

INPE-14790-TDI/1233

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO FERRO MICRO E
NANOPARTICULADO NA DESPOLUIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM METAIS PESADOS**

José Carlos Mancilha

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Matérias e Sensores, orientada pela Dr.^a Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2007.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.

INPE-14790-TDI/1233

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO FERRO MICRO E
NANOPARTICULADO NA DESPOLUIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM METAIS PESADOS**

José Carlos Mancilha

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Matérias e Sensores, orientada pela Dr.^a Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2007.

621.1

Mancilha, J. C.

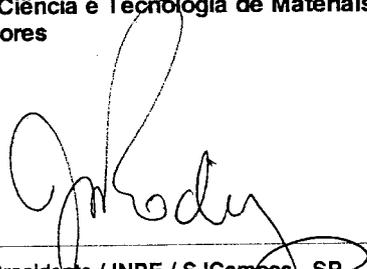
Estudo do comportamento químico do ferro micro e nanoparticulado na despoluição de solos contaminados com metais pesados / José Carlos Mancilha. - São José dos Campos: INPE, 2006.

85 p. ; (INPE-14790-TDI/1233)

1. Nanopartículas de ferro. 2. Limpeza ambiental.
3. Contaminação de solo. 4. Nanotecnologia.
5. Características de nanoestrutura. 6. Nanopartículas.
7. Metais pesados. I. Título.

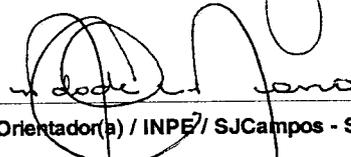
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues



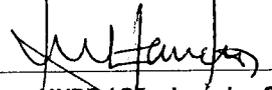
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



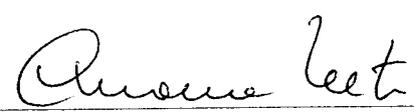
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Sonia Maria Zanetti



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Carlos de Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP

Aluno (a): **José Carlos Mancilha**

São José dos Campos, 08 de Dezembro de 2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos Anjos pela Luz, por terem me dado coragem, determinação, inteligência e saúde para conquistar mais uma etapa na minha caminhada.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade, orientação, dedicação, presença e amizade.

À coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espacial do INPE.

Aos professores da Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espacial, pelos ensinamentos, paciência e dedicação.

Ao Serviço de Pós-graduação de INPE pelos serviços administrativos.

À Banca Examinadora, pelas sugestões, incentivos e participação.

Aos Diretores da Escola SENAI “Luiz Simon”, Prof. Domingos G. C. Neto, Prof. Pedro Humberto e Prof. Paulo S.Torino, em especial, à Coordenadora Técnica, Maria Cristina de Oliveira, aos professores do Corpo Técnico, Engenheiros e Professores, Ervalino S. Matos, José A. Oliveira, Mario Leite e Frederico L.Costa, que me apoiaram nesta etapa de minha vida.

Ao Chefe do Laboratório de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do INPE, Eduardo Abramof, pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos para a realização desta dissertação de mestrado.

À empresa QUIMLAB - Química e Metrologia Ltda. e aos seus químicos Nilton Pereira Alves e Raimundo Anchieta Costa, pela dedicação e prestação de serviços.

À Industria Hogan S/A. - Jacareí, pelo fornecimento do pó de ferro micro.

Ao geólogo Reinaldo dos Santos, do Laboratório de Infra-estrutura do Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA.

Aos pesquisadores do LCP do INPE de Cachoeira Paulista, em especial ao Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, pela assessoria técnica nas análises de área específica do ferro nanoparticulado.

Ao Prof. João L. Teixeira Pinto, Diretor Geral – Campus Villa Branca (UNIVAP), pela colaboração na revisão ortográfica.

Aos amigos do curso de Pós-Graduação e aos técnicos e pesquisadores do LAS – INPE, pelo incentivo, cooperação e dedicação nos momentos de dificuldades.

Aos estagiários do Curso Técnico PQI – SENAI, Franciele, Talita e Everson.

Agradeço o apoio dos meus pais e imensamente a minha esposa, Renata, e ao meu filho Murilo, que me deram forças para chegar até aqui.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O poder do ferro nanoparticulado apresenta uma nova geração de tecnologia para remediação ambiental, que deverá promover soluções relevantes na limpeza de solos ou áreas contaminadas por despejos de indústrias galvânicas, fertilizantes, curtumes, mineração e outros passivos ambientais relacionados à poluição, com metais pesados perigosos. Os estudos do comportamento dos metais pesados perigosos, em excesso na litosfera, são de grande importância para a recuperação de solos, que tiveram suas características originais modificadas em função do seu uso ou manuseio inadequado, servindo como depósito de resíduos, gerados pelas atividades industriais. Esses resíduos influenciam de maneira negativa no sistema solo, lençol freático e cadeia alimentar. Nesse trabalho, os sais solúveis Níquel, Chumbo e Cromo foram adicionados nas amostras de solo selecionado, em concentrações previamente conhecidas. Essas amostras serviram como elementos de estudos, assim como partículas de ferro metálico de dimensão micrométrica e nanométrica. O grande desafio deste trabalho foi estabelecer alguns parâmetros para a sintetizar e aplicar o ferro nanoparticulado. A obtenção do ferro de valência zero, ocorre através do processo de oxidação e redução dos sais solúveis de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ com o BH_4^{1-} , em meio aquoso produzindo partículas em suspensão, juntamente com formação de aglomerados de partículas fracamente ligadas. As nanopartículas de ferro foram caracterizadas, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Brunauer, Emmett e Teller (BET), por volumetria de absorção de nitrogênio. O grande diferencial apresentado por essas nanopartículas é a enorme área superficial reativa aumentando, assim, seu poder de realizar interações químicas. Temos um outro fator relevante atribuído ao ferro de valência zero, que é o seu ótimo potencial de oxidação, o qual atua como um agente redutor perante outros elementos ou espécies químicas quando inserido em um sistema em estudo, que neste caso especial é o solo.

A eficácia do ferro com valência zero em dimensões diminutas, está relacionado com suas propriedades físico-químicas e a grande área superficial ativa. As amostras de solo foram contaminadas em escala de laboratório, com nitratos de metais pesados de Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{6+} na forma de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Investigou-se, sobre o comportamento das concentrações dos metais pesados no solo, perante o agente redutor ferro com valência zero. As partículas de ferro utilizadas nos experimentos apresentaram dimensões nas escalas nano e micrométricas, estas foram adicionadas no solo, contaminado com metais pesados. As concentrações dos metais pesados no solo foram mensuradas antes e depois da adição do Fe^0 . Os valores quantitativos dos íons solúveis dos metais pesados, encontrados no solo após um acompanhamento de 36 dias, com medições intermitentes, evidenciaram uma redução drástica dos poluentes. Os resultados obtidos mostraram que, a ação do ferro como agente despoluidor ou agente redutor de alguns metais, é mais uma alternativa tecnológica, que poderá ser utilizada com eficácia, para remediação de impactos ambientais, causados pelas atividades humanas.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED IRON POWDER FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION

ABSTRACT

The nanostructured iron has been of very interest because of their excellent chemistry properties and potential applications in areas as biomedical, catalysis and environmental engineering. One of expressive applications is its use as a catalyst for CVD synthesis of multi-walled carbon nanotubes and in remediation of contaminants from wastewater and soil. The quantity of contaminated areas in Brazil is enormous in conformity to CETESB (Organ environmental). The use of zero-valence iron has expand to include in-situ remediation of several types of contaminants, including the reduction metal ion, for exemple, Cr(VI), Ni(II) and Pb(II). The properties of iron nanostructured are size dependet, thus, obtaining uniform nanoparticles is a challenge. Nanoscale particles are characterized by high surface area to volume ratios and high reactivities. The nanostructured iron can be produced using a solution of Fe (III) and borohydride alkaline react in aqueous. The equation this process is based in conception of classical electrochemical. In this study center of interest investigate quantity and quality paraments for obtainment and applications of nanostructured iron and microstructured iron as remediation environmental. The results this work has demonstrated that, nanoscale iron particles (< 100 nm) can be synthesized from precursor as Fe(III). The characterization of nanoparticles iron was determined using energy disperse X- ray analysis (EDX) and Transmission Electron Microscopy (TEM), The photomicrographic image of iron nanoparticles was recorded with instruments. The application of iron nanoparticles as reducing agent and in soil contaminated with heavy metal ions, presented a considerable reduction of the concentrations in the studied soil, thus reducing the degree of pollution in the environment. It is important to emphasize that this work carried through in laboratorial scale, where the soil was contaminated previously with dangerous heavy metal ions. The results of this work has shown us satisfactory effect in the use of nanoparticles iron as an environmental remediator, becoming plus anally in the recovery of areas degraded.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIMBOLOS

LISTA DE SIGLAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 2 - A RECUPERAÇÃO AMBIENTAL PELO FERRO PARTICULADO	25
2.1 Os Metais Pesados e a Contaminação Ambiental	25
2.1.1. Metais Pesados	26
2.1.2. Chumbo	27
2.1.3. Cromo	29
2.1.4. Níquel	29
2.2. O Potencial do Ferro Nanoparticulado	30
2.2.1. A Obtenção do Ferro Nanoparticulado	31
2.3. Interações do Ferro de Valência Zero	33
2.4. A Remoção dos Metais Pesados de Solos Contaminados	36
2.5. Considerações Sobre a Litosfera	37
2.6. Solos Contaminados com Metais Pesados Perigosos	37
2.6.1. Propriedades Físico-Químicas dos Solos	38
2.6.2. Processos de Oxidação e de Redução em Solos	39
2.6.3. Considerações Legais	39
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E METODOLOGIA	43
3.1. Ferro Microparticulado	43
3.2. Síntese do Ferro Nanoparticulado	44
3.3. Caracterização dos Ferros Micro e Nanoparticulado	45
3.3.1. Caracterização do Pó de Ferro Microparticulado	45
3.3.2. Caracterização do Ferro Nanoparticulado	46

3.4. Preparação e Caracterização do Solo	46
3.4.1. Caracterização Físico-Química do Solo Padrão	47
3.4.2. Preparação das Amostras de Solo	48
3.4.3. Concentrações Parciais e Totais dos Metais no Solo	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Estrutura Cristalina e Morfologia do Pó de Ferro Microparticulado	53
4.2. Morfologia e Composição Química do Pó de Ferro Nanoparticulado	54
4.3. Caracterização do Solo	57
4.4. Caracterização Química do Solo Antes e Após a Impregnação com o Agente Despoluidor Ferro	58
4.4.1. Comportamentos Químicos dos Metais	58
4.5. Custo de Sintetização do Ferro Nanoparticulado	67
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	
ANEXO 1 – LAUDO ANALÍTICO DE PÓ DE FERRO MICROPARTICULADO	75
ANEXO 2 – RELATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO	77
ANEXO 3 – NORMA ABNT – 10006	79
ANEXO 4 – LAUDO ANALÍTICO DA ÁREA ESPECÍFICA DO FERRO NANOPARTICULADO	83
ANEXO 5 – CONSIDERAÇÕES À ELETROQUÍMICA	85

LISTA DE FIGURAS

3.1 - Fluxograma apresentando as etapas de obtenção do ferro metálico nanoparticulado.	45
3.2 - Fluxograma apresentando as etapas dos processos de contaminação e recuperação de solo contaminado por metais pesados.	51
4.1 - Difratoograma de raios X do pó de ferro metálico microestruturado.	53
4.2 - Imagens obtidas por MEV para o pó de ferro microestruturado.	54
4.3 - Imagem obtida em MET do Fe ^o nanoparticulado, apresentando a camada superficial de óxido de ferro (DE - Difração de elétrons).	55
4.4 - Imagem obtida em MET de Fe metálico nanoparticulado, mostrando os aglomerados de nanopartículas.	55
4.5 - Análise realizada por EDX no pó de partículas com tamanhos nanométricos.	56
4.6 - Evolução da concentração do cromo hexavalente em função do tempo.	61
4.7 - Evolução da concentração do níquel bivalente em função do tempo.	62
4.8 - Evolução da concentração do chumbo bivalente em função do tempo. .	63

LISTA DE TABELAS

2.1 - Valor máximo permitido para os metais citados, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) ^[13] .	40
2.2 - Valores limites e orientadores para os metais citados, quando inseridos nos solos e nas águas subterrâneas no estado de São Paulo, segundo a (CETESB) ^[13] .	41
3.1 - Resultados das análises químicas quantitativas da amostra de solo escolhida como padrão.	48
3.2 - Relação do número de amostras com o metal poluidor e os agentes redutores em amostras de solo contaminadas com dicromato de potássio.	49
3.3 - Relação do número de amostras com o metal poluidor e os agentes redutores em amostras de solo contaminadas com nitrato de níquel.	49
3.4 - Relação do número de amostras com o metal poluidor e os agentes redutores em amostras de solo contaminadas com nitrato de chumbo.	49
3.5 - Valores em ppm, dos metais solúveis e insolúveis existentes no solo em estudo, 30 dias após as contaminações.	50
4.1 - Resultados analíticos, obtidos para o cromo hexavalente, após adição das partículas de ferro metálico.	59
4.2 - Resultados analíticos obtidos, para o níquel bivalente, após adição das partículas de ferro metálico.	59
4.3 - Resultados analíticos, obtidos para o chumbo bivalente, após adição das partículas de ferro metálico.	60
4.4 - Redução da quantidade de íons de cromo disponíveis no solo analisado.	64
4.5 - Redução da quantidade de íons de níquel disponíveis no solo analisado.	64
4.6 - Redução da quantidade de íons de chumbo disponíveis no solo analisado.	65

LISTA DE SIMBOLOS

pH – Potencial hidrogeniônico

pE - Potencial de elétrons (milivolt)

Cr – Cromo

Cd – Cádmio

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Hg – Mercúrio

Mn - Manganês

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

LISTA DE SIGLAS

- APMAx** – Área de proteção máxima
- BET** – Brunauer, Emmett e Teller
- CETESB** – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
- CONAMA** – Conselho Nacional do meio ambiente
- CTAB** – Cetiltrimetil brometo de amônio
- ED** – Difração de elétrons
- EDX** – Energia dispersiva de Raios X
- INPE** – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- ITA** – Instituto Tecnológico da Aeronáutica
- LAS** – Laboratórios associados e sensores
- LCP** – Laboratório de catálises e propulsão
- LTB** – Limites de tolerância biológica
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- MET** – Microscopia eletrônica de transmissão
- PCB's** – Policlorados benzeno
- SSMT** – Secretaria de segurança e medicina no trabalho
- TCE** – Tetracloroetano
- TCE** – Tricloroetano

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

É natural que o alto nível de desenvolvimento traga muitos benefícios para a humanidade nas áreas de novos materiais, saúde, bens de consumos, serviços, pesquisas e outros. Porém, é fato que, para suprir as necessidades humanas, as atividades industriais estão sendo exploradas a todo custo, e muitas vezes, de maneira inconseqüente, sem responsabilidade ambiental, e trazem grandes danos ao meio ambiente. As alterações introduzidas pelo ser humano no ecossistema causam desequilíbrios, que levam à busca de novas condições de equilíbrio ambiental. Costuma-se chamar essas alterações de “poluição”, e são denominados de poluentes os agentes causadores de tais alterações. As alterações ambientais, devido às atividades humanas, têm atingido níveis extremamente preocupantes nas últimas três décadas, que resultam em um comprometimento significativo na qualidade do solo, do ar, da água, e ainda alteram a qualidade de vida do homem para patamares negativos. Portanto, diante desse quadro nada otimista, essas alterações ambientais nos levam à reflexão sobre uma nova consciência e mudanças de atitudes em relação ao meio ambiente. Entretanto, esses novos desafios deverão ser urgentemente discutidos e trabalhados, com responsabilidade e objetividade [1].

Diante do atual cenário, diariamente, são veiculadas notícias de impactos ambientais negativos. Portanto, há uma necessidade urgente de técnicas alternativas para remediação e/ou recuperação de solos e água; técnicas que sejam eficientes, de custos financeiros baixos e rápidos [1]. Observando essa problemática ambiental, a utilização de nanopartículas de ferro de valência zero apresenta um grande potencial de melhorias na remediação de áreas poluídas e ou degradadas por manuseios, tratamentos e despejos inadequados de materiais perigosos. O pó de ferro metálico nanoparticulado tem sido objeto de interesse em diversas áreas, tais como: catálise, magnetismo, biomedicina, engenharia de materiais, engenharia ambiental e outras [2,5,6].

Este material é apenas um dos produtos resultantes da nanotecnologia que está sendo vista, pela maioria dos países, como uma nova revolução industrial, capaz de

alavancar em diversos segmentos tecnológicos, assim como a economia. Além de sua capacidade de gerar produtos inovadores de grande interesse comercial, ela também é valorizada como tecnologia de capacitação, capaz de melhorar o desempenho de outras tecnologias de formas direta ou indireta, mesmo sem aparecer abertamente no mercado [2,4-8]. Os nanomateriais já deixaram de ser uma promessa do futuro e estão presentes em vários materiais e produtos [4-6,7].

Esse trabalho de desenvolvimento tecnológico, trata em especial, da síntese, caracterização e aplicação do ferro de valência zero, na forma de nanopartículas, com a finalidade de utilizar sua ótima reatividade química perante alguns metais pesados, tais como: cromo, chumbo e níquel, presentes em solos. Essas partículas de ferro com dimensões nanométricas apresentam um diferencial considerável nas propriedades físico-químicas, que estão relacionadas com a elevada reatividade superficial deste material relacionada a sua alta área específica [1,2,8].

A obtenção do ferro nanoparticulado ocorre em meio aquoso, por intermédio de processo químico, envolvendo reações de oxidação e redução [1,9-12]. O produto da reação é constituído de nanopartículas de ferro em suspensão acompanhado da formação de aglomerados de ferro metálico. Atualmente, muitos centros de pesquisas empregam as mais diversas e inovadoras técnicas e equipamentos modernos, com a finalidade de realizar, com precisão, as caracterizações físicas dos materiais. Dos inúmeros recursos, pode-se citar as fotografias ou imagens eletrônicas, que ajudam muito na interpretação da topografia, textura e tamanho das estruturas dos materiais nanométricos. Os experimentos desenvolvidos em laboratório tem evoluído a obtenção e a caracterização de nanopartículas de ferro com valência zero, como agente redutor de íons de metais pesados, em amostras de solos contaminados (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}), os resultados obtidos tem se mostrado positivos e animadores em relação às velocidades de redução das concentrações dos íons metálicos utilizados como metais perigosos. Portanto, não pode ser descartada a possibilidade de somar mais essa alternativa tecnológica em prol do meio ambiente, que poderá ser utilizada com eficácia para remediação de impactos ambientais causados pelo homem.

Portanto, nesse trabalho pretende-se:

- Desenvolver parâmetros operacionais para obtenção de ferro nanoparticulado, obtido através de processo químico em meio aquoso;
- Caracterizar as partículas de ferro com dimensões nanométricas e micrométricas, utilizando as técnicas disponíveis no laboratório do (INPE-LAS) e outras instituições;
- Comparar os resultados obtidos nas utilizações do ferro microparticulado e nanoparticulado, como agente redutor em amostras de solos contaminados com íons de metais pesados de (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) e
- Estimar o custo de obtenção do ferro nanoparticulado.

CAPÍTULO 2

A RECUPERAÇÃO AMBIENTAL PELO FERRO PARTICULADO

2.1 Os Metais Pesados e a Contaminação Ambiental

O estudo do comportamento dos metais pesados perigosos presentes no solo é de grande importância para remediação e recuperação de solos ou áreas degradadas. Esse recurso natural tão importante vem sendo utilizado, em muitos casos, de maneira irresponsável, e que poderão comprometer as futuras gerações e a manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), a origem das áreas contaminadas no Brasil está relacionada ao desconhecimento, no passado, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a estes procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante a produção, o transporte ou armazenamento de matérias primas e produtos [13]. A existência de áreas contaminadas pode gerar problemas, tais como: danos à saúde humana, ao comprometimento da qualidade dos recursos hídricos e do solo, e à desvalorização de patrimônios, além de danos ao meio ambiente. O último relatório da CETESB, de novembro de 2005, identifica 1596 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, sendo: 95 comerciais, 254 industriais, 1164 postos de gasolina e 19 acidentes.

Dentre os vários segmentos industriais, como: indústrias galvânicas, curtumes, fundições e minerações, onde, em alguns casos, há a contribuição para a geração de resíduos industriais perigosos, que às vezes, são resultados de manuseios inadequados durante seus processos produtivos. Infelizmente, algumas indústrias acabam entrando nessas estatísticas, devido a sua contribuição para a geração de resíduos industriais sem controle, o que eleva o número de impactos ambientais negativos na litosfera. A presença de metais pesados no solo é um dos fatores que influencia negativamente o processo de degradação da matéria orgânica existente, pois esta representa um papel fundamental na fertilidade do solo [14].

O chumbo ocorre como, agente contaminador ambiental, e as concentrações aumentam de acordo com o seu uso e manuseio industrial.

O solo é considerado um dos principais depósitos de resíduos de chumbo, podendo ali permanecer indefinidamente. No solo este metal pode ocorrer nas formas parcialmente insolúvel como: sulfato, carbonato e óxido e solúvel, adsorvido em matérias orgânicas, coloidais ou complexado no solo. O pH do solo influencia a mobilidade desse metal, tornando-o mais ou menos solúvel. O chumbo, mesmo em concentrações pequenas, pode interferir no metabolismo humano e causar danos à saúde dos homens e de outros animais [14].

O cromo é empregado na produção aços inoxidáveis, ligas metálicas, tijolos refratários e utilizados nas indústrias de tratamentos de superfície, conhecidas como galvanoplastia, nos processos em curtumes, pigmentos e outras. Em alguns casos os resíduos gerados são tratados de modo incorreto e podem resultar em conseqüências irreparáveis ao meio ambiente e, conseqüentemente ao homem, comprometendo o equilíbrio natural. Esse poluente, na forma de cromo VI sedimenta-se no solo ou nos leitos de água, com ajuda da chuva, do vento e são fortemente adsorvidas pelas espécies químicas contidas no solo e na água. Desta forma, essas partículas e moléculas podem ser absorvidas e interagir com as plantas, as quais servirão de alimentos aos animais e, posteriormente ao ser humano [15].

O níquel é utilizado pelas indústrias de galvanoplastia, fusão, moldagem, eletrodeposição, etc. Vários estudos recentes demonstram que existem muitas referências bibliográficas que tratam da toxicidade do níquel. O condicionamento ou o manuseio inadequado dos resíduos gerados pelas atividades industriais podem levar à contaminação do ambiente [1,16].

2.1.1. Metais Pesados

A denominação do termo metal pesado é atribuído a uma classe distinta e heterogênea de elementos químicos, classificados como metais, não metais e ametais, que possuem número atômico maior do que 20 ou massa específica superior a 5 g/ml. O fato de um determinado elemento químico entrar na classificação de metal pesado não significa que, necessariamente, tenha que apresentar toxidade em qualquer concentração. Uma série de metais pesados, como o Cu, Mn, Zn e Fe, pode servir como nutrientes de

plantas, animais e seres humanos, quando em concentrações adequadas. Outros metais destacam-se pelo alto grau de toxicidade para as plantas e os animais (Hg, Cr, Pb, Ni e Cd). Neste grupo, destacam-se o mercúrio e o chumbo, que são altamente tóxicos para o homem. Por outro lado, o níquel e o cromo são altamente nocivos para as plantas, sendo que o cádmio é altamente tóxico para os animais e os vegetais. Os fatores que interferem diretamente no espalhamento químico desses metais pesados, perigosos para o solo, alteram também na sua solubilidade e mobilidade no solo, atingindo ambos, os animais e os vegetais. Os fatores que se destacam de modo significativo no comportamento dos metais pesados, no sistema solo e que podem servir como variáveis de estudo, são: a composição química do solo, o potencial hidrogeniônico (pH), a capacidade de troca iônica, o teor silte, o teor de argila e as propriedades específicas de cada metal. É conhecido que esses metais, quando disponíveis no solo na forma solúvel, podem ser facilmente absorvidos pelos organismos vegetais e animais, e podem lhes acarretar sérios danos [27,32].

O estudo do comportamento dos metais pesados perigosos inseridos nos solos é de grande relevância para remediação e/ou para a recuperação de áreas degradadas por estes poluentes. Existem métodos que permitem a recuperação ou remediação destes solos contaminados e/ou degradados. Tais métodos baseiam-se nas propriedades químicas das substâncias ou dos processos físicos, utilizados para mobilização ou destruição de um determinado contaminante presente no solo. Entretanto, é importante ressaltar que poucas empresas no Brasil dispõem de técnicas e tecnologias para executar um processo de remediação ou recuperação de solos contaminados, além do alto custo financeiro [27,32].

2.1.2. Chumbo

O chumbo pode ser encontrado na natureza em seu estado livre em quatro formas isotópicas: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , presentes nos compostos mais comuns na forma de carbonato de chumbo, sulfato de chumbo, sulfeto de chumbo e óxido de chumbo. Este elemento químico apareceu como agente contaminador, à medida que aumentaram suas aplicações industriais e continua crescendo de forma alarmante. O chumbo está presente

na fabricação de tubos para condução de água, nos revestimentos de cabos elétricos, de chapas, telhas, baterias e nas indústrias de mineração e de fundição. Esse metal, ao alcançar o solo pode ali permanecer indefinidamente nas mais diversas formas: parcialmente solúvel, como sais de carbonato, sulfato e óxido; como sais solúveis adsorvidos na superfície de partículas de matérias orgânicas coloidais ou complexados no solo. Como exemplos de contaminação, pode ser citado as medidas na concentração desse metal na poeira sedimentável, próximo à chaminé de uma fundição de chumbo, no interior de São Paulo, que apresentaram valores de 130 kg de Pb, por km², em um período de 30 dias e, em locais distantes (400 m), da unidade de fundição [13]. Sabe-se que o pH do meio influencia a mobilidade e a solubilidade deste metal no solo, formando compostos com graus de solubilidade diferentes. Nos alimentos os níveis de chumbo podem ser variáveis. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a tolerância de ingestão média semanal deve ser de, no máximo, 3 mg de chumbo para cada adulto. O chumbo pode ser introduzido no organismo através da inalação (ar atmosférico), ingestão (água e alimentos) e por via dérmica. Os limites de tolerância biológicos (LTB) estão regulamentados pela Portaria nº 12, de 06/06/1983, apresentada pela Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho (SSMT), sendo: os limites de chumbo no sangue (normal = até 40 µg / L ; LTB = 60 µg / L) e chumbo na urina (normal = até 65 µg / L; LTB = 150 µg / L). Nas plantas, o chumbo pode inibir o crescimento celular, quando absorvidas em concentrações grandes, embora não tenham sido observados efeitos fitotóxicos em concentrações de até 20 mg/kg de chumbo solúvel presente no solo [14]. As plantas não transportam consideráveis quantidades de chumbo para as partes superiores. O sistema radicular de uma planta pode conter concentrações de centenas de mg/kg, enquanto que o seu sistema foliar, raramente conterá mais de 10 mg/kg. Vários estudos realizados indicam que a maior parte do chumbo presente no solo, reverte-se na forma não-trocável e permanece nos primeiros 15 cm de profundidade, sendo que um pequeno percentual pode ser lixiviado de forma lenta e em profundidades não significativas [14,16,21,].

2.1.3. Cromo

O elemento químico cromo está presente nas rochas, animais, vegetais, solos, poeiras e nos gases de origem vulcânica. No entanto, a sua quantidade no meio ambiente, em concentrações além do limite permitido, pode resultar em sérios danos aos animais, vegetais e aos seres humanos. A sociedade está se tornando cada vez mais consciente e preocupada com o desenvolvimento sustentável da nação. Isso conduz a comunidade científica a direcionar esforços para novas tecnologias (tecnologia limpa). Este elemento químico se encontra no meio ambiente nos números de oxidação: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). O cromo (III) apresenta ocorrência natural no meio ambiente, enquanto o cromo (0) e o cromo (VI) são gerados por alguma atividade industrial [14-16]. O cromo no solo, no estado de oxidação (Cr^{3+}), é a forma química mais estável, apresentando solubilidade e mobilidade pequenas em função do aumento do pH, devido à formação de hidróxido de cromo III ou hidróxido de cromo IV. O cromo na forma trivalente é considerado essencial para nutrição humana em limites de concentração toleráveis. Por outro lado, o cromo hexavalente apresenta solubilidade e mobilidade grandes, apresenta características tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microorganismos [15]. Os principais sintomas observados pela exposição aguda do cromo no organismo humano são: diarreia, danos ao fígado e aos rins, hemorragias internas, bronquite, rinite, pneumonia. Existem evidências de que o cromo seja também carcinogênico. No entanto, é importante ressaltar que na forma trivalente e, em pequenas concentrações, o cromo é muito importante ao metabolismo humano e sua carência afeta a saúde, podendo causar vários tipos de doenças [26,29,30].

2.1.4. Níquel

O níquel é encontrado na natureza, nas formas de diferentes compostos químicos e sua principal origem geoquímica são as rochas magmáticas, que acumulam o elemento na sua forma mais comum, como o aquocomplexo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Este elemento químico apresenta propriedades eletromagnéticas (eletroímãs), quando em contato com campos magnéticos. A disposição deste metal no solo, como contaminante, vem ocorrendo com frequência devido às atividades industriais em expansão. Este metal pode ser inserido no

solo através de emissões atmosféricas, em fundições, em geradores de energia proveniente de combustíveis do petróleo, em calcários, fertilizantes, etc. De acordo com vários resultados de pesquisas, o aumento do pH, a presença de compostos orgânicos e inorgânicos responsáveis pela formação de complexos diminuem a atividade dos metais no sistema solo [27]. O níquel apresenta níveis tóxicos, para algumas plantas, a partir da concentração de 0,5 mg/kg. Várias investigações efetuadas em plantações de aveia, relatam sintomas de toxidez a partir da concentração de 2,5 mg/kg de níquel na solução nutriente. Constatou-se uma redução marcante no crescimento desta planta, quando esta concentração alcançou limites de 5,0 mg/kg. Os efeitos da toxidez, decorrentes dos níveis elevados de concentração de níquel, apresentam-se nas plantas em duas formas distintas: uma específica, onde a planta apresenta listras longitudinais nas folhas, e a outra, uma severa e completa clorose (ausência de clorofila), características também da deficiência de ferro. A sensibilidade ao níquel também varia de planta para planta [14,27,32].

2.2. O Potencial do Ferro Nanoparticulado

A destruição de compostos orgânicos poluentes, presentes em solos, representa uma recente inovação tecnológica na remediação ambiental, relacionada ao poder do ferro metálico de valência zero [10-11,17]. Vários laboratórios de pesquisas no mundo têm demonstrado, no decorrer dos últimos anos, que partículas de ferro podem degradar muitos compostos orgânicos, como: clorados alifáticos, clorados aromáticos e policlorados de benzeno (PCBs). As perspectivas para o campo de aplicação são bastante promissoras. O pesquisador R. W. Gilham [11] coordenou um trabalho de despoluição *in situ* de águas subterrâneas contaminadas com compostos orgânicos clorados. Neste experimento foi construída uma barreira, onde no centro foi colocado pó de ferro metálico com partículas de tamanhos micrométricos, e nas extremidades, areia, esta barreira foi colocada em posição perpendicular ao fluxo das águas subterrâneas. Durante o processo de difusão dos compostos orgânicos clorados no interior da barreira, ocorreu uma interação dos poluentes com o ferro de valência zero, que promoveu a desintegração dos compostos químicos organoclorados, obtendo-se água pura [3,11-12]. Outros exemplos de tratamentos com o tetracloreto (TCE) e o tricloroeteno (TCE) pelo ferro

de valência zero foram observados na transformação dos poluentes em espécies com grau de toxicidade muito inferior e aceitável em relação aos poluentes originais [10-11]. Com o passar do tempo, ocorreu a formação de precipitados na superfície do ferro metálico, na forma de hidróxido de ferro II, hidróxido de ferro III e carbonato de ferro. Outro estudo mostrou que o paládio também apresentou propriedades interessantes quando na forma de pó com partículas em dimensões nanométricas que, para este fim de aplicação, se assemelhou ao comportamento do ferro nanoparticulado [15, 17]. As partículas de tamanhos nanométricos, que possuem diâmetros da ordem de 1 a 100 nm (10^{-9} para 10^{-7} m) são caracterizadas pela elevada área superficial, em relação ao volume e à alta energia existente nesta superfície [9]. Portanto, essas nanopartículas metálicas podem ser ancoradas em suportes sólidos como carvão ativado, zeólito e sílica para tratamentos *ex-situ*, de efluentes industriais contaminados com poluentes que apresentem um grau de toxicidade elevado, como os já citados.

2.2.1. A Obtenção do Ferro Nanoparticulado

Os estudos de Wang e colaboradores [9,12], foram realizados na Universidade de Lehigh (EUA), que focaram a pesquisa e o desenvolvimento de partículas de ferro em dimensões nanométricas para a remediação ambiental. Tipicamente, as nanopartículas podem ser preparadas pelo uso do hidreto de boro e sódio como agente redutor dos cátions de ferro trivalente. O ferro é reduzido segundo a reação (1), de oxidação e redução representada abaixo.



Para este processo é importante utilizar uma estequiometria com um pequeno excesso de hidreto de boro e sódio (5%), pois isto assegura uma conversão total do ferro trivalente em ferro de valência zero, e contribui para um crescimento mais uniforme das nanopartículas do metal. As soluções químicas empregadas na obtenção de ferro metálico foram preparadas em concentrações da ordem de decimolar, favorecendo a eficiência do processo de síntese [12].

Uma outra técnica para obtenção de ferro na forma de nanopartículas já foi utilizada com sucesso por outros pesquisadores, porém, esta técnica é fundamentada nos princípios de microemulsão [10]. A sintetização de nanopartículas de ferro com valência zero pelo método da microemulsão é fundamentada na seleção dos componentes que irão formar a microemulsão. Na investigação conduzida por Vipulanandan [10], o cetiltrimetil brometo amônio (CTAB) foi utilizado como surfactante, com 1-butanol como co-surfactante e n-octano como fase oleosa do sistema. Uma solução de cloreto férrico, na concentração de 0,1 mol/l, foi preparada e adicionada ao sistema sob agitação, buscando uma perfeita homogeneização dos componentes na mistura. A razão dos componentes na mistura obedece a seguinte relação em massa nas fases: fase surfactante CTAB + 1-butanol (22%), fase hidrocarboneto (68%) e fase aquosa (10%). Depois de completamente misturado, promoveu-se à adição de cristais de hidreto de sódio e de boro no sistema e, imediatamente, a reação se iniciou liberando gás hidrogênio. Neste experimento foi observada a formação de uma coloração escura no sistema confirmando a presença dos sólidos em suspensão. A mistura foi centrifugada, e as nanopartículas removidas e submetidas a um processo de lavagem com solventes orgânicos. Todas as etapas desse processo ocorreram em atmosfera inerte de nitrogênio [10].

É importante entender as principais funções de cada componente no sistema microemulsão:

- a) Surfactante CTAB no sistema água: Altera a tensão superficial e a condutividade elétrica da solução, diminuição a tensão superficial da solução e aumentando ligeiramente a sua condutividade elétrica [10].
- b) Surfactante octano no sistema água: Altera a tensão interfacial entre o octano e o CTAB em solução 1:1. A tensão interfacial é reduzida a um valor muito baixo. A adição de butanol provoca uma diminuição ainda maior na tensão interfacial, a ponto de gerar na mistura uma microemulsão, emulsão química esta do tipo água em óleo [10].

2.3. Interações do Ferro de Valência Zero

O ferro é um elemento químico muito abundante na crosta terrestre, apresentando cerca de 6 % em peso na formação de crosta. Há séculos, o homem já utiliza o ferro nas mais diversas atividades e ramos produtivos, isso porque esse metal apresenta características químicas, físicas, mecânicas e econômicas de grande interesse aos processos produtivos industriais [20,24]. Há muito tempo, se utiliza metais para degradar compostos orgânicos, principalmente o ferro metálico, devido ao seu ótimo potencial de oxidação e redução que, facilmente, pode sofrer reação de corrosão pelos outros compostos e/ou elementos químicos envolvidos em um determinado processo. As semi-reações mostram os seus respectivos potenciais de oxidação e de redução, fundamentados na eletroquímica [20,25]:

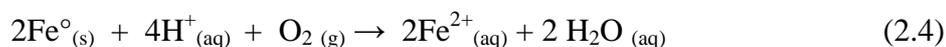


Estes potenciais mostram o poder relativo do ferro, como agente redutor perante os íons (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}), e outras substâncias, tais como: sulfatos, nitratos e haletos orgânicos. Este potencial químico do ferro com valência zero teve a sua primeira aplicação ambiental registrada, apenas no início da década de setenta (1972) [21].

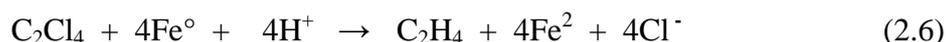
Vários outros metais, tais como Zn, Sn, Cu e Pt, podem ser utilizados para despoluição ou recuperação de áreas contaminadas com haletos orgânicos, mas há a possibilidade de formação de concentrações baixas de resíduos destes metais [22,23]. O emprego do ferro metálico micro e nanoparticulado têm destaque relevante em aplicações ambientais, pelo fato de apresentar custos relativamente baixos de obtenção, possuir ótima eficiência como agente redutor, não ser considerado como um elemento tóxico, ter excelente desempenho químico, rendimento operacional muito bom e apresentar ótimo resultado final [9-10].

O ferro metálico com valência zero é um agente de redução moderado, que pode reagir com o oxigênio dissolvido no solo, pertencente à fase gasosa e na água. De forma

similar, o ferro reage também com a umidade existente no solo (H_2O). As equações 4 e 5, caracterizam as interações do ferro com estas substâncias.



Estas equações representam as reações de corrosão do ferro zero e são clássicas da eletroquímica, expondo a oxidação do metal perante o oxigênio e a água. A reação de corrosão pode ser acelerada ou inibida pela manipulação de soluções químicas ou pela composição do metal no solo. Desde 1990, a reação química de corrosão do ferro metálico vem sendo utilizada e manipulada em algumas operações de tratamento de substâncias tóxicas que apresentam riscos ou perigos ao meio ambiente. A descoberta dos pesquisadores Gillham e seus assistentes [1,11,20], em remediação ambiental foi relevante no início da década de noventa. O agente contaminador tetracloreto de carbono, usado principalmente como solvente orgânico, pode ser interpretado como um receptor de elétrons na reação de oxidação do ferro metálico de valência zero, conforme a reação estequiométrica (6):



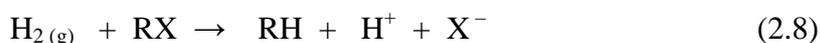
As reações com uma série haletos de alquila apresentam potenciais padrão de redução que podem variar de + 0,50 V até + 1,50 V, ocorrendo em um pH neutro. A reação global do sistema pode ser representada pela equação 7, (RX – representa os halogenados).



A utilização ambiental do ferro tem sido bem aceita nas construções de barreiras subterrâneas para purificação de água contaminadas com haletos orgânicos, aromáticos e alifáticos [1]. A reação (6) pertence a uma classe de reações orgânicas muito utilizada e

conhecida, há mais de um século, na química orgânica [26]. Existem três caminhos principais que conduzem ou promovem o processo de degradação e/ou dealogenação dos compostos orgânicos halogenados em meio aquoso:

- a) O primeiro caminho é fundamental e envolve a transferência direta de elétrons do átomo de ferro zero para o haleto de alquila, processo realizado pela adsorção do composto orgânico na superfície do ferro metálico [14].
- b) O segundo caminho ocorre envolvendo uma interação química do haleto orgânico ou composto orgânico com o cátion Fe^{2+} produzido na reação de oxidação do ferro metálico Fe^0 [1,17].
- c) O terceiro tem, como produto da reação de oxidação do ferro com valência zero com a água, equação (5), a formação de moléculas de hidrogênio H_2 gasoso. O subproduto H_2 reage com os compostos orgânicos de maneira não muito efetiva (hidrogenação). Mas, as partículas metálicas de ferro atuam como um catalisador químico, facilitando o processo de degradação dos compostos orgânicos [26,28]. A representação da equação genérica do processo pode ser escrita de acordo com a reação:



A certeza de qual é o melhor ou o caminho preferencial para os processos citados, ainda é motivo para muitas investigações, assim como os fatores que interferem de maneira positiva ou negativamente no rendimento reacional [18,19].

Vários outros pesquisadores estudaram o desempenho de ferro em pó com ação redutiva em grupos de nitratos [1,2, 20]. Construíram um leito recheado com pó de ferro Fe^0 , por onde passaram soluções em meio aquoso de concentração conhecida de nitrato, sob fluxo constante. Algumas outras variáveis foram monitoradas, como tempo de contato ou residência, potencial hidrogeniônico, oxigênio dissolvido no sistema e tamanho médio das partículas de ferro metálico. Puderam observar que a concentração de nitrato estava sendo alterada negativamente, à medida que diminuía a concentração de oxigênio dissolvido no sistema. Isto ocorre em função da dissolução do ferro na forma iônica (Fe^{2+}) e pelo aumento crescente do pH no meio.

Várias estimativas sobre o poder de agente redutor do ferro de valência zero em dimensões nanométricas são muito promissoras para o futuro próximo. Gillham e O'Hannesin [20], relataram algumas vantagens significativas apresentadas pelo Fe⁰. Os exemplos mais interessantes são o fato da transferência de elétrons entre a superfície do ferro e outras espécies que apresentarem afinidade química, e a ótima razão é o alto valor da relação custo/benefício. Os cálculos estimados pelos autores mostram que 1 kg de ferro nanoparticulado promove a completa descloração de 500 m³ de água, contendo tetraclorometano na concentração de 1 mg/l.

2.4. A Remoção dos Metais Pesados de Solos Contaminados

Ao longo das últimas três décadas, vários trabalhos e esforços científicos vêm sendo dedicados à recuperação e/ou remediação de solos degradados pelas atividades industriais. Infelizmente, contaminação de solos, vem ganhando destaques por apresentar aumento nos números de áreas contaminadas com resíduos de materiais orgânicos e inorgânicos. Existem algumas técnicas que permitem, em alguns casos, realizar a recuperação ou a remediação de áreas contaminadas. Essas técnicas baseiam-se nas propriedades físico-químicas das substâncias poluidoras e nos processos físicos que serão utilizados para destruição de um determinado agente contaminador, remoção ou mobilização destes poluentes no solo. Essas técnicas podem ser aplicadas no local ou não, onde o solo contaminado deverá ser removido para um outro local e, então, tratado. É importante lembrar que essas técnicas sempre apresentam custos financeiros muito elevados e nem sempre estão disponíveis próximas às áreas contaminadas, como é o caso de remoção para usinas de recuperação. As técnicas de biorremediação vêm sendo aplicadas *in situ* e utilizam microrganismos específicos para degradar os poluentes ambientais. Para que a aplicação da técnica seja bem sucedida, os resíduos deverão ser e estar suscetíveis à degradação biológica, assim como condições controladas de temperatura, pH e concentração de oxigênio.

Uma outra técnica, que vem crescendo em importância, é a fitorremediação, que utiliza vegetação específica para a descontaminação de solos, eliminando metais pesados e poluentes orgânicos [13,16, 27].

2.5. Considerações Sobre a Litosfera

Os solos possuem três fases: sólida, líquida e gasosa, cujas proporções relativas variam de solo para solo e, em um mesmo tipo de solo, com as condições climáticas, a presença de plantas e manejo. Em geral, na composição porcentual de um solo, que apresenta ótimas condições para o crescimento de plantas, observa-se 50% de fase sólida, (sendo 45% de origem mineral e 5% de origem orgânica), 25% de fase líquida e 25% de fase gasosa. Os quatro componentes (mineral, orgânico, líquido e gasoso) estão intimamente misturados, permitem a ocorrência de reações químicas, que constituem um ambiente adequado para o desenvolvimento da vida vegetal em equilíbrio natural [16].

2.6. Solos Contaminados com Metais Pesados Perigosos

Um dos grandes problemas que vem afetando a qualidade do meio ambiente é a sua contaminação por metais pesados e derivados de petróleo. Os metais pesados são cumulativos no organismo humano e de animais, e podem provocar graves danos à saúde. Essa contaminação pode causar desde mutação genética, passando pelo surgimento de células cancerígenas, até a destruição das mucosas e dos órgãos internos. Dependendo do grau de contaminação, o óbito será a consequência final da contaminação por metais pesados perigosos. A contaminação pode ser de diversas origens [1,13]:

- a) chaminés industriais: devido à limpeza inadequada dos gases e aos vapores gerados. Os cátions são atirados à atmosfera e, a seguir, são devolvidos ao solo pela umidade, ventos e chuvas;
- b) como resultado da utilização displicente e do desperdício de matérias-primas;
- c) decorrente do destino dos resíduos de forma e em locais inadequados;
- d) devido à acidentes, vazamentos e negligências operacionais no manuseio desses materiais.

A preocupação com a qualidade do meio ambiente é bastante recente. Até bem pouco tempo, a sociedade simplesmente ignorava a conservação ambiental. Isto conduziu ao surgimento de grandes bolsões de contaminação por metais pesados perigosos em grande parte do solo, subsolo e lençóis freáticos e até águas subterrâneas, como vem acontecendo nos Estados Unidos da América. No Brasil, nas regiões industrializadas,

como os Estados de São Paulo e do Rio de Janeiro, são grandes as áreas contaminadas, já totalmente comprometidas. Essa contaminação não é estática e possui uma dinâmica própria, pois o ambiente natural do solo, que geralmente é ácido, alimenta as águas pluviais com os cátions de metais pesados que são arrastados para o subsolo, atingindo grandes profundidades. Esses cátions podem chegar até o organismo humano através dos alimentos ingeridos ou pela própria água contaminada ao ser utilizada [13,27,31]. O problema existe, é muito sério e precisa ser enfrentado pela sociedade, mas poucas medidas estão sendo propostas para solucioná-lo. A solução geralmente apresentada, consiste na retirada pura e simples da área contaminada e a utilização do material removido para cobertura de aterros industriais. No entanto, muitas vezes a contaminação atinge grandes profundidades, fato que inviabiliza ou torna muito cara tal providência [1,33].

2.6.1. Propriedades Físico-Químicas dos Solos

As propriedades físico-químicas dos solos devem-se principalmente à superfície específica elevada das partículas e à alta reatividade química, apresentada pelos componentes da fração de argila. Esta, em geral, é constituída por minerais de alumínio cristalino e/ou amorfo, óxido de ferro e matéria orgânica. Estes argilo-minerais apresentam tamanhos de partículas iguais ou inferiores a 1 μm , que são geralmente formadas por aglomerados de partículas de tamanhos nanométricos. Além disto, os argilo-minerais apresentam um caráter coloidal e cargas líquidas negativas, saturadas por diversos cátions [16]. De um modo geral, essas características são devidas a certas propriedades estruturais da fase dispersa, tais como tamanho, forma e área superficial das partículas sólidas. Podem possuir também o silte (partículas com diâmetros de 4,0 a 62,0 μm) e a areia fina (partículas com diâmetros de 20 a 62 μm). As areias média e grossa são menos eficientes, nos processos químicos, pois se constituem de partículas maiores de quartzos, partículas com menores áreas específicas disponíveis para reações de superfície [14,31].

2.6.2. Processos de Oxidação e de Redução em Solos

Os solos podem sofrer variações em seus estados de oxidação-redução (redox), influenciando principalmente sua característica nutricional. Os equilíbrios redox são controlados pela atividade dos elétrons livres, podendo ser expressos pelos valores de pE (o logaritmo negativo da atividade do elétron ou a diferença, em milivolt, do potencial entre o eletrodo-padrão de hidrogênio). Os valores altos de pE, favorecem a existência de espécies oxidadas. Por outro lado, valores de pE baixos ou negativos estão associados à presença das espécies reduzidas. As reações catalíticas em solos são freqüentemente lentas, mas podem ser catalisadas por microrganismos, que podem sobreviver em intervalos largos de pH e pE encontrados em solos (pH 3 a 10 e pE +12,7 a -6,0). As respirações de microrganismos aeróbicos da microfauna e das raízes dos vegetais, também, influenciam no estado redução e oxidação de solo, entretanto, consomem grandes quantidades de oxigênio [16].

2.6.3. Considerações Legais

A Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de Março de 2005, com base nos arts. 6º, inciso II, e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, bem como estabelece padrões de qualidades para os diversos tipos de água.

Nesse projeto, empregou-se, como referência, as águas de Classe I, que estabelecem os parâmetros de potabilidade para consumo humano. A justificativa é que o preparo das amostras para a realização das análises químicas é feito através de lixiviação do solo. Os principais valores estão dispostos na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Valor máximo permitido para os metais citados, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente.

PARÂMETROS PARA ÁGUAS DOCES CLASSE I	VALOR MÁXIMO PERMITIDO (mg / l)
Cromo total	0,050
Chumbo total	0,010
Níquel total	0,025
Ferro solúvel	0,300

Fonte: Conoma [13].

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), na decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, ficou estabelecida a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, em substituição aos valores orientadores de 2001. No artigo 1º - Parágrafo Único, os valores orientadores aprovados por este artigo deverão ser revisados em até (quatro) anos, ou a qualquer tempo, e submetido à deliberação da Diretoria Plena da CETESB.

Os valores para intervenção nas águas subterrâneas estão expressos em µg/l, e os valores citados para solo estão expressos em mg/kg de solo seco. As áreas contaminadas somente serão reclassificadas nos casos em que todos os valores de intervenção das substâncias responsáveis pela contaminação tenham sofrido alteração.

Os principais parâmetros estão dispostos na Tabela 2.2 Essa decisão de Diretoria entrou em vigor na data de sua publicação, surtindo seus efeitos na seguinte conformidade: a partir de 1º de junho de 2006, aplicação dos valores de intervenção para as substâncias que, em relação aos publicados em 2001, e que tenham sofrido alteração para valores mais restritos. A Tabela 2.2 apresenta apenas valores pertinentes aos metais que foram usados no desenvolvimento desse trabalho [13].

TABELA 2.2 - Valores limites e orientadores para os metais citados, quando inseridos nos solos e nas águas subterrâneas no estado de São Paulo.

SUBSTANCIAS	Valores considerados para solo seco					Para água
	REFERÊNCIA DE QUALIDADE (mg / kg)	PREVENÇÃO (mg / kg)	INTERVENÇÃO AGRÍCOLA (mg / kg)	INTERVENÇÃO RESIDENCIAL (mg / kg)	INTERVENÇÃO INDUSTRIAL (mg / kg)	INTERVENÇÃO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg / L)
Cr total	40	75	150	300	400	50
Pb total	17	72	180	300	900	10
Ni total	13	30	70	100	130	20
Ferro	-	-	-	-	-	300

Fonte: CETESB [13].

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos, e amostras de água, de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo, das águas subterrâneas e controle de áreas contaminadas [13].

O Valor de Prevenção (VP) é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade de solo e da água subterrânea. Esse valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas, foi determinado a partir de ensaios empregando receptores ecológicos. Esse parâmetro deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes [13].

O Valor de Intervenção (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado,

utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana, para cenários de exposição Agrícola – Área de Proteção Máxima (APMax), Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, consideraram-se como valores de intervenção as concentrações que causam riscos à saúde humana, listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde, de 2004, ou calculados segundo a adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do Ministério da Saúde, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob investigação, quando houver constatação da presença de agentes contaminadores no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, que indiquem a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco (CETESB, 2005) [13].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. Ferro Microparticulado

O pó de ferro, com tamanhos de partículas na escala micrométrica, que foi utilizado nessa pesquisa, é um material produzido pela empresa HOGANAS S.A. (Mogi da Cruzes, SP) e cedido pela unidade fabril de Jacareí, SP, e apresenta nome comercial DN 30. Esse produto possui grandes aplicações industriais, como na produção de materiais metálicos sintetizados e ligas metálicas, e contribui para o ótimo desempenho das propriedades físicas de materiais ou produtos desenvolvidos recentemente.

A obtenção do pó é feita pelo processo de atomização, no qual o ferro fundido é injetado em um orifício apropriado, formando um filete líquido muito fino que é interceptado por jatos pressurizados de ar, vapor ou gás inerte. Esses jatos provocam a pulverização do filete fino, ainda no estado líquido, em partículas muito pequenas, que são imediatamente resfriadas e coletadas. Posteriormente, podem ser separadas por peneiras de acordo com os tamanhos de partículas desejados.

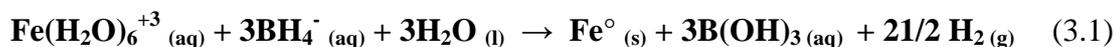
O tamanho e a forma das partículas variam em função de vários parâmetros de processo, tais como: geometria do conjunto utilizado no processo de pulverização, tipo de atomização, pressão do ar, vapor ou gás, espessura do filete e temperatura de trabalho. É observada uma certa diferença na geometria das partículas em função da técnica aplicada. Quando a atomização é realizada com água comum, ocorre a formação de partículas irregulares e angulosas, enquanto que a utilização de ar resulta em partículas com formatos esferoidais (HOGANAS S.A).

O pó de ferro, que foi utilizado nesse trabalho, apresenta o tamanho médio de partículas da ordem de 40 μm , de forma geométrica esferoidal e elevado grau de pureza química.

3.2. Síntese do Ferro Nanoparticulado

O pó de ferro nanoparticulado foi sintetizado, utilizando uma solução diluída de um sal de hidreto de boro alcalino, em meio aquoso, na concentração de 0,8 M, juntamente com uma outra solução, a 0,5 M de sal, contendo o cátion ferro trivalente em meio aquoso, obedecendo a estequiometria química da reação (1). Os reagentes utilizados na reação de síntese apresentaram um grau de pureza acima 96,5%. Esse processo obedece a uma estequiometria, e alguns parâmetros de processos como: tempo de reação de 15 minutos, pH final da reação de 7,80, baixa agitação, temperatura ambiente de 25°C e atmosfera ambiente, usando a própria liberação de hidrogênio da reação. No processo ocorrem as reações de oxidação e redução do cátion ferro trivalente para ferro com valência zero. Esse fenômeno pode ser observado através da mudança de cor do sistema. A solução de cloreto férrico que é amarelada, quando ocorre redução, torna-se totalmente incolor, e apresenta particulados escuros de ferro metálico em suspensão.

O sal de hidreto é o reagente em excesso, na reação de síntese do ferro nanoparticulado e também responsável em assegurar um crescimento uniforme das nanopartículas. O controle desse processo resultou em partículas de ferro com dimensão nanométrica. Estas partículas nanométricas tendem a formar aglomerados, fenômeno relacionado à área superficial grande apresentada pelas nanopartículas e à alta energia existente no sistema. A reação química do processo pode ser representada pela seguinte reação química.



O precipitado formado deve ser lavado com cetona e seco em estufa em atmosfera de nitrogênio. Para evitar a oxidação superficial. O pó resultante foi conservado em uma emulsão orgânica.

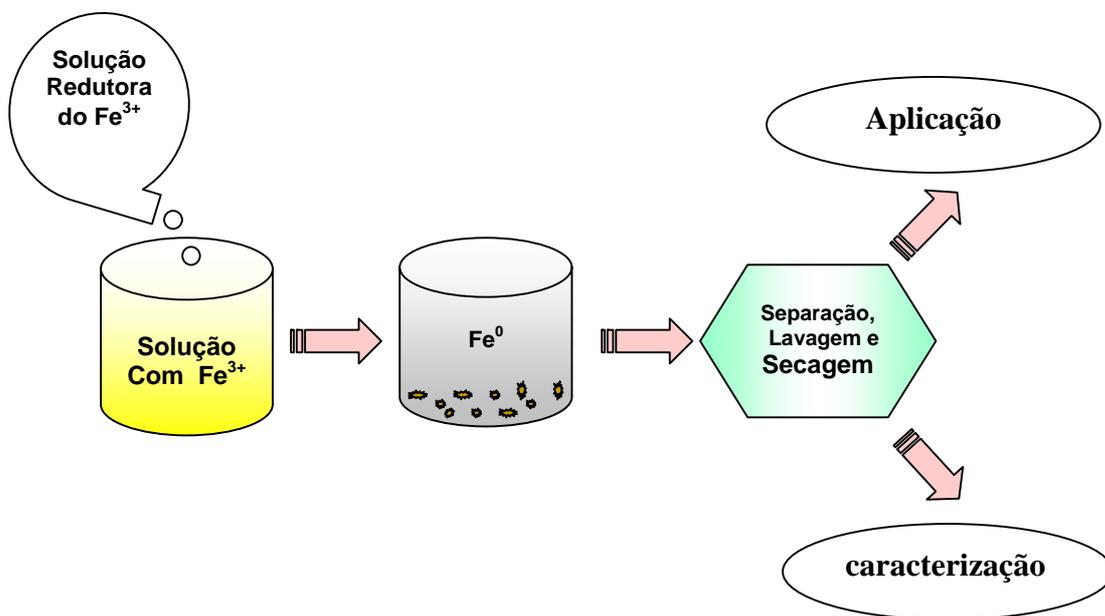


FIGURA 3.1 - Fluxograma apresentando as etapas de obtenção do ferro nanoparticulado.

3.3. Caracterização dos Ferros Micro e Nanoparticulado

3.3.1. Caracterização do Pó de Ferro Microparticulado

O pó de ferro com partículas de tamanhos micrométricos, utilizado nessa investigação, foi caracterizado usando as técnicas e equipamentos locados nos laboratórios do INPE-LAS.

- a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Energia dispersiva de raios X (EDX), marca JEOL, para a análise das características morfológicas das partículas com tamanhos micrométricos de ferro – LAS/INPE;
- b) Difrátômetro de raios X convencional, marca PHILIPS-1840 - LAS/INPE;

- c) Laudo analítico da composição química e da distribuição granulométrica – Anexo 1.

3.3.2. Caracterização do Ferro Nanoparticulado

As imagens morfológicas das nanopartículas de ferro foram obtidas utilizando as seguintes técnicas e equipamentos:

- a) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons (DE), Philips EM 400T, da Universidade Estadual Paulista (UNESP - Araraquara). As amostras foram preparadas, adicionando duas a três gotas de solução (etanol com ferro nanoparticulado), em um suporte com filme de carbono.
- b) Brunauer, Emmett e Teller - (BET), Gemini 2360, Surface Analyzer - LCP-INPE. As amostras foram lavadas com acetona e secas em estufa em 110 C°, por um período de seis horas, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio [18]. A técnica utilizada foi a volumetria de nitrogênio, para a determinação da área específica das partículas do pó.
- c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDX), marca JEOL, para a análise qualitativa da presença de elementos químicos nas partículas micrométricas de ferro – LAS/INPE. As amostras foram depositadas na superfície de um porta-amostras de alumínio e secas.

3.4. Preparação e Caracterização do Solo

O solo utilizado para o desenvolvimento desse trabalho, contém uma massa argilosa inferior a 5 % e possui uma predominância de sílica, na forma de areia fina e média. Esse solo foi retirado de uma região rural, isenta de poluição industrial. Para coleta da amostra, realizou-se a técnica de amostragem simples e casual. Houve uma remoção de 40 cm de espessura da parte superficial do solo e, em seguida, realizou-se a coleta de uma porção de 100 kg. Essa amostra selecionada passou por uma homogeneização manual. Utilizando a metodologia do quarteamento, obteve-se uma

porção fiel e representativa do lote de material escolhido (12,5 kg). Esse material (solo) foi submetido às caracterizações físicas e químicas.

As caracterizações físicas foram realizadas na Divisão de Engenharia e Infra – Estrutura Aeronáutica, Laboratório de Geotecnia, do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), onde foram realizados ensaios para a determinação da massa específica do solo, que apresentou um valor de 2,61 g/cm³, umidade de 13,0 % e distribuição granulométrica (por peneiramentos grossos, médios e finos), construindo uma curva distribuição de tamanhos de partículas (granulométrica) característica para o solo utilizado, apresentado no Anexo 2.

Desta forma foram determinados:

- os parâmetros físicos: análise granulométrica (por peneiramentos grossos, médios e finos) e massa específica e
- os parâmetros químicos: pH e análise quantitativa de metais pesados.

As análises químicas foram realizadas pela empresa QUIMLAB – Química e Metrologia, situada na Universidade Vale do Paraíba. As metodologias utilizadas para as análises, empregadas após as aberturas das amostras, estão descritas no Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th. Os equipamentos empregados foram:

- a) Espectrofotômetro de absorção atômica, com auxílio de um equipamento da marca Varian, modelo AA220FS, para análises de ferro, níquel e chumbo.
- b) Espectrofotômetro Sequencial UV-Visível, com auxílio de um equipamento da marca Varian, modelo Cary 100, para a análise de cromo hexavalente.

3.4.1. Caracterização Físico-Química do Solo Padrão

Na Tabela 3.1, estão apresentados as análises químicas efetuadas com o do solo padrão escolhido nesse trabalho.

O preparo das amostras para análise foi realizado de acordo com norma, (ABNT-10006), relacionada ao procedimento para obtenção de extratos solubilizados de resíduos sólidos. Esta norma está apresentada no Anexo 3.

TABELA 3.1 - Resultados das análises químicas quantitativas da amostra de solo escolhida como padrão.

ITENS ANALISADOS	RESULTADOS
Ferro solúvel (mg/kg)	55,00
Ferro total (%)	3,99
Sílica total (%)	42,88
Cromo total (mg/kg)	2,90
Cromo hexavalente (mg/kg)	< 0,50
Níquel total (mg/kg)	2,84
pH em solução 50 %	7,88
Chumbo total (mg/kg)	1,11

3.4.2. Preparação das Amostras de Solo

Nove amostras de solo, contendo 500 g cada uma, foram preparadas para serem contaminadas com os íons de metais pesados de: cromo, chumbo e níquel. Essas amostras são oriundas do processo de quarteamento, citado no item 3.4. Essas amostras receberam contaminações de metais pesados, solubilizados em meio aquoso, contendo sais de: chumbo (nitrato de chumbo II), níquel (nitrato de níquel II) e cromo (dicromato de potássio), em concentrações previamente calculadas. Retirou-se 20 % em massa (100g), de cada amostra de solo contaminado, para realização dos ensaios desejados com o agente remediador, ferro particulado.

Nas Tabelas 3.2 a 3.4, são apresentadas as designações das amostras de solo padrão, de acordo com o tipo de agente redutor (ferro microestruturado, ferro

nanoestruturado e mistura de ambos 1:1) e tipo de agente contaminador utilizados (cromo, níquel e chumbo).

TABELA 3.2 - Relação das amostras com o metal poluidor e os agentes redutores, em amostras de solo contaminadas com dicromato de potássio.

AMOSTRAS	AGENTE CONTAMINADOR	AGENTE DESPOLUIDOR
01	Cromo hexavalente	Ferro nanoparticulado
02	Cromo hexavalente	Ferro microparticulado
03	Cromo hexavalente	Ferro nano / microparticulado

TABELA 3.3 - Relação das amostras com o metal poluidor e os agentes redutores, em amostras de solo contaminadas com nitrato de níquel.

AMOSTRAS	AGENTE CONTAMINADOR	AGENTE DESPOLUIDOR
04	Níquel	Ferro nanoparticulado
05	Níquel	Ferro microparticulado
06	Níquel	Ferro nano / microparticulado

TABELA 3.4 - Relação das amostras com o metal poluidor e os agentes redutores, em amostras de solo contaminadas com nitrato de chumbo.

AMOSTRAS	AGENTE CONTAMINADOR	AGENTE DESPOLUIDOR
07	Chumbo	Ferro nanoparticulado
08	Chumbo	Ferro microparticulado
09	Chumbo	Ferro nano /microparticulado

3.4.3. Concentrações Parciais e Totais dos Metais no Solo

Na Tabela 3.5, são apresentadas as análises químicas quantitativas dos metais pesados disponíveis (solúveis) no solo. Para o estudo do comportamento de oxidação e de redução dos íons, foram utilizados como referência as concentrações dos metais solúveis, após o solo ter sido submetido a um processo de lixiviação. A escolha dos metais na

forma solúvel está relacionada a sua alta mobilidade e seu alto grau de toxicidade, características que aumentam o potencial de periculosidade.

TABELA 3.5. Valores em ppm, dos metais solúveis e insolúveis existentes no solo em estudo, 30 dias após as contaminações.

AMOSTRA DE SOLO	QUANT. (mg/kg)	AMOSTRA DE CROMO (ppm)			AMOSTRA NÍQUEL (ppm)			AMOSTRA CHUMBO (ppm)		
		01	02	03	04	05	06	07	08	09
Itens analisados										
Cromo total	2,90	81	91	92						
Cromo solúvel	< 0,50	52	54	51						
Níquel total	2,84				113	106	111			
Níquel solúvel	---				53	49	57			
Chumbo total	1,11							269	254	247
Chumbo solúvel	---							60	69	50
Ferro solúvel	55,00									
Ferro total (%)	3,90									
Sílica total (%)	42,88									
pH solução a 50 %	7,88									

Após 30 dias da contaminação das amostras de solo com os metais pesados, foram adicionados em cada amostra quantidades estequiométricas (em relação às quantidades de cromo, níquel e chumbo) de ferro microparticulado, ferro nanoparticulado e a mistura 1:1 de ferro micro e nanoparticulado. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas, por uma hora, e em seguida acondicionada em recipiente fechado.

As análises químicas para o estudo da eficiência da redução dos metais pesados selecionados pelo ferro, foram feitas em amostras retiradas imediatamente após a mistura, após 1, 6, 13, 22 e 36 dias.

A Figura 3.2 apresenta, o fluxograma geral do processo de contaminação e descontaminação do solo em estudo.

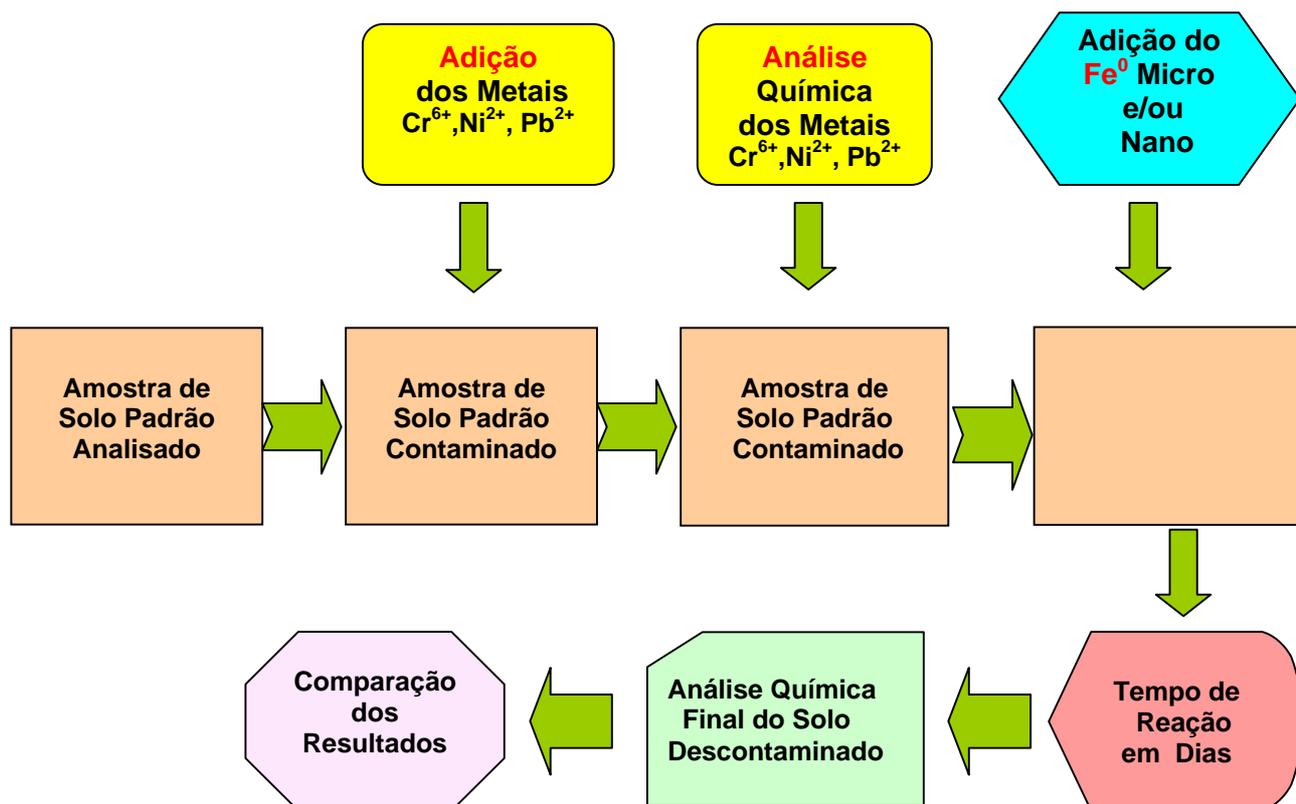


FIGURA 3.2 - Fluxograma mostrando as principais etapas envolvidas nos processos de contaminação e recuperação de solo contaminado por metais pesados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estrutura Cristalina e Morfologia do Pó de Ferro Microparticulado

Nesta investigação, o pó de ferro microparticulado foi utilizado para servir como um parâmetro de orientação comparativo com o ferro nanoparticulado. O ferro metálico com partículas de tamanhos micrométricos, de nome comercial DN 30, fornecido pela empresa, Hoganas do Brasil Ltda, foi cedido com um laudo analítico de qualidade, Anexo 1, elaborado pela própria empresa.

O difratograma de raios X do pó de ferro microparticulado mostra apenas a presença de ferro metálico na amostra (Figura 4.1). Como essa técnica de caracterização não é capaz de identificar pequenas quantidades de outros compostos químicos, não foi possível constatar a presença do óxido de ferro, que geralmente recobre as superfícies das partículas.

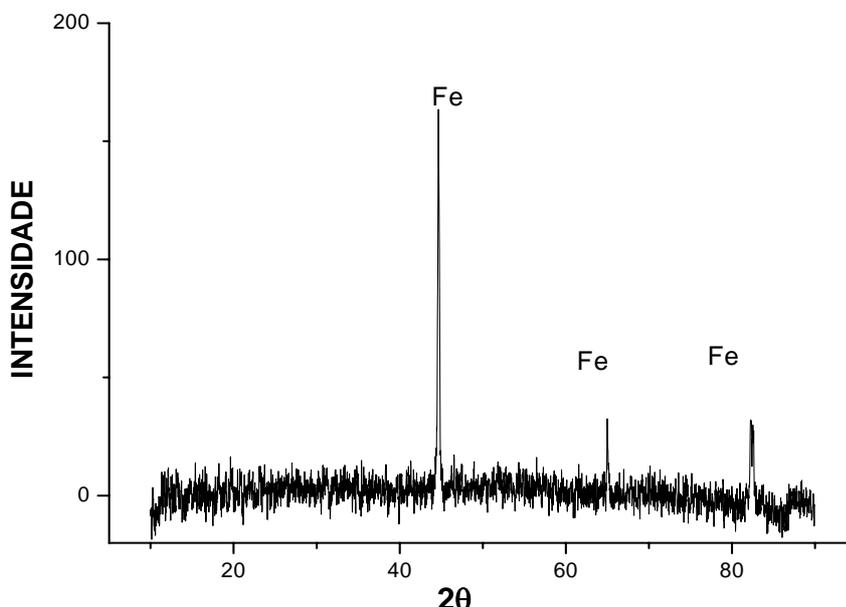


FIGURA 4.1 - Difratograma de raios X do pó de ferro metálico microestruturado.

A análise das imagens, obtida por MEV, mostram que o pó desse material é formado por partículas com forma esferoidizada e tamanhos variados, cuja dimensão média é de 40 μm (Figura 4.2).

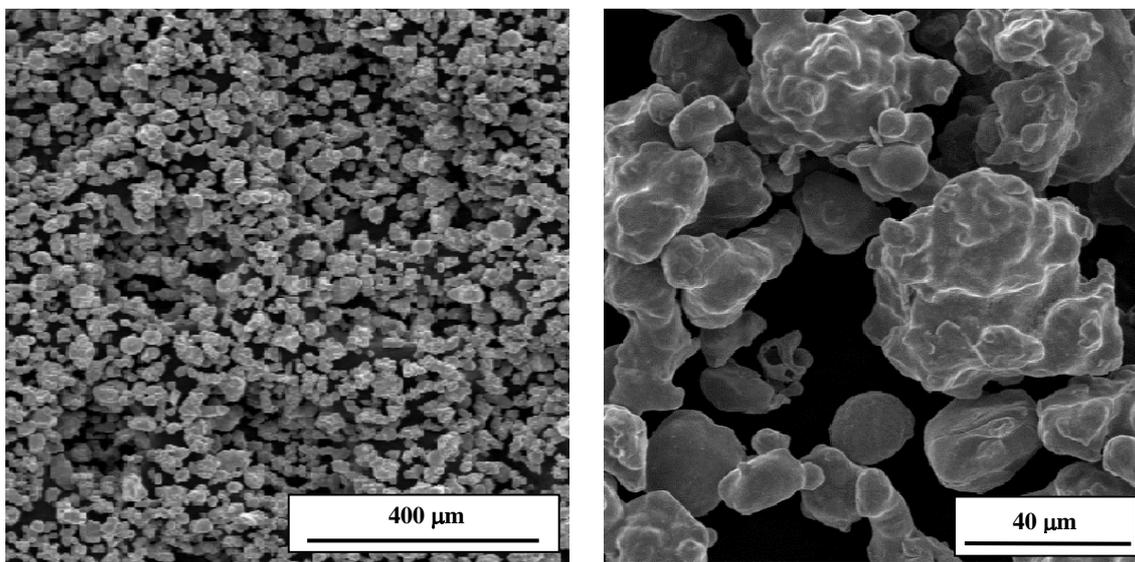


FIGURA 4.2 - Imagens obtidas por MEV para o pó de ferro microestruturado.

4.2. Morfologia e Composição Química do Pó de Ferro Nanoparticulado

As imagens, obtidas por MEV, não permitiram a observação das partículas e/ou de aglomerados de nanopartículas de ferro em pó (Figuras 4.3 e 4.4), pois estes parece possuir tamanhos menores do que a resolução do equipamento utilizado.

Portanto, as observações das nanopartículas de ferro, só pôde ser realizada, com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Pode-se observar que, os aglomerados formados, estão fracamente ligados, gerando flocos de nanopartículas de ferro de valência zero. A análise da camada superficial das nanopartículas por difração de elétrons mostrou que, é composta por óxido de ferro. Este óxido provavelmente foi formado durante a preparação da amostra para a caracterização por MET. Os tamanhos de nanopartículas estimados variam entre 40 e 70 nm, valores que são coerentes com a literatura [9,17]. Outros estudos evidenciam que, as partículas obtidas pelo processo de

microemulsão, apresentaram tamanhos médio de nanopartículas inferiores aquele obtido pelo método de obtenção por solução [10] .

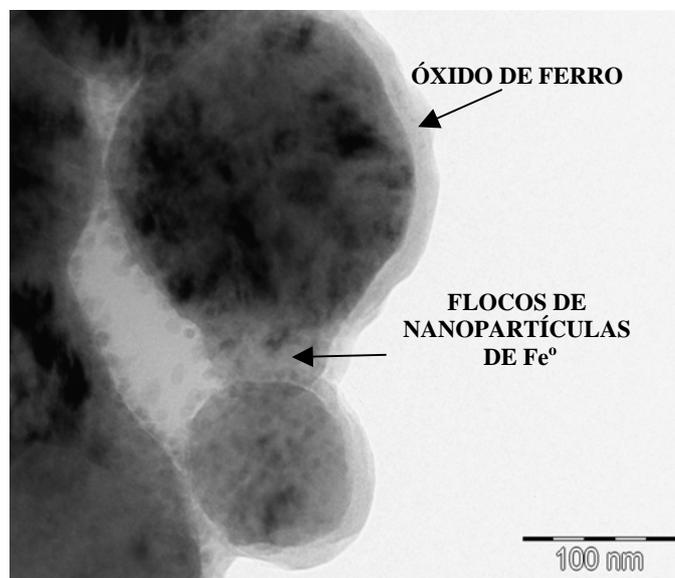


FIGURA 4.3 - Imagem obtida em MET do Fe⁰ nanoparticulado, apresentando a camada superficial de óxido de ferro (DE - Difração de elétrons).

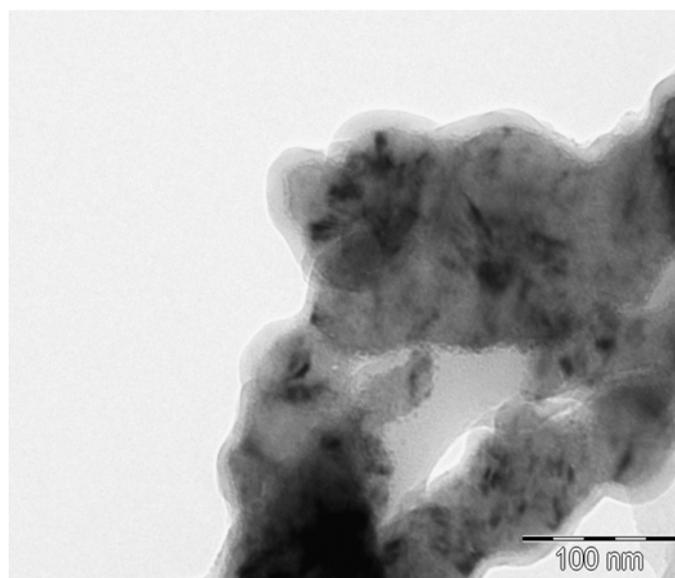


FIGURA 4.4 - Imagem obtida em MET de Fe metálico nanoparticulado, mostrando os aglomerados de nanopartículas.

A análise do pó nanoestruturado por EDX mostra a presença de ferro fundamental nos flocos dos aglomerados de nanopartículas (Figura 4.5).

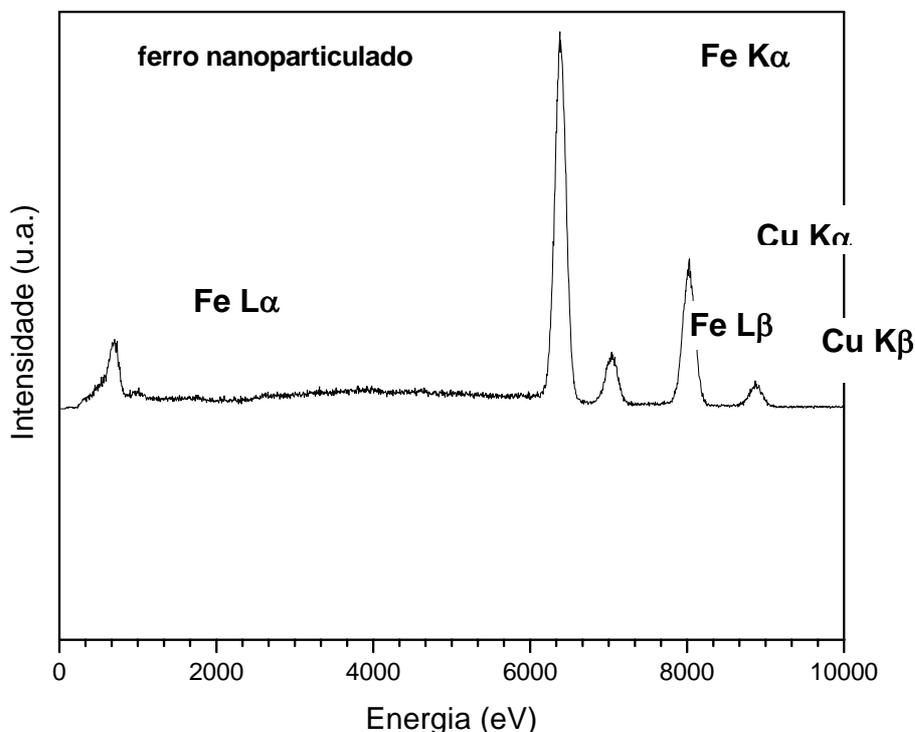


FIGURA 4.5 - Análise química qualitativa realizada por EDX no pó de partículas de tamanhos nanométricos.

Não foi possível utilizar a curva de distribuição de tamanhos de partículas, uma vez que a técnica empregada apresentou uma distribuição de tamanhos de flocos e não das partículas individualizadas. A floculação das nanopartículas ocorreu durante a preparação da amostra pelo uso da dispersão por ultra-som.

A área específica das nanopartículas de ferro, foi determinada utilizando a técnica de volumetria de nitrogênio (B.E.T), que apresentou um valor de $17 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2 \%$. Esse valor, evidência a alta área específica do metal, tornando o ferro metálico nanoestruturado um poderoso agente remediador ambiental. A análise da área específica é mostrada no Anexo 4.

De acordo com Wang [2], as nanopartículas de ferro, reorganizadas na forma de colóide químico e os pequenos flocos, aderem na superfície do solo por adsorção e desempenham suas atividades redutoras sobre os compostos organoclorados. .

A análise dos resultados de caracterização indica que o processo químico de sintetização de nanopartículas, utilizando o hidreto de boro alcalino e cloreto férrico, foi satisfatório para a obtenção do ferro metálico. O uso dessa metodologia de síntese do Fe⁰ permitiu, a obtenção da aglomeração de partículas do metal fracamente ligadas na forma de flocos, com tamanhos dentro da escala nanométrica (1 a 100 nm).

Devido à alta reatividade do pó nanoparticulado na presença do ar, algumas técnicas de caracterização que são realizadas ao ar não puderam ser utilizadas, como difratometria de raios X e espectrometria Raman. Mesmo para as técnicas utilizadas, apesar da manutenção da amostra protegida por uma camada de substância orgânica (emulsão), e a rapidez de preparação para as análises, ocorreu a formação de uma camada de óxido nas superfícies das partículas.

4.3. Caracterização do Solo

A análise granulométrica completa do solo escolhido para realização desse trabalho, é mostrada no Anexo 2. As partículas de argila e de silte com diâmetros médios de 1 µm e 10 µm apresentaram quantidades de 3% e 5%, respectivamente, da massa total analisada. Pôde-se notar que as quantidades de argila foram muito baixas em relação a 25% de areia fina (100 µm), 24% de areia média (1000 µm) e o restante de 43% em areia grossa e pedregulho (>1000 µm). Sabe-se que as partículas de argila, presentes no silte, são as responsáveis pela atividade de troca iônica, mobilidade e adsorção de espécies químicas no solo, sendo a fração mais ativa do solo. Desta forma, foi possível concluir que este tipo de solo não apresenta uma troca iônica muito eficiente. As denominações de argila, silte, areia fina, areia grossa e pedregulho são normalizados pela ABNT.

4.4. Caracterização Química do Solo Antes e Após a Impregnação com o Agente Despoluidor Ferro

As amostras de solo, contendo os metais pesados selecionados foram, impregnadas com três tipos de ferro (microparticulado, nanoparticulado e mistura de ambos na relação 1:1).

Nesta etapa foi realizado um acompanhamento analítico das concentrações dos íons metálicos de Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , antes e depois da adição do agente redutor Fe° . Também foi analisado o comportamento químico desses íons, quanto à solubilidade no solo. O monitoramento da reação teve início após 24 horas à adição do ferro, com as medições das concentrações dos íons solubilizados dos metais pesados. As outras medições das concentrações dos íons solubilizados dos metais pesados obedeceram aos seguintes tempos: 6, 13, 22 e 36 dias após a adição de Fe° .

Os valores quantitativos das análises químicas evidenciaram o comportamento dos íons de metais pesados perante o ferro metálico. Esses valores estão representados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

4.4.1. Comportamentos Químicos dos Metais

Os resultados das análises químicas dos íons de metais pesados (cromo, níquel e chumbo), com o agente despoluidor utilizado (ferro microparticulado, ferro nanoparticulado e a mistura de ambos), revelaram as alterações nas concentrações desses íons metálicos ao longo do tempo. A maior parte dos metais pesados solúveis reagiram com os vários tipos de ferro nas primeiras 24 horas, após as impregnações das partículas de ferro de valência zero.

TABELA 4.1 - Resultados analíticos, obtidos para o cromo hexavalente, após adição das partículas de ferro metálico.

AMOSTRA DO ÍON METÁLICO	ANTES	1 (dia)	6 (dia)	13 (dia)	22 (dia)	36 (dia)	TIPO DE FERRO
01 - Cr - Solúvel (mg/kg)	52	1,54	1,29	2,78	1,29	1,40	Nano
02 - Cr - Solúvel (mg/kg)	54	1,27	1,66	1,79	0,50	1,70	Micro
03 - Cr - Solúvel (mg/kg)	51	0,90	1,20	1,46	0,54	0,90	Nano / Micro

TABELA 4.2 - Resultados analíticos, obtidos para o níquel bivalente, após adição das partículas de ferro metálico.

AMOSTRA DO ÍON METÁLICO	ANTES	1 (dia)	6 (dia)	13 (dia)	22 (dia)	36 (dia)	TIPO DE FERRO
04 - Ni - Solúvel (mg/kg)	53	7,10	6,39	4,10	2,77	3,36	Nano
05 - Ni - Solúvel (mg/kg)	49	5,76	3,50	2,87	1,83	5,33	Micro
06 - Ni - Solúvel (mg/kg)	57	6,90	4,15	1,77	2,10	5,44	Nano / Micro

TABELA 4.3 - Resultados analíticos, obtidos para o chumbo bivalente, após adição das partículas de ferro metálico.

AMOSTRA DO ÍON METÁLICO	ANTES	1 (dia)	6 (dia)	13 (dia)	22 (dia)	36 (dia)	TIPO DE FERRO
07 - Pb - Solúvel (mg/kg)	60	2,20	1,74	0,75	2,45	0,60	Nano
08 - Pb - Solúvel (mg/kg)	69	1,90	2,09	1,02	2,70	1,65	Micro
09 - Pb - Solúvel (mg/kg)	50	2,99	2,45	1,15	1,66	2,45	Nano / Micro

Os gráficos mostrados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, são oriundos das Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, representando o comportamento das concentrações dos íons de metais perigosos ao longo do tempo considerado para este estudo.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO DO CROMO

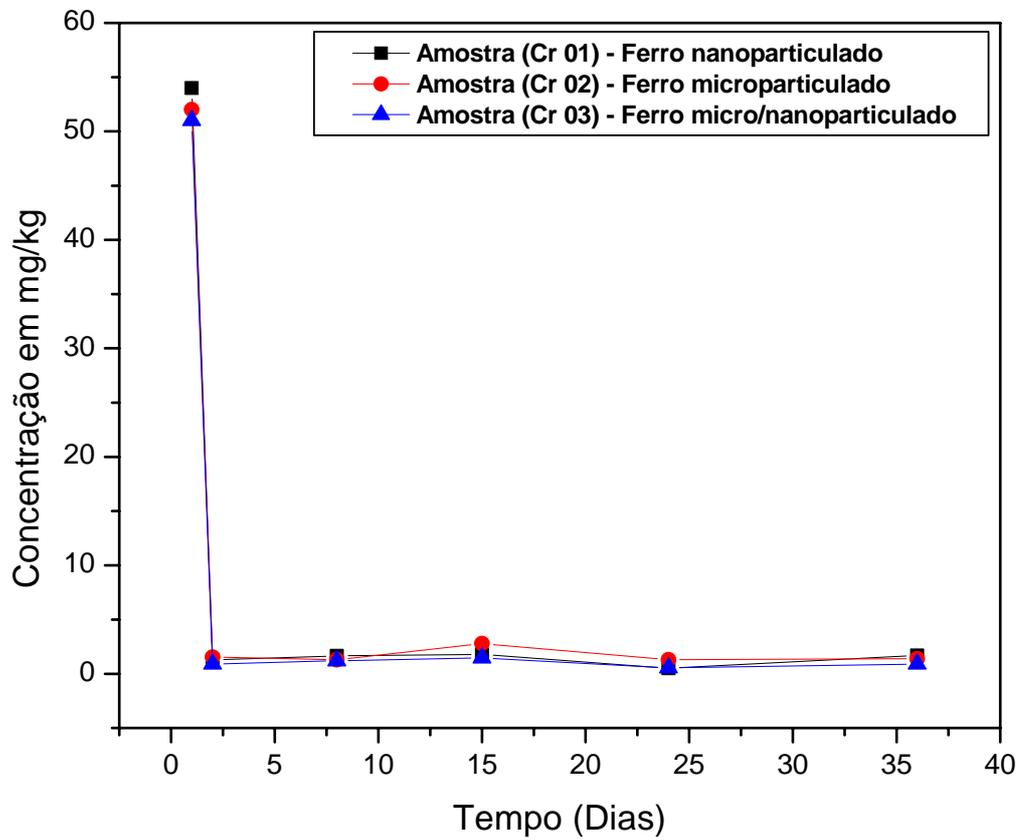


FIGURA 4.6 - Evolução da concentração de cromo hexavalente em função do tempo.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO DO NÍQUEL

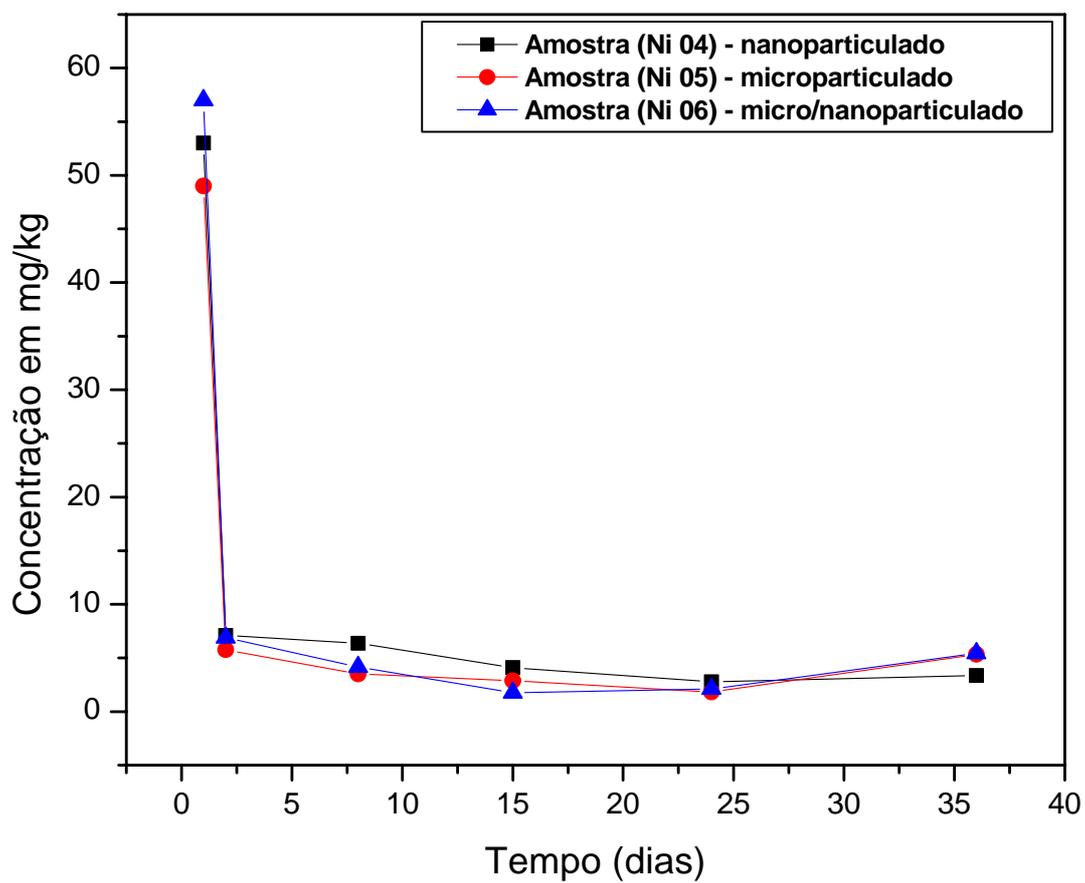


FIGURA 4.7 - Evolução da concentração de níquel bivalente em função do tempo.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO DO CHUMBO

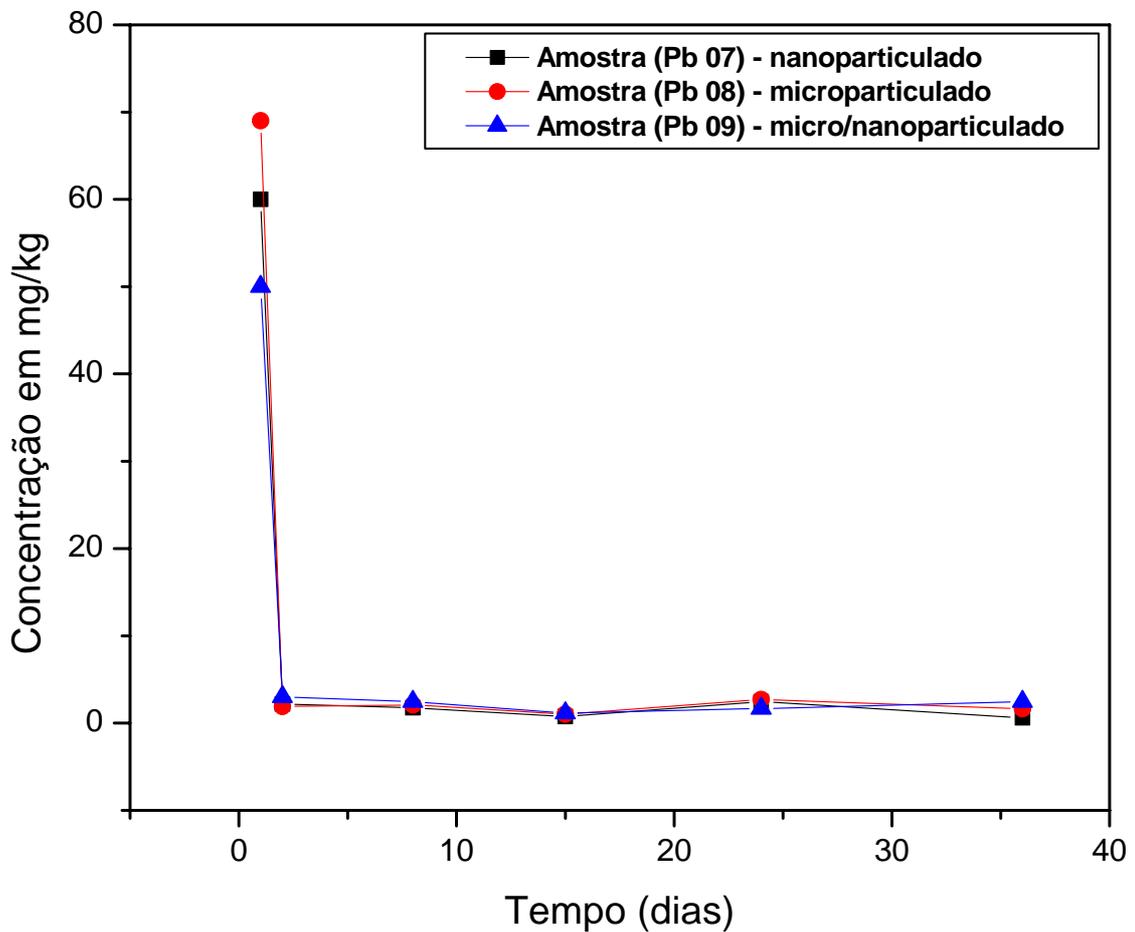


FIGURA 4.8 - Evolução da concentração de chumbo bivalente em função do tempo.

Nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados os valores percentuais da redução dos íons Cr^{6+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} no solo, após 36 dias da aplicação do agente redutor, ferro de valência zero nas diferentes formas.

Para as amostras de solo contaminado com cromo hexavalente, como agente contaminador, evidenciou-se, redução nas concentrações dos íons Cr^{6+} disponíveis no solo, após 36 dias de monitoramento, como apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Redução da quantidade de íons de cromo disponíveis no solo analisado.

AMOSTRA/ÍON	INICIAL (mg/kg)	FINAL (mg/kg)	REDUÇÃO (%)	PH FINAL DO SOLO	Fe SOLÚVEL	REDUTOR: FERRO
01 - Cr⁶⁺	52	1,40	97,30	4,32	106,0	Nano
02 - Cr⁶⁺	54	1,7	96,85	4,27	67,0	Micro
03 - Cr⁶⁺	51	0,90	98,23	4,36	87	Nano/Micro

Para as amostras de solo contaminado com níquel , como agente contaminador, evidenciou-se, redução nas concentrações dos íons Ni²⁺ disponíveis no solo, após 36 dias de monitoramento, como apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - Redução da quantidade de íons de níquel disponíveis no solo analisado.

AMOSTRA/ÍON	INICIAL (mg/kg)	FINAL (mg/kg)	REDUÇÃO (%)	PH FINAL DO SOLO	Fe SOLÚVEL	REDUTOR: FERRO
04 - Ni²⁺	53	3,36	93,66	4,40	59	Nano
05 - Ni²⁺	49	5,33	89,12	4,31	60	Micro
06 - Ni²⁺	57	5,44	90,45	4,50	66	Nano/Micro

Para as amostras de solo contaminado com chumbo , como agente contaminador, evidenciou-se, redução nas concentrações dos íons Pb²⁺ disponíveis no solo, após 36 dias de monitoramento, como apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - Redução da quantidade de íons de chumbo disponíveis no solo analisado.

AMOSTRA/ÍON	INICIAL (mg/kg)	FINAL (mg/kg)	REDUÇÃO (%)	PH FINAL DO SOLO	Fe SOLÚVEL	REDUTOR: FERRO
07 - Pb²⁺	60	0,6	99,00	4,37	72	Nano
08 - Pb²⁺	69	1,65	97,60	4,29	65	Micro
09 - Pb²⁺	50	2,45	95,10	4,41	81	Nano/Micro

Analisando a sistemática operacional, para aplicação das partículas de ferro metálico em dimensões nanométricas, micrométricas e mistura de ambos, observou-se que os procedimentos utilizados para a realização dos processos foram satisfatórios em função dos resultados obtidos. Estas etapas compreenderam: o preparo das amostras de solo, adição dos agentes poluidores, homogeneização das amostras, adição dos agentes redutores (Fe⁰), as análises químicas quantitativas iniciais e finais.

A redução dos íons disponíveis ou solubilizados no solo, utilizando um processo eletroquímico *in situ* perante um agente redutor forte (Fe⁰), pôde ser evidenciado com sucesso pela mobilidade dos íons de metais pesados (íons solúveis). Esse fato foi observado, analisando a diminuição das concentrações iniciais dos metais pesados, com as concentrações finais dos respectivos metais. Os resultados obtidos, após a aplicação das partículas de ferro nas amostras de solo, mostraram ótima redução dos íons disponíveis, apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Como consequência, o solo final passou a ter uma baixa toxicidade, ou seja, baixa mobilidade iônica dos metais pesados.

As concentrações dos íons metálicos solúveis no solo foram minimizadas para valores quantitativos relevantes, causando impacto ambiental positivo pela modificação do sistema solo para um grau de degradação aceitável. Isso ocorreu em função de alguns fatores importantes como:

- a) a propriedade química do ferro (ótimo potencial de oxidação-redução), portanto, ótima capacidade de transferir elétrons, atuando como um excelente agente redutor;

- b) o tamanho das partículas utilizadas no experimento, chegando à dimensões nanométricas, que aumentou a área específica e tornou o sistema altamente reativo;
- c) o solo utilizado apresentou uma quantidade de argila abaixo do normal, que em geral está acima de 5 %. Esse fator é muito importante, pois a argila é a grande responsável pela troca catiônica do solo;
- d) o tempo de 36 dias foi determinado em função do acompanhamento das concentrações dos íons disponíveis no solo, que praticamente não sofreram variações consideráveis, a partir do primeiro dia de acompanhamento. Portanto, foi o tempo usado para mostrar o equilíbrio e a irreversibilidade do sistema considerado;
- g) as técnicas utilizadas para aplicação das partículas de ferro, nas amostras de solos contaminados, permitiram uma ótima homogeneização em escala laboratorial. No entanto, para aplicações em regiões extensas, serão necessárias algumas modificações para tornar o processo mais eficiente. Essas modificações terão que ser, estudadas para cada caso. Esse fator será fundamental, porque envolverá manuseios de materiais, técnicas de aplicação, remoção ou não do solo, análises físico-químicas e custos econômicos relevantes, que serão considerados para qualquer processo operacional.

Pela análise do comportamento das concentrações e das taxas de redução dos íons de metais pesados (em escala laboratorial), observou-se que tanto o ferro microparticulado, quanto o ferro nanoparticulado foram muito eficientes na redução dos poluentes em solo (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8). A diferença faz-se no processo de aplicação distinto desses materiais no solo, que é objeto de uma patente que está fase de redação. Essa nova metodologia no processo de aplicação do ferro nos solos torna o ferro nanoparticulado economicamente mais atrativo.

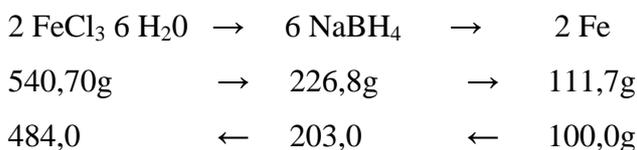
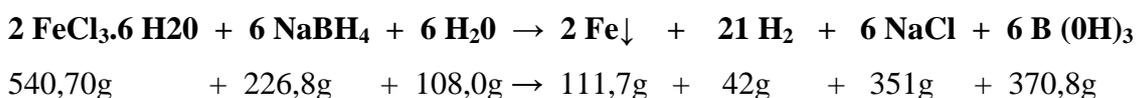
Um outro aspecto, que poderá gerar uma outra patente, é a preparação do solo antes da descontaminação. Os solos brasileiros possuem certas características que não estão presentes nos solos estrangeiros, onde foi testada técnica de recuperação ambiental pelo uso de ferro metálico nanoparticulado.

O ferro elementar desenvolveu seu processo eletroquímico espontâneo, ou seja, transferiu espontaneamente elétrons para as espécies poluidoras presentes no solo, transformando-as em espécies complexadas, praticamente imobilizadas e insolúveis no solo, diminuindo, então, o grau de degradação ambiental. Considerações à eletroquímica, apresentado no Anexo 5.

Os resultados obtidos, pela sistemática de aplicação das partículas de ferro metálico, mostraram ótima eficiência, em função do que foi proposto originalmente nesse trabalho.

4.5. Custo de Sintetização do Ferro Nanoparticulado

A estequiometria e o custo do ferro nanoparticulado, produzido em escala laboratorial, considerando as cotações das matérias primas em maio de 2006, são mostrados a seguir.



$$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R\$ } 64,00 / \text{kg} \cdot 0,484 = \text{R\$ } 31,00 / 100\text{g}$$

$$\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{R\$ } 1400,00 / \text{kg} \cdot 0,203 = \text{R\$ } 284,20 / 100\text{g}$$

.....

$$\text{R\$ } 315,20 / 100\text{g} \text{ ou } \text{R\$ } 3.152,00 / \text{kg}$$

O pó de ferro micrométrico utilizado é considerado pela Hoganas como um material especial devido ao tamanho das partículas. Seu preço de mercado é de R\$ 4.900,00 / kg .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das caracterizações físicas e químicas utilizadas nesse trabalho indicam que a síntese das nanopartículas de ferro de valência zero por processo químico é uma técnica inovadora que poderá ser explorada em outros segmentos científicos. O uso dessa metodologia de síntese do ferro de valência zero permite, a formação de aglomerados de partículas do metal fracamente ligadas (flocos), com tamanhos dentro da escala nanométrica (1 a 100 nm).

Pequenas modificações nos parâmetros de síntese, adotado na execução do método descrito na literatura, permite a obtenção do ferro nanoparticulado, aglomerados de partículas fracamente ligadas, e pode ser utilizado para a obtenção de outros pós metálicos.

Os valores das concentrações, obtidas por análises químicas das amostras de solo, contaminadas com íons solúveis de cromo, níquel e chumbo, mostraram que o ferro em pó, microparticulados e nanoparticulados apresentaram praticamente a mesma eficiência de reação com essas espécies químicas. Os resultados mostraram que, logo após, aplicação do agente despoluidor ferro, a descontaminação em relação aos íons solúveis cromo hexavalente, níquel e chumbo superaram 90%.

O monitoramento químico mostra que o ferro elementar (Fe^0) desenvolve, seu processo eletroquímico espontâneo, ou seja, atua transferindo espontaneamente elétrons para as espécies iônicas disponíveis no solo, transformando-as em espécies complexadas, praticamente mobilizadas e insolúveis, e diminuindo o grau de degradação ambiental.

Embora as eficiências dos pós de ferro micro e nanométricos na eliminação das espécies solúveis estudadas estejam muito próximas, o custo de obtenção do ferro nanoparticulado e de sua aplicação no solo, são menores. Isso torna o ferro nanoparticulado mais atrativo para a remediação de áreas degradadas, por metais pesados

perigosos. . Sugiro novas pesquisas, com as nanopartículas de ferro em segmentos como, catálise química e remediação de solos contaminados com combustíveis orgânicos.

A partir dos resultados obtidos desse trabalho, pretende-se dar início a dois processos de patentes: um relacionado à metodologia de preparo do solo a ser descontaminado e outro à aplicação do ferro nanoparticulado no processo de descontaminação do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GILLHAM, R. W. Behavior and fate of contaminants in unconsolidated. In: ARAL, M. M. **Advances in groundwater pollution control and remediation**. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 249-274.
- [2] BHUSHAN, B. (ed.) **Springer handbook of nanotechnology**. Berlim, Germany: Springer-Verlag, 2004.
- [3] WANG, C. B. Nanoscale iron particles for environmental remediation. **Journal Nanoparticle Research.**, v. 5, p. 323-332, 2003.
- [4] MERKLE, R. C. Nanotechnology: what will it mean? **IEEE Spectrum**, v. 38, n 1, p.19-21, Jan. 2001.
- [5] HOHELLA JR., M. F. Nanoscience and technology: the next revolution in the earth sciences. **Earth and Planetary Science Letters.**, v. 203, n. 2, p. 593-605, Oct. 2002.
- [6] BENOIT, J. **Micro and nanotechnologies: a challenge on the way forward to new markets**. Material Science Engineering B, v. 51, p. 254-257, 1998.
- [7] NAVROTSKY, A. Materials and nanotechnology. **Journal Franklin Institute**, v. 340, n. 3, p. 263-268, May 2003.
- [8] FENDLER, J. H. (ed.) **Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and applications**. Weinheim, Germany: Wiley - VCH, 1998.
- [9] WANG, C. B.; ZHANG, W. X. Nanoscale metal particles for dechlorination of PCBs. **Environmental Science Technology**, v.31, n.7, p. 2154-2156, 1997.
- [10] VIPULANANDAN, C. **Microemulsion and solution approaches iron production for degradation of trichloroethylene**. Houston, USA: College of Engineering, 2003.
- [11] GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, S. F. O. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. **Ground Water**, v. 32, n. 6, p. 958-967, 1994.
- [12] WANG, C. B.; ZHANG, W. X.; LIEN, H. Catalytic reduction of chlorinated hydrocarbons by bimetallic particles. **Catal. Today**, v. 40, n. 4, p. 387-395, 1998.

- [13] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Relatório dos valores orientadores para solos e águas no Estado de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [14] PAGANINI, S. W; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI.; Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n. 3, p. 225-239, jul.-set. 2004.
- [15] MERTZ, W.E. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiology Reviews**, v. 49, p. 163-239, 1969.
- [16] CARDOSO, A. A; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- [17] WANG, C. B.; ZHANG, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 7, p. 2154-2156, 1997.
- [18] RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2.ed. São Paulo: Makron Books. v. II, p.867-918, 1994.
- [19] PINTO, A. G. G. Migração reversa de cátions de metais pesados. Disponível em: < http://www.nossoplaneta.com.br/artigos/mig_rev.html >. Acesso em: 18 ago. 2004
- [20] GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, S. F. **Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero - valent iron**. Ground Water, v. 32: 958-967, 1994.
- [21] SWEENEY, K. H.; FISCHER, J. R. **Permeable reactive barriers for remedy of contaminated groundwater**. US pat. 3,640,821, 1972.
- [22] ZHANG, W. X. Nanoscale iron particles for dechlorination of PCE and PCBs. **Journal Nanoparticle Research**, v. 5, n. 3-4, p. 323-332, Aug. 2003.
- [23] www.scielo.br (Ferro zero - Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. Química Nova, v 28, n 1, jan/fev 2005). Acessado em 10 / 04 / 2006.
- [24] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão consisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [25] VOGEL, T. M.; CRIDDLE, C. S.; MCCARTY, P. L.; Transformation of halogenated aliphatic compounds. **Environmental Science Technology**, v. 21, p. 722-736, 1987.

- [26] ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B.; SANTOS, W. R. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 463-468, 1995.
- [27] FIRME, L. P. **Cinética de degradação microbiológica de torta de filtro no solo na presença de cádmio e níquel**. 2005. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo. Faculdade de agronomia, 2005.
- [28] PEREIRA, W. E.; FREIRE, R. S. Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 31-37, 2005.
- [29] MAVROPAULOS, E. **A hidroxiapatita como absorvente de metais**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, p. 105-112, 1999.
- [30] GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONILLA, S. R.; VENDRAMETO, O. **Nosso cromo de cada dia: benefícios e riscos**. São Paulo: Instituto Tecnológico da Universidade Paulista. 2005.
- [31] BAID, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [32] www.Cbi.org.br <<http://www.Cbi.org.br>> (*Meio Ambiente e Saúde*, Ano 2, nº4, 2004 } Acessado em Abril de 2006
- [33] CASTILHOS, D.; VIDOR, C. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume. **Revista Brasileira de Agrociências**, v.5, n. 3, p. 228-232, set-dez. 1999.

ANEXO 1

LAUDO ANALÍTICO DE PÓ DE FERRO MICROPARTICULADO

Höganäs  **CERTIFICADO DA QUALIDADE N° 00778-05**

PRODUTO: PÓ DE FERRO TRIFER DN 300

LOTE: 421099

FABRICAÇÃO: 09/06/2005

VALIDADE: 06/12/2005

EMISSÃO: 16/06/2005

CLIENTE: INPE

PESO (kg): 1

NOTA FISCAL:

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

	<i>Unidade</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Resultado</i>
CARBONO (C)	%	I.S.O 15350:2000		0,020	0,005
OXIGENIO	%	I.S.O 15351:1999 E		0,17	0,099

GRANULOMETRIA

	<i>Unidade</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Resultado</i>
+ MALHA 325 (0,045 mm)	%	I.S.O 4497:1983		10,0	4,710
-MALHA 325 (0,045mm)	%	I.S.O 4497:1983	90,0		95,280

OBSERVAÇÃO:

Amostra para tese de graduação do professor Mansilha.

CONDIÇÕES ESPECIAIS:

APROVADO POR LEANDRO
DEPTO CONTROLE DA QUALIDADE

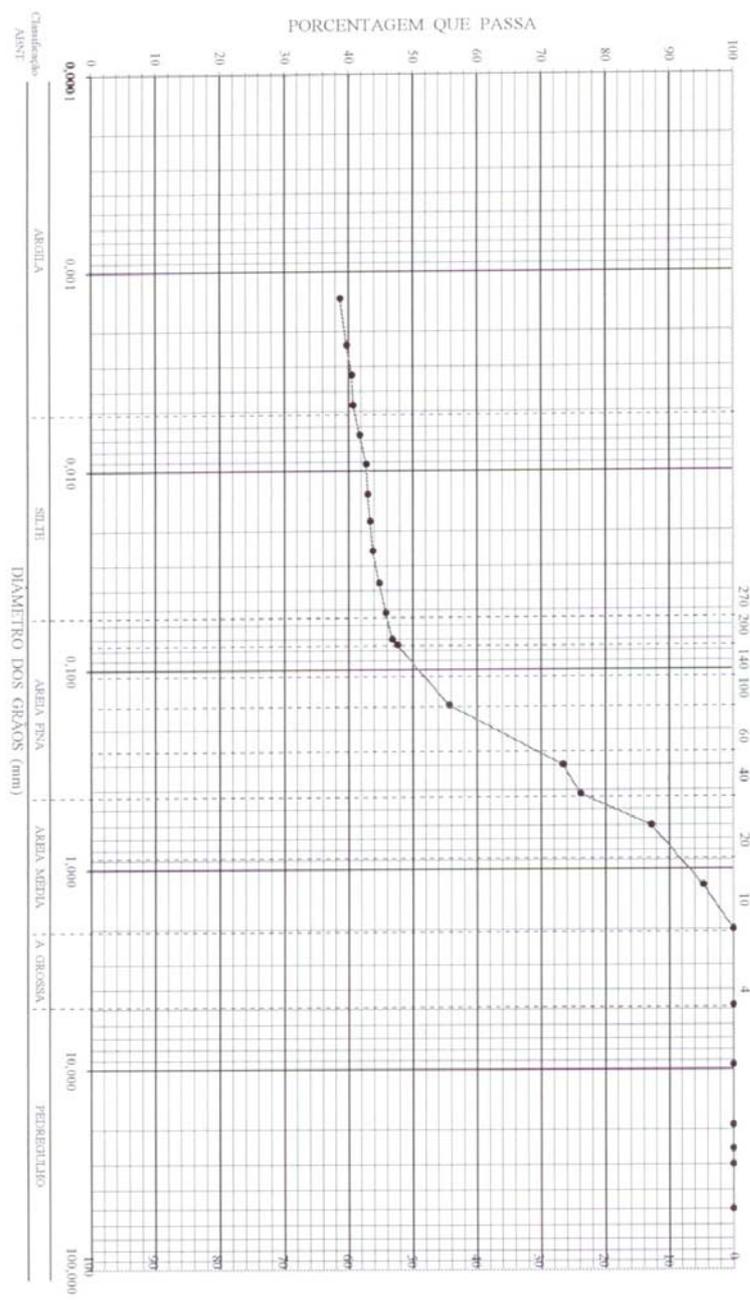
ANEXO 2

RELATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO

COMANDO DA AERONÁUTICA CTA - ITA Div. de Eng. de Infra-Estrutura Aeronáutica Laboratórios de Geotecnia				ENSAIO DE GRANULOMETRIA						
Determinação da Umidade (peso em gramas)				Peneiramento Grosso (peso em gramas)						
	Massa Específica		Granulometria		a) Amostra total úmida -----			1000,00		
Cápsula n°	54	17	54	17	b) Solo seco retido # 10 -----			0,00		
P cápsula	36,90	42,43	36,90	42,43	c) Solo úmido passado # 10 (a-b) -----			1000,00		
P úmido+cáps.	89,07	95,19	89,07	95,19	d) Solo seco passado # 10 (a-b) ÷ (1+h) --			885,02		
P seco+cáps.	83,04	89,15	83,04	89,16	e) Amostra total seca (b+d) -----			885,02		
P água	6,03	6,04	6,03	6,03	Peneiramento Fino e Sedimentação (peso em gramas)					
P seco	46,14	46,72	46,14	46,73	Peso da amostra úmida -----			90,00		
Umidade(%)	13,1	12,9	13,1	12,9	Peso da amostra seca -----			885,02		
Umidade(%)	13,0		13,0		Peneiramento Grosso					
Massa Específica dos Grãos				Peneira n°	Diâmetro Ø (mm)	Peso da amostra seca		% < Ø		
Picnômetro n°:	1	T (°C): 18,4				Retido	Passado			
Solo Úmido	(g)			101,50	50,00	0,00	885,02	100,00		
(A) Solo Seco	(g)			89,82	30,00	0,00	885,02	100,00		
(B) Picnômetro + Água	(g)			665,08	25,00	0,00	885,02	100,00		
(A) + (B)	(g)			754,90	19,00	0,00	885,02	100,00		
(C) Picnômetro + Água + Solo	(g)			720,47	4	4,80	0,00	885,02	100,00	
(A) + (B) - (C)	(g)			34,43	10	2,00	0,00	885,02	100,00	
Massa Específica dos Grãos	(g/cm³)			2,61	Peneiramento Fino					
Picnômetro n°:	3	T (°C): 18,4		Peneira n°	Diâmetro Ø (mm)	Peso da am. seca		% Ø	% < Ø	
Solo Úmido	(g)			101,50		Retido	Passado	Parcial		
(A) Solo Seco	(g)			89,82	16	1,200	3,73	881,29	99,58	
(B) Picnômetro + Água	(g)			666,30	30	0,600	6,45	874,84	98,85	
(A) + (B)	(g)			756,12	40	0,420	8,85	865,99	97,85	
(C) Picnômetro + Água + Solo	(g)			721,69	50	0,300	2,15	863,84	97,61	
(A) + (B) - (C)	(g)			34,43	100	0,150	14,12	849,72	96,01	
Massa Específica dos Grãos	(g/cm³)			2,61	200	0,075	6,44	843,28	95,28	
SEDIMENTAÇÃO										
Temperatura (°C)	Intervalo de tempo	Hora	L	Lo	Lc = L - Lo	a'	Altura de queda a = a' - Δ	Diâmetro do Grão Ø (mm)	Q % < Ø	
22,0	30 seg.		27,00	4,00	23,00	13,2	13,0	0,0707	46,83	
22,0	1 min.		26,50	4,00	22,50	13,3	13,1	0,0490	45,81	
22,0	2		26,00	4,00	22,00	13,4	13,2	0,0348	44,79	
22,0	4		25,50	4,00	21,50	12,7	12,5	0,0239	43,77	
22,0	8		25,30	4,00	21,30	12,7	12,5	0,0169	43,37	
22,0	15		25,10	4,00	21,10	12,8	12,6	0,0124	42,96	
22,0	30		25,00	4,00	21,00	12,8	12,6	0,0088	42,75	
22,0	1 hora		24,50	4,00	20,50	12,9	12,7	0,0062	41,74	
22,0	2		24,00	4,00	20,00	13,0	12,8	0,0044	40,72	
22,0	4		23,90	4,00	19,90	13,0	12,8	0,0031	40,52	
22,0	8		23,50	4,00	19,50	13,1	12,9	0,0022	39,70	
22,0	24		23,00	4,00	19,00	13,2	13,0	0,0013	38,68	
Operador:	Reinaldo J. Santos				Densímetro n°:					
Data:	!! De Agosto de 2005				Correção de menisco Δ =		0,20			
Amostra :	Areno-Argiloso				Massa Esp. dos Grãos		2,61 g/cm³			
Local:	Jacarei				% material passado # 10		100,00 %			

COMANDO DA AERONAUTICA		Amostra:	
CTA - ITA		Local:	0
Div. de Eng. de Infra-Estrutura Aeronautica		Operador:	Renaldo J Santos
Laboratorios de Geotecnia		Data:	8/8/2005

GRANULOMETRIA Penetas (ASTM)



PORCENTAGEM RETIDA

ANEXO 3

NORMA ABNT – 10006

NORMA BRASILEIRA

ABNT NBR 10006:2004

Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos

1 Objetivo

1.1 Esta Norma fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes.

1.2 Esta Norma não se aplica a resíduos no estado líquido.

2 Referências normativas

As normas relacionadas a seguir contêm disposições que, ao serem citadas neste texto, constituem prescrições para esta Norma. A edições indicadas estavam em vigor no momento desta publicação. Como toda norma está sujeita a revisão, recomenda-se àqueles que realizam acordos com base nesta que verifiquem a conveniência de se usarem as edições mais recentes das normas citadas a seguir. A ABNT possui a informação das normas em vigor em um dado momento.

ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos sólidos - Classificação

ABNT NBR 10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos

AWWA-APHA-WPCI¹⁾ - Standard methods for the examination of water and wastewater

USEPA - SW 846¹⁾ - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods

3 Requisitos

3.1 Aparelhagem

Como aparelhagem deve-se utilizar:

- a) agitador que possa evitar a estratificação da amostra por ocasião da agitação; submeter todas as partículas da amostra ao contato com a água e garantir a agitação homogênea durante o seu período de funcionamento;
- b) aparelho de filtração que permita a separação de todas as partículas de diâmetro igual ou superior a 0,45 µm;
- c) estufa de circulação de ar forçado e exaustão ou estufa a vácuo;
- d) medidor de pH;
- e) balança com resolução de ± 0,01 g.

¹⁾ A não indicação do ano de publicação destes documentos significa que devem ser utilizadas as edições mais recentes.

3.2 Reagente e materiais

Como reagente e materiais devem-se utilizar:

- a) água destilada e/ou desionizada, isenta de orgânicos;
- b) frasco de 1 500 mL;
- c) membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade;
- d) filme de PVC;
- e) peneira com abertura de 9,5 mm.

3.3 Amostragem de campo

A amostragem deve ser procedida conforme ABNT NBR 10007.

4 Procedimento

Deve-se proceder como o descrito em 4.1 a 4.9.

4.1 Secar a amostra a temperatura de até 42°C, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar e exaustão ou estufa a vácuo, e determinar a percentagem de umidade.

4.2 Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo em frasco de 1 500 mL.

NOTA 1 A operação deve ser realizada em duplicata.

NOTA 2 Pode-se utilizar o resíduo não seco, desde que ele represente 250 g de material seco; para isto, fazer a compensação de massa e volume.

NOTA 3 Se a amostra passar em peneira de malha 9,5 mm, ela estará pronta para a etapa de extração; caso contrário, ela deve ser triturada.

4.3 Adicionar 1 000 mL de água destilada, desionizada e isenta de orgânicos, se a amostra foi submetida ao processo de secagem, e agitar a amostra em baixa velocidade, por 5 min, ou proceder de acordo com 4.3.1.

4.3.1 Adicionar o volume necessário de água destilada, desionizada e isenta de orgânicos para completar 1 000 mL, se a amostra não foi submetida ao processo de secagem, e agitar a amostra em baixa velocidade, por 5 min.

4.4 Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25°C.

4.5 Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade.

4.6 Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado.

4.7 Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado.

4.8 Retirar alíquotas e preservá-las de acordo com os parâmetros a analisar, conforme estabelecido no *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou *USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods*.

NOTA No caso de análise de metais, deve ser feita a acidificação numa pequena alíquota. Caso ocorra a precipitação, não proceder à acidificação no restante da amostra. Utilizar parte do extrato não acidificado e analisar imediatamente.

4.9 Analisar os parâmetros do extrato solubilizado de acordo com as metodologias descritas no Standard methods for the examination of water and wastewater ou USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods.

5 Interpretação dos dados

5.1 Os dados obtidos no procedimento devem constar em um laudo ou relatório emitido pelo laboratório, com as seguintes informações:

- a) teor de umidade, em porcentagem;
- b) pH medido no extrato solubilizado.

NOTA Eventuais observações referentes a este procedimento devem constar também no relatório.

5.2 Para efeito de classificação de resíduos, comparar os dados obtidos com aqueles constantes no anexo G da ABNT NBR 10004:2004.

ANEXO 4

LAUDO ANALÍTICO DA ÁREA ESPECÍFICA DO FERRO NANOPARTICULADO

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13
File Name = nanofe-3.dat

Instrument	= NOVA-1200 Ver. 6.01		
User ID	= Waldinei	User Setup	= 3
Comments	= Apos tratamento ate 120 graus por meia hora		
Sample ID	= Nanoferro2	Sample Cell Number	= 33
Sample Weight	= 0.0588 g	Sample Volume	= 0.0676 cc
Sample Density	= 99.0000 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 718.54 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 60 sec
Adsorption Dwell Time	= 180 sec	Desorption Dwell Time	= 180 sec
Analysis Start Time	= Fri Mar 10 17:17:24 2006	Elapsed Time	= 22.57 Minutes.

Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/(W[Po/P - 1])]
0.095031	23.112768
0.199513	44.529651
0.300636	63.442033

Slope	= 196.198102
Intercept	= 4.770456
Correlation Coefficient	= 0.999651
BET C	= 42.127748
Total Surface Area in Cell	= 1.0189 m ²
Specific Surface Area	= 17.3287 m ² /g

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.