de novos materiais para redução <i>in-situ</i> de contaminantes.	28
Tabela 4. Reagentes utilizados nos ensaios de redução do Cr(VI).....	32
Tabela 5. Equipamentos e acessórios utilizados nos ensaios de redução e na caracterização das misturas Fe(0)/óxidos de ferro	33
Tabela 6. Energias de ligação C 1s, Cr 2p _{3/2} , O 1s e Fe 2p _{3/2} obtidas a partir dos espectros XPS das amostras de magnetita e Fe(0)/Fe ₃ O ₄	45
Tabela 7. Capacidade de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄	52
Tabela 8. Parâmetros hiperfinos do compósito Fe(0)(25% m/m)/Fe ₃ O ₄ antes e após 3 h de reação com o Cr(VI)..	56
Tabela 9. Dados obtidos a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas do compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ antes e após a redução do Cr(VI).	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Contaminação das águas subterrâneas.....	12
1.2. Contaminantes	12
1.3. Características do cromo no meio ambiente	13
1.4. Contaminação por Cr(VI)	19
1.5. Metais como agentes redutores em processos de remediação ambiental	21
1.6. Barreiras permeáveis reativas.....	22
1.7. Novos materiais sólidos para redução in-situ de contaminantes	27
1.8. Compósitos Fe(0)/Fe ₃ O ₄ na remediação ambiental	29
2. OBJETIVOS	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Reagentes	32
3.2. Equipamentos e acessórios	33
3.3. Compósitos Fe(0)/óxidos de ferro	33
3.4. Preparação dos óxidos de ferro	34
3.4.1. Magnetita.....	34
3.4.2. Hematita	35
3.4.3. Maghemita.....	35
3.4.4. Goethita.....	35
3.5. Preparação das misturas Fe(0)/óxidos de ferro	35
3.6. Procedimentos Analíticos.....	36
3.6.1. Mossbauer (Transmissão e CEMS).....	36
3.6.2. DRX.....	36
3.6.3. XPS	36
3.6.4. MEV.....	36
3.6.5. pH.....	37
3.6.6. Ferro.....	37
3.6.7. Cr(VI).....	37
3.6.8. Cr total.....	38
3.6.9. Cr(III)	39
3.7. Determinação da proporção Fe(0)/Fe ₃ O ₄ mais eficiente na redução de Cr(VI)	39
3.8. Teste da eficiência de compósitos Fe(0)/óxidos de Fe(III) na redução de Cr(VI).....	39
3.9. Efeito do pH na redução de Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄	40
3.10. Determinação da cinética de reação de redução de Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄	40
3.11. Teste de desativação do compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄ pela reação de redução de Cr(VI) em pH constante.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1. Efeito da relação Fe(0):Fe ₃ O ₄ na redução do Cr(VI).....	42
4.2. Estudo da adsorção de CrO ₄ ²⁻ na superfície do compósito: uso do fosfato ...	43
4.3. Estudos da superfície do compósito por XPS antes e após a reação com Cr(VI).....	44
4.4. Cinética de redução do Cr(VI).....	48
4.5. Capacidade total de redução do Cr(VI).....	50
4.6. Análises do compósito Fe(0)/Fe ₃ O ₄	52
4.7. Compósitos de Fe(0) com óxidos de Fe(III)	58

4.8. Discussão de mecanismo	59
5. CONCLUSÕES.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APENDICE 1. <i>Publicações e Trabalhos Apresentados</i>.....	71

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contaminação das águas subterrâneas

As águas subterrâneas são a única fonte de água potável para uma parcela significativa da população mundial, principalmente em áreas rurais (Gusmão 2004). No Brasil, vários núcleos urbanos abastecem-se de água subterrânea de forma exclusiva ou complementar, constituindo o recurso mais importante de água doce. Indústrias, propriedades rurais, escolas, hospitais e outros estabelecimentos utilizam, com freqüência, água de poços profundos. O maior volume de água ainda é, todavia, destinado ao abastecimento público (ABAS 2006). Em 1992, a estimativa da UNESCO era de que mais de 50% da população mundial era abastecida pelo manancial subterrâneo (Rebouças 1999). Segundo o Censo de 2000, aproximadamente 61% da população brasileira é abastecida, para fins domésticos, com água subterrânea (IBGE 2006). Além de impactar a quantidade disponível de água subterrânea, as atividades humanas podem afetar a qualidade desse recurso natural, um problema igualmente preocupante (Danielopol 2003).

As características das águas subterrâneas refletem os meios por onde percolam, guardando uma estreita relação com os produtos das atividades humanas adquiridos ao longo de seu trajeto. Em áreas industrializadas, observa-se uma forte marca das atividades humanas na qualidade das águas (Borghetti 2004). A poluição das águas, subterrâneas e superficiais está relacionada a uma série de fatores, entre eles:

- Uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes;
- Uso e ocupação inadequados do solo;
- Lançamento de despejos industriais e domésticos diretamente em cursos d'água, etc.

1.2. Contaminantes

Contaminantes de águas podem ser orgânicos ou inorgânicos. Entre os contaminantes orgânicos, destacam-se os compostos organoclorados, por sua toxicidade e relativa freqüência em águas subterrâneas. Alguns solventes

clorados, como clorofórmio, tricloroetileno, tetracloroetileno e tetracloreto de carbono, estão entre as substâncias que possuem potencial mais significativo em provocar efeitos adversos em seres humanos (Salgado 2004). Além de solventes, os compostos organoclorados são usados também como herbicidas, pesticidas, plásticos, etc. Entre os contaminantes inorgânicos, destaca-se o cromo, utilizado em larga escala em vários tipos de indústria, como metalúrgica, galvanoplastia, produção de tintas, pigmentos e papel, preservação de madeiras e principalmente em curtumes (Zayed 2003).

1.3. Características do cromo no meio ambiente

O cromo é o quinto elemento metálico na crosta terrestre, atrás do ferro, manganês, alumínio e cobre, presente na concentração de 0.1 – 0.3 mg kg⁻¹. O cromo é extraído da natureza principalmente na forma de cromita, FeCr₂O₄, e as principais reservas estão na África do Sul (cerca de 96 %) (Klein 1999).

Tabela 1. Número de oxidação do Cr e características principais (Fonte: Zayed 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.

Como mostrado na Tabela 1, no ambiente, o cromo apresenta-se em dois estados de oxidação, o Cr(III) e Cr(VI), os quais têm propriedades drasticamente diferentes. O Cr(III) é considerado um elemento traço essencial, que participa do metabolismo de glicídios e lipídeos. O Cr(VI) é um elemento com efeitos tóxicos para organismos vivos, devido às suas características oxidantes. Em pH fisiológico, o Cr(VI) apresenta-se como cromato, CrO₄²⁻, um oxianion que atravessa as membranas celulares assim como o fosfato ou sulfato. A toxicidade do cromo hexavalente para as células é devido ao seu poder oxidante, ou seja, seus compostos são facilmente convertidos em produtos contendo Cr(III), via intermediários contendo Cr(V) e Cr(IV), além de

espécies radicalares. Dentro da célula, o Cr(III) forma compostos de coordenação muito estáveis com proteínas e com o DNA, causando efeitos tóxicos (Kotas 2000). O Cr(VI) é mais perigoso quando inalado, porém há evidências de que a ingestão de compostos de Cr(VI) é uma via que conduz a efeitos tóxicos para o ser humano (Costa 2003).

O conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam a mobilidade, distribuição e a especiação química do cromo no meio ambiente é essencial para propor qualquer estratégia eficiente e viável para a remediação de áreas contaminadas com esse elemento. A distribuição do cromo nos solos e águas é controlada por três tipos principais de reações/processos químicos: oxidação-redução, precipitação-dissolução e adsorção-dessorção (Saleh 1989).

Reações de oxidação-redução

A mobilidade do cromo em solos e águas depende essencialmente do pH e do potencial de redox do meio. A hidrólise do Cr(III) produz espécies catiônicas, aniônicas ou neutras, dependendo dessas duas variáveis. Por outro lado, a hidrólise do Cr^{6+} produz apenas espécies neutras ou aniônicas, predominantemente H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} (Figura 1). Em condições de pH muito baixo e concentrações elevadas de cromo, predomina a espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Figura 2).

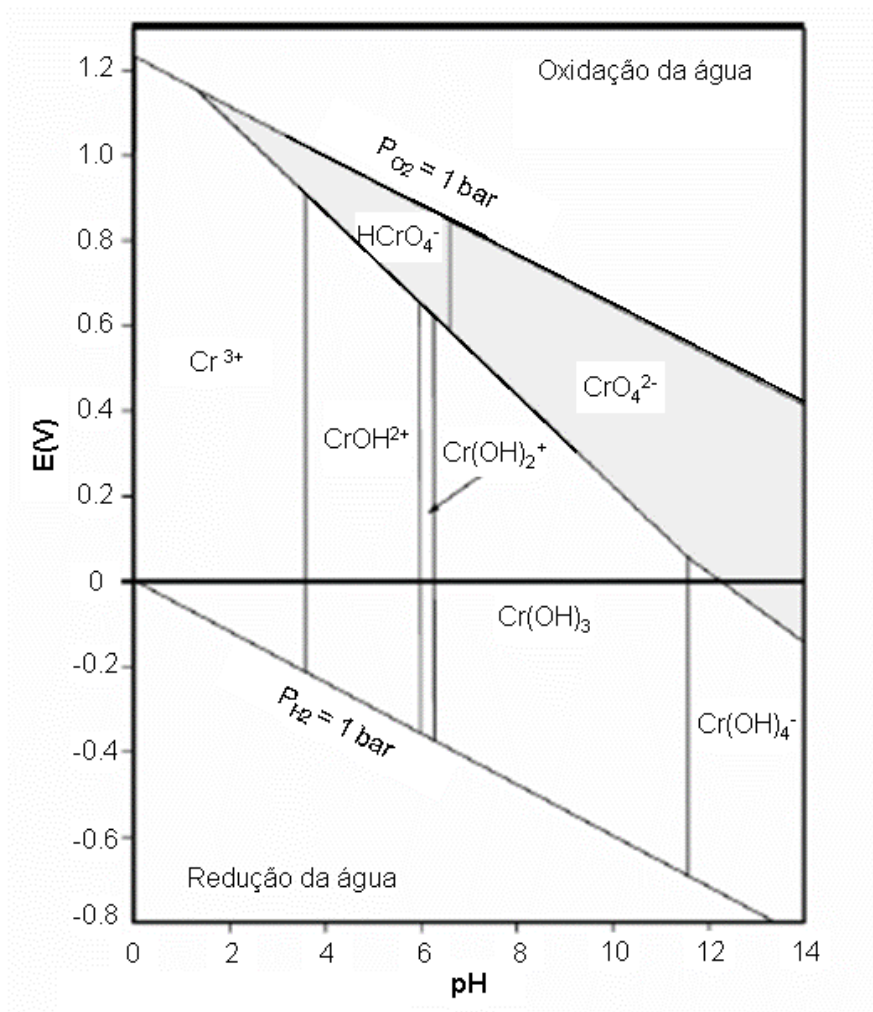


Figura 1. Diagrama das espécies de Cr predominantes em soluções diluídas aeradas e ausência de outras espécies complexantes além de H₂O ou OH⁻ (Kotas 2000).

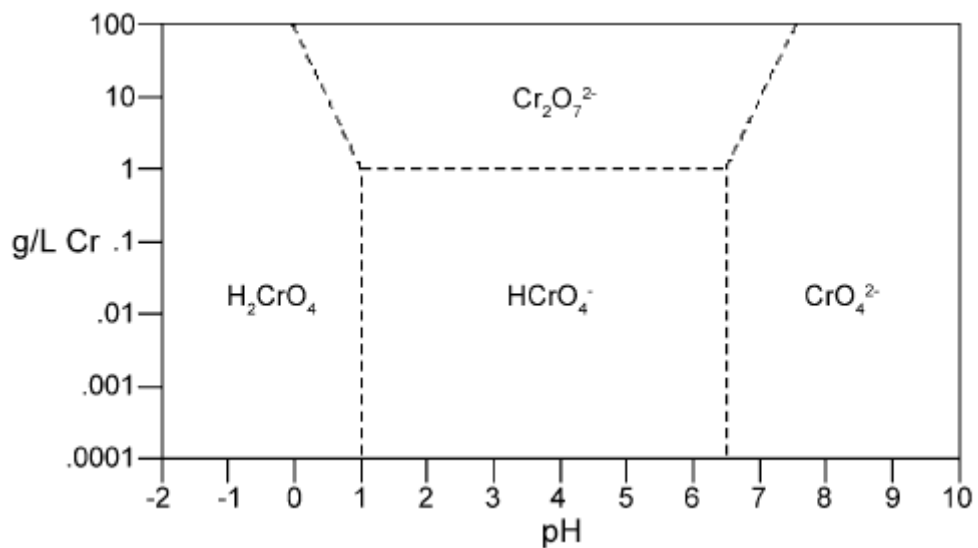


Figura 2. Diagrama de especiação do Cr(VI) (Mohan 2006).

Em ambientes redutores, o Cr(VI) pode ser convertido a Cr(III) por espécies inorgânicas solúveis (USEPA 1994), doadores de elétrons de superfícies de minerais (Lee 2003, Demoisson 2005), substâncias orgânicas não húmicas como carboidratos e proteínas (Remoundaki 2007), e substâncias húmicas (Schulten 1993).

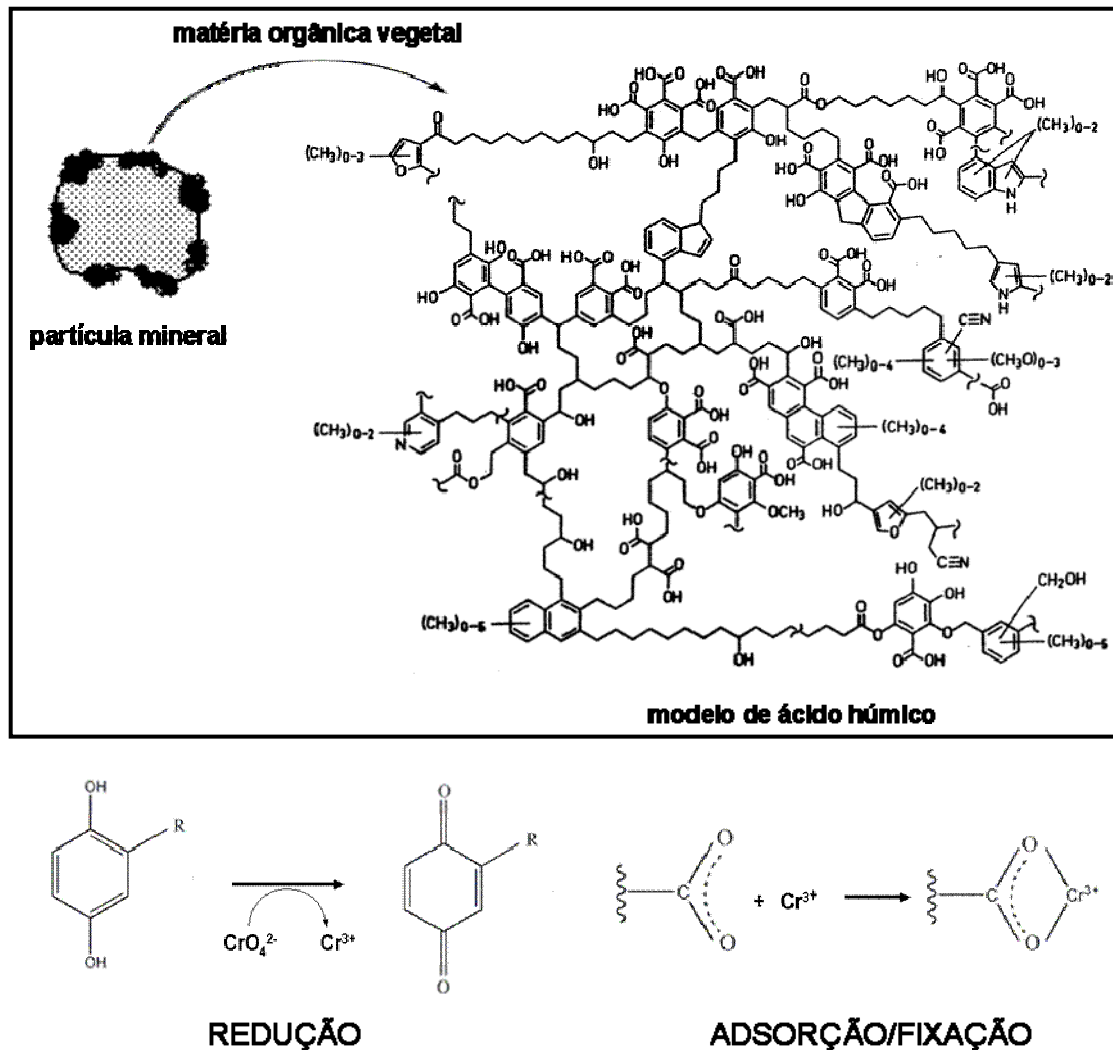


Figura 3. Redução do Cr(VI) e fixação do Cr(III) por substâncias húmicas.

A redução de Cr(VI) a Cr(III) é favorecida pela diminuição do pH também porque tal condição favorece a dissolução de Fe(II) a partir de minerais e a redução direta do Cr(VI) e/ou a reação entre Cr(VI) e a matéria orgânica (Wittbrodt 1996), modelo apresentado na Figura 3.

Há poucas circunstâncias que favorecem a oxidação do Cr(III) a Cr(VI). Porém, tal reação geralmente aumenta a solubilidade e biodisponibilidade do cromo, o que pode causar sérios problemas ambientais. A oxidação do Cr(III) a Cr(VI) parece estar relacionada à presença de óxidos de manganês em ambientes úmidos (Eary 1987). A ausência de água modifica a superfície do MnO_2 , diminuindo a eficiência da reação. Além disso, para que a oxidação do cromo ocorra, é necessário que o Cr(III) esteja em uma forma solúvel, o que é favorecido pela presença de ligantes orgânicos de baixa massa molecular, tais como ácidos carboxílicos, aminoácidos, ácidos fúlvicos etc.

Reações de precipitação-dissolução

Compostos contendo Cr(VI) são muito solúveis e biodisponíveis. A solubilidade do Cr(III) é limitada pela formação de óxidos e hidróxidos insolúveis. Segundo Rai e Sass (1987a, 1987b), a formação de hidróxidos mistos de Fe(III) e Cr(III) é o fator determinante da imobilização do cromo nos solos e da manutenção de sua concentração abaixo dos limites estabelecidos para tal elemento em águas para o abastecimento doméstico, em valores de pH entre 4 e 12. Alguns fatores, porém, podem aumentar a solubilidade do cromo nos solos, entre eles, a presença de ligantes orgânicos, muitas vezes liberados a partir das raízes das plantas (Jones 1994).

Processos de adsorção-dessorção

Além dos equilíbrios de oxi-redução e solubilidade, a concentração do cromo livre no meio ambiente é controlada por processos de adsorção. Tais processos são importantes para espécies contendo Cr(VI) em meio ácido a neutro, na presença de minerais que apresentem grupos hidroxila superficiais, entre eles óxidos de ferro e alumínio, e aluminossilicatos como a caulinita (Bradl 2004). Como o Cr(VI) apresenta-se na forma de ânion, o processo de adsorção é favorecido pela diminuição do pH. A adsorção do Cr(VI) sobre óxidos e argilominerais é preferencial a de outros ânions como cloreto, nitrato e sulfato porém, a presença de fosfatos favorece a dessorção dos cromatos por competição pelos mesmos sítios de adsorção (Zayed 2003). O Cr(III) é

adsorvido de 30-300 vezes mais em argilominerais que o Cr(VI). Tal processo é favorecido pelo aumento do pH, devido a reações de troca catiônica de espécies de Cr(III) hidrolizadas (Brandl 2004, Zayed 2003).

A Figura 4 mostra um esquema que resume os principais processos que interferem na mobilidade e biodisponibilidade do cromo em solos e águas.

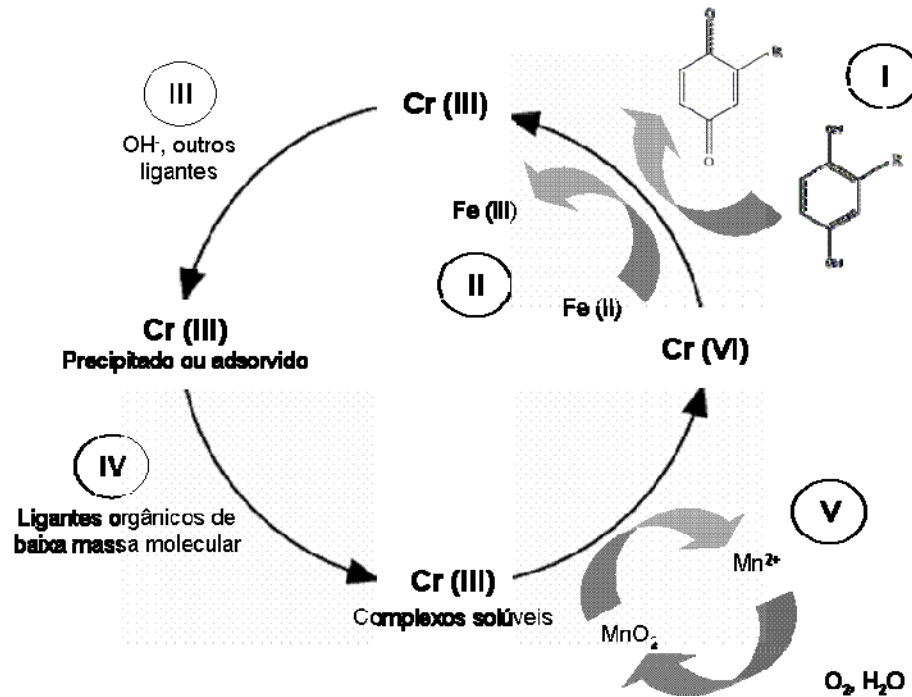


Figura 4. Principais fatores que afetam a disponibilidade de Cr(III) e Cr(VI) no meio ambiente: (I) Redução do Cr(VI) a Cr(III) pela matéria orgânica; (II) Redução do Cr(VI) a Cr(III) por espécies inorgânicas solúveis ou presentes na superfície de minerais; (III) Precipitação ou adsorção de compostos de Cr(III); (IV) Complexação/solubilização do Cr(III); (V) Oxidação do Cr(III) a Cr(VI) por MnO₂.

1.4. Contaminação por Cr(VI)

A grande maioria do cromo utilizado pela indústria é obtido a partir da extração do elemento a partir da cromita. A extração é feita a partir da fusão do minério com Na₂CO₃ a 1100 °C, ou redução com carbono em meio ácido (Kimbrough 1999). Quanto a contaminação industrial por cromo, a Tabela 2 mostra as principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes contendo Cr(VI):

Tabela 2. Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes contendo Cr(VI) (Habasi 1997).

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

Os efluentes gerados por tais processos produtivos possuem, muitas vezes, cromo em concentrações muito altas. Em processos de proteção de superfícies contra corrosão, por exemplo, os efluentes possuem, em média, 30-60 mg L⁻¹ de cromo trivalente e 0,05-1 g L⁻¹ de cromo hexavalente (Debien 2003).

A falta de tratamento de tais efluentes ou a má disposição dos resíduos gerados durante o tratamento são responsáveis pela disseminação do cromo no meio ambiente. Nos Estados Unidos, o cromo é o segundo metal mais frequentemente encontrado em águas subterrâneas contaminadas (USEPA 2000). No Brasil, o monitoramento das características das águas subterrâneas e solos no estado de São Paulo mostra algumas regiões com contaminação de origem natural e antrópica por cromo (CETESB 2007). Nos demais estados, o monitoramento é ainda incipiente e ainda não é possível avaliar a magnitude da contaminação.

O processo mais amplamente utilizado na remediação de águas subterrâneas contendo Cr(VI) é chamado “bombeamento e tratamento” (do inglês *pump-and-treat*), baseado na retirada da água do aquífero e tratamento convencional com agente redutor e posterior precipitação do Cr(III) na forma de

hidróxido, sulfeto, carbonato ou fosfato. Um típico agente redutor neste tipo de processo é o bissulfito de sódio (USEPA 2000) (Figura 5).

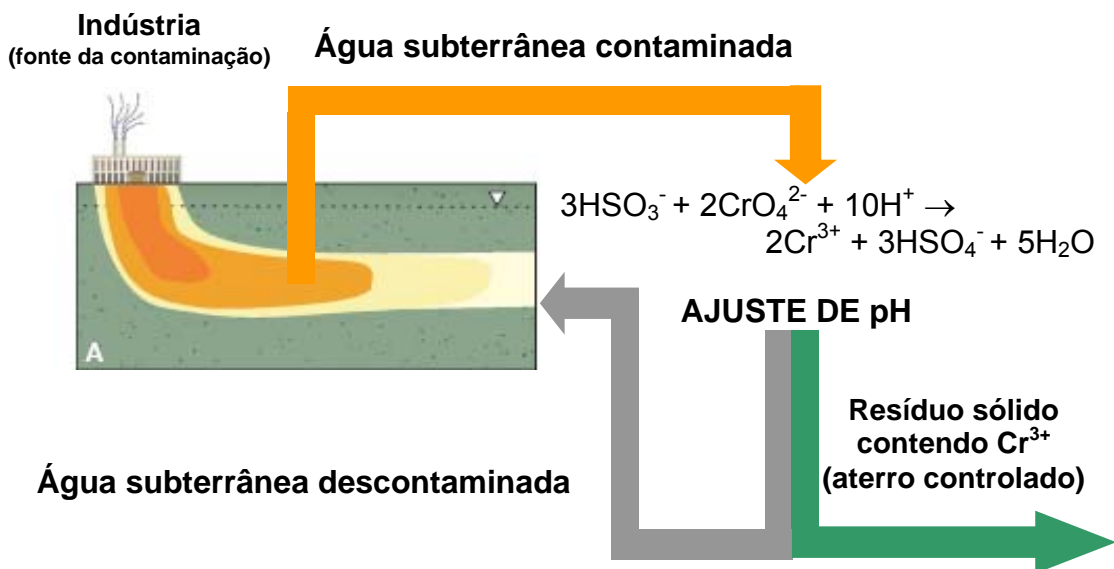


Figura 5. Bombeamento e tratamento de água subterrânea contendo Cr(VI).

1.5. Metais como agentes redutores em processos de remediação ambiental

Em 1977, Archer notou a corrosão de alumínio, ferro e zinco metálicos na presença de solventes organoclorados como 1,1,1-tricloroetano e tetracloreto de carbono, assim como a degradação dos solventes durante a reação (Archer 1997). O estudo foi realizado com o objetivo de reduzir a corrosão dos frascos metálicos utilizados para armazenar tais solventes e aumentar a estabilidade dos mesmos. Antes disso, a patente de Sweeny e Fisher (1972) já sugeria a decomposição de pesticidas clorados em contato com zinco metálico em meio ácido ($1,5 < \text{pH} < 4,0$). Gould (1982) investigou a reação de redução do Cr(VI) por ferro metálico em $\text{pH} < 5$ e propôs que a cinética de tal reação depende da concentração de H^+ e Cr(VI), além da área superficial do ferro. O autor sugeriu que o gás hidrogênio gerado durante a reação de corrosão do ferro metálico era responsável pela redução do Cr(VI). Hagenmaier (1987) propôs o tratamento de efluentes de análises de dioxinas

pela reação catalítica entre o cobre metálico e compostos organoclorados aromáticos.

Na década de 1980 foram publicados os primeiros trabalhos com propostas de mecanismos para a redução do Cr(VI) com possível aplicação na remediação ambiental. Já nesta época várias propostas de processos redutivos de descontaminação por Cr(VI) já haviam sido patenteadas (Eary 1988). Entre os agentes redutores propostos, os que continham Fe^{2+} eram os mais comuns e considerados mais promissores.

Atualmente, a tendência da tecnologia de remediação de águas subterrâneas e solos é resolver os problemas no local ou *in-situ*, em oposição às tecnologias *ex-situ*, que requerem a retirada do material contaminado para posterior tratamento, o que é mais caro e menos eficiente (USEPA 2000).

1.6. Barreiras permeáveis reativas

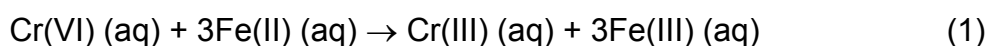
As barreiras permeáveis reativas são uma tecnologia emergente para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com metais, radionuclídeos e compostos organoclorados, entre outros (Phillips 2003). O conceito de barreira permeável reativa é relativamente simples. O material reativo é usado para interceptar e remediar o fluxo de água contaminada. A água passa através da barreira de material reativo e os contaminantes são transformados por meio de processos químicos, físicos ou biológicos. A grande vantagem dessa tecnologia é sua característica passiva, ou seja, o processo de remediação não depende de energia externa. Uma vez instalada, a barreira utiliza o fluxo natural da água subterrânea para conduzir os contaminantes até a zona permeável de material reativo (Gavaskar 1999). Os custos de manutenção de uma barreira reativa são muito baixos se comparados aos custos dos tratamentos convencionais, nos quais a água contaminada é bombeada para a superfície para ser tratada (Blowes 2002).

O material reativo usado em barreiras permeáveis deve ser compatível com o ambiente em que será utilizado, ou seja, não pode ser responsável pela formação de nenhum subproduto indesejado ao reagir com os contaminantes, nem ser a fonte de uma nova contaminação. Por isso, tais materiais devem ser

caracterizados e as reações com os contaminantes entendidas. Para que os custos do processo sejam minimizados, a vida útil do material deve ser de muitos anos, isto é, tal barreira não pode ser solúvel no meio em questão, e sua atividade não pode diminuir muito rapidamente. Além disso, o material deve ser escolhido de forma que a instalação da barreira não produza uma mudança no fluxo da água subterrânea (Powell 1998).

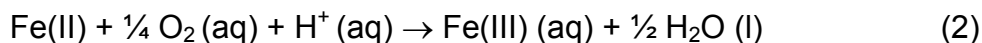
O material que compõe a barreira reativa varia dependendo dos contaminantes presentes na água subterrânea (Phillips 2003). Para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com Cr(VI) e compostos organoclorados, o ferro metálico é o metal mais comumente utilizado. Além de sua reatividade, sua abundância, baixo preço e toxicidade são fatores que tornam interessante sua aplicação. Várias barreiras reativas utilizam o Fe(0) como material reativo para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com compostos organoclorados, hidrocarbonetos, alguns pesticidas, cromo (VI) e outros metais tóxicos, nitrato, fosfato e sulfato (USEPA 1998). Nesse tipo de barreira reativa, o ferro metálico ou os óxidos de ferro formados durante as reações atuam como agentes redutores nos processos de remediação de águas subterrâneas (Dries 2004).

Propostas simples de remediação *ex-situ* que sugeriam a redução de Cr(VI) por sais de ferro(II) foram muito importantes como base teórica e prática para propostas de utilização de materiais sólidos como fonte de Fe²⁺ para procedimentos de remediação *in-situ* que surgiram anos mais tarde. A reação entre as espécies aquosas Cr(VI) e Fe(II) pode ser escrita, considerando apenas a estequiometria entre os átomos de ferro e cromo, como:

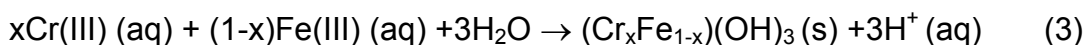


Eary (1988) verificou que a reação era estequiométrica – para cada 3 mols de Fe(II) oxidados, 1 mol de Cr(VI) era reduzido – em soluções contendo oxigênio dissolvido no intervalo de pH entre 2-10. Em soluções livres de O₂, a reação era estequiométrica até pH = 11,5. Fora dos intervalos de pH citados, a

reação não apresentava a mesma relação estequiométrica devido à oxidação de parte do Fe(II) pelo oxigênio, segundo a reação:



No mesmo trabalho, os autores sugeriram como produto da reação de redução do Cr(VI), hidróxidos mistos insolúveis de Cr(III) e Fe(III):

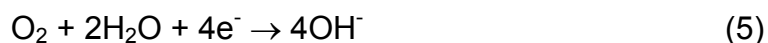


Rai (1987) e Sass (1987) já haviam mostrado que a cinética de precipitação/dissolução do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ era muito rápida e que a solubilidade desse composto no intervalo de pH entre 6 e 10,5 era muito baixa. Como os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} apresentam a mesma carga e raio iônico muito similar (0,63 e 0,64 Å, respectivamente), a precipitação de hidróxidos mistos do tipo $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ seria muito provável. Tais compostos apresentam solubilidade ainda menores que o hidróxido de cromo puro, cujo produto de solubilidade é $K_{ps} (\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6.3 \times 10^{-31}$ (Xu 2007). Portanto, a baixíssima solubilidade desse tipo de composto seria responsável pelo controle da concentração de Cr(III) livre nas águas subterrâneas. Baseado em seus resultados, Eary (1988) propôs então que o precipitado formado entre íons Fe(III) e Cr(III) após a redução do Cr(VI) pelo Fe(II) seria descrito pela fórmula $(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})(\text{OH})_3 (\text{s})$, o que seria comprovado mais tarde por outros autores (Astrup 2000, Blowes 1997, Wilkin 2005).

Os processos redutivos de remediação utilizando barreiras reativas podem ser explicados utilizando conceitos simples de eletroquímica. Quando um metal como o ferro é colocado em uma solução salina, ocorre a corrosão eletroquímica desse material. O ferro metálico (anodo) libera elétrons, os quais são recebidos por espécies oxidadas em outra parte da superfície metálica (catodo). A semi-reação de redução do Fe^{2+} a Fe^0 tem um potencial padrão de redução de -0,440 V.



Por isso, o ferro metálico é um poderoso agente redutor para uma variedade de compostos. Os elétrons cedidos pelo ferro metálico podem ser recebidos por CrO_4^{2-} , compostos organoclorados, além de nitrato e outros contaminantes. Na ausência desses agentes oxidantes, outras duas reações podem fazer par com a semi-reação (4) para produzir hidrogênio e/ou íons OH^{-} :



Num sistema contendo apenas ferro metálico e água, os principais agentes redutores são o metal, o íon Fe^{2+} e o hidrogênio. O aumento do pH favorece a formação de hidróxidos de ferro que podem eventualmente passivar a superfície do metal, inibindo sua dissolução. Como a corrosão do metal acontece prontamente em meio aquoso, os mecanismos de redução de contaminantes pelo ferro metálico devem considerar a presença de uma camada de óxido na superfície desse metal. Três hipóteses são geralmente propostas para explicar o processo, como mostrado na Figura 6 (CGR, 2008):

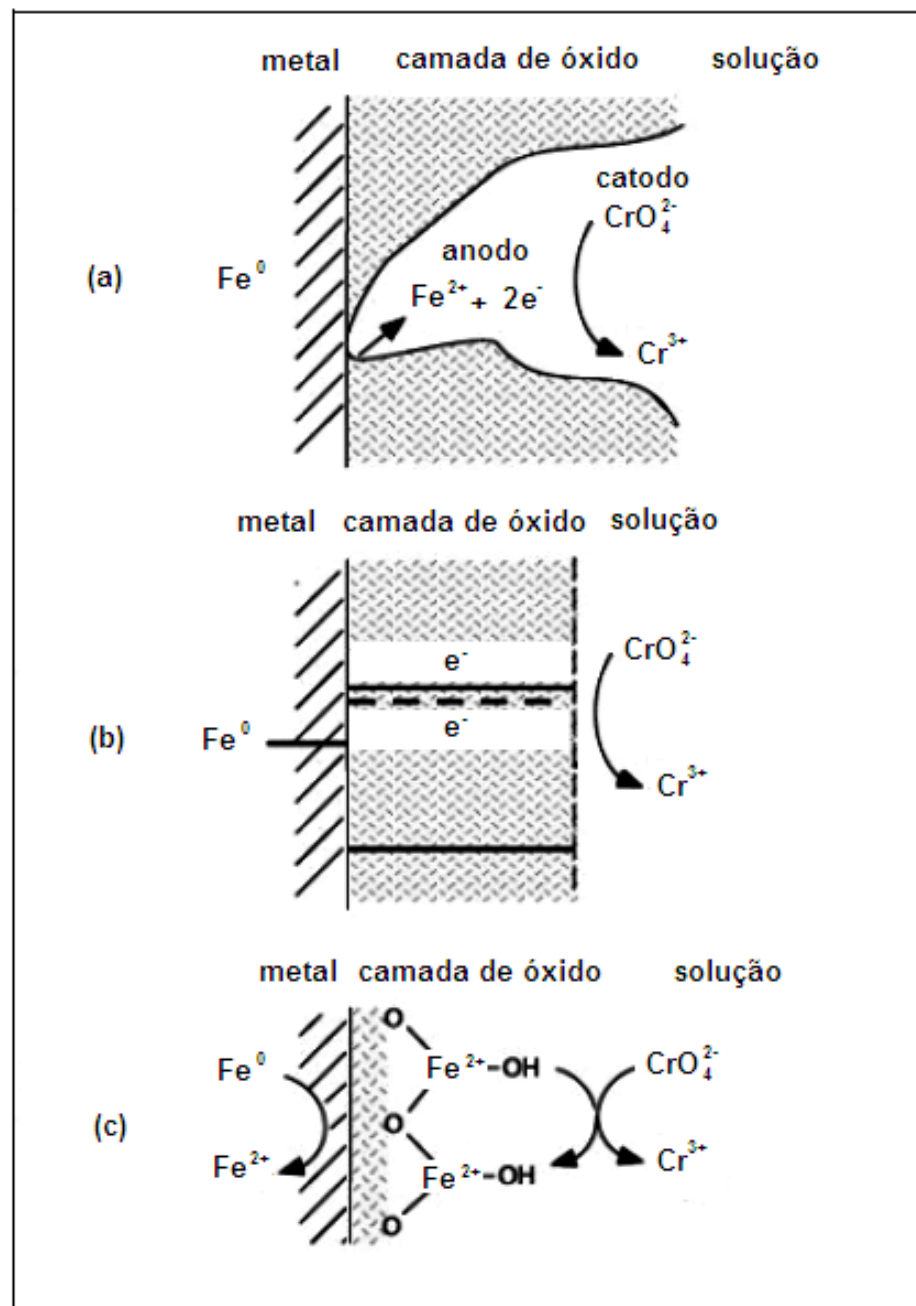


Figura 6. Propostas de mecanismos para redução de contaminantes pelo ferro metálico: (a) Transferência direta de elétrons (b) Transferência de elétrons via óxido-semicondutor (c) Redução pelo Fe^{2+} de superfície coordenada. (Figura adaptada de Arruda 2005).

Hipótese I – Transferência direta de elétrons do Fe(0) para o contaminante em um pite de corrosão ou defeito similar no filme de óxido.

Hipótese II – Filme de óxido como mediador da transferência de elétrons do Fe(0) para o contaminante, agindo como um semicondutor.

Hipótese III – Filme de óxido como uma superfície coordenada contendo Fe²⁺ que reduz o contaminante.

As características dos produtos da reação dependem de algumas propriedades do sistema, como presença de outros íons, minerais e microorganismos, pH etc. As barreiras reativas instaladas para remediação de águas subterrâneas contaminadas com Cr(VI) são propostas para imobilizar o contaminante na forma de precipitados após a redução; outros contaminantes, como os compostos organoclorados, são transformados em compostos menos tóxicos ao atravessar a barreira (Deng 1996, Powell 1995, Blowes 1997).

Como a fonte de agente redutor para esses processos redox é um sólido, as características de sua superfície são muito importantes no processo de remediação. Além disso, outros processos como de adsorção/dessorção e reações intermediadas por microorganismos podem ser importantes durante o processo de remediação (Dries 2004). Portanto, em pesquisas de desenvolvimento de materiais para serem utilizados em barreiras reativas, estudos de caracterização mineralógica e superficial dos materiais antes e depois de reações com os contaminantes devem ser feitos, já que a atividade da barreira pode variar muito com a mudança da composição do material durante o processo de remediação. O grande desafio das pesquisas na área é o desenvolvimento de materiais mais efetivos na remoção de contaminantes, ou seja, materiais que promovam uma remediação mais rápida das áreas contaminadas (Day 1999).

1.7. Novos materiais sólidos para redução *in-situ* de contaminantes

Vários estudos recentes sugerem a utilização de materiais sólidos mais reativos na remediação *in-situ* de solos e águas subterrâneas. A Tabela 3 mostra alguns exemplos.

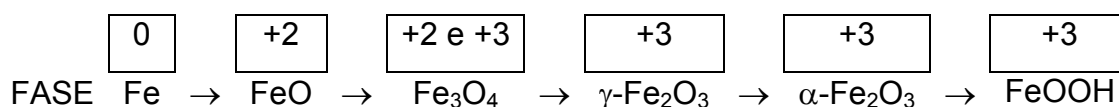
Tabela 3. Estudos de novos materiais para redução *in-situ* de contaminantes.

Material	Princípio	Resumo dos resultados	Referencia
Compósito zeólita modificada com surfactante catiônico/ferro metálico	Combinar as propriedades de adsorvente (zeólita modificada) e de agente redutor (ferro metálico) para produzir material reativo para redução de Cr(VI) e compostos organoclorados.	O tratamento da zeólita com o surfactante não apenas aumenta a capacidade de adsorção do compósito com também aumenta a velocidade da reação de redução do Cr(VI) e de percloroetileno (PCE) em 9 e 3 vezes, respectivamente.	Li 1999
Nanopartículas bimetálicas (Ni/Fe ⁰ e Pd/Fe ⁰) em suportes hidrofílicos.	Estabilização das nanopartículas bimetálicas pelos suportes que servem como veículo para o material reativo através de colunas de solo de várias características.	Material atravessa coluna de solo sem perder a reatividade em relação à redução de compostos organoclorados e sem se aglomerar como as nanopartículas não suportadas.	Schrick 2004
Nanopartículas de Fe ⁰	Diminuição do tamanho de partícula e conseqüente aumento da área superficial disponível para reação com o contaminante.	Nanopartículas (<100 nm) com capacidade de redução do Cr(VI) de 50-70 vezes maior que partículas maiores (100 mesh) de ferro metálico, e velocidade de redução cerca de 25 maior.	Cao 2006
Nanopartículas de Fe ⁰ suportadas em material biodegradável	Estabilização das nanopartículas de Fe ⁰ com um material que será naturalmente destruído após o processo de descontaminação.	Capacidade de redução do Cr(VI) cerca de 2,5 vezes maior que as nanopartículas não estabilizadas. Imobilização do Cr(III) após a degradação natural do suporte.	Xu 2007

1.8. Compósitos Fe(0)/Fe₃O₄ na remediação ambiental

O compósito Fe(0)/Fe₃O₄, produzido a partir da redução controlada de Fe₃O₄ com H₂ e da trituração dos pós de Fe₃O₄ e Fe(0), apresenta alta atividade e grande potencial para o tratamento de efluentes por meio do sistema Fenton heterogêneo (Costa 2007, Moura 2005a, Moura 2005b). Os estudos sugerem que a associação entre o ferro metálico e a magnetita confere uma alta atividade ao sistema devido a formação de Fe²⁺ na superfície do compósito, tornando-o um material para potencial aplicação para o tratamento de efluentes aquosos (Moura 2005c).

O ferro é o elemento mais abundante na Terra, embora figure em quarto em ocorrência na crosta terrestre (Fabris 2002). Possui química muito interessante devido à variedade de compostos com diferentes estados de oxidação e estruturas que podem ser formados, entre eles Fe⁰, FeO, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ e FeOOH (Cornell 1996). As diferentes fases de ferro podem ser convertidas umas nas outras dependendo da temperatura e do ambiente químico:



O ferro metálico pode ser oxidado a Fe²⁺ para formar o óxido representado por FeO (wüstita), o qual é prontamente oxidado a outro óxido, contendo Fe²⁺ e Fe³⁺, de fórmula Fe₃O₄ (magnetita). O Fe²⁺ da magnetita pode ser totalmente oxidado a Fe³⁺, produzindo γ -Fe₂O₃ (maghemita). A maghemita pode ser convertida a α -Fe₂O₃ (hematita) por aquecimento. Finalmente, a hematita pode ser convertida a oxi-hidróxidos de ferro, FeOOH, com estruturas variadas.

A magnetita é um óxido de ferro que tem características interessantes para processos redox devido a presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ em sua estrutura. Tal óxido possui estrutura de espinélio invertido, em que íons Fe²⁺ e Fe³⁺ estão distribuídos no cristal nos sítios octaédricos e os íons Fe³⁺ restantes nos sítios tetraédricos. Sua fórmula química pode ser escrita como [Fe³⁺]{Fe²⁺ Fe³⁺}O₄,

em que [] representa o sítio tetraédrico e { } representa o sítio octaédrico. A presença de espécies redutoras (Fe^{2+}) e oxidantes (Fe^{3+}) na superfície da magnetita confere a este material propriedades interessantes em reações redox. O salto eletrônico (*electron-hopping*), à temperatura ambiente, entre os dois íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura da magnetita ocorre em um intervalo de tempo muito pequeno (10^{-9} s) e envolve baixa energia de ativação (10^{-2} eV), conferindo ao óxido uma relativa alta condutividade elétrica (Lelis 2003)

Em uma magnetita estequiométrica a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é igual a 0,5. Pode ocorrer substituição do ferro por uma variedade de cátions metálicos (em diferentes estados de oxidação), devido à flexibilidade da rede de oxigênios que pode expandir ou contrair para acomodar cátions com tamanhos diferentes, o que acarreta mudanças significativas nas propriedades redoxes e catalíticas destes materiais (Cornell 1996).

A versatilidade redox do sistema $\text{Fe}(0)/\text{Fe}_3\text{O}_4$, já demonstrada em reações características dos processos oxidativos avançados, será utilizada neste trabalho para promover a redução de Cr(VI) em meio aquoso.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação de mestrado foi preparar sistemas eficientes baseados em compósitos do tipo Fe(0)/Fe₃O₄, ativos para redução de Cr(VI) em meio aquoso.

Os objetivos específicos foram:

- (i) Preparar e caracterizar sistemas baseados em Fe(0)/óxidos de ferro (Fe₃O₄, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e FeOOH), por meio do processo de trituração;
- (ii) Estudar a eficiência destes sistemas para redução de Cr(VI) em meio aquoso;
- (iii) Estudar a melhor proporção Fe(0):óxido e o efeito da variação do pH na eficiência de redução do Cr(VI) pelo sistema Fe(0)/Fe₃O₄;
- (iv) Estudar a cinética da reação entre Cr(VI) e o sistema Fe(0)/Fe₃O₄.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As análises por CEMS (Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão) e XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X) foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do CDTN/CNEN – MG; as por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), no Laboratório de Microanálises do Instituto de Ciências Exatas da UFMG. As demais análises e ensaios foram realizados nas dependências do Departamento de Química da UFMG.

3.1. Reagentes

A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4. Reagentes utilizados nos ensaios de redução do Cr(VI).

Reagente	Fórmula química	Marca
Ferro metálico em pó	Fe	Sicalab
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	Carlo Erba
Nitrato de potássio	KNO_3	QM
Nitrato de cromo(III)	$Cr(NO_3)_3$	Vetec
Dihidrogenofosfato de potássio	KH_2PO_4	Qeel
Difenilcarbazida	$C_{13}H_{14}N_4O$	QM
Acido Sulfúrico concentrado 98 % (m/m)	H_2SO_4	Reagen
Acido Clorídrico concentrado 37 % (m/m)	HCl	Quimex
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Hidróxido de potássio	KOH	Vetec

3.2. Equipamentos e acessórios

A Tabela 5 apresenta os equipamentos e acessórios utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 5. Equipamentos e acessórios utilizados nos ensaios de redução e na caracterização das misturas Fe(0)/óxidos de ferro.

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
Termobalança	Metler	TA 4000 System
Espectrômetro Mössbauer (modo transmissão, fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 25 mCi, equipado com um transdutor controlado por uma unidade de “driving” com função linear)	CMTE	MA250 MR351
Difratômetro de raios X	Siemens	D 5000
Analizador de elétrons de hemisférios concêntricos (para XPS)	VG Microtech	CLAM2
Espectrômetro de Absorção Atômica	Hitachi	Z-8200
Forno para aquecimento a temperatura controlada	Lindberg	Blue M
Microscópio Eletrônico de Varredura	Jeol	JKA 8900RL
pHmetro digital	Gehaka	PG 1800
Centrífuga	FANEM	206-R
Espectrofotômetro UV/Vis	BEL PHOTONICS	SP 1102

3.3. Compósitos Fe(0)/óxidos de ferro

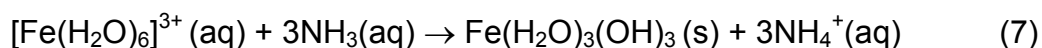
O ferro metálico em pó utilizado na preparação dos compósitos Fe(0)/óxidos de ferro foi utilizado como fornecido pela Sicalab, sem qualquer tipo de pré-tratamento.

3.4. Preparação dos óxidos de ferro

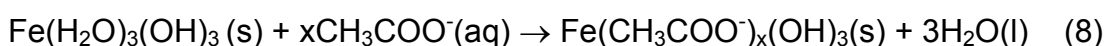
3.4.1. Magnetita

A magnetita foi preparada utilizando-se o método de co-precipitação baseado na síntese do precursor hidroxiacetato férrico (HAF) e conversão à magnetita pelo tratamento térmico a 420 °C em atmosfera de N₂. O procedimento detalhado é descrito a seguir:

Em 250 mL de uma solução de Fe(NO₃)₃.9H₂O (21 % m/v) foram adicionados, lentamente e sob agitação, 50 mL de NH₄OH concentrado (24 % m/m):



Após a adição da base, a agitação foi mantida por cerca de 15 minutos. A mistura foi então centrifugada por 5 minutos a 2500 rpm. O sobrenadante foi descartado e o sólido lavado com solução de acetato de amônio 10 % (m/v). A mistura foi centrifugada e submetida a esse procedimento de lavagem por mais 5 vezes:

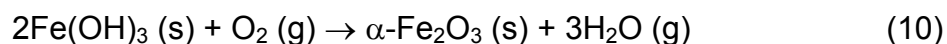


O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C, pulverizado e passado em peneira de 250 mesh. A magnetita foi obtida a partir da decomposição térmica do Fe(CH₃COO⁻)_x(OH)₃(s) em forno a 420 °C por 2 h, em atmosfera de nitrogênio (fluxo de cerca de 100 mL min⁻¹). A decomposição do HAF promove a redução de parte do Fe³⁺ a Fe²⁺, com a formação de magnetita, CO₂, H₂O, acetona e ácido acético (Lelis 2003). Esse processo pode ser representado pela seguinte reação química simplificada:



3.4.2. Hematita

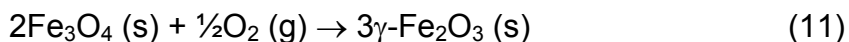
A hematita foi preparada seguindo o mesmo procedimento descrito para a síntese da magnetita, até a etapa de adição de NH_4OH e precipitação do hidróxido de ferro. O precipitado foi seco em estufa por 12 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e triturado. O sólido foi então calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar por 4 h:



Após a síntese, a hematita foi lavada com água para eliminar o excesso de base e o pH da suspensão foi corrigido para 6 com adição de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ antes da preparação do compósito. O óxido foi então seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

3.4.3. Maghemita

A maghemita foi preparada a partir do aquecimento da magnetita a $240\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar por 2 h:



3.4.4. Goethita

A goethita foi preparada a partir da mistura de 100 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol L^{-1} e 180 mL de KOH 5 mol L^{-1} e diluição para 2 L com água destilada em um frasco de polietileno. O frasco foi mantido fechado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ em uma estufa por 60 dias. A mistura foi então centrifugada, o precipitado lavado com água destilada e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa.

3.5. Preparação das misturas Fe(0)/óxidos de ferro

As misturas Fe(0)/óxidos foram preparadas por trituração manual de 140 mg de sólido (massa de ferro metálico em pó + massa de óxido) em almofariz de ágata, por 1 minuto, na proporção especificada em cada ensaio.

3.6. Procedimentos Analíticos

3.6.1. Mossbauer (*Transmissão e CEMS*)

Os espectros Mössbauer foram obtidos para as amostras em pó, usando as geometrias de transmissão e espalhamento, a temperatura ambiente, em um espectrômetro convencional com aceleração constante e uma fonte de ~25 mCi de ^{57}Co em matriz de Rh. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao $\alpha\text{-Fe}$, padrão também usado para calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS[®] 90.

3.6.2. DRX

Os dados de difratometria de raios X (método do pó) foram coletados com um difratômetro Siemens D 5000, dotado de tubo de radiação de cobalto e monocromador de grafite, a uma taxa de incremento de $0,02^\circ 2\theta$ por 10 s, entre 20° e $80^\circ 2\theta$. A escala em 2θ , nas abscissas dos difratogramas, foi corrigida com base nos ângulos das reflexões principais do padrão externo de Si.

3.6.3. XPS

As amostras sólidas foram dispostas em um porta-amostra de cobre com fita condutora de dupla face e inseridas na câmara de ultra alto vácuo (*UHV*). A pressão de base da câmara era de 1×10^{-9} mbar no início das medidas.

As medidas foram realizadas com raios X não monocromáticos do Al K α ($E = 1483.6$ eV) e com um analisador de elétrons de hemisférios concêntricos (CLAM2 da VG Microtech). A energia de ligação dos picos foram corrigidas com relação ao pico referência do C (1s) situado a 284.7 eV.

3.6.4. MEV

Foram obtidas imagens de amostras do Fe(0), Fe₃O₄ e das misturas Fe(0)/Fe₃O₄ por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento

JEOL modelo JKA-8900RL. No preparo das amostras, os sólidos foram depositados sobre uma fita condutora e recobertos com uma camada de ouro.

3.6.5. pH

As medidas de pH foram feitas com pHmetro Gehaka, modelo PG 1800, com eletrodo combinado de Ag/AgCl e KCl como eletrólito. Antes das medidas, o eletrodo era calibrado utilizando-se soluções-tampão comerciais de pH 4,0 e 7,0.

3.6.6. Ferro

A determinação de ferro foi realizada por EAA (espectrometria de absorção atômica). Esse parâmetro foi avaliado para verificação da concentração de ferro lixiviado durante a reação de redução do Cr(VI). De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 357 (2005), que fixa os padrões para lançamentos de efluentes, o ferro pode ser lançado nos corpos d'água em até 15 mg L^{-1} , enquanto que a Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde, ele pode estar presente na água potável na concentração máxima de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Após a reação de redução do Cr(VI), a solução foi separada do compósito com auxílio de um ímã e a concentração de ferro foi determinada sem qualquer preparo da amostra. O limite de detecção (LD) do equipamento era de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. A faixa linear para a determinação de ferro situava-se entre $0 - 8 \text{ mg L}^{-1}$.

3.6.7. Cr(VI)

A concentração de cromo hexavalente foi determinada colorimetricamente pela reação com difenilcarbazida em meio ácido (Franson 1989). A absorvidade do complexo vermelho-violeta formado é de $40.000 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 540 nm. O preparo das amostras envolveu a diluição com solução de ácido sulfúrico (pH=1,0) para balão de 25 mL. Antes de completar o volume do balão volumétrico com a mesma solução ácida, foi adicionado 0,5 mL de solução de difenilcarbazida 0,5 % (m/v) em acetona. As soluções foram

deixadas em repouso por cerca de 5 minutos, para garantir a formação do complexo de forma quantitativa.

A curva analítica (Figura 7) foi construída com soluções ácidas de dicromato de potássio (seco previamente em estufa a 120 °C por 2 ½ horas e armazenado em dessecador antes da pesagem) cuja concentração em Cr(VI) variava de 0,04 – 4 mg L⁻¹, após adição de difenilcarbazida. A determinação da absorvância das soluções de referência obtidas foi feita a 540 nm, valor correspondente ao comprimento de onda de máxima absorção do complexo nas condições utilizadas.

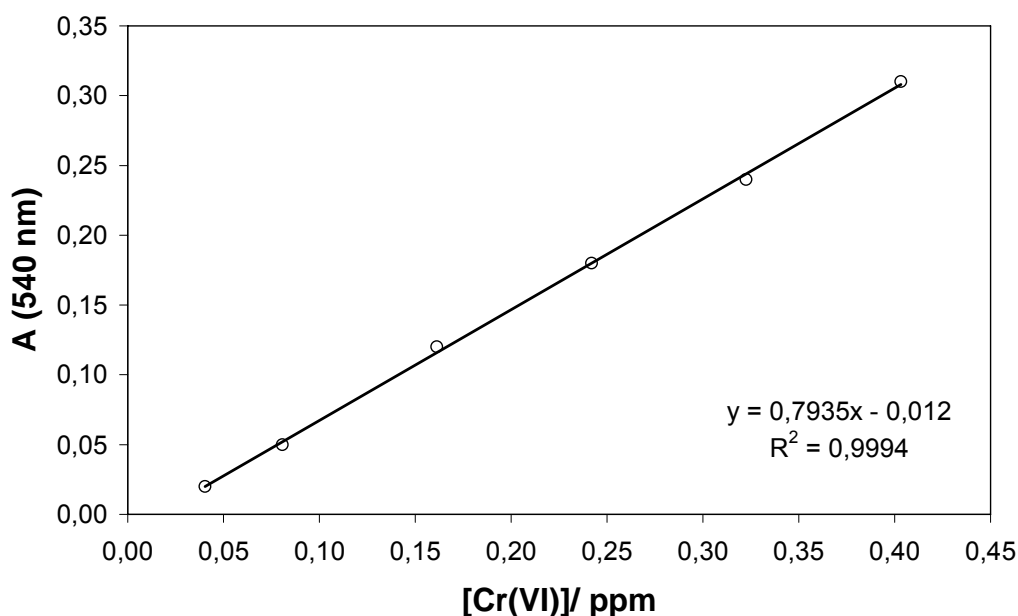


Figura 7. Curva analítica para a determinação de Cr(VI) por espectrofotometria UV-Vis a 540 nm.

3.6.8. Cr total

A determinação de cromo total foi realizada por EAA (espectrometria de absorção atômica). Esse parâmetro foi avaliado para verificação da concentração de cromo na solução após a reação de redução do Cr(VI). De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 357 (2005), o cromo pode ser lançado nos corpos d'água em até 0,5 mg L⁻¹, enquanto que a Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde, ele pode estar presente na água potável na concentração máxima de 0,05 mg L⁻¹. Após a reação de redução do

Cr(VI), a solução foi separada do compósito com auxílio de um ímã e a concentração de cromo total foi determinada sem qualquer preparo da amostra. O limite de detecção (LD) do equipamento era de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$. A faixa linear para a determinação de cromo situava-se entre $0 - 4 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.6.9. Cr(III)

A determinação do Cr(III) na solução foi obtida subtraindo-se a concentração de Cr(VI) da concentração de Cr total na solução após a reação de redução.

3.7. Determinação da proporção Fe(0)/Fe₃O₄ mais eficiente na redução de Cr(VI)

Para determinar a melhor proporção Fe(0)/Fe₃O₄ para a redução do Cr(VI), os compósitos foram preparados a partir da trituração mecânica dos dois sólidos variando-se a concentração de Fe⁰ em 0, 10, 25, 50, 75 e 100% m/m. Aproximadamente 120 mg de compósito foram postos em contato com 5 mL de solução 100 mgL^{-1} de Cr(VI) em pH inicial 6. Alíquotas das soluções foram retiradas após 3 h de reação. Os compósitos foram lavados com água destilada e deixados em contato com 2 mL de KH₂PO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h para desorver qualquer Cr(VI). A concentração de Cr das soluções foi determinada por EAA. Os testes foram realizados em duplicata.

3.8. Teste da eficiência de compósitos Fe(0)/óxidos de Fe(III) na redução de Cr(VI)

Para verificar a influência do Fe²⁺ na eficiência do compósito, a redução do Cr(VI) foi realizada na presença de compósitos obtidos pela trituração manual de Fe⁰ e os seguintes óxidos de ferro: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{-FeOOH}$ (que contém apenas Fe³⁺ na estrutura) e Fe₃O₄ (que contém Fe²⁺ e Fe³⁺ na estrutura). Os compósitos foram preparados na proporção de 25% em massa de Fe(0)/óxido. Aproximadamente 120 mg de compósito foram postos em contato com 5 mL de solução 100 mgL^{-1} de Cr(VI). Alíquotas das soluções foram retiradas após 3 h de reação e o Cr(VI) determinado pela método

espectrofotométrico da difenilcarbazida. Os compósitos foram lavados com água destilada e deixados em contato com 2 mL de KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h para desorver qualquer Cr(VI). O Cr(VI) adsorvido foi determinado pelo método da difenilcarbazida. Os testes foram realizados em duplicata.

3.9. Efeito do pH na redução de Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄

Para verificar a influência do pH na reação de redução do Cr(VI), a reação foi realizada com aproximadamente 120 mg de compósito Fe(0):Fe₃O₄ (1:3) e 5 mL de solução 100 mg L^{-1} de Cr(VI) em pH inicial 2, 4, 6, 8 ou 10. Alíquotas das soluções foram retiradas após 3 h de reação e a concentração de Cr(VI) e Cr total determinado pela método espectrofotométrico da difenilcarbazida e por EAA, respectivamente. Os compósitos foram lavados com água destilada e deixados em contato com 2 mL de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h para desorver qualquer Cr(VI) adsorvido por atração eletrostática com a superfície do sólido. O Cr(VI) adsorvido foi determinado pelo método da difenilcarbazida. Os testes foram realizados em duplicata. O compósito foi guardado em dessecador para posterior análise por espectroscopia Mössbauer.

3.10. Determinação da cinética de reação de redução de Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄

Para determinar o tempo necessário para que o compósito reduzisse a maior parte do Cr(VI), reação de redução do Cr(VI) com o compósito Fe/Fe₃O₄ foi realizada na presença de 480 mg do compósito, 20 mL de solução de Cr(VI) 100 mg L^{-1} e pH inicial 6. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e a concentração de Cr foi determinada por EAA. O tempo total do ensaio foi de 36 horas. A solução foi então acidificada com gotas de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para abaixar o pH até 6. A reação foi acompanhada por mais 9 horas. O compósito foi então separado magneticamente da solução e lavado com álcool etílico livre de oxigênio e guardado em dessecador para posterior análise por XPS.

3.11. Teste de desativação do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ pela reação de redução de Cr(VI) em pH constante

Para verificar a capacidade total de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄, a reação foi realizada na presença de 480 mg do compósito, 20 mL da solução de Cr(VI) 50 mgL⁻¹ e pH mantido constante no intervalo de 5,0 - 7,0. Alíquotas de 1 mL da solução foram retiradas no intervalo de 10 minutos até 30 minutos. A solução era então substituída por outra de concentração de Cr(VI) 50 ppm e o ensaio realizado novamente nas mesmas condições. O procedimento foi repetido 7 vezes. A concentração de Cr(VI) foi determinada pela método espectrofotométrico com difenilcarbazida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito da relação Fe(0):Fe₃O₄ na redução do Cr(VI)

Os compósitos foram preparados em diferentes proporções Fe(0):Fe₃O₄ e usados para reduzir o Cr(VI) em meio aquoso, na forma de CrO₄²⁻. A redução do CrO₄²⁻ foi acompanhada de duas formas: (i) pelo método da espectrometria de absorção atômica e (ii) pelo método da espectrofotometria UV-Vis utilizando a difenilcarbazida. O primeiro método fornece a concentração total de cromo na solução. O segundo método baseia-se na reação de oxi-redução entre o CrO₄²⁻ (agente oxidante) e a difenilcarbazida (agente redutor) que conduz à formação de um cromóforo. Portanto, tal método é seletivo ao Cr(VI). A Figura 8 mostra a eficiência dos compósitos, assim como do ferro e da magnetita isoladamente, na remoção de Cr(VI) da solução após 3 h de reação.

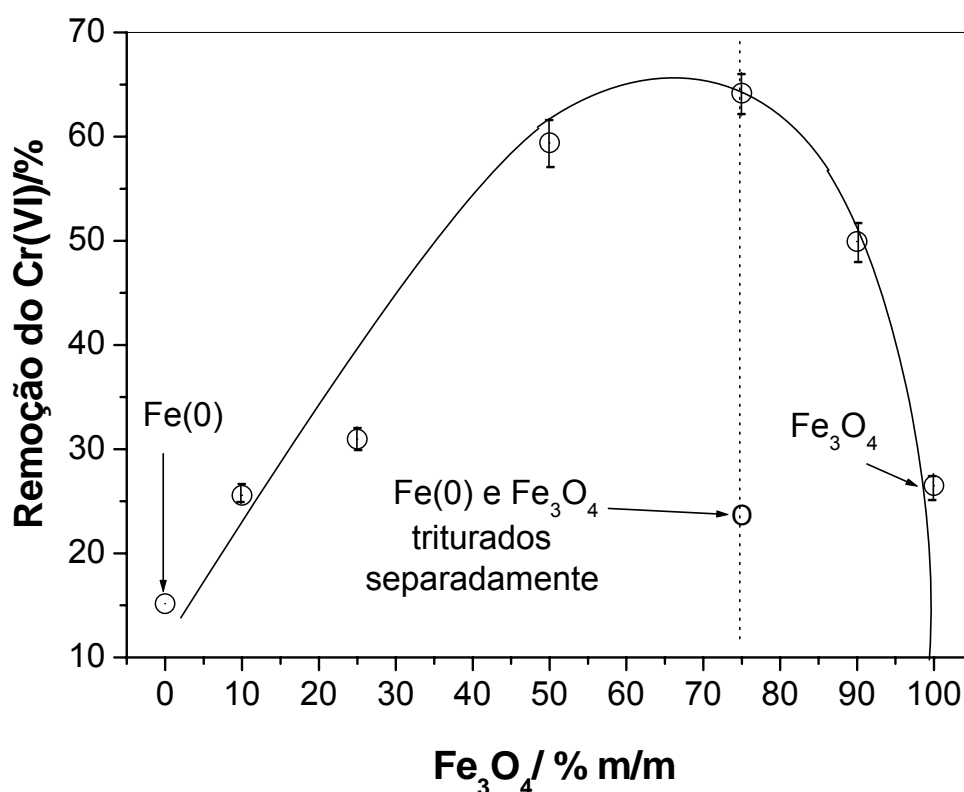


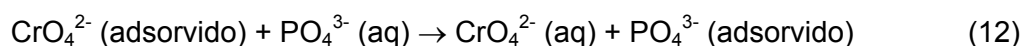
Figura 8. Redução do CrO₄²⁻(aq) após 3 h de reação na presença de Fe(0), Fe₃O₄ e compósitos Fe(0)/Fe₃O₄ ([Cr(VI)]₀=100 mg L⁻¹, pH₀ = 6).

As amostras de Fe(0) puro e Fe₃O₄ pura utilizadas na reação foram também trituradas nas mesmas condições que os compósitos. Esta trituração é necessária para normalizar efeitos tais como aumento da área superficial, criação de defeitos e sítios reativos devido a trituração do Fe(0) e Fe₃O₄ em conjunto. Segundo Moura (2006b), a preparação dos compósitos Fe(0)/Fe₃O₄ não promove o aumento da área superficial medida pelo método de adsorção de N₂. Por exemplo, a área do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ na proporção de 1:1 (16 m² g⁻¹) é praticamente a soma das áreas dos sólidos Fe(0) (0,1 m² g⁻¹) e Fe₃O₄ (31 m² g⁻¹), considerando a proporção em massa.

Como mostrado na Figura 8, na presença apenas de Fe(0), a concentração de Cr(VI) na solução diminuiu 15 % em relação ao valor inicial após 3 h de reação. Na presença apenas de magnetita, a diminuição da concentração de Cr(VI) foi de 26 %. Por outro lado, quando os dois sólidos são triturados para formar os compósitos, a eficiência da redução aumenta significativamente, diminuindo a concentração de cromo na solução em 60-70 % quando a proporção de Fe(0) no compósito é de 25-50 %. É interessante notar que a trituração dos sólidos separadamente antes da reação não conduziu a uma diminuição significativa da concentração de Cr na solução. Esse resultado mostra, claramente, que a trituração dos dois sólidos (Fe(0) e Fe₃O₄) em conjunto aumenta a eficiência da reação. O compósito Fe(0) (25 % m/m)/Fe₃O₄ foi o mais eficiente na diminuição da concentração de Cr(VI) da solução e tal proporção foi usada na preparação de todos os compósitos utilizados nos demais testes realizados.

4.2. Estudo da adsorção de CrO₄²⁻ na superfície do compósito: uso do fosfato

Para investigar se a adsorção de CrO₄²⁻ no compósito era significativa, testes de dessorção com uma solução 0,1 molL⁻¹ de K₂HPO₄ após a reação foram realizados. Nestes testes, o fosfato se adsorve preferencialmente na superfície do compósito levando à dessorção do cromato:



Após 2 horas de contato com a solução de fosfato, os compósitos foram separados magneticamente e a concentração de Cr na solução determinada por EAA e pelo método colorimétrico com difenilcarbazida. A concentração de Cr obtida a partir dos dois métodos foi inferior ao limite de detecção, o que sugere que o processo de adsorção do Cr(VI) não é favorecido nas condições do fim da reação (pH= 8-9, como será discutido posteriormente) e que os produtos da reação são insolúveis nas mesmas condições.

4.3. Estudos da superfície do compósito por XPS antes e após a reação com Cr(VI)

Análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas para verificar com mais detalhes a importância do processo de adsorção do Cr(VI) pelo compósito e identificar o estado de oxidação dos produtos da reação. Tal técnica é baseada na incidência de raios X nas amostras em estudo, causando a emissão de fotoelétrons. A partir da energia cinética dos fotoelétrons ejetados é possível identificar os elementos presentes nas amostras, seus estados de oxidação e suas quantidades relativas (Moulder 1992).

Foram submetidos à análise de XPS uma amostra de magnetita e uma amostra do compósito Fe(0)/ Fe₃O₄ antes e após a reação com Cr(VI). Após a reação com a solução contendo Cr(VI), o compósito foi lavado com álcool etílico livre de O₂ e guardado em dessecador.

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os espectros XPS das amostras estudadas. A linha 1s do carbono, devido à contaminação atmosférica da superfície das amostras, foi utilizada para corrigir o deslocamento do espectro devido ao acúmulo de cargas sobre as amostras durante a análise.

A Tabela 6 mostra as energias de ligação correspondentes aos elementos presentes no compósito antes e após a reação com Cr(VI), obtidas a partir dos espectros XPS.

Tabela 6. Energias de ligação C 1s, Cr 2p_{3/2}, O 1s e Fe 2p_{3/2} obtidas a partir dos espectros XPS das amostras de magnetita e Fe(0)/Fe₃O₄ (antes e após a reação com Cr(VI)).

Amostra	C 1s/ eV	Cr 2p _{3/2} / eV	O 1s/ eV	Fe 2p _{3/2} / eV
Fe ₃ O ₄	284,7	-	530,0	710,6
Fe(0)/Fe ₃ O ₄ antes da reação	284,7	-	530,1	710,7
Fe(0)/Fe ₃ O ₄ após a reação	284,7	576,7	530,4	710,9

A Figura 9 apresenta o espectro da região do cromo para a amostra do composto após a reação com o Cr(VI).

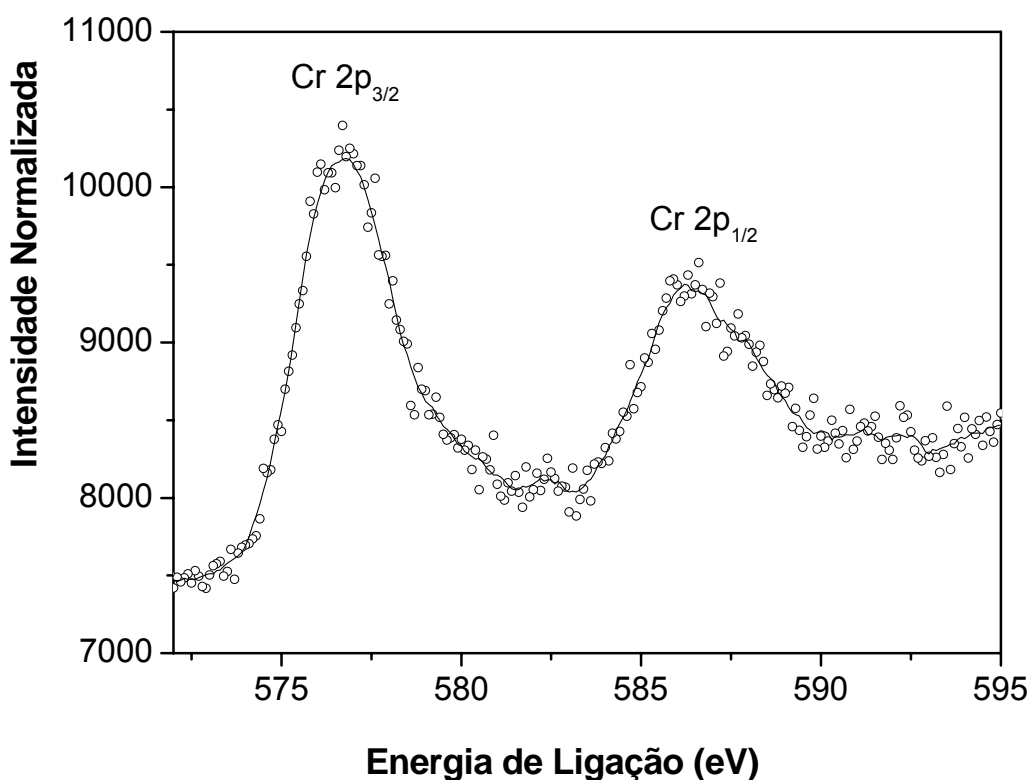


Figura 9. Espectro XPS Cr 2p para a amostra do composto após a reação com Cr(VI).

Os resultados obtidos indicam a formação de Cr(III) na superfície do composto após a reação com Cr(VI), haja vista o valor da energia de ligação do nível Cr 2p_{3/2} encontrar-se entre 576,2 eV e 577,0 eV (Moulder 1992). Não foi observado nenhum sinal significativo próximo a 580 eV, o que sugere que não há Cr(VI) na superfície do composto após a reação.

A Figura 10 apresenta os espectros da região do O 1s para as três amostras analisadas.

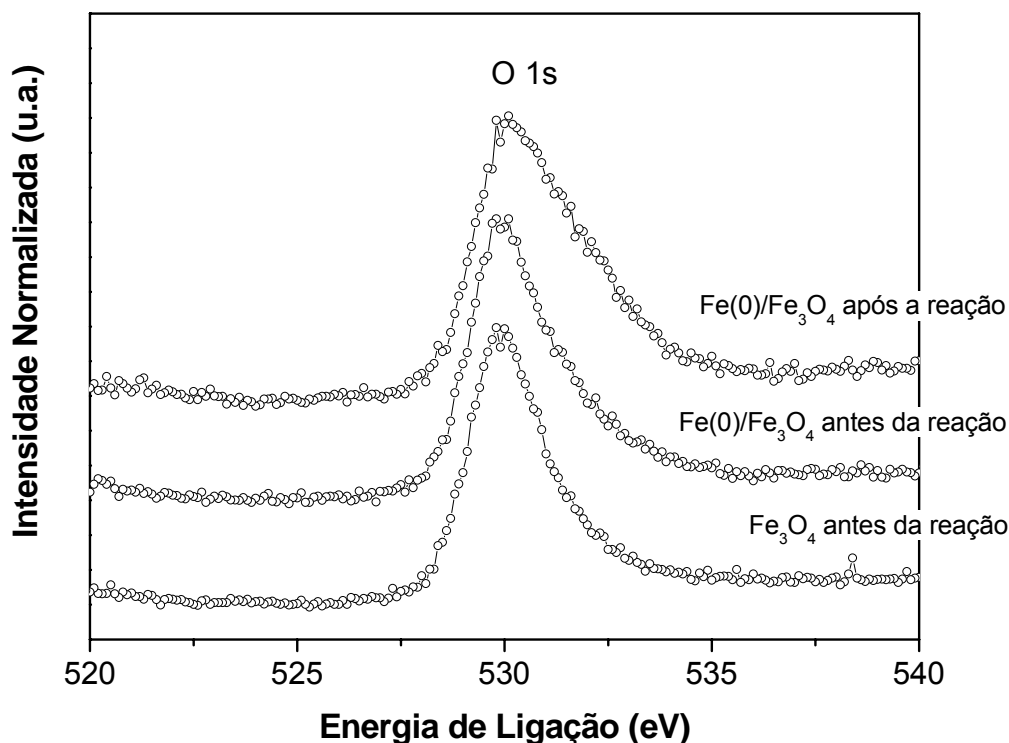


Figura 10. Espectro XPS O 1s para as amostras de magnetita e compósito Fe(0)/Fe₃O₄ antes e após a reação de redução do Cr(VI).

O espectro O 1s das amostras de magnetita e do compósito antes da reação são muito semelhantes. Observa-se que a linha O 1s do espectro do compósito após a reação não é simétrica. Esta assimetria pode ser devida a um ombro próximo a 531,6 eV que indicaria energia de ligação do O 1s característica da ligação OH. Já valores de energia de ligação próximos a 530,0 eV, indicam formação de ligações entre o O e um metal, Cr ou Fe (Legrand 2004).

A Figura 11 mostra os picos relativos ao Fe 2p da magnetita e do compósito antes e após a reação com o Cr(VI). A análise de diferentes espécies de ferro a partir picos Fe 2p é mais difícil devido a valores de energias de ligação muito similares.

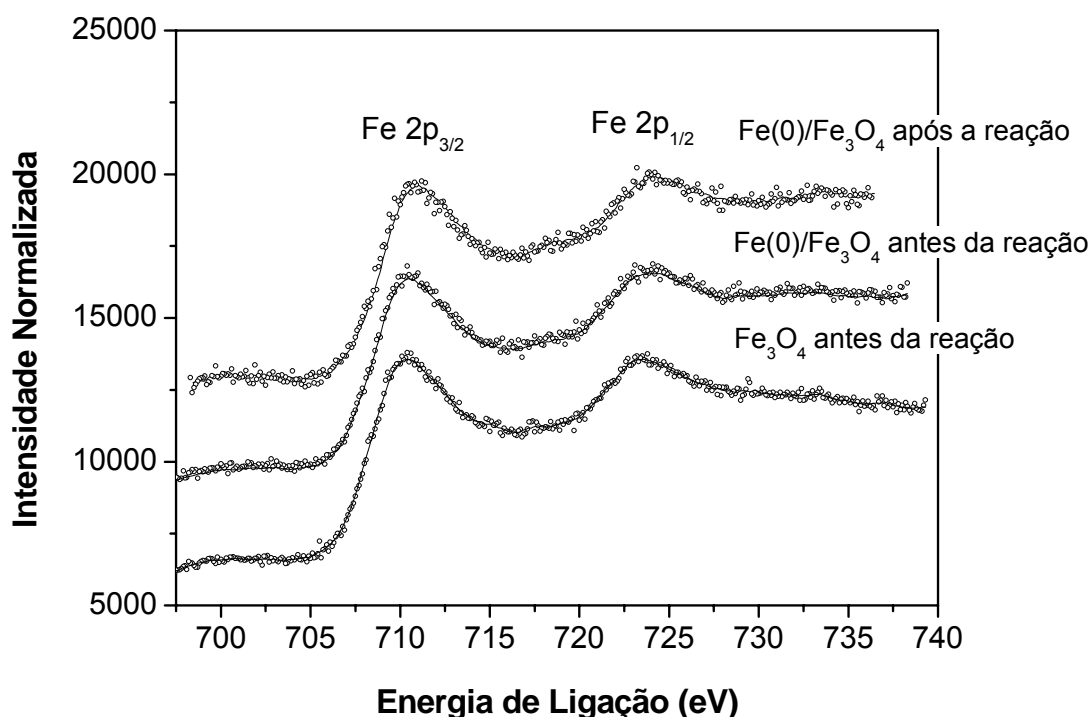


Figura 11. Espectro detalhado Fe 2p para as amostras de magnetita antes da reação de redução do Cr(VI), composto Fe(0)/Fe₃O₄ antes e após a reação de redução do Cr(VI).

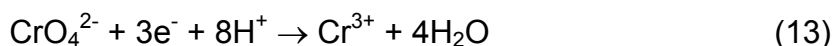
Por outro lado, picos satélites característicos do Fe podem fornecer várias informações interessantes sobre esses materiais (Bhargava 2007). A presença do pico satélite 2p_{3/2} situado à aproximadamente 719 eV fornece informações valiosas na interpretação de amostras contendo óxidos de ferro (Kendelewicz 2000). O aparecimento deste satélite sugere o aumento da relação Fe³⁺/Fe²⁺ nestas amostras, pois este satélite está associado à ausência de Fe²⁺. A amostra do composto após a reação apresenta um pequeno pico satélite com a referida energia de ligação, sugerindo a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ durante a reação de redução do Cr(VI). Em nenhum dos três espectros da Figura 11 há a presença do pico característico do Fe(0), com energia de ligação 2p_{3/2} de 707,0 eV, o que sugere a ausência de ferro metálico na superfície da magnetita ou dos compostos.

Os resultados obtidos a partir dos espectros XPS sugerem que a adsorção do cromato não é significativa nas condições do fim da reação e que

quantidades relativamente grandes de Cr(III) estão presentes na superfície do material após a reação. Estes resultados são importantes pois mostram que a diminuição da concentração de Cr(VI) na solução na presença dos compósitos é devida exclusivamente a formação de compostos insolúveis de Cr(III) na superfície. Tais resultados são coerentes com os obtidos por outros autores. Kendelewicz (2000) estudou a reação de redução do Cr(VI) pela magnetita e verificou a formação de maghemita na superfície do óxido, juntamente com hidróxidos insolúveis de Cr(III). Powell (1995) e Manning (2007), estudaram a redução de Cr(VI) por ferro metálico granular e nanoestruturado, respectivamente. Nos dois estudos foram identificados hidróxidos mistos insolúveis de ferro e cromo trivalentes na superfície do Fe(0) como produtos da reação redox. A formação de hidróxidos mistos de Fe(III) e Cr(III) na superfície do Fe(0) foi proposta por outros autores (Eary 1988, Blowes 1997), já que as propriedades dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , como raio iônico, são muito semelhantes.

4.4. Cinética de redução do Cr(VI)

A cinética da redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄ é mostrada na Figura 12. A redução do Cr(VI) a Cr(III) é muito rápida nas primeiras 3 h de reação, quando cerca de 60 % do Cr(VI) é reduzido. Como pode ser observado, o pH da solução aumenta com a redução do Cr(VI), devido ao consumo de íons H⁺ na semi-reação:



A velocidade de redução diminui drasticamente em pH = 8. Porém, o acréscimo de ácido em quantidade suficiente para diminuir o pH a 6 promove o aumento da velocidade da reação. Esse resultado mostra que o compósito continua ativo após a reação e que o pH é fator determinante da cinética da reação.

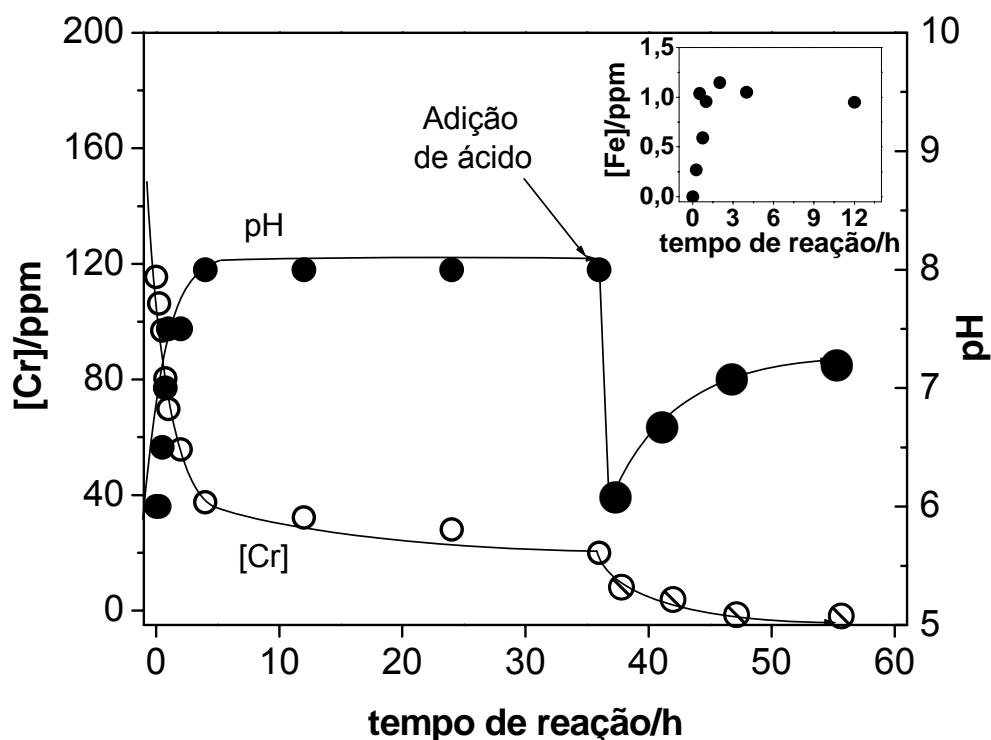


Figura 12. Cinética de redução do Cr(VI), variação de pH e lixiviação de Fe (detalhe) durante a reação na presença do composto Fe(0)(25 % m/m)/ Fe₃O₄.

Ainda a partir da Figura 12 (detalhe), pode-se perceber que uma pequena quantidade de Fe é solubilizado durante a redução do Cr(VI), atingindo a concentração máxima de cerca de 1 ppm após 12 h de reação. A partir da reação simplificada $3\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ é possível calcular a quantidade de Cr(VI) que pode ter sido reduzido em fase homogênea, considerando que todo o ferro lixiviado está na forma de Fe²⁺. Considerando 36 h de reação, o teor máximo de Fe solúvel foi de 1,2 ppm, quantidade suficiente para reduzir 0,008 mg de Cr(VI).

A Figura 13 mostra a eficiência do composto Fe(0)/Fe₃O₄ na redução do Cr(VI) em diferentes valores de pH. O pH final da solução em todos os ensaios cujos resultados são mostrados na Figura 13 foi maior que 5. A determinação da concentração de cromo na solução após a reação foi feita a partir dos métodos EAA e colorimétrico com difenilcarbazida. Os resultados indicam que em pH > 6, a determinação de Cr(VI) pode ser feita diretamente por espectrometria de absorção atômica, e que os produtos da redução do Cr(VI)

são insolúveis. Em soluções com $\text{pH} < 6$, os produtos da redução são solúveis, provavelmente devido à formação de complexos de Cr(III). Aparentemente, a redução do Cr(VI) ocorre em fase heterogênea em $\text{pH} > 6$, o que requer que o ânion cromato se adsorva na superfície do compósito, o que possibilita a reação de transferência de elétrons.

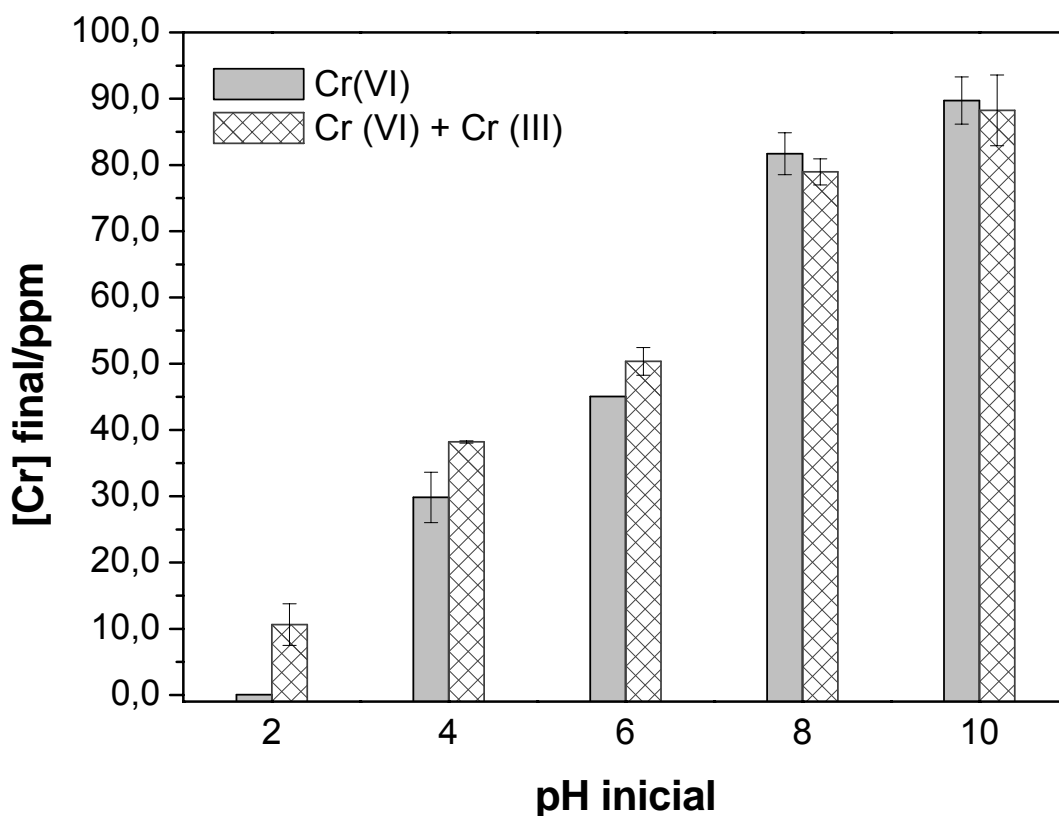


Figura 13. Concentração de Cr(VI) e cromo total nas condições do final da reação de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄, para diferentes valores de pH inicial.

4.5. Capacidade total de redução do Cr(VI)

De acordo com a Figura 12 ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 115,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Cr(VI)}]_{36\text{h}} = 19,9 \text{ mg L}^{-1}$), a quantidade total de Cr(VI) reduzido pelo sistema compósito nas condições empregadas foi de 1,91 mg, o que mostra que a reação de redução de íons cromato se processa basicamente na superfície do compósito e não em fase homogênea.

Para verificar a capacidade total de redução do Cr(VI) pelo sistema Fe(0)/Fe₃O₄, uma amostra do compósito foi exposta repetidas vezes a uma solução de Cr(VI). O reator continha inicialmente 20 mL de uma solução 50 mg L⁻¹ de Cr(VI) e cerca de 480 mg do compósito. O pH foi mantido constante no intervalo de 5,0-7,0 pela adição de HCl 0,1 mol L⁻¹. A cada 10 minutos uma alíquota de 1 mL da solução era retirada para análise de Cr(VI). Após 30 minutos, a solução era substituída por outra de concentração de Cr(VI) 50 mg L⁻¹ e o ensaio realizado novamente nas mesmas condições. O procedimento foi repetido 7 vezes. Os resultados são mostrados na Figura 14.

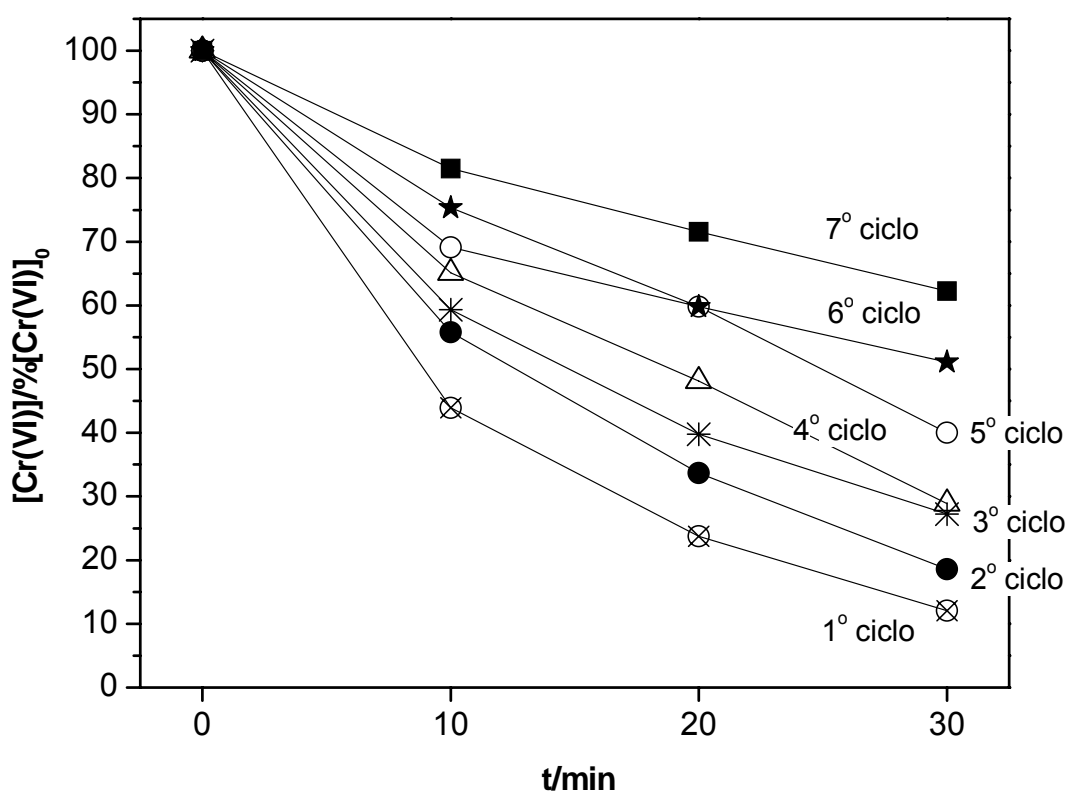


Figura 14. Utilização consecutiva do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ em sete reações sucessivas com uma solução de Cr(VI) 50 ppm. Cada ciclo de reação era de 30 minutos.

A capacidade de redução do Cr(VI) pelo compósito diminuiu a cada ciclo da reação. Após o sétimo ciclo de reação, cerca de 5,0 mg de Cr(VI) foram reduzidos pelo compósito (Tabela 7).

Tabela 7. Capacidade de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄.

Ciclo de reação	[Cr] _{inicial} – [Cr] _{final} /mg L ⁻¹	Cr(VI) reduzido/mg
1	48	0,95
2	44	0,88
3	40	0,79
4	39	0,77
5	33	0,65
6	27	0,53
7	21	0,41
Total		4,98
Capacidade de redução do compósito = 10,4 mg g ⁻¹		

A capacidade total de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄ é cerca de 6 vezes maior que as descritas para o ferro metálico de mesmo tamanho de partícula (Cao 2006). Além disso, a velocidade da reação de redução é maior nas mesmas condições.

4.6. Análises do compósito Fe(0)/Fe₃O₄

As análises das fases Fe(0) e Fe₃O₄ e do compósito Fe(0)(25 % m/m)/ Fe₃O₄ por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram uma característica muito interessante dos materiais. Antes da trituração, o ferro metálico apresentava-se como aglomerados de partículas de tamanho entre 20-100 μm (Figura 15a). A magnetita apresentava-se como partículas de forma indefinida e tamanho variando entre 1-50 μm (Figura 15b). As imagens do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ sugerem que a trituração dos sólidos em conjunto tem dois efeitos principais: a diminuição do tamanho das partículas e o recobrimento das partículas de ferro metálico por partículas de magnetita (Figura 15c e d).

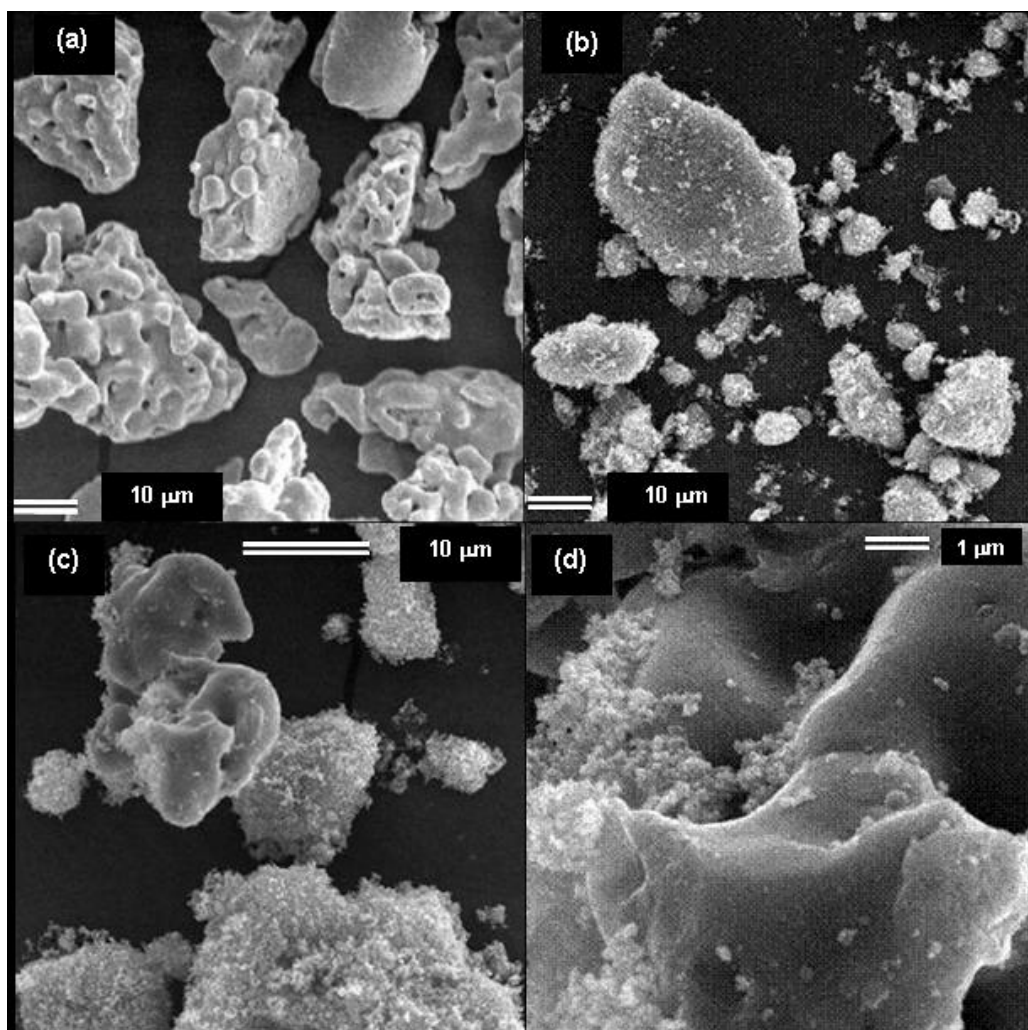


Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de (a) Fe(0), (b) Fe₃O₄, (c) e (d) Fe(0)(25 % m/m)/Fe₃O₄.

Análises do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ por HRTEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) mostram que, após a trituração, o tamanho das partículas de ferro metálico e magnetita diminuem para cerca de 20 a 100 nm e passam a formar agregados de Fe(0) envolvidos por partículas de Fe₃O₄ (Figura 16).

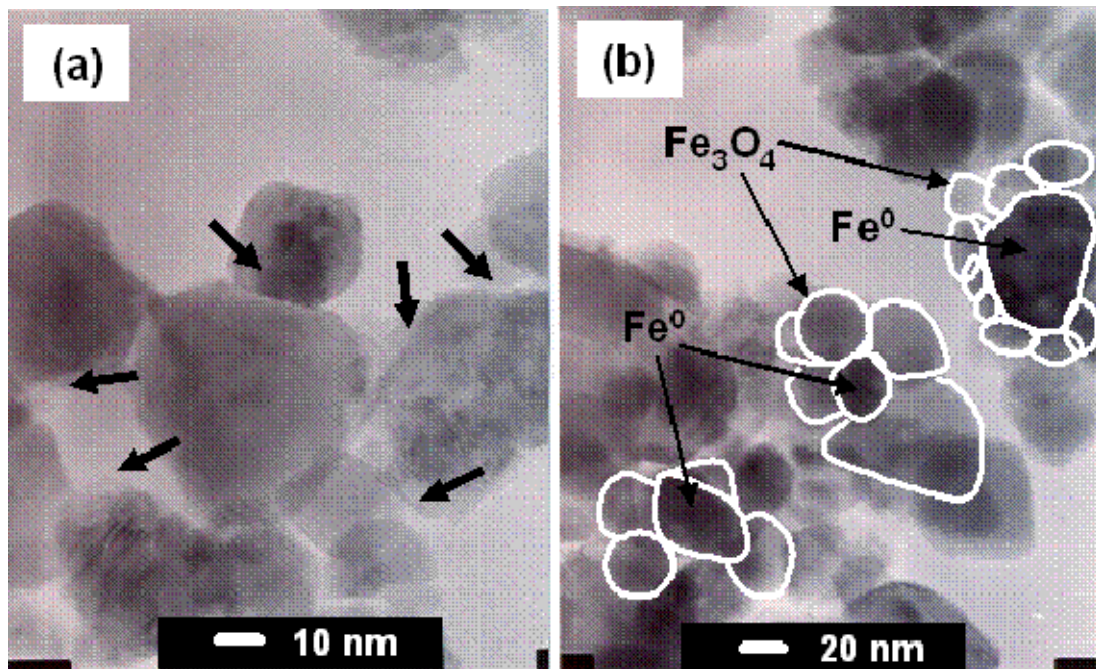


Figura 16. Imagens HRTEM do compósito Fe(0)/Fe₃O₄ (Coelho, 2008).

Os resultados obtidos a partir da Espectroscopia Mössbauer (modos transmissão e CEMS) corroboram com os resultados anteriores. O espectro Mössbauer de transmissão do compósito antes da reação apresenta três sextetos característicos das fases magnetita e ferro metálico (Tabela 8, espectros do compósito antes da reação), e um duplete que pode ser atribuído a uma fase de óxido de ferro (III) superparamagnética (Figura 17a). Por outro lado, o espectro CEMS do mesmo compósito não apresenta linhas de ressonância características do ferro metálico (Figura 17b). A Espectroscopia Mössbauer modo CEMS é caracterizada por detecção de elétrons de conversão (7,3 keV) com alcance de 3000 Å, por isso é utilizada para estudo de composições mais superficiais. A comparação dos dois espectros Mössbauer indica claramente que as partículas de magnetita estão localizadas preferencialmente na superfície do compósito, recobrindo as partículas de ferro metálico.

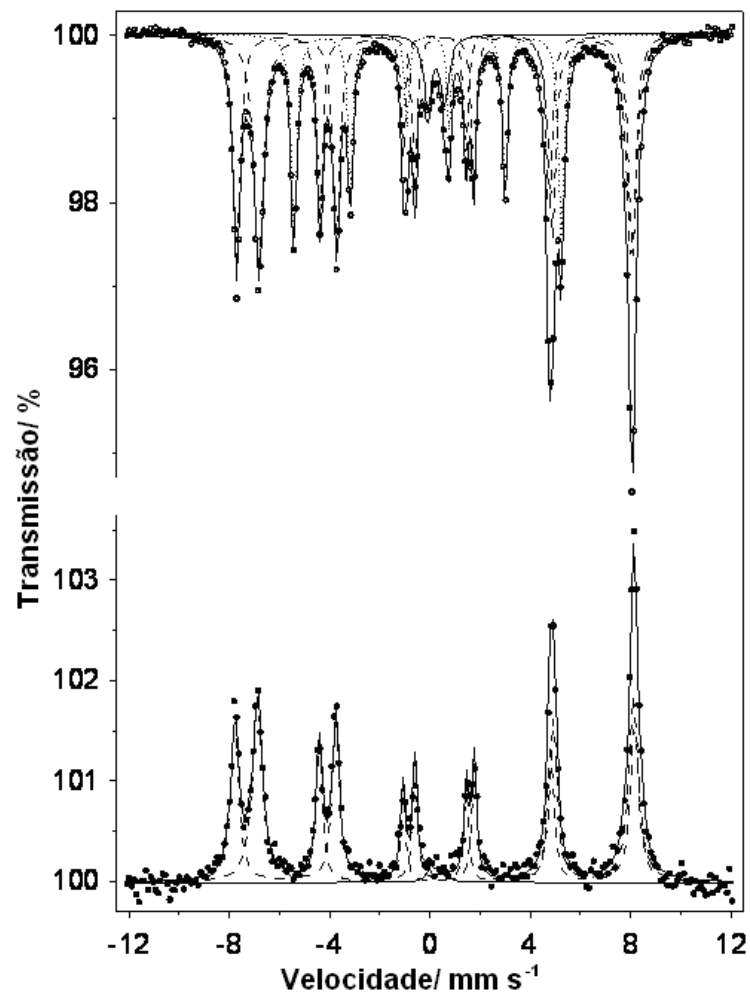


Figura 17. Espectros Mössbauer modo transmissão (em cima) e modo CEMS (em baixo) do composto Fe(0) (25 % m/m)/Fe₃O₄ antes da reação.

Tabela 8. Parâmetros hiperfinos do compósito Fe(0)(25% m/m)/Fe₃O₄ antes e após 3 h de reação com o Cr(VI). δ = deslocamento isomérico; ε = deslocamento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino, AR = área relativa do subespectro.

Amostra	Fase	δ	ε	B_{hf}	AR
		$\pm 0,05/\text{mm s}^{-1}$	$\pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\pm 0,5/ \text{T}$	$\pm 1 / \%$
Antes da reação (Transmissão)	(Fe ₃ O ₄) o	0.70	0.03	46.1	42
	(Fe ₃ O ₄) t	0.29	-0.01	49.0	31
	Fe ⁰	0.02	0.00	33.1	22
	Fe ³⁺	0.36	0.68	—	5
Após a reação (Transmissão)	(Fe ₃ O ₄) o	0.70	0.04	46.1	41
	(Fe ₃ O ₄) t	0.30	0.00	49.0	31
	Fe ⁰	0.02	0.00	33.1	25
	Fe ³⁺	0.34	0.75	—	3
Antes da reação (CEMS)	(Fe ₃ O ₄) o	0.71	0.03	46.6	57
	(Fe ₃ O ₄) t	0.30	0.00	49.5	42
	Fe ³⁺	0.34 ^a	0.55	—	1
Após a reação (CEMS)	(Fe ₃ O ₄) o	0.71	0.03	46.7	56
	(Fe ₃ O ₄) t	0.30	0.03	49.6	42
	Fe ³⁺	0.34 ^a	0.61	—	2

^a Parâmetro fixado durante ajuste ; o = sítio octaédrico; t = sítio tetraédrico.

Para investigar as modificações causadas nas fases de ferro durante a reação de redução do Cr(VI), o compósito Fe(0) (25 % m/m)/ Fe₃O₄ foi analisado por espectroscopia Mössbauer também após a reação. Os parâmetros hiperfinos e as áreas relativas das fases são mostrados na Tabela 8. Os espectros Mössbauer mostram que a magnetita não é estequiométrica. Não foi possível constatar diferenças significativas na estrutura do compósito antes e após a reação a partir dos resultados da espectroscopia Mössbauer.

Os resultados das análises por difração de raios X (DRX) para o Fe(0), Fe₃O₄ e a mistura Fe(0) (25 % m/m)/Fe₃O₄ são mostradas na Figura 18.

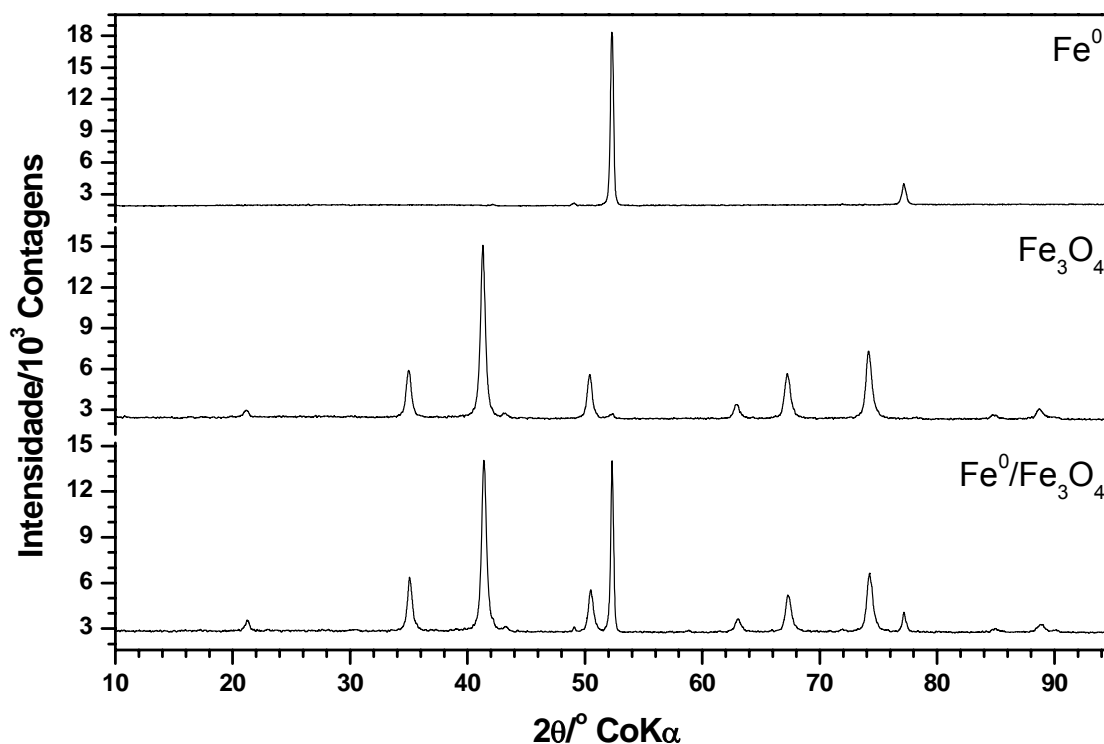


Figura 18. Padrão de difração de raios X (método do pó) obtido para Fe(0), Fe₃O₄ e a mistura Fe(0) (25 % m/m)/Fe₃O₄.

Os difratogramas da Figura 18 mostram a presença de Fe₃O₄ (2θ em 41, 74, 67, 35, 50, 62 e 88°) e Fe(0) (2θ em 52 e 77°) no compósito. Nos difratogramas do Fe(0) e do compósito é possível identificar a presença de uma pequena quantidade de wustita (2θ em 49°). A partir do ajuste Rietveld dos difratogramas do compósito antes e após a redução do Cr(VI) foi possível verificar uma mudança significativa da estrutura da magnetita do compósito após a reação (Tabela 9). Além disso, uma amostra do compósito foi exposta a uma solução aquosa com o mesmo pH da solução de Cr(VI), porém sem a presença de cromato, para verificar o efeito da oxidação da superfície pelo sistema H₂O/O₂.

Tabela 9. Dados obtidos a partir do refinamento Rietveld do composto Fe(0)/Fe₃O₄ antes e após a redução do Cr(VI).

Amostra	Fase	a/Å	Fórmula química
Fe(0)/Fe ₃ O ₄ antes da reação	magnetita	8,3797(1)	$[Fe^{3+}]\{Fe_{0,796}^{2+}Fe_{1,136}^{3+}\otimes_{0,068}\}O_4$
Fe(0)/Fe ₃ O ₄ após a oxidação por O ₂ /H ₂ O	magnetita	8,3798(2)	$[Fe^{3+}]\{Fe_{0,790}^{2+}Fe_{1,140}^{3+}\otimes_{0,070}\}O_4$
Fe(0)/Fe ₃ O ₄ após redução do Cr(VI)	magnetita	8,3774(2)	$[Fe^{3+}]\{Fe_{0,751}^{2+}Fe_{1,166}^{3+}\otimes_{0,083}\}O_4$

^aparâmetro de rede cúbico

Os resultados indicam que a oxidação da superfície do composto pelo Cr(VI) é muito mais significativa que a oxidação pelo sistema H₂O/O₂. Além disso, a diminuição do parâmetro de rede após a reação com o Cr(VI) indica claramente a oxidação de parte do Fe²⁺ da magnetita a Fe³⁺, o que é confirmado pelas fórmulas químicas obtidas para o óxido a partir do refinamento dos dados dos difratogramas.

4.7. Compósitos de Fe(0) com óxidos de Fe(III)

A redução do Cr(VI) por compósitos produzidos a partir de outros óxidos de ferro (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e α -FeOOH) e ferro metálico também foi testada. Os compósitos foram preparados na proporção 25 % m/m de Fe(0) e 75 % m/m dos óxidos. A Figura 19 mostra os resultados obtidos. Os compósitos contendo esses óxidos apresentaram eficiência muito menor para a redução de Cr(VI) que o compósito contendo magnetita.

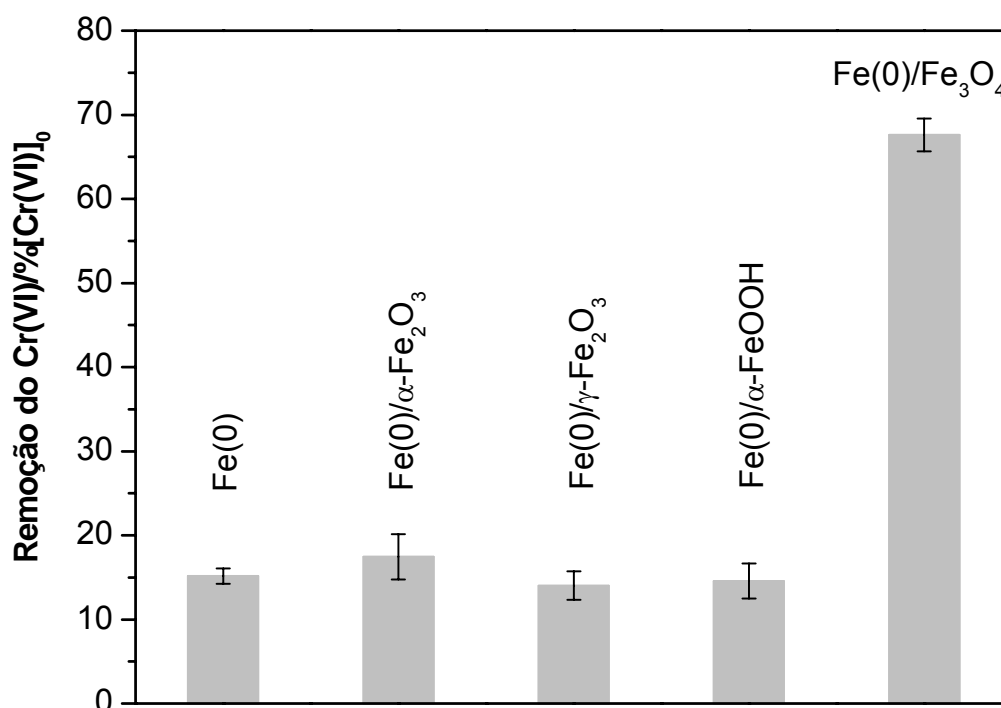


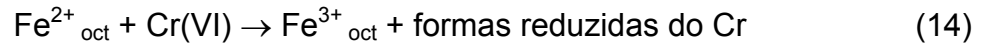
Figura 19. Redução do Cr(VI) da solução após 3 h de reação na presença dos compósitos Fe(0)/ α -Fe₂O₃, Fe(0)/ γ -Fe₂O₃ e Fe(0)/ α -FeOOH ([Cr(VI)]₀=100 mg L⁻¹, pH₀ = 6).

Os resultados mostrados na Figura 19 sugerem que a presença de Fe²⁺ na estrutura do óxido de ferro tem grande influência na reação de redução do Cr(VI), confirmando resultados da literatura (Kendelewicz 1999).

4.8. Discussão de mecanismo

Compósitos baseados na mistura Fe(0)/Fe₃O₄ (Moura 2005ab, Moura 2006ab) e Fe(0)/LaMO₃ (M = Mn and Fe) (Moura 2007) apresentam propriedades especiais quanto à transferência de elétrons em reações com H₂O₂, o que os caracteriza como potenciais promotores da oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Neste trabalho, os compósitos são usados para promover a redução de Cr(VI), mostrando-se muito mais eficientes que seus componentes, Fe(0) e Fe₃O₄, isoladamente. O ferro metálico apresentou uma baixa eficiência na redução do Cr(VI), o que pode ser devido a oxidação e conseqüente passivação da superfície de suas partículas. A

magnetita isoladamente apresentou maior eficiência na mesma reação, o que indica que o $\text{Fe}^{2+}_{\text{octaédrico}}$ é um sítio ativo para redução de Cr(VI):



A reação do Cr(VI) pelo compósito é favorecida em meio ácido. O ponto de carga zero da magnetita (6,5 – 7,0) é superior ao valor de pH da solução no início da reação de redução (pH = 5,5 - 6). Em pH = 8 (quando a velocidade da reação diminui drasticamente), a superfície do compósito está carregada negativamente. Estas cargas superficiais devem repelir o cromato eletrostaticamente, o que impede a adsorção e a reação de redução do Cr(VI), como mostrado no esquema da Figura 20. Em pH = 5,5 – 6, a superfície da magnetita está carregada positivamente, o que aumenta a velocidade da reação em questão.

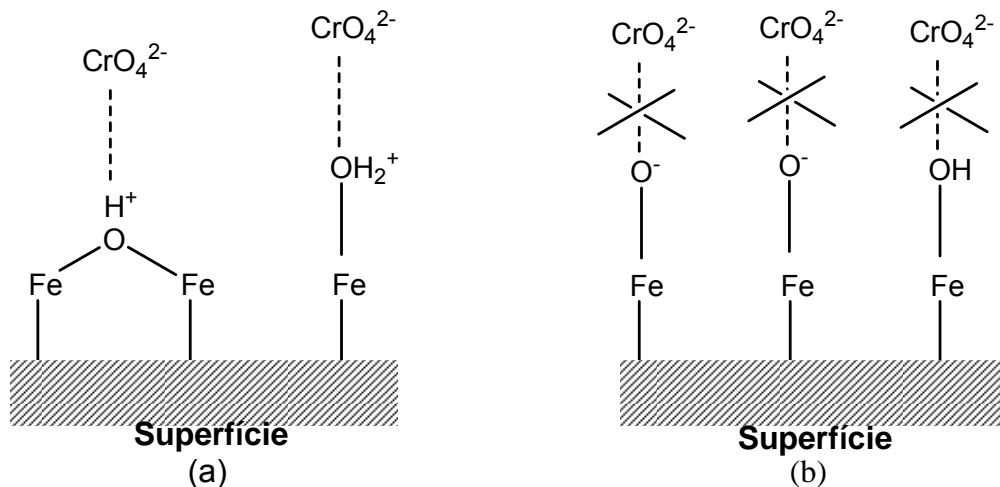


Figura 20. Efeito do pH na adsorção de íons CrO_4^{2-} pela superfície de óxidos de ferro.

Para discutir a maior eficiência dos compósitos $\text{Fe(0)/Fe}_3\text{O}_4$ em relação a Fe(0) e Fe_3O_4 isoladamente dois efeitos podem ser considerados: (i) a redução de Fe^{3+} superficial na magnetita pelo Fe(0) durante a trituração dos dois sólidos, formando espécies Fe^{2+} superficiais ativas para a redução do Cr(VI) e (ii) a formação de uma interface metal-óxido que permitiria a transferência de elétrons do Fe(0) para o Cr(VI) via Fe_3O_4 . A formação de

espécies reativas a partir do processo de transferência de elétrons é representada esquematicamente na Figura 21.

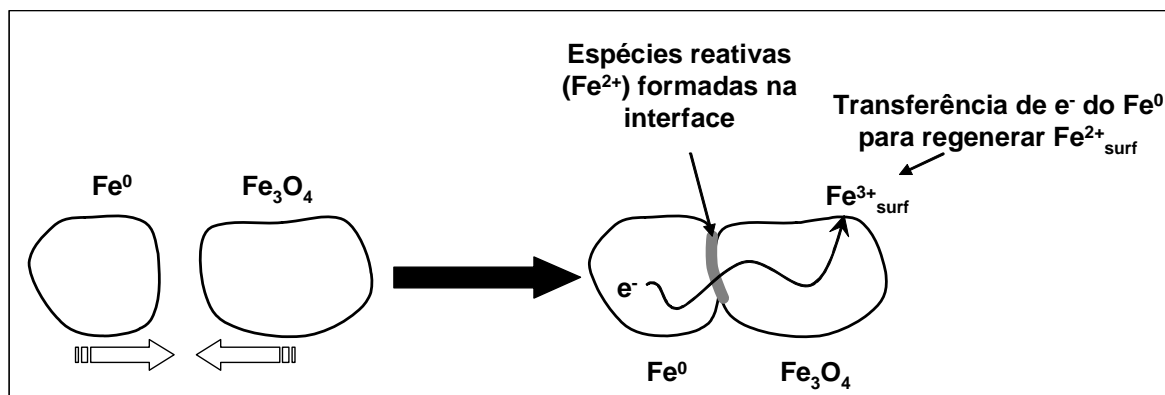
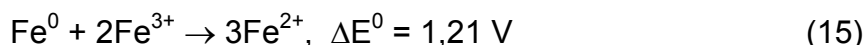


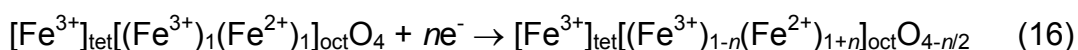
Figura 21. Efeitos da trituração do Fe(0) com Fe₃O₄.

O primeiro efeito é especialmente importante porque diminui a passivação da superfície da magnetita no decorrer da reação. A redução do Fe³⁺ por Fe(0) é favorável termodinamicamente:



Os dois efeitos são baseados na versatilidade redox da magnetita, devido a sua estrutura de espinélio, que pode acomodar o par Fe³⁺/Fe²⁺. O Fe³⁺_{oct} pode ser reduzido a Fe²⁺_{oct} sem nenhum impedimento estrutural. Além disso, a trituração dos sólidos em conjunto e sua atração magnética pode conduzir a formação de uma interface reativa entre Fe(0) e Fe₃O₄.

A magnetita é um semiconductor com band gap de 0,1 eV e alta condutividade (ca. 10² - 10³ Ω⁻¹ cm⁻¹) (Leland 1987, White 1990), características muito importantes para o transporte de elétrons. A transferência de elétrons entre Fe(0) e óxido foi observada anteriormente por Regan (2001). A partir de espectros XAS (Espectroscopia de absorção de raios-X), os autores observaram a oxidação do ferro metálico e a redução de camadas de óxido na interface metal-óxido. Considerando esse tipo de reação entre Fe(0) e Fe₃O₄, é possível formar uma magnetita com maior quantidade de sítios Fe²⁺_{oct}, ativos em processos de transferência de elétrons:



Esta reação de redução da magnetita foi anteriormente proposta e pode ser explicada segundo um modelo que propõe a formação de vacâncias de oxigênio para compensar a introdução de cargas negativas na estrutura do óxido (Millot 1997, Sikora 2000, Berdunov 2004).

Um ciclo de reação redox entre o compósito e Cr(VI) foi proposto a partir do mecanismo da Figura 21. Neste ciclo, espécies contendo Cr(VI) são reduzidas pelo $\text{Fe}^{2+}_{\text{oct}}$ presente na superfície da magnetita, produzindo $\text{Fe}^{3+}_{\text{oct}}$. O $\text{Fe}^{3+}_{\text{oct}}$ é então reduzido por elétrons do Fe(0), transferidos via interface metal-óxido. Tal mecanismo é uma alternativa à transferência direta de elétrons do Fe(0) para o Cr(VI) e explica porque o sistema Fe(0)/Fe₃O₄ é mais eficiente como agente redutor do Cr(VI). Ferro metálico e magnetita, quando utilizados isoladamente para reduzir o Cr(VI), têm sua reatividade diminuída rapidamente devido à passivação da superfície, processo que limita a transferência de elétrons para o Cr(VI).

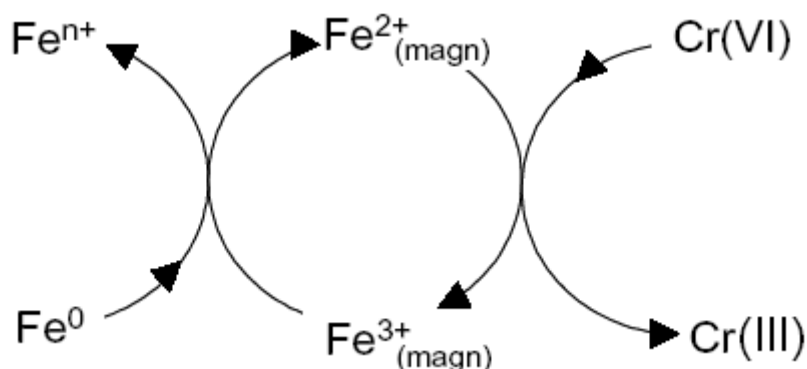


Figura 22. Ciclo de reação entre o compósito Fe(0)/Fe₃O₄ e o Cr(VI).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível fazer as seguintes considerações:

- É possível promover a interação entre as fases Fe(0) e Fe₃O₄ por meio do processo de trituração manual dos dois sólidos;
- A interação entre as fases Fe(0) e Fe₃O₄ conduz a um grande aumento na eficiência de redução do Cr(VI) em meio aquoso;
- O aumento da eficiência pode ser explicado por um modelo que sugere a formação de espécies mais ativas na superfície do compósito;
- Segundo tal modelo, a maior atividade do sistema Fe(0)/Fe₃O₄ estaria relacionada ao processo de redução do Fe³⁺ formado após a redução do Cr(VI), através da transferência de elétrons do Fe(0) para o Fe³⁺_{superficial}, regenerando o Fe²⁺, que é ativo no processo.
- A reação de redução do Cr(VI) pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄ é favorecida em meio ácido devido ao favorecimento da aproximação do CrO₄²⁻ com a superfície do compósito quando ela está carregada positivamente;
- O aumento do pH reduz a atividade do compósito na redução do Cr(VI). Porém, a atividade pode ser regenerada pela diminuição do pH. Assim, o compósito pode ser reutilizado várias vezes no mesmo processo;
- A reação de redução do Cr(VI) pelo compósito ocorre basicamente em fase heterogênea;
- A redução do Cr(VI) em meio aquoso pelo compósito Fe(0)/Fe₃O₄ conduz a formação de compostos insolúveis de Cr(III) na superfície do compósito.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em <<http://www.abas.org.br>>. Acesso em 28 de junho de 2006.

Archer, W.L.; Stevens, V.L. Comparison of chlorinated, aliphatic, aromatic, and oxygenated hydrocarbons as solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 16(4), 319 – 325, 1977.

Arruda, T.L. *Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados*. 2005. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

Astrup, T.; Stipp, S.L.S.; Christensen, T.H. Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, 34 (19), 4163–4168, 2000.

Berdunov, N.; Murphy, S.; Mariotto, G.; Shvets, I.V. Atomically resolved spin-dependent tunneling on the oxygen-terminated Fe₃O₄(111). *Physical Review Letters*, 93(4), 057201 1 – 4, 2004.

Bhargava, G.; Gouzman, I.; Chun, C.M.; Ramanarayanan, T.A.; Bernasek, S.L. Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study. *Applied Surface Science*, 253, 4322-4329, 2007.

Blowes, D. Tracking hexavalent Cr in groundwater. *Science*, 295, 2024, 2002.

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 and Technology*, 31 (12), 3348-3357, 1997.

Borghetti, N. R. B.; Borghetti, J.R.; Rosa Filho, E.F. *Aqüífero Guarani: A verdadeira integração dos países do Mercosul*. Curitiba, 2004.

Bradl, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1–18, 2004.

Cao, J.; Zhang, W. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, B132, 213–219, 2006.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Relação de Áreas Contaminadas – Novembro de 2007. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em 1 de janeiro de 2008.

Coelho, F.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, 71, 90-96, *Chemosphere*, 2008.

CGR – Center for Groundwater Research. Chemistry of Contaminant Reduction with Zero-Valent Iron Metal. Disponível em <<http://cgr.ese.ogi.edu/iron>>. Acesso em 12 de janeiro de 2008.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília. Resolução nº 357, 2005. Diário Oficial da União 17/05/2005.

Cornell, R.W.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*. Weinheim: VCH, 1996. 573p.

Costa, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 188, 1–5, 2003.

Costa, R.C.C.; Moura, F.C.C.; Ardisson, J.D.; Fabris, J.D.; Lago, R.M. Highly active heterogeneous fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 83, 131-139, 2008.

Danielopol, D.I.; Griebl, C.; Gunatilaka, A.; Notenboom, J. Present state and future prospects for groundwater ecosystems. *Environmental Conservation*, 30(2), 104–130, 2003.

Day, S.R.; O'Hannesin, S.F.; Marsde, L. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, B67, 285, 1999.

Debien, B.R. *Utilização de ácidos húmicos extraídos de diferentes fontes, como redutores de crômio (VI) em efluentes contaminados*. 2003. Monografia de Bacharelado, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Demoisson, F.; Mullet, M.; Humbert, B. Pyrite oxidation by hexavalent chromium: Investigation of the chemical processes by monitoring of aqueous metal species. *Environmental Science and Technology*, 39, 8747 -8752, 2005.

Deng, Y.; Stjernström, M.; Banwart, S. Accumulation and remobilization of aqueous chromium (VI) at iron oxides surfaces: Application on a thin-film continuous flow-through reactor. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 141, 1996.

Dries, J.; Bastiaens, L.; Springael, D.; Agathos, S.N.; Diels, L. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent systems. *Environmental Science & Technology*, 38, 2879, 2004.

Eary, L.E.; Rai, D. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese-dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21 (12), 1187-1193, 1987.

Eary, L.E.; Rai, D. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Science & Technology*, 22, 972-977, 1988.

Fabris, J.D.; Coey, M.F. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: *Tópicos em Ciências dos Solos*. V.1: 47-102, 2002.

Franson, M.H. *APHA Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17 ed. Washington: America Public Health Association, 1989.

Gavaskar, A.R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 41, 1999.

Gould, J.P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Research*, 16 (6), 871-877, 1982.

Gusmão, A.D.; Campos, T.M.P.; Nobre, M.M.M.; Vargas Jr., E.A. Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*, 110, 105, 2004.

Habashi, F. *Handbook of extractive metallurgy*. Weinheim. Wiley-VCH, 1997.

Hagenmaier H.; Brunner H.; Haag R.; Kraft, M. Copper-catalyzed dechlorination hydrogenation of polychlorinated dibenzo-para-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and other chlorinated aromatic-compounds. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1085-1088, 1987.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Censo Demográfico 2000: Anuário Estatístico do Brasil 2000 – resultados preliminares. Brasil. Disponível em <<http://ibge.gov.br>>. Acesso em 23 de junho de 2006.

Jones, D. I.; Darrah P. R. Role of root derived organic-acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant and Soil*, 166 (2), 247-257, 1994.

Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown Jr., G.E.; Chambers, S.A. X-ray absorption and photoemission study of the adsorption of aqueous Cr(VI) on single crystal hematite and magnetite surfaces. *Surface Science*, 424, 219- 231, 1999.

Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown Jr., G.E. Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe_3O_4 (111) surfaces. *Surface Science*, 469, 144-163, 2000.

Klein, C.; Hurlbut, C.S. *Manual of Mineralogy*. 21^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 667p.

Kimbrough, D.E. A critical assessment of chromium in the environment. *Environmental Science and Technology – Critical Reviews*, 29, 1-46, 1999.

Kotas, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107, 263, 2000.

Lee, W.; Batchelor, B. Reductive capacity of natural reductants. *Environmental Science and Technology*, 37, 535-541, 2003.

Legrand, L.; Figuigui, A.; Mercier, F.; Chausse, A. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: Kinetic and mechanistic studies. *Environmental Science and Technology*, 38, 4587-4595, 2004.

Leland, J.K.; Bard, A.J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron-oxide polymorphs. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19), 5076-5083, 1987.

Lelis, M.F.F. *Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: Síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono*. 2003. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Li, Z.; Jones, H.K.; Bowman, R.S.; Helfferich, R. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron. *Environmental Science & Technology*, 33, 4326-4330, 1999.

Manning, B.A.; Kiser, J. R.; Kwon, H., et al. Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron, *Environmental Science & Technology*, 41(2), 586-592, 2007.

Millot, F.; Niu, Y. Diffusion of O-18 in Fe₃O₄: An experimental approach to study the behavior of minority defects in oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 63-72, 1997.

Ministério da Saúde. Brasília. Portaria nº 518, 2004. Diário Oficial da União 25/03/2004.

Mohan, D., Pittman, C.U. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762–811, 2006.

Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Eden Prairie, 1992.

Moura, F.C.C.; Araujo, M.H.; Costa, R.C.C.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Lago, R.M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer

agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites. *Chemosphere*, 60, 1118-1123, 2005a.

Moura, F.C.C.; Oliveira, G.C.; Araújo, M.H.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Lago, R.M. Formation of highly reactive species at the interface Fe^0 -iron oxides particles by mechanical alloying and thermal treatment: potential application in environmental remediation processes. *Chemistry Letters*, 34, 1172-1173, 2005b.

Moura, F.C.C. *Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos ferro metálico-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas*. 2005c. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Moura, F.C.C.; Araujo, M.H.; Dalmazio, I.; Alves, T.M.A.; Santos, L.S.; Eberlin, M.N.; Augusti, R.; Lago, R.M. Investigation of reaction mechanisms by electrospray ionization mass spectrometry: Characterization of intermediates in the degradation of phenol by a novel iron/magnetite/hydrogen peroxide heterogeneous oxidation system. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20, 1859-1863, 2006a.

Moura, F.C.C.; Oliveira, G.C.; Araujo, M.H.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Lago, R.M. Highly reactive species formed by interface reaction between Fe^0 -iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications. *Applied Catalysis A-General*, 307, 195-204, 2006b.

Moura, F.C.C.; Araujo, M.H.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Albuquerque, A.S.; Lago, R.M. Investigation of the solid state reaction of LaMnO_3 with Fe^0 and its effect on the catalytic reactions with H_2O_2 . *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 322-329, 2007.

Phillips, D.H.; Gu, B.; Watson, D.B.; Roh, Y. Impact of sample preparation on mineralogical analysis of zero-valent iron reactive barrier materials. *Ground Water Quality*, 32, 1299, 2003.

Powell, R.M.; Puls, R.W.; Hightower, S.K.; Sabatini, D.A. Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanism for subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*, 29, 1913, 1995.

Rai, D.; Sass, B.M.; Moore, D.A. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26, 345-349, 1987.

Rebouças, A.C.; Braga, B.; Tundini, J.G. *Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. São Paulo: Escrituras Editora, 1999.

Remoundaki, E.; Hatzikioseyan, A.; Tsezos, M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: Consequences for the

treatment of chromium-containing wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (9), 802-808, 2007.

Regan, T.J.; Ohldag, H.; Stamm, C.; Nolting, F.; Luning, J.; Stohr, J.; White, R.L. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by X-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 64(21), 214422, 2001.

Reynolds, G.; Mekras, C.; Perry, R.; Graham, N. Alternative disinfectant chemicals for trihalomethane control - A review. *Environmental Technology Letters*, 10 (6), 591-600, 1989.

Saleh, F.; Parkerton, T.F.; Lewis, R.V.; Huang, J.H.; Dickson, K.L. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Science of the Total Environment*, 86, 25-41, 1989.

Salgado, P.E.T.; Marona, H.R.N. Informações gerais e toxicológicas de solventes clorados. Salvador: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2004.

Sass, B. M.; Rai, D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232, 1987.

Schrick, B.; Hydutsky, B.W.; Blough, J.L.; Mallouk, T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, 16, 2187-2193, 2004.

Schulten, H.R.; Schnitzer, M. A state of the art structure concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29, 1993.

Sikora, E.; Macdonald, D.D. The passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid I. General electrochemical behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 4087-4092, 2000.

Sweeny, K.H.; Fisher, J.R. 1972. Reductive degradation of halogenated pesticides. *U.S. Patent* N° 3640821.

USEPA (1994) Natural Attenuation of Hexavalente Chromium in Groundwater and Soils. EPA/540/5-94/505.

USEPA (1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. EPA/600/R-98/125.

USEPA (2000) In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium. EPA/625/R-00/005.

White, A. F. Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces. *Reviews in Mineralogy*, 23, 467-509, 1990.

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*, 39 (12), 4599–4605, 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*, 30, 2470-2477, 1996.

Xu, Y.; Zhao, D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, 41, 2101-2108, 2007.

Zayed, A.M.; Terry, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249, 139, 2003.

APENDICE 1. Publicações e Trabalhos Apresentados*Publicações*

Coelho, F.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, 71, 90-96, *Chemosphere*, 2008.

Pereira, M.C.; Coelho, F.S.; Nascentes, C.C.; Fabris, J.D.; Araújo, M.H.; Sapag, K.; Oliveira, L.C.A.; Lago, R.M. Highly active-regenerable reduction system for environmental remediations based on iron/carbon composites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2008, *submetido*.

Trabalhos Apresentados em Congressos

Coelho, F.S.; Fabris, J.D.; Lago, R. M. *Highly reactive Fe/Fe₃O₄ composites: potencial application for the reduction of Cr(VI) toxic environmental contaminants*. X Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - LACAME, Rio de Janeiro, 2006.

Pereira, M.C.; Coelho, F.S.; Nascentes, C.C.; Fabris, J.D.; Araújo, M.H.; Sapag, K.; Oliveira, L.C.A.; Rosmaninho, M.G.; Lago, R.M. *Compósitos a base de carvão ativado/óxidos de ferro altamente ativos para redução de Cr(VI) em meio aquoso*. XV Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer, Manaus, 2007.

Todo mundo ama um dia todo mundo chora,
Um dia a gente chega, no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua própria história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz

Almir Sater e Renato Teixeira