

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**INJEÇÃO DE NANOFERRO (nZVI) PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO
ARGILOSO CONTAMINADO COM CROMO HEXAVALENTE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Wagner Luis Siveris

**Passo Fundo, RS, Brasil
2018**

INJEÇÃO DE NANOFERRO (nZVI) PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO COM CROMO HEXAVALENTE

Wagner Luis Siveris

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Passo Fundo (UPF), como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Professor Dr. Antônio Thomé

**Passo Fundo, RS, Brasil
2018**

S624i Siveris, Wagner Luis
Injeção de nanoferro (nZVI) para remediação de solo argiloso
contaminado com cromo hexavalente / Wagner Luis Siveris. – 2018.
107 f. : il. color.; 30 cm.

Orientador: Professor Dr. Antônio Thomé.

Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade de
Passo Fundo, 2018.

1. Solos – Poluição. 2. Cromo. 3. Solos – Contaminação. 4.
Nanoferro. I. Thomé, Antônio, orientador. II. Título.

CDU: 628.519

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

A Banca Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação:

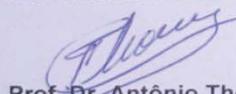
**“Injeção de nanoferro (nZVI) para remediação de solo argiloso contaminado
com cromo hexavalente”**

Elaborada por

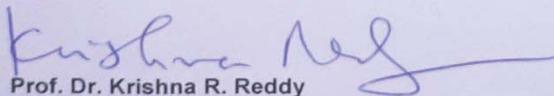
WAGNER LUIS SIVERIS

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
“Mestre em Ciências Ambientais”

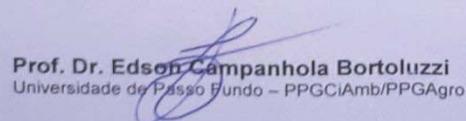
Aprovado em: 14/09/2018
Pela Banca Examinadora



Prof. Dr. Antônio Thomé
Presidente da Comissão Examinadora – UPF/PPGCIAmb



Prof. Dr. Krishna R. Reddy
University Illinois at Chicago – USA



Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi
Universidade de Passo Fundo – PPGCIAmb/PPGAgro



Prof. Dr. Márcio Felipe Floss
Universidade de Passo Fundo - FEAR

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente e, acima de tudo, agradecer a Deus por me dar forças para atingir meus objetivos e iluminar meu caminho.

Agradeço a minha esposa Bruna Letícia da Silveira, por me apoiar incondicionalmente e estar ao meu lado em todos os momentos de dificuldade.

Ao professor Dr. Antônio Thomé, por ter confiado em mim e pela sua orientação durante o período de realização do mestrado.

Ao grupo de pesquisa em Geotecnia Ambiental, principalmente ao Iziqiel Cechin pelos sábios ensinamentos, trabalho compartilhado e companheirismo nessa importante etapa da minha formação.

Ao meu pai, meu sogro e minha querida sogra pelo incentivo, atenção e paciência que tiveram comigo nesse período.

Um agradecimento especial a todos os professores e aos colegas de mestrado que contribuíram para meu aprendizado, trilhando juntos o caminho pela busca do conhecimento.

E a todos aqueles que participaram de alguma forma para que eu alcançasse esse objetivo.

A todos vocês, meu muito obrigado!

RESUMO

A ação antrópica sobre o meio ambiente está cada vez mais presente nos dias de hoje. Diversas substâncias químicas diariamente são derramadas pela ação antrópica nos solos provocando sua contaminação e, por sua vez, desencadeando problemas a saúde pública e ao meio ambiente. Dessa forma, se faz necessária a aplicação de técnicas para remediação dessas áreas contaminadas com o intuito de reduzir essa contaminação a níveis aceitáveis pela legislação. Várias são as técnicas existentes para remediação e recuperação de áreas contaminadas, dentre essas técnicas, a utilização de nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) através da injeção sob pressão, é algo inovador. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência do processo de injeção de nZVI para a redução do cromo hexavalente (Cr^{6+}), em escala reduzida em solo argiloso. O cromo não possui odor, é muito resistente a corrosão e possui considerável importância ambiental e geológica, ocorrendo principalmente nas formas trivalente e hexavalente. Os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o Cr^{6+} é tóxico por ser um agente carcinogênico, o Cr^{3+} é considerado um nutriente essencial para os humanos. A pesquisa seguiu os seguintes passos: montagem do equipamento, coleta do solo, contaminação do solo, montagem dos corpos de prova, ensaios piloto, aplicação da técnica de injeção e avaliação da influência do processo de injeção na redução do cromo hexavalente presente no solo. Para realização dos ensaios, foram moldados corpos de prova deformados com 250 mm de altura e 335 mm de diâmetro. Os corpos de prova foram contaminados com cromo hexavalente (Cr^{6+}) na concentração de 100 mg/kg. As injeções sob pressão de nZVI, passaram por avaliação dos parâmetros de pressão, concentração de nZVI e velocidade de subida da haste, para que fosse determinada a melhor eficiência do processo de remediação, tendo como valores ótimos obtidos de pressão, concentração e velocidade de subida da haste, 600 kPa, 12,5 g/kg e 12,5 cm/min respectivamente. Foi avaliada a influência da umidade e pH em três raios e três profundidades pré-determinadas e realizada a quantificação do teor residual do contaminante ao longo do tempo do experimento. Conclui-se que o sistema de injeção se mostrou eficiente para o processo de remediação do solo, uma vez que houve uma homogeneidade na dispersão da suspensão de nZVI e redução global do contaminante ao final do experimento, apresentando uma eficiência do processo de injeção de aproximadamente 91,4%.

Palavras-chave: *Áreas contaminadas; Redução; Cromo; Nanopartículas.*

ABSTRACT

The anthropic action on the environment is increasingly present currently. Various chemicals daily are bestowed by the anthropic action in soils causing contamination and, in turn, triggering problems for public health and the environment. In this way, it is necessary the application of techniques for the remediation of contaminated areas with the aim of reducing this contamination to acceptable levels by legislation. There are many existing techniques for the remediation and recovery of contaminated areas, among these techniques, the use of nanoparticles of zero valent iron (nZVI) through injection under pressure, is something innovative. Thus, the objective of this work was to evaluate the efficiency of the nZVI injection process for the reduction of hexavalent chromium (Cr^{6+}) in reduced scale in clay soil. The Chromium has no odor, is very resistant to corrosion and has considerable environmental and geological importance, occurring mainly in the trivalent forms and hexavalent. The effects of chromium are dependent on their state of oxidation, because while the Cr^{6+} is toxic to be a carcinogenic agent, the Cr^{3+} is considered an essential nutrient for humans. The research followed the following steps: mounting of the equipment, collection of soil, soil contamination, assembly of the bodies of evidence, pilot testing, application of the injection technique and evaluation of the influence of the injection process in the reduction of hexavalent chromium present in the soil. For conducting the tests, were molded deformed bodies of evidence with 250 mm in height and 335 mm in diameter. The bodies of evidence were contaminated with hexavalent chromium (Cr^{6+}) at a concentration of 100 mg/kg. The injections under pressure of nZVI, passed through evaluation of parameters of pressure, concentration of nZVI and speed of ascent of the rod, to be determined to better efficiency of the remediation process, taking as excellent values obtained from pressure, concentration and speed of ascent of the rod, 600 kPa, 12.5 g/kg and 12,5 cm/min respectively. It was evaluated the influence of moisture and pH in three rays and three pre-determined depths and held the quantification of the contaminant residual content over the experiment time. It was concluded that the injection system was efficient for the soil remediation process, once there was a homogeneity in the dispersion of nZVI suspension and overall contaminant reduction to the end of the experiment, showing an injection process efficiency of approximately 91.4%.

Keywords: *Contaminated areas; Reduction; Chromium; Nanoparticles*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Palavras, termos e operadores utilizados na busca das bases de dados Scopus.....	19
Figura 2. Distribuição temporal da produção científica relacionado à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo para a base de dados Scopus e Web of Science.	20
Figura 3. Principais contaminantes encontrados nas áreas contaminadas atendidas pelo programa Superfund nos EUA.	22
Figura 4. Conceito de comprimento efetivo.....	33
Figura 5. Mecanismos físicos de dispersão mecânica em escala microscópica.....	34
Figura 6. Sistemas de injeção sob pressão: a) Monofluído, b) Bifluído e c) Trifluído.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos de migração de contaminantes através de meios porosos.	29
Tabela 2. Fatores da interação solução-contaminante/solo.	30
Tabela 3. Diferença entre adsorção física e adsorção química.	36
Tabela 4. Valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solo e água subterrânea do estado de São Paulo.	39
Tabela 5. Valores de Referência de Qualidade, no percentil 75, por grupo de solos, dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.	41
Tabela 6. Valores de Referência de Qualidade, no percentil 90, por grupo de solos, dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.	41
Tabela 7. Valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solos e águas subterrâneas segundo Resolução CONAMA nº 420/2009.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 PROBLEMA DA PESQUISA	11
1.2 JUSTIFICATIVA	14
1.3 OBJETIVOS.....	16
1.3.1 Objetivo geral	16
1.3.2 Objetivos específicos	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 PESQUISA BIBLIOMÉTRICA.....	18
2.1.1 Scopus (Elsevier)	18
2.1.2 Web of Science (Thompson Reuters)	19
2.1.3 Distribuição temporal da produção científica	19
2.2 ÁREAS CONTAMINADAS.....	20
2.2.1 Contaminação por metais pesados	22
2.2.2 Cromo	25
2.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	28
2.3.1 Processos Físicos	31
2.3.1.1 Transporte por advecção	31
2.3.1.2 Difusão Molecular.....	32
2.3.1.3 Dispersão Mecânica	34
2.3.2 Processos Bio-Físico-Químicos	35
2.3.2.1 Efeitos de retardamento ou aceleração.....	35
2.3.2.1.1 Adsorção / Dessorção	35
2.3.2.1.2 Sorção.....	37
2.4 LEGISLAÇÃO	38
2.4.1 Valores orientadores	39
2.5 USO DA NANOTECNOLOGIA PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	42
2.6 NANOPARTÍCULA DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO (nZVI)	44
2.7 INJEÇÃO SOB PRESSÃO	46
3. CONCLUSÕES	49
4. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
5. REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

A questão referente à remediação de solos contaminados no Brasil é relativamente recente. Contudo, a contaminação de solos é um assunto bem difundido no meio acadêmico e a grande quantidade de áreas contaminadas vem despertando a preocupação dos órgãos ambientais tanto no exterior como no Brasil (HU et al., 2006; THOMÉ et al., 2015).

O aumento dos problemas ambientais e da complexidade dos riscos vem se apresentando como um desafio. Os processos de produção e os produtos, com componentes físico-químicos cada vez mais diversificados, vêm implicando maior quantidade de poluentes e resíduos, com efeitos negativos e uma gama de danos efetivos no meio ambiente. São efeitos que se verificam na saúde pela produção de doenças e danos ambientais. Tais processos implicam perigos e riscos diversos, que podem produzir efeitos negativos, afetando tanto a comunidade trabalhadora diretamente envolvida no processo produtivo como a comunidade do entorno dessas atividades (ITANI, 2006).

As áreas contaminadas tornam-se uma ameaça por conterem diversas substâncias tóxicas, prejudicando o seu uso futuro. Dentre essas substâncias tóxicas, destacam-se os metais pesados, em especial o cromo hexavalente (Cr^{6+}), que possui efeitos nocivos ao meio ambiente e a saúde pública.

Com relação à toxicologia do cromo, os principais efeitos deletérios à saúde humana são danos renais, alergias, úlceras gastroduodenais, conjuntivites crônicas, rinofaringites, além de irritação brônquica, asma e câncer pulmonar, causados por absorção cutânea, inalação, ingestão ou adsorção no trato intestinal (ABREU, 2006).

Diante desse cenário, observa-se a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que proporcionem de forma eficaz a remediação desses solos contaminados, podendo por sua vez recuperar áreas degradadas, permitindo novamente o uso pela sociedade. Dentre essas técnicas, a utilização de nZVI (nano zero valent iron) através da injeção sob pressão para remediação de solos contaminados com Cr^{6+} é algo inovador.

1.1 PROBLEMA DA PESQUISA

O atual crescimento desenfreado das áreas urbanas e industriais vem intensificando os problemas ambientais decorrentes das atividades antrópicas, influenciando diretamente na contaminação de áreas por metais pesados, demandando urgentemente novos processos para

remediação dessas áreas. Como resultado, dispomos de inúmeras áreas contaminadas mesmo com toda a fiscalização existente.

Atualmente é desconhecido o número total de áreas contaminadas no Brasil, mas esforços vêm sendo realizados pelos órgãos de meio ambiente para conhecer esse quantitativo. Em maio de 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 áreas contaminadas apenas no estado de São Paulo (PEREIRA, s.d.). Este registro vem sendo constantemente atualizado e, em dezembro de 2017, chegou a 5.942 áreas contaminadas, sendo 632 áreas sob investigação, 901 áreas contaminadas com risco confirmado, 1.525 áreas em processo de remediação, 1.459 áreas em processo de monitoramento para encerramento, 241 áreas contaminadas em processo de reutilização e 1.184 áreas reabilitadas para uso declarado (CETESB, 2017).

É bom lembrar que os contaminantes são considerados de interesse na medida em que podem produzir efeitos adversos, atuais ou futuros, sobre a saúde humana. Cada nível de exposição corresponderá à possibilidade, ou não, de ocorrerem determinados efeitos adversos na população exposta. Para que possam ocorrer efeitos sobre a saúde a partir da contaminação ambiental é preciso que a população se exponha às substâncias presentes no ambiente. Contudo, compostos químicos com potencial genotóxico podem induzir ao desenvolvimento de alterações carcinogênicas em múltiplos tecidos e espécies, por alterações nas informações codificadas no DNA (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2010).

Nas indústrias, dentre os diferentes contaminantes tóxicos que são utilizados em larga escala, estão os metais e semi-metais, tais como mercúrio, chumbo, cromo, cádmio e arsênio. A utilização indiscriminada destes materiais pode ocasionar contaminações no meio ambiente, e gerar riscos à saúde humana, pois alguns desses contaminantes apresentam características carcinogênicas. Por não possuírem características degradáveis, a utilização destes materiais, torna-se um problema de graves conseqüências quando não existe um gerenciamento sustentável de sua utilização (FRANCO, 2008).

Dentre esses contaminantes o Cr^{6+} tem gerado grande preocupação. Segundo Frois (2012), as espécies de Cr^{6+} são mais solúveis, quando comparadas às espécies de Cr^{3+} , possuindo maior mobilidade tanto em sistemas aquáticos, como dentro dos organismos vivos, pois são facilmente permeadas pela membrana celular.

Segundo Bayer (2005), o cromo na sua forma trivalente (Cr^{3+}), é considerado um elemento com traço essencial para o metabolismo humano, porém na sua forma hexavalente, pode causar sérios danos à saúde, sendo considerado um grande poluidor do meio ambiente. O

chromo antropogênico é introduzido ao meio ambiente tanto como resíduo da produção (indústria química, galvanização, curtumes) como em produtos descartados (roupa, sapatos, outros produtos tingidos com pigmentos de cromo, madeira tratada). Compostos de cromo também são usados na construção (tintas), impressão (processos de reprodução fotomecânicos), fósforos, fogos artificiais, algumas memórias magnéticas e em computadores. Sais de cromo também são utilizados como anticorrosivos e algicidas. Estima-se que anualmente no mundo são transferidas 100.000 toneladas de cromo da terra ao mar.

O Cr^{6+} pode atingir o lençol freático através da lixiviação dos aterros sanitários, água das torres de resfriamento e dos efluentes das indústrias de eletrocromagem, tingimento e produção de corante, sendo também utilizado como inibidor de corrosão em tubulações de água que chegam até as residências. O uso deste elemento sem monitoramento pode acarretar em problemas sérios para os seres humanos e para o meio ambiente (NERI, 2018).

Frente a essa problemática surge um novo desafio: a preservação do meio ambiente. Diante desse cenário, mesmo havendo legislação e órgãos fiscalizadores para emissão de cromo hexavalente no meio ambiente, há uma necessidade urgente de desenvolvimento de técnicas alternativas para a remediação de solos, que sejam eficientes, rápidas e de baixo consumo energético.

Com a finalidade de promover ações mitigadoras para as ocorrências de contaminação dos solos com cromo hexavalente, vem se utilizando cada vez mais estratégias de remediação para descontaminação desses ambientes impactados. A técnica de injeção sob pressão de suspensão de nZVI promove a redução do Cr^{6+} in situ, não havendo necessidade de remoção do solo para sua remediação. O elevado potencial de redução do nZVI, apontado em diversos estudos, indica o reagente como um dos mais eficientes para o processo de redução do estado de oxidação do cromo e por consequência sua toxicidade.

A falta de estudos em relação à injeção sob pressão, nos solos locais, com uso de suspensão de nZVI nos mostra que o desenvolvimento e otimização da técnica é algo inovador. Dessa forma a técnica se destaca como uma das estratégias mais promissoras a serem adotadas no tratamento de solos contaminados com cromo hexavalente.

Ainda não se tem conhecimento da distribuição espacial da suspensão de nZVI no solo após o processo de injeção sob pressão. Além disso, não se encontram dados na literatura de formas de injeção in situ de nZVI para redução de Cr^{6+} . Nesse sentido, buscam-se as respostas para as seguintes questões: Qual a eficiência da técnica de injeção sob pressão de nZVI em um

processo de remediação de solo argiloso contaminado com cromo hexavalente? Como ocorre a distribuição radial da suspensão de nZVI injetada no solo?

A hipótese deste estudo se baseia na premissa de que o uso da técnica de injeção sob pressão pode ser eficiente para a redução do Cr^{6+} . Caso esta hipótese seja verdadeira, a injeção de nZVI abrangerá toda a área contaminada, promovendo sua descontaminação, apresentando essa técnica como uma inovação para remediação de solos contaminados.

1.2 JUSTIFICATIVA

Adotando-se a visão sustentável de conservação ambiental, deveríamos compactuar da premissa sobre a utilização consciente e prevenção de possíveis danos ao meio ambiente através da contaminação de solos, para que isso de fato ocorra se faz necessária uma mobilização nacional voltada a uma gestão ambiental eficaz em todos os níveis sócio-econômicos e políticos, intensificando a fiscalização já existente. Todavia, pode-se observar que o princípio da prevenção, que deveria ser adotado como foco principal, nem sempre é eficiente.

Segundo Conciani (2016), a preocupação da humanidade com o meio ambiente é recente se comparada à presença do homem no planeta. Somente após a Revolução Industrial (séculos XVII e XIX), o meio ambiente começou a ter importância nas discussões sobre modelos de produção. Logo se chegou à conclusão de que o atual modelo de desenvolvimento não é sustentável. Ou seja, a velocidade de utilização dos recursos naturais supera a capacidade de regeneração da natureza.

Diferentes mecanismos antrópicos causam a contaminação do meio ambiente por cromo. A maior fonte de contaminação por cromo ocorre principalmente devido a perdas e vazamentos de líquidos que contenham cromo, ou a incorreta disposição de resíduos sólidos, como os subprodutos do cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) chamado de lama (STANIN, 2005). Outro grave problema reside no fato de que a maioria dos resíduos vão, naturalmente, se acumulando nas águas. É urgente que todos possam perceber a ordem de grandeza em que situa a questão ambiental para se verificar como esse problema é grave para a sustentabilidade (MCKINNON, 2015).

Com base na legislação da CETESB que é apoiada pela Lei Estadual N° 15.577, a qual estabelece a gestão de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, o CONAMA implementou a legislação brasileira com o dispositivo legal da Resolução 420/2009 (MATTIASO, 2010). Esta resolução estabelece 80 substâncias químicas a serem analisadas, porém são divididas em 20 substâncias inorgânicas que precisam ter seus valores de referência definidos pelos Estados, e 60

substâncias químicas que não se aplicam para orgânicas. No Art. 6 da resolução, os critérios e valores orientadores de qualidade do solo ou *background* são referentes somente à presença de substâncias químicas, os quais estão compostos por três valores orientadores distintos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). O VRQ para cada elemento é baseado na análise do solo sob condição natural (sem nenhuma ou com a mínima interferência antrópica), enquanto que o valor de prevenção e o valor de investigação são determinados em avaliação da análise de risco ecológico e para a saúde humana. No Art. 12 da referida Resolução 420/2009, o solo pode ser classificado de acordo com a concentração de substâncias químicas, podendo estar na faixa da classe 1, que apresenta concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ, classe 2 que apresenta pelo menos uma substância química maior que o VRQ e menor ou igual ao VP, classe 3 que são solos que expõem pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI e a classe 4 que são solos que denotam concentrações de, pelo menos, uma substância química maior que o VI (CONAMA, 2009).

Segundo Morita D.M. (2010), a legislação ambiental, a despeito de suas imperfeições, assegura níveis mínimos de proteção ao meio ambiente, contra futuras agressões. Entretanto, sobre atos cometidos no passado, somente é aplicável onde se conhecem os responsáveis pela degradação, que então, são responsabilizados pelo passivo ambiental gerado. Porém, não se conhecem os responsáveis pela contaminação de muitas áreas, logo, não existem culpados, e muito menos os responsáveis por promover sua remediação, ou seja, essas áreas, com seus solos, águas e sedimentos contaminados, constituem-se, certamente, no maior passivo ambiental contemporâneo.

O foco principal desse estudo foi de encontro à busca de soluções para remediação de áreas contaminadas com Cr^{6+} em concentrações acima do tolerado pela legislação, apropriando-se de técnicas que englobam processos redutivos desse metal, tornando-o menos impactante a saúde e ao meio ambiente, buscando a utilização de nZVI em sua máxima eficiência, através da otimização de parâmetros de injeção determinados nos ensaios.

Com base em estudos realizados por Reginatto (2014), o qual utilizou técnicas de bancada na aplicação de nZVI para remediação de solos residuais contaminados com contaminantes orgânicos e inorgânicos, buscou-se a utilização de uma técnica inovadora aplicada a remediação de solos, chamada injeção sob pressão. A técnica de injeção sob pressão aplicada a remediação de solos contaminados tem como conceito básico a injeção de nZVI no solo, onde o contaminante se encontra numa determinada profundidade em que apenas a remediação

superficial dessa área não será suficiente. Para que ocorra o processo redutivo de Cr^{6+} (contaminante) para Cr^{3+} , será aplicado o processo de injeção de nZVI, otimizando a eficiência dos parâmetros envolvidos, para que o contaminante atinja concentrações toleráveis pela legislação.

Nos últimos anos, a aplicação de nano ferro zero valente cresceu significativamente, sendo este composto um dos nano materiais mais utilizados para estudos de recuperação de áreas contaminadas com compostos tóxicos. Devido a este elemento ser utilizado em maior escala do que os demais, diversos estudos abordando sua reatividade, transporte e aplicação em escala piloto e em campo vêm sendo realizados (LIU et al, 2010).

Assim, o uso das nano partículas de ferro zero valente, através do processo de injeção sob pressão, surge como opção para remediação dessas áreas contaminadas. Entretanto, o desenvolvimento da técnica para fins de remediação de solos contaminados com Cr^{6+} e a otimização dos parâmetros de injeção se faz necessária para evitar desperdício de reagentes e consumo energético. Além disso, a aplicação de uma técnica de remediação de solos rápida e eficaz traz benefícios para sociedade, que poderá usufruir o mais breve possível daquele local.

Nesse sentido, foi realizada uma pesquisa bibliométrica relacionada ao tema do presente estudo, onde foram encontradas um total de 58 publicações indexadas nas bases de dados Scopus e Web of Science. Entretanto, quando se inseriu a palavra “injeção” ou o termo “injeção sob pressão” a pesquisa relacionada à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo, nenhuma publicação foi encontrada em nenhuma das duas bases de dados, indicando que a adaptação da técnica de injeção sob pressão para fins de remediação de solos é algo inovador.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do processo de redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} através da injeção de nZVI pelo sistema de injeção sob pressão em escala reduzida em um solo argiloso.

1.3.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficiência do nZVI, em ensaio de bancada, frente à contaminação do solo promovida com Cr^{6+} ;
- b) Desenvolver o mecanismo de injeção de nZVI, através da adaptação da técnica de injeção sob pressão em escala reduzida;
- c) Determinar a eficiência máxima dos parâmetros utilizados para injeção de nZVI no solo, tais como: pressão, velocidade de ascensão da haste e concentração do reagente (nZVI);
- d) Avaliar de forma quantitativa a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} , no processo de injeção em escala reduzida, utilizando nZVI como agente redutor;
- e) Quantificar a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} no processo de injeção de com água, para avaliar possível lixiviação do contaminante.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PESQUISA BIBLIOMÉTRICA

Quando se fala em remediação de solos contaminados no Brasil, remete-se a um assunto relativamente recente e, por consequência, grande parte desconhecida pela maioria. Com base nisso, realizou-se um estudo bibliométrico temporal de natureza quantitativa-descritiva de todas as publicações relacionadas à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo hexavalente, disponíveis nas bases de dados Scopus (Elsevier) e Web of Science (Thompson Reuters).

A pesquisa apresentou uma distribuição temporal das publicações, bem como os autores que mais contribuíram sobre o assunto até o momento. A bibliometria apresenta um panorama geral dos estudos e publicações atuais, permitindo avaliar as publicações existentes (e recentes) para que possamos de fato contribuir efetivamente com a ciência.

A escolha das bases de dados ocorreu pela relevância, a Scopus é o maior banco de dados de resumos e citações de literatura, revistas científicas, livros e trabalhos acadêmicos revisados por pares. Já a Web of Science é um banco de dados de referências bibliográficas que contém informações sobre a produção científica produzida desde 1945 (SCOPUS, 2015; WEB OF SCIENCE, 2017).

A metodologia adotada para a pesquisa bibliométrica em questão foi adaptada para cada base de dados, afim de que se atingisse o objetivo referente a essa pesquisa.

2.1.1 Scopus (Elsevier)

O procedimento metodológico para a base de dados Scopus, consistiu na busca de publicações que contenham em sua estrutura, ou seja, título, resumo ou palavras-chaves do trabalho, as seguintes palavras ou termos: nanoferro, remediação de solos e cromo.

Entretanto, algumas características devem ser observadas nesse sistema de busca, a palavra nanoferro (nanoferron), por exemplo, pode ser escrita de diferentes formas, tais como: nanoferron, nano iron, nano-iron ou como termo “nZVI” (nanoscale zero-valent iron). Nesse caso é utilizado o operador booleano (or) para que pelo menos um dos termos apareça na aplicação da busca. Já para o termo “remediação de solos” (soil remediation) e para a palavra cromo

(chromium), utilizou-se o operador (and) que permite a esse termo (ou palavra) aparecer na busca, em algum lugar do trabalho, juntamente com as demais palavras ou termos.

A Figura 1 apresenta o padrão para essa busca na base de dados Scopus.

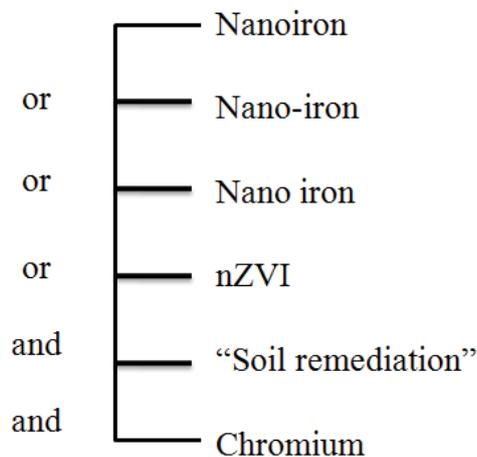


Figura 1. Palavras, termos e operadores utilizados na busca das bases de dados Scopus.

Após a realização da pesquisa, analisou-se os resultados e foi elaborada a construção dos indicadores, onde se apresenta o número de publicações por ano e autores que mais contribuíram até o momento com publicações relacionadas a esse tema.

2.1.2 Web of Science (Thompson Reuters)

O procedimento metodológico de busca para a base de dados Web of Science, assemelha-se com o sistema de busca da plataforma Scopus, assim, as palavras ou termos e os operadores booleanos (or e and) utilizados na pesquisa foram idênticos. Contudo, a busca das palavras na base de dados Web of Science ocorre em tópicos, ou seja, em título, resumo, palavras-chave e keywords plus, sendo esse último o único diferencial do sistema de busca.

2.1.3 Distribuição temporal da produção científica

Esta etapa da pesquisa bibliométrica apresentou um total de 85 publicações, sendo 44,7% (38 publicações) encontrada na base de dados Scopus e 55,3% (47 publicações) na base de dados Web of Science.

A distribuição temporal da produção científica corresponde a 11 anos desde o primeiro registro de publicação relacionado ao tema, que ocorreu em 2007.

A Figura 2 apresenta a distribuição temporal da produção científica relacionado à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo para a base de dados Scopus e Web of Science.

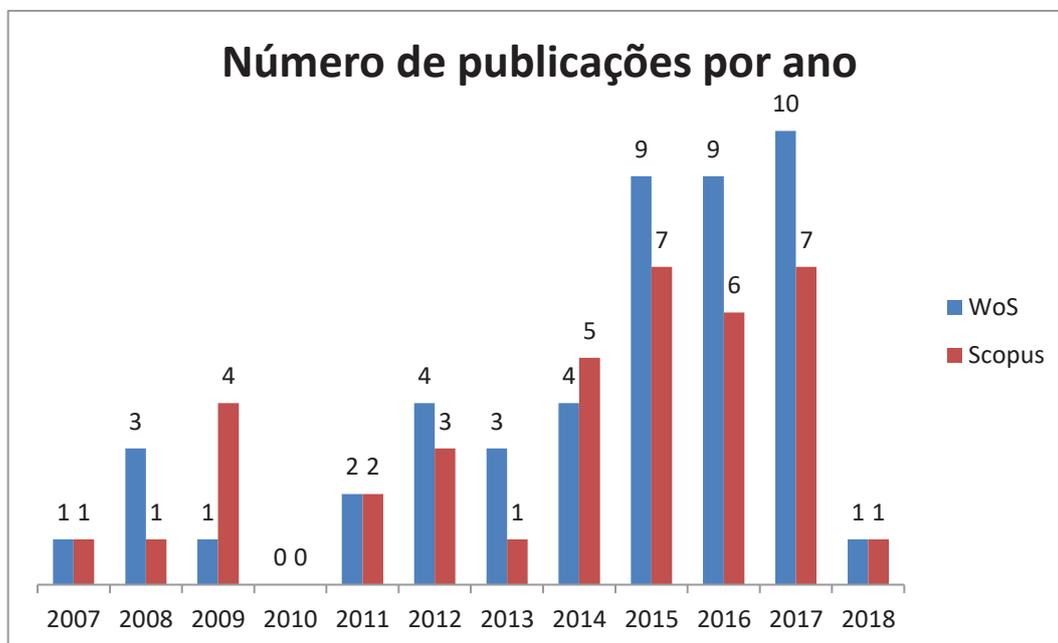


Figura 2. Distribuição temporal da produção científica relacionado à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo para a base de dados Scopus e Web of Science.

Contudo, 27 publicações encontradas estavam indexadas nas duas bases de dados, assim podemos dizer que a busca bibliométrica referente a esse tema, apresentou um total de 58 publicações. Quando se inseriu a palavra “injeção” ou o termo “injeção sob pressão” a pesquisa relacionada à utilização de nanoferro para remediação de solos contaminados com cromo, nenhuma publicação foi encontrada em nenhuma das duas bases de dados.

2.2 ÁREAS CONTAMINADAS

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2017), entende-se área contaminada como sendo área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger, que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nesse sentido, o processo de identificação de uma área contaminada

envolve uma avaliação preliminar, investigação confirmatória, investigação detalhada, avaliação de risco e ações para reabilitação da área, até as concentrações das substâncias detectadas atingirem níveis aceitáveis para uso pretendido futuro. O uso determinará a eficiência de remoção das substâncias da área, bem como as tecnologias de remediação, o tempo de operação e seu custo. Para definir concretamente as ações de reabilitação, é de suma importância ter-se conhecido o cenário local, a extensão da contaminação e se as vias de contaminação existem. As opções para reuso da área devem considerar o tamanho da mesma, proximidade da população vizinha, necessidades e desejos da população vizinha, vias de acesso, zoneamento do local ao redor da área, contaminação da área e metas de remediação.

Segundo a CETESB (2017), no passado, a origem dessas áreas se deve ao desconhecimento e à falta de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos, ao armazenamento, manipulação e transporte inadequado de matérias-primas e produtos, a ocorrência de vazamentos e acidentes de produtos e substâncias.

É freqüente a ocorrência de áreas contaminadas por elementos químicos tóxicos, decorrente da lixiviação de substâncias contidas em resíduos industriais que são dispostos inadequadamente no solo. Assim, elementos químicos tóxicos, como níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e cromo (Cr) são facilmente encontrados nesses locais, pois estão presentes em diversos tipos de resíduos, como lâmpadas, pilhas, baterias, restos de tintas, latas etc. (CAVALLET et al., 2013).

Segundo a USEPA (2017) o cromo está entre os cinco contaminantes mais encontrados em áreas contaminadas atendidas pelo programa *Superfound* nos Estados Unidos, conforme exemplificado na Figura 3.

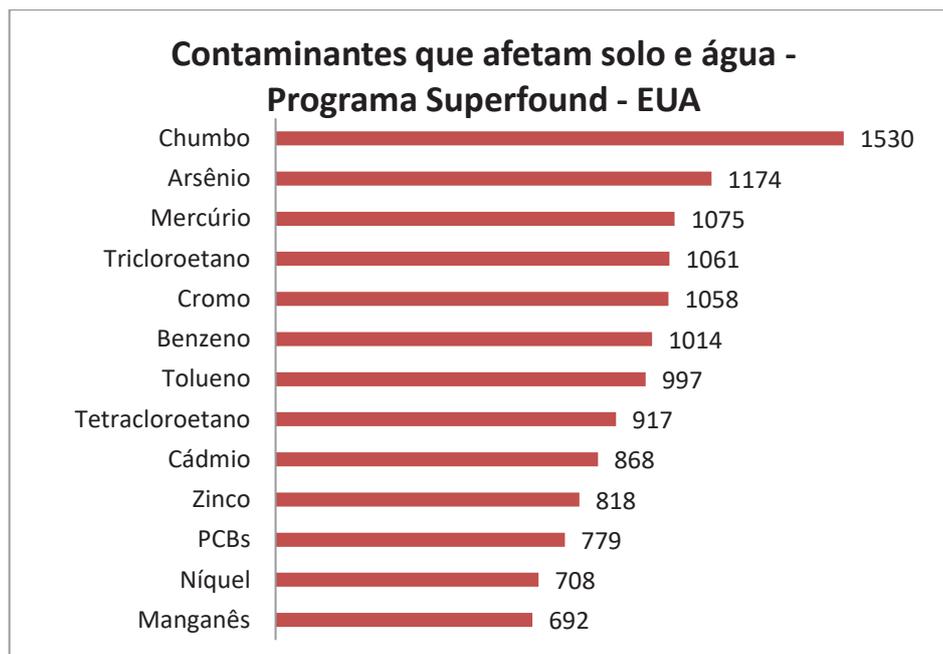


Figura 3. Principais contaminantes encontrados nas áreas contaminadas atendidas pelo programa Superfund nos EUA.

No Brasil, o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC), foi instituído pela Resolução CONAMA n.º 420, com a finalidade de tornar públicas as informações sobre as áreas contaminadas no país, a partir de dados disponibilizados pelos órgãos ambientais estaduais. Entretanto, segundo o IPT (2016) e o IBAMA (2017), o BDNAC contém informações de apenas três estados: Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (CANARIO, 2018).

Acredita-se ainda, que no Brasil, as áreas contaminadas estão em processo de contabilização e registro, segundo a CETESB (Agência Ambiental do Estado de São Paulo), em dezembro de 2017, o número de sítios contaminados no país totalizava 5.942 áreas. Devido a sua grande extensão territorial esses registros devem ser ainda mais expressivos.

Nesse sentido, o Ministério do Meio Ambiente (2017) tem o importante papel de elaborar e implementar a Política Nacional de Segurança Química, com previsão de entrega até 2021. Isso vai assegurar que substâncias químicas sejam produzidas e usadas de forma responsável, minimizando os efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana.

2.2.1 Contaminação por metais pesados

Metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20. Entretanto, em relação à terminologia empregada, há uma

controvérsia e uma crítica ao termo “metais pesados”. O termo é freqüentemente usado para se referir a um conjunto muito heterogêneo de elementos, incluindo o grupo de metais, semi- metais e não metais, que têm sido associados com a contaminação e potencial toxicidade, sendo mais usual para identificar elementos definidos como poluentes do meio ambiente e alimentos (SAJN, 2013). Outros termos, como “elemento-traço” ou “metal-traço”, também são utilizados, porém para a Química Analítica Quantitativa são inadequados, uma vez que o quantitativo “traço” designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela técnica instrumental utilizada (SOARES, 2004).

Quanto à origem, os metais no solo podem ser classificados como: (1) litogênicos - metais oriundos de fontes geológicas (material de origem); (2) pedogênicos - metais advindos de fontes litogênicas, mas modificados devido aos processos de formação do solo; e, (3) antropogênicos - metais depositados sobre e/ou dentro dos solos, como resultado de atividades exercidas pelo homem. A contaminação do solo e das águas por metais pesados pode alterar os componentes funcionais dos ecossistemas, pelo aporte de materiais deletérios à saúde humana e animal (KABATA-PENDIAS A. , 2011).

Os metais pesados, tóxicos em determinadas concentrações, são contaminantes importantes. Estudos em ecossistemas têm indicado que áreas muito próximas a complexos urbanos, a zonas de mineração ou a sistemas rodoviários principais, contêm concentrações anormalmente altas destes elementos (NASCENTES, 2006).

Para entender as alterações ocorridas nos solos, que descaracterizam sua composição natural, devem ser levados em consideração alguns tipos de introdução de substâncias, estejam elas no estado sólido, líquido ou gasoso, não naturais naquele meio, tais como resíduos provenientes de áreas industriais e/ou urbanas, uso de agroquímicos de forma desequilibrada, provocando a contaminação do solo com metais pesados e desastres naturais não provenientes de atividades humanas, que podem provocar alterações químicas no meio ambiente.

Resíduos contendo metais pesados resultam, na maioria das vezes, de atividades antrópicas, podendo ser encontrados na forma sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa. Dependendo das espécies químicas podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana, além de gerar impacto ambiental e sócio-econômico. Desta forma, o manuseio, acondicionamento, coleta, transporte e disposição final exigem cuidados especiais (CHAVES, 2008).

Para Rodrigues et al., (2016), a fotossíntese das plantas expostas a contaminação por metais pesados é também comprometida, uma vez que esses elementos podem reduzir os níveis

de clorofila e carotenóides, pela inativação das enzimas responsáveis pela biossíntese desses pigmentos.

Metais pesados por não serem biodegradáveis podem se acumular nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar chegando ao ser humano principalmente por meio da alimentação. Alguns metais pesados como o cromo, o cobre e o zinco, encontrados na natureza em solos, ar e água, além dos alimentos, são considerados como sendo microelementos essenciais ao metabolismo dos organismos vivos. Entretanto, o excesso ou carência desses elementos pode levar a distúrbios no organismo, e em casos extremos, até a morte. Estes microelementos (ou micronutrientes) essenciais podem ser introduzidos nos tecidos vivos através da água, alimentos, respiração e até mesmo pela própria pele (VIRGA, 2007).

Contudo, a ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado “in situ” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados. Solos com origem em rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996, apud FADIGAS et al., 2002).

Nesse sentido, Alloway (2010) afirma que, os metais pesados podem estar presentes em solos principalmente nas seguintes formas: solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), ligados a materiais orgânicos insolúveis e precipitados. Quando na forma solúvel, os metais pesados podem apresentar-se como íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Nesta forma os metais pesados são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo. Na forma trocável, os metais estão adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa). A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais na forma trocável; entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions. Quando adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), os metais estão adsorvidos por ligação covalente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica. Esse tipo de interação requer alta energia de ligação, sendo os metais liberados de forma muito mais lenta do que as formas trocáveis. Metais ligados a materiais orgânicos

insolúveis são metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana. Quando precipitados, os metais podem estar na forma de carbonatos, sulfatos, ou hidróxidos, entre outros.

2.2.2 Cromo

O cromo foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas o elemento somente foi isolado em 1797 pelo químico francês Louis Nicholas Vauquelin, que preparou o metal a partir do tratamento de crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído. O óxido crômico, resíduo da reação, quando aquecido em presença de carvão (agente redutor) produziu o metal cromo (ARFSTEN et al., 1998).

O elemento químico cromo está presente na tabela periódica no grupo dos metais de transição VI-B, possui número atômico 24 e massa atômica 51,99. Segundo Marcolan (2009) são encontrados três isótopos estáveis na natureza, ^{52}Cr , ^{53}Cr , e ^{54}Cr , sendo o mais abundante o ^{52}Cr (83,789%). Tem-se caracterizado 19 radioisótopos, sendo o mais estável o ^{50}Cr , com um tempo de meia-vida de cerca de $1,8 \times 10^{17}$ anos, seguido do ^{51}Cr com meia-vida de 27,7025 dias. Os demais possuem tempo de meia-vida menores que 24 horas, sendo a maioria menos de um minuto.

Em condição ambiente apresenta uma coloração metálica-cristalina e brilho característico, apresentando baixa maleabilidade e ductibilidade. Na natureza é comumente encontrado na forma de cromita (FeCr_2O_4), espinélio muito resistente, composto por óxido de cromo e ferro, apresentado por uma coloração amarelada, sendo fonte de cromo, que por sua vez é extraído da natureza através de processos térmicos e/ou eletrolíticos.

Nos minerais o cromo é frequentemente substituído por ferro, que possui o raio iônico de 0,067 nm, similar ao Cr^{3+} (0,064 nm) e diferente do Cr^{6+} (de 0,052 a 0,053 nm). O Cr^{3+} também pode substituir o Al^{3+} e o Fe^{3+} em outros minerais como em Cr-turmalinas, granadas, micas e cloritas. Este elemento também é responsável pela coloração de minerais como esmeraldas e rubis (MARCOLAN, 2009).

Entre as formas de contaminação ambiental, podemos relacionar as formas naturais, que se dão através de incêndios florestais e erupções vulcânicas. Por sua vez, as formas antropogênicas, segundo Who (1998), relacionam tais fatores:

- Emissões decorrentes da fabricação de cimento;
- Soldagem de ligas metálicas;

- Construção civil, decorrente dos resíduos provenientes do cimento;
- Fundições;
- Manufatura de aço e ligas;
- Minas;
- Lâmpadas;
- Lixos urbanos e industriais;
- Cinzas de carvão;
- Curtumes;
- Fertilizantes;
- Preservativos de madeira;
- incineração de lixo.

Sendo o sétimo metal mais abundante na natureza, o cromo não possui odor e é muito resistente a corrosão. É um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente como Cr^{3+} ou Cr^{6+} . As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o Cr^{6+} é tóxico por ser um agente carcinogênico, o Cr^{3+} é considerado um nutriente essencial para os humanos (MANZOORI et al., 2007).

Segundo Filice et al. (2018), o cromo é um metal pesado útil que tem sido empregado em inúmeras aplicações industriais e domésticas. No entanto, existem vários riscos de saúde conhecidos associados aos seus usos. O Cr^{6+} é um metal pesado tóxico que não desempenha nenhum papel biológico essencial em humanos. Tem sido associado com estresse oxidativo, citotoxicidade e carcinogenicidade. A contaminação das águas subterrâneas ou do solo ocorre devido ao manuseio inadequado de substâncias que contenham esse metal em sua composição e, por consequência, leva a danos ambientais de longo prazo.

O cromo pode ocorrer naturalmente nos solos e suas maiores concentrações são encontrados naqueles originários de basalto e serpentinitos. Na maioria dos solos o teor total de cromo está situado entre 5 e 1000 mg/kg, sendo geralmente, menor do que 100 mg/kg. O teor médio mundial é considerado 50 mg/kg. A adsorção de Cr^{3+} aumenta com a adição de fosfatos, com a elevação do pH e complexos de Cr^{3+} caracterizam-se por sua baixa velocidade de troca de ligantes, sendo considerados cineticamente inertes. O Cr^{6+} é muito instável nos solos e facilmente mobilizado, tanto em condições alcalinas como ácidas. Os ânions de Cr^{6+} competem com os demais ânions da solução do solo por locais de troca na superfície de óxidos ou outros colóides de carga superficial positiva. O CrO_4^{2-} e o H_2PO_4^- possuem comportamento similar

quanto a adsorção. O HCrO_4^- e o H_2PO_4^- também são adsorvidos de forma similar, porém são retidos com menor intensidade. Os íons Cr^{6+} também podem ser adsorvidos em superfícies de óxidos de Fe^{3+} e Al^{3+} por mecanismo de troca de ligantes (ALMODOVAR, 2000).

Sendo o solo um sistema heterogêneo e quimicamente complexo, grande número de reações ocorrem simultaneamente, podendo ser concorrentes ou aditivas à reação de oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} . São exemplos de reações concorrentes com oxidação de Cr^{3+} : a dissolução redutiva de óxidos de manganês por oxidação de compostos orgânicos (poluentes fenólicos), a formação de complexos estáveis com Cr^{3+} adicionado ao solo (indisponível como doador de elétrons) e a redução do Cr^{6+} , formado no solo por oxidação de compostos orgânicos (promovendo a dissolução redutiva de óxidos de manganês facilmente reduzíveis) (TREBIEN, 1994).

A atividade do cromo nos solos é objeto de vários estudos. Kabata-Pendias (2011) cita que a maioria do cromo contido no solo ocorre na forma trivalente, dentro da estrutura dos minerais e óxidos de Fe^{3+} , e a conversão de Cr^{3+} a Cr^{6+} geralmente não é termodinamicamente favorável em condições ambientais, exceto sob condições de oxidação tais como as fornecidas por altos teores de dióxidos de Mn no solo. Com relação ao comportamento do cromo no estado de oxidação VI, este é um ânion que apresenta maior solubilidade e mobilidade no solo e nos sistemas aquáticos (ZHANG et al., 2010).

Devido à natureza aniônica, o Cr^{6+} precipita com metais cátions, tais como: Bário (Ba^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}) e Prata (Ag^+). O Cr^{6+} também é complexo com múltiplos locais em superfícies do solo, com sítios carregados positivamente, cujo número diminui com o aumento do pH do solo. Como resultado, a adsorção de Cr^{6+} na superfície de óxidos de ferro, óxidos de alumínio e outros constituintes do solo, ocorre apenas em pH neutro ou ácido. O Cr^{3+} é menos tóxico e tende a ser adsorvido em argilas em pH abaixo de 4. Em pH acima de 5, a imobilidade do cromo é atribuída à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sólido e pH entre 4 e 5, tende a precipitação e adsorção (USEPA, 1995).

O Cr^{6+} é conhecido por ter 100 vezes mais toxicidade do que o Cr^{3+} , tanto para exposições agudas quanto crônicas, devido, dentre outras características, à sua fácil redução. O trato respiratório é o principal órgão alvo do Cr^{6+} após a exposição por inalação em humanos. A exposição crônica por inalação ao Cr^{6+} resulta em efeitos no trato respiratório, com perfurações e ulcerações do septo, bronquite, função pulmonar diminuída, pneumonia, prurido e dor nasais (SAHA et al., 2011).

Marouani et al. (2017) investigou a consequência da exposição de tecido testicular de ratos ao Cr^{6+} . Ratos machos receberam uma injeção intraperitoneal de dicromato de potássio nas

doses de 1 e 2 mg/kg. A produção de um ânion superóxido foi avaliada pela determinação da redução das atividades de Citocromo C e iodonitrotetrazólio, peroxidação lipídica (LPO), metalotioneínas (MTs) e catalase (CAT). A apoptose (morte celular) foi avaliada por fragmentação de DNA detectada por eletroforese em gel de agarose. Os tecidos testiculares de ratos expostos ao cromo hexavalente mostraram uma degradação pronunciada do DNA. Como resultado, foi observado a apoptose no tecido testicular dos mesmos após 15 dias de exposição.

A interação de Cr^{6+} com o DNA pode resultar em danos estruturais e funcionais do mesmo e em efeitos celulares. Os efeitos estruturais sobre o DNA incluem a quebra da fita, adutos cromo-DNA e aberrações cromossômicas. Os danos funcionais incluem seqüestração de DNA polimerase e RNA polimerase, mutagênese e alteração da expressão gênica. A formação de adutos e a ligação entre DNA e proteínas podem interferir na replicação e transcrição do DNA ou ainda, promover ou inibir a expressão de genes regulatórios celulares. A alteração da regulação celular pode levar a carcinogênese. As alterações estruturais e funcionais podem inibir o crescimento celular. O mecanismo de apoptose, induzido pelo cromo, não está totalmente explicado; sabe-se, entretanto, que há a participação do estresse oxidativo, da ligação cruzada DNA-DNA e da inibição da transcrição (ATSDR, 2000).

Desse modo, a contaminação do solo com Cr^{6+} é um problema mundial e a remediação de sítios contaminados tornou-se um desafio ambiental. Com base nisso, procuram-se técnicas rentáveis, fáceis de usar e favoráveis ao ambiente para a remediação de locais contaminados (SINGH et al., 2011).

2.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

De acordo com Knop e Thomé (2008), a migração de contaminantes nos solos é regida por diversos processos, dentre eles estão físicos que englobam os fenômenos de advecção, difusão molecular, dispersão mecânica, dispersão hidrodinâmica e os processos bio-físico-químicos aonde ocorrem diversas reações entre os constituintes do contaminante e o solo, tais como adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, atividades biológicas (processo bioquímico), oxidação e redução e formação de complexos e quelação. Os mecanismos de migração de contaminantes podem ser subdivididos entre dois mecanismos de transporte, nos chamados Bio-Físico-Químicos, sendo eles os processos de Retardamento ou Aceleração e Degradação ou Decaimento. Ainda há a existência da ação de processos puramente físicos como a Advecção e a Dispersão Hidrodinâmica, conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Mecanismos de migração de contaminantes através de meios porosos.

Mecanismos Associados a Migração de Contaminantes pelo Subsolo		
Processos Físicos	Processos Bio Físico-Químicos	
	Retardamento ou aceleração	Decaimento ou Degradação
Adveção	Adsorção/Dessorção	Oxi-redução
Dispersão Hidrodinâmica	Precipitação/Dissolução	Hidrólise
<i>Dispersão Mecânica</i>	Troca iônica	Metabolização
<i>Difusão Molecular</i>	Oxi-redução	Volatilização
	Co-solvença	
	Complexação	
	Ionização	
	Sorção biológica	
	Filtração	

Fonte: (Adaptado de KNOP; THOMÉ, 2008).

Segundo Moncada (2004), as características básicas do contaminante que influenciam no transporte são a densidade, concentração, polaridade, solubilidade, co-solvência, volatilidade, pressão de vapor, pH, potencial iônico, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), teor e finura de sólidos em suspensão e a toxidez. Quanto ao meio poroso por onde ocorrerá o transporte, destacam-se o teor e tipo de matéria orgânica, distribuição granulométrica, mineralogia, teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca catiônica e o grau de saturação, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Fatores da interação solução-contaminante/solo.

Solução Contaminante	Solo	Meio ambiente
•Tipo de poluente (substância dissolvida)	•Tipo de solo (origem, formação etc)	•Condições hidrogeológicas (antes e depois a disposição)
•Concentração das substâncias presentes	•Mineralogia	•Temperatura (variação no tempo e profundidade)
•Densidade, viscosidade, solubilidade (influência da temperatura)	•Granulometria	•Condições aeróbias/anaeróbias
•Polaridade (relacionado a constante dielétrica)	•Estrutura do solo	•Potencial de oxi/redução
•DQO (demanda química de oxigênio)	•Capacidade de troca iônica	
•DBO (demanda bioquímica de oxigênio)	•Tipos de cátions adsorvidos	
	•Tipo e teor de matéria orgânica presente	

Fonte: (Adaptado de NOBRE, 1987)

De acordo com Vieira (1975), a porosidade e a permeabilidade são alguns dos fatores indispensáveis para caracterização de risco de uma área contaminada, considerando a importância dos parâmetros para implantação de uma técnica de remediação. A porosidade do solo é uma relação entre os volumes de espaços vazios e seu volume total e a permeabilidade é definida como a capacidade de um fluido, de certa densidade passar por dentre estes poros em função do tempo, não criando danos a estrutura. Apesar de parecidos, os dois parâmetros são independentes, podendo existir solos de alta porosidade e baixa permeabilidade e vice-versa.

Outra importante propriedade dos solos é a capacidade de troca de cátions (CTC). A CTC expressa à quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa, representando indiretamente a quantidade de cargas negativas do solo. Os íons adsorvidos nas superfícies da fase sólida do solo, na forma de complexos de esfera-externa, por estarem ligados às superfícies por ligações eletrostáticas, podem ser trocados (substituídos) por outros íons da solução do solo. Na troca de íons, ocorrem interações eletrostáticas entre os íons na vizinhança da partícula carregada e os da camada difusa. Essas reações são geralmente rápidas, reversíveis, estequiométricas e, em muitos casos, existe uma seletividade (preferência) de um íon sobre outro na superfície carregada. Essa preferência pode ser explicada pela Lei de Coulomb, afirmando que para elementos do mesmo grupo da tabela periódica com a mesma valência, os íons

hidratados com menor raio de hidratação serão preferidos. (COSTA, 1973). A CTC pode ser expressa como “CTC total” quando considerar todos os cátions permutáveis do solo ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$). No entanto, o H^+ só é retirado da superfície de adsorção por reação direta com hidroxilas (OH^-) originando água ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Quando a CTC é expressa sem considerar o íon H^+ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+}$) a denominação é “CTC efetiva” (RONQUIM, 2010).

Com relação aos metais pesados, Iwai (2012) afirma que, cada metal se comporta de forma diferente no sistema solo/água, sendo que os principais mecanismos influenciadores da mobilidade são precipitação, solubilização, absorção, troca iônica, complexação e diluição. Os principais fatores ambientais que têm influencia sobre a mobilidade dos metais pesados são pH, potencial redox, atividade microbiológica e química do solo.

A capacidade redox pode ser vista como a quantidade máxima de oxigênio com a qual os resíduos podem agir, sendo a mobilidade dos metais pesados, fortemente influenciadas pelo pH, condições redox e a presença de substâncias que podem formar complexos com metais (BOZKURT et al., 2000).

Considerando especificamente o metal cromo, sua mobilidade no solo depende também das características de sorção do solo. Os fatores determinantes são os teores de argila, Fe_2O_3 e matéria orgânica. O escoamento superficial através do solo pode transportar ambas as cargas solúvel e precipitada de cromo para as águas superficiais. A lixiviabilidade do Cr^{6+} no solo aumenta conforme o pH do solo também aumenta. Por outro lado, pH mais baixo de chuvas ácidas podem aumentar a lixiviação de compostos de Cr^{3+} e Cr^{6+} solúveis em ácido (USEPA, 1995).

2.3.1 Processos Físicos

2.3.1.1 Transporte por advecção

A advecção é o mecanismo primário responsável pelo transporte de contaminante no solo. Esse processo consiste no carregamento do soluto pela água em movimento. O transporte advectivo desloca, juntamente com a água (fluido percolante) e com mesma velocidade, os solutos presentes na mesma, não alterando a concentração do soluto na solução. Se esta substância for inerte, o transporte se dá à velocidade média do solvente e na direção das linhas de fluxo (DYMINSKI, 2006). Alguns fatores podem influenciar diretamente esse fenômeno, tais como: Superfície específica do solo, minerais presentes, fração argila e estado de confinamento

da amostra, que estão diretamente ligadas a condutividade hidráulica, coesão e permeabilidade intrínseca. A velocidade de percolação do fluido, segundo a lei de Darcy, é definida segundo a equação abaixo:

$$v = k.i / n$$

Onde:

k = Condutividade hidráulica (LT^{-1});

n = Porosidade efetiva do meio;

i = Gradiente hidráulico.

2.3.1.2 Difusão Molecular

A difusão molecular caracteriza-se por ser um processo microscópico, como o próprio nome sugere em uma escala molecular, resultante da movimentação aleatória das moléculas do soluto no qual o contaminante migra de um ponto de maior concentração para um de menor concentração. Ocorre independente da velocidade do fluido, por esta razão, tende a ser o fenômeno dominante com velocidades próximas a zero (CONCIANI, 2016).

Nos solos, e em geral nos meios porosos, a difusão é menor que em uma solução livre. Isso se deve à tortuosidade das trajetórias de fluxo e à retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Sendo assim, deve-se usar um coeficiente de difusão efetiva, D^* :

$$D^* = \omega \times D_0$$

Onde:

D_0 = Coeficiente de difusão (cm^2/s);

ω = coeficiente de tortuosidade (BEAR, 1972).

A constante w , que varia tipicamente entre 0,5 a 0,01, leva em conta a presença de partículas sólidas do meio, englobando os fatores responsáveis pela diferença entre a difusão em solução livre e no solo (REDDI et al., 2000).

No caso do meio poroso é imprescindível a consideração da tortuosidade (τ), comprimento da trajetória de fluxo, dessa forma tem-se o coeficiente de correção dado por (FETTER, 1992):

$$\tau = D^*/D_0$$

Onde:

D^* = coeficiente de difusão molecular no meio poroso (efetivo);

τ = fator de tortuosidade aparente.

A tortuosidade representa a razão entre o comprimento em linha reta na direção do fluxo (L) e o comprimento real do fluxo (L_e), conforme descrito na Figura 4. Esse fator varia entre 0,3 a 0,67, para a grande maioria dos solos. A tortuosidade do meio pode ser definida como as ramificações dos canais entre os grãos de solo. Como o comprimento efetivo (L_e) é sempre maior do que a distância (L), τ é sempre um valor menor do que 1.

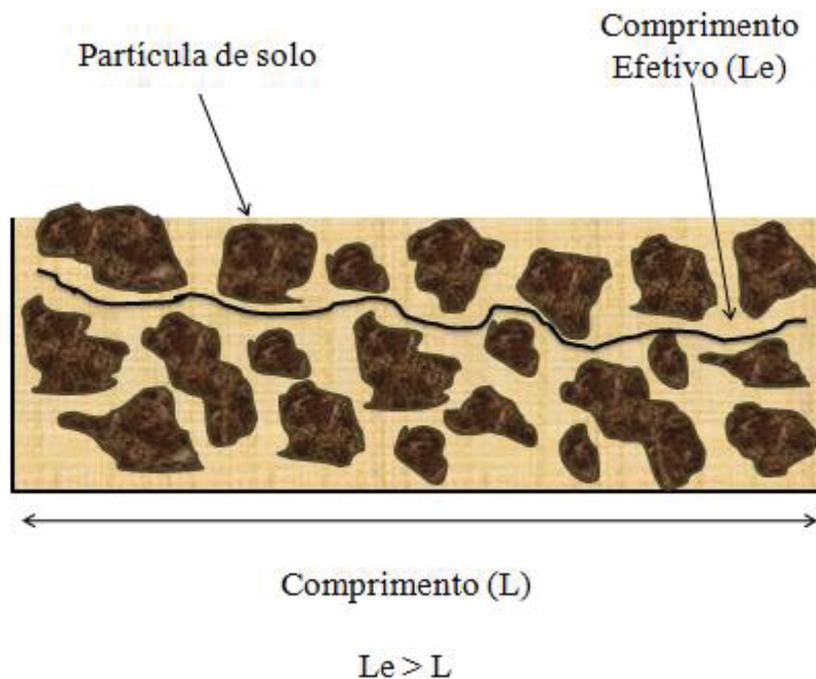


Figura 4. Conceito de comprimento efetivo

O coeficiente de difusão molecular (D^*) pode ser determinado em laboratório, porém não há no Brasil norma para este procedimento.

2.3.1.3 Dispersão Mecânica

Esse fenômeno causa um espalhamento do poluente devido as variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso. A dispersão mecânica ou hidráulica de solutos é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, devido às variações da velocidade média de percolação no meio poroso (FOLKES, 1987).

A dispersão mecânica provoca um espalhamento das partículas de soluto em relação à direção do fluxo médio e, conseqüentemente, diluição do soluto, já que a concentração diminui à medida que são envolvidos volumes crescentes do domínio de fluxo (MELLO; BOSCOV, 1998).

De acordo com Conciani (2016), a heterogeneidade nas velocidades dos canais é causada pelo atrito imposto ao fluido nas proximidades da partícula, sendo que a velocidade é diminuída quanto mais próxima da superfície devido ao atrito, sendo nula na superfície do grão. Nesse sentido, o coeficiente de dispersão mecânica pode ser expresso em função da velocidade do fluido e do coeficiente de dispersividade, pois devido à mudança na área dos canais vazios do solo ocorre uma variação da velocidade do fluxo dentro dos poros, dessa maneira ocorre dispersão do contaminante.

Os fatores que influenciam a dispersão longitudinal em escala microscópica são: a) tamanho dos poros; b) atrito com os poros; c) comprimento da trajetória, conforme apresentados na Figura 5.

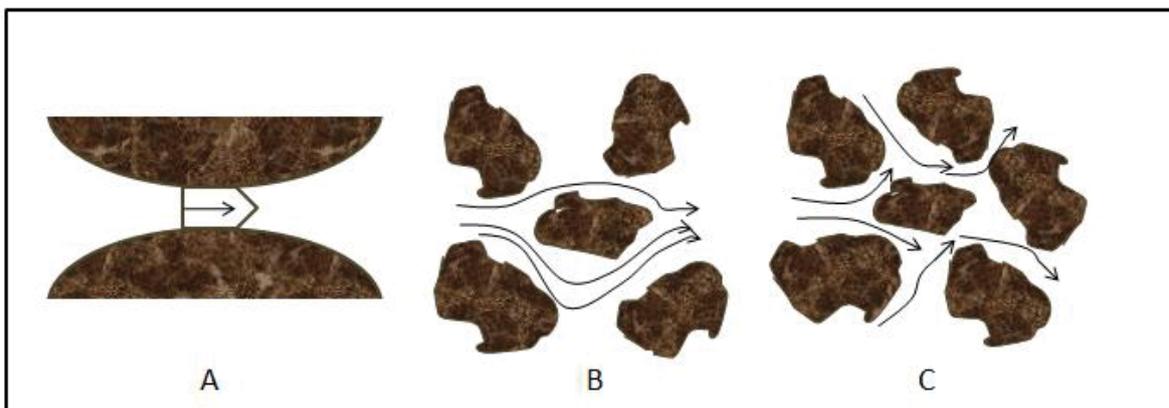


Figura 5. Mecanismos físicos de dispersão mecânica em escala microscópica.

2.3.1.4 Dispersão Hidrodinâmica

Esse fenômeno baseia-se no espalhamento do contaminante no meio poroso, fazendo com que o poluente ocupe um volume maior do que ocorreria apenas na advecção. Combina-se juntamente a Dispersão Hidrodinâmica a Dispersão mecânica (na direção e perpendicular ao fluxo) e Difusão Molecular (dispersão do contaminante no meio devido ao gradiente de concentração). Estes dois fenômenos são concorrentes, já que a dispersão mecânica induz gradientes de concentração, que, por sua vez, provocam a difusão, mecanismo este que ocorre na ausência de fluxo (MELLO; BOSCOV, 1998).

A dispersão hidrodinâmica é um fenômeno em que um soluto durante seu movimento em sub-superfície se mistura com águas não-contaminadas, causando a redução na concentração original. A dispersão pode ocorrer tanto na direção do fluxo - dispersão longitudinal - como em direções perpendiculares a esta - dispersão transversal. De modo geral, a primeira é mais acentuada do que a segunda (FREEZE; CHERRY, 1979).

É importante ressaltar que para altas velocidades de transporte, o fenômeno predominante é a dispersão mecânica enquanto que para baixas velocidades de fluxo, a difusão molecular.

2.3.2 Processos Bio-Físico-Químicos

Os processos Bio-Físico-Químicos também devem ser considerados no transporte de contaminantes. Tais processos são complexos e de difícil separação por fenômeno específico (físico, químico ou biológico). Entre as interações entre soluto e solo, as de maior relevância são as que resultam na acumulação de soluto no solo, tendo em vista que fica retido na fase sólida através de sua transferência pelo fluido percolante.

2.3.2.1 Efeitos de retardamento ou aceleração

2.3.2.1.1 Adsorção / Dessorção

Os processos de maior importância para os fenômenos geotécnicos são os de adsorção que pode ser tanto químico ou físico.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias

existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

A adsorção pode ser dividida em mecanismos físicos (fisissorção) e químicos (quimissorção): O processo físico se dá através de interação intermolecular de van der Waals, que é por sua vez relativamente fraca, ocorrendo em baixas temperaturas, invariavelmente exotérmica (processo espontâneo segundo a termodinâmica) e facilmente reversível, diminuindo também sua entropia, uma vez que as partículas adsorvidas têm menor mobilidade quando se depositam nos sítios de adsorção.

No processo químico de adsorção, a adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 1999). Pode nesse mecanismo ocorrer o aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia. A Tabela 3 mostra a diferença entre a adsorção física e química.

Tabela 3. Diferença entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> • Baixo calor de adsorção • Não específica • Mono ou multicamadas • As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação • Ocorre a baixas temperaturas • Não precisa de ativação, é rápida e reversível • Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer a polarização do adsorvato 	<ul style="list-style-type: none"> • Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação • Altamente específica • Somente monocamadas • Pode ocorrer dissociação das moléculas • Ocorre a altas temperaturas • Precisa de ativação e pode ser reversível • Há transferência de elétrons, levando a formação de ligações químicas

Fonte: (Adaptado de RUTHVEN, 1984).

2.3.2.1.2 Sorção

Dependendo da energia de ligação do soluto com o sólido, a sorção poderá ser do tipo sorção química, quando é efetuada por meio de uma reação química com o sólido, geralmente por ligação covalente, ou física quando envolve forças mais fracas de longo alcance, como ligações de Van der Waals. Quando a sorção é de natureza física, a fraca energia uma vez liberada poderá ser absorvida por vibrações da rede cristalina do sorvente e dissipada por movimento térmico, neste caso, a entalpia do sistema sorvido poderá ser medida em experimentos com variação de temperatura. Já nos sistemas caracterizados por quimissorção, a entalpia de sorção é muito maior e a elevação da temperatura não será suficiente para romper as ligações químicas. Em geral, são processos espontâneos e exotérmicos (ELIZABETH, 2003).

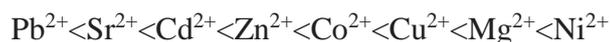
A adsorção física (fisissorção) é relativamente não específica, haja vista ocorrer devido à ação de pequenas forças intermoleculares (por exemplo, interação de dispersão, interação dipolo-dipolo) entre as moléculas, logo, a molécula do adsorbato não está presa à superfície do adsorvente podendo se mover pelo material fixador, sendo, geralmente, reversível (ATKINS, 1999).

De acordo com Conciani (2016), a sorção dos íons, na fase sólida mineral e orgânica, ocorre devido à existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem ânions e cátions, respectivamente. As cargas negativas permanentes são originadas na formação dos argilominerais, quando cátions de maior valência substituem cátions de menor valência na estrutura do mineral causando um desbalanceamento de cargas que resulta no aparecimento de cargas negativas.

Luchese et al. (2002), afirma que a eletronegatividade é um fator importante para determinar qual cátion será preferencialmente quimiosorvido. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação (caráter covalente) com os átomos de oxigênio do grupo funcional de superfície. Para os cátions divalentes, a ordem de preferência, baseada na eletronegatividade, pode ser:



Por outro lado, com base na energia eletrostática, a ligação mais forte pode ser formada pelo metal com a maior razão de carga/raio. Isso pode resultar numa diferente ordem de preferência para esses mesmos metais:



E pode também prever que metais trivalentes, como Cr^{3+} e Fe^{3+} , devem ser quimiossorvidos preferencialmente sobre todos os metais divalentes.

Segundo Sparks (1996), a matéria orgânica presente no solo, mesmo quando em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma grande parcela da retenção de cátions.

Em solos que predominam argilominerais do tipo 1:1, há alta afinidade com cátions metálicos, que contribuem para a formação de complexos de esfera-interna. Este fenômeno é conhecido por complexação de metais pela matéria orgânica. Isto pode ocorrer mesmo em solos ricos em matéria orgânica, onde predominam as cargas elétricas negativas (CONCIANI, 2016).

2.4 LEGISLAÇÃO

No Brasil, a portaria N° 2.914/2011 do Ministério da Saúde, em substituição a portaria N° 518/2004, estabelece concentração máxima permitida, em água potável, de 0,05 mg/L de cromo, não estando, por sua vez, especificado em qual estado de oxidação o mesmo se encontra.

Com relação ao meio ambiente, o Brasil possui resoluções como a do CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, a ABNT NBR 10.004, que especifica a periculosidade de resíduos, como: Perigosos (Classe 1 - contaminantes e tóxicos), não inertes (Classe 2A – possivelmente contaminantes) e inertes (Classe 2B – não contaminantes), a CETESB, que publicou em 2001 a primeira lista de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo, contemplando 37 substâncias e o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Em dezembro de 2005 publicou a revisão e ampliação dos valores orientadores para 84 substâncias (DD n° 195-2005-E, de 23.11.2005), em que foram definidos três valores orientadores para solo e água subterrânea: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI) e no Rio Grande do Sul, a Portaria FEPAM N° 85 de 05/09/2014, que dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado, considerando o estabelecido no artigo 8° da Resolução CONAMA n° 420/2009 que atribuiu aos órgãos

ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, estabelecer os Valores de Referência de Qualidade - VRQs do solo para substâncias químicas naturalmente presentes.

2.4.1 Valores orientadores

Os Valores Orientadores para solo e água subterrânea são concentrações de substâncias químicas derivadas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e o gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB, 2018). A Tabela 4 nos mostra os valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.

Tabela 4. Valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solo e água subterrânea do estado de São Paulo.

Substância	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Valor de Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de intervenção (VI)			
	VRQ	VP	Agrícola	Residencial	Industrial	VI
Antimônio	< 0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	3,5	15	35	55	150	10
Bário	75	120	500	1300	7300	700
Boro	-	-	-	-	-	2400
Cádmio	< 0,5	1,3	3,6	14	160	5
Chumbo	17	72	150	240	4400	10
Cobalto	13	25	35	65	90	70
Cobre	35	60	760	2100	10000	2000
Cromo total	40	75	150	300	400	50
Cromo VI	-	-	0,4	3,2	10	-
Mercurio	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1
Molibdênio	< 4	5	12	29	180	30
Níquel	13	30	190	480	3800	70
Nitrato (N)	-	-	-	-	-	10000
Prata	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	0,25	1,2	24	81	640	10
Zinco	60	86	1900	7000	10000	1800

Fonte: (adaptado de CETESB, 2018).

Os valores orientadores de Antimônio, Arsênio, Cobalto, Cromo total e Prata, são mantidos da Resolução CONAMA 420/2009. Os valores de prevenção de Cobre e Níquel são mantidos da Resolução CONAMA 420/2009.

A Fepam (2014) por sua vez, estabelece Valores de Referência de Qualidade do solo para nove elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, de acordo com o Art. 8º da Resolução CONAMA 420/2009. As determinações de teores naturais de metais pesados têm por base um banco de dados, constituída por um grupo de 254 amostras de solos coletadas em áreas sob campo nativo ou mata, sem indícios de prévias atividades antrópicas. Este grupo contempla amostras de solos de cinco diferentes materiais de origem/províncias geológicas do RS formados sobre: 1) basalto; 2) granito, xisto e andesito; 3) siltito e argilito; 4) arenitos; e, 5) sedimentos. Os elementos analisados são zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobalto (Co), vanádio (V) e mercúrio (Hg).

Como parte do trabalho de doutorado da aluna Daiana Althaus, do PPG Ciência do Solo, estão sendo desenvolvidos estudos de avaliação da distribuição dos teores dos metais acima mencionados nos solos do RS. Estes estudos incluem a análise estatística para o estabelecimento de valores de referência para os percentis 75 e 90 (FEPAM, 2018). De acordo com a Resolução CONAMA nº 420/2009, o VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, sendo retiradas previamente as anomalias. O referido VRQ será determinado utilizando tratamento estatístico aplicável e em conformidade com a concepção do plano de amostragem e com o conjunto amostral obtido. As anomalias deverão ser avaliadas em estudos específicos estatisticamente. Os valores obtidos, para cinco grupos de solos de diferentes materiais geológicos são apresentados na Tabela 5 (percentil 75) e Tabela 6 (percentil 90).

Tabela 5. Valores de Referência de Qualidade, no percentil 75, por grupo de solos, dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.

Metal	Grupo de solos				
	1	2	3	4	5
Zn	102	27	29	19	29
Cu	165	7	9	7	19
Cr	64	19	20	16	25
Ni	37	6	8	4	7
Pb	30	15	17	13	22
Cd	0,48	0,32	0,32	0,32	0,27
Co	49	6	6	4	14
V	473	39	39	45	113
Hg	54	15	40	15	71

Fonte: (adaptado de FEPAM, 2018).

Tabela 6. Valores de Referência de Qualidade, no percentil 90, por grupo de solos, dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.

Metal	Grupo de solos				
	1	2	3	4	5
Zn	120	31	31	29	33
Cu	203	9	13	11	37
Cr	94	40	25	21	27
Ni	47	12	10	7	11
Pb	36	18	19	16	27
Cd	0,59	0,40	0,38	0,42	0,36
Co	75	13	8	7	29
V	567	48	56	76	177
Hg	73	34	43	15	105

Fonte: (adaptado de FEPAM, 2018).

Este documento visa contribuir para a elaboração de resolução normativa específica para este estado por parte da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), em cumprimento ao disposto na Resolução nº 420/2009, do CONAMA (FEPAM, 2018).

A lista de valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solos e águas subterrâneas segundo a Resolução CONAMA nº 420/2009 estão descritas conforme a Tabela 7.

Tabela 7. Valores orientadores de substâncias químicas inorgânicas para solos e águas subterrâneas segundo Resolução CONAMA nº 420/2009.

Substância	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)					Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Valor de Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de intervenção (VI)			
	VRQ	VP	Agrícola	Residencial	Industrial	VI
Alumínio	E	-	-	-	-	3500
Antimônio	E	2	5	10	25	5
Arsênio	E	15	35	55	150	10
Bário	E	150	300	500	750	700
Boro	E	-	-	-	-	500
Cádmio	E	1,3	3	8	20	5
Chumbo	E	72	180	300	900	10
Cobalto	E	25	35	65	90	70
Cobre	E	60	200	400	600	2000
Cromo	E	75	150	300	400	50
Ferro	E	-	-	-	-	2450
Manganês	E	-	-	-	-	400
Mercurio	E	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	E	30	50	100	120	70
Níquel	E	30	70	100	130	20
Nitrato (N)	E	-	-	-	-	10000
Prata	E	2	25	50	100	50
Selênio	E	5	-	-	-	10
Vanádio	E	-	-	-	1000	-
Zinco	E	300	450	1000	2000	1050

Fonte: (adaptado de MMA, 2018).

Observa-se que segundo a Resolução CONAMA nº 420/2009, não consta na lista o metal cromo no estado hexavalente, fazendo referencia apenas ao metal cromo, podendo por sua vez estar no estado trivalente e/ou hexavalente, ou seja, cromo total. De acordo com a lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas publicados pela CETESB, encontramos determinadas as concentrações limites de cromo hexavalente em solos para áreas agrícolas, urbanas e industriais, sendo adotada para a pesquisa a concentração limite para áreas industriais de 10 mg de Cr⁶⁺ por quilo de solo.

2.5 USO DA NANOTECNOLOGIA PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

Após 1959, quando o físico americano Richard Feynman propôs que o homem poderia manipular os átomos, desde que as leis da natureza não sejam infringidas, surgiu então um novo

campo da ciência e com ele grandes avanços (CADIOLI; SALLA, 2006). Trata-se da nanotecnologia, um termo usado nos últimos anos para descrever um conjunto de tecnologias que lidam com objetos com tamanhos de 1-100 nm em pelo menos uma de suas dimensões (um nanômetro é um bilionésimo do metro) (FERREIRA; RANGEL, 2009). Do ponto de vista ambiental o uso de nanopartículas nos últimos anos, o uso de materiais em escala nanométrica de ferro valência zero, nanotubos de carbono e nanofibras, foram aplicados para a remediação de uma variedade de contaminantes, incluindo compostos clorados, hidrocarbonetos, compostos orgânicos e metais pesados no solo (JANG et al., 2014; PATIL et al., 2016).

Os problemas dos solos contaminados têm suscitado grande preocupação entre as agências ambientais devido à existência de um grande número de locais poluídos, principalmente em áreas urbanas e industrializadas (HU et al., 2006).

A conscientização da sociedade e a rigidez atual das leis ambientais estão causando interesse, por parte dos pesquisadores, para o desenvolvimento de novas tecnologias para remediação de solos contaminados e, dentre as técnicas utilizadas para remediação desses solos, a nanotecnologia tem vantagem promissora, uma vez que, segundo Ghezzi (2014) as nanopartículas apresentam maior capacidade de transportes de contaminantes que estruturas em escala maior de mesma composição devido a maior reatividade superficial e ao menor tamanho. No entanto, a sua natureza heterogênea revela considerações importantes para enfrentar os desafios de prevenção da poluição e remediação.

Com base nas reações químicas envolvidas, as tecnologias de remediação que utilizam nanopartículas podem ser divididas em dois grupos: (a) tecnologias redutoras que usam nanopartículas como um doador de elétrons para transformar ou converter o contaminante em um material menos tóxico e o ambiente menos móvel, e (b) tecnologias de estabilização e sorção que utilizam as nanopartículas como agente de sorbente, precipitante e precipitante do contaminante (CUNDY et al., 2008).

O uso de nanopartículas de ferro zerovalente na remediação de solos contaminados está em constante ascensão na área ambiental, o nZVI é um excelente doador de elétrons e tem uma elevada capacidade para reduzir uma variedade de substâncias tóxicas, entretanto a sua tendência para oxidação rápida e agregação, reduz a sua reatividade. A maioria dos estudos realizados envolvendo nZVI são feitos em escala de bancada, entretanto alguns estudos relatam o uso dessa tecnologia em escala de campo (KARN et al., 2011; MUELLER et al., 2012).

A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada em 1972. Contudo, o volume de trabalho sobre a remediação de compostos poluentes via degradação

redutiva com metais elementares só tornou-se expressivo na década de 90. Vários metais (tais como Cr, Zn, Sn, Pt, etc.) podem ser utilizados neste tipo de degradação, mas o emprego de ferro tem merecido grande destaque (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Alguns parâmetros podem afetar as reações de degradação de poluentes inorgânicos pelas nanopartículas metálicas, tais como: concentração da suspensão das nanopartículas metálicas, concentração inicial do composto inorgânico, temperatura e pH.

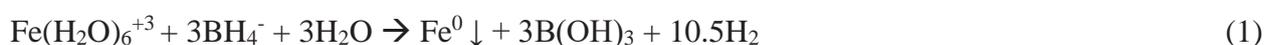
A dose de nanopartículas, ou seja, a quantidade de nanopartículas dispersas em um dado volume de solução é um parâmetro frequentemente avaliado nos estudos cinéticos de degradação (MARCELO, 2017). A grande área de superfície específica e a elevada densidade de superfície reativa são algumas das vantagens das nanopartículas metálicas nos processos de degradação (LIU et al., 2015).

Segundo Vieira (2014), quando se observa as concentrações dos contaminantes e outros constituintes do solo a ser tratado surgem diferentes modos de influência na reatividade das nZVI, isso devido à complexidade da interação entre as nanopartículas e os constituintes do local a ser tratado. Um grande número de estudos examinaram os efeitos destes contaminantes em várias concentrações nas taxas de reação com nZVI, o que resultou na determinação de que quanto maior a concentração inicial de contaminante, maiores são os valores de meia-vida das nZVI. Porém, maiores estudos devem ser realizados já que os contaminantes como metais, compostos orgânicos e inorgânicos reagem de forma diferenciada com as nanopartículas de ferro zero-valente.

2.6 NANOPARTÍCULA DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO (nZVI)

O ferro zero valente pode ser obtido a partir de vários métodos. Inicialmente foram utilizados métodos físicos, tais como moagem, abrasão, bem como a litografia. Atualmente, as formas mais populares são através de nucleação de soluções homogêneas ou gás, separação de fases ou recozimento a temperaturas elevadas (SHAN et al., 2009).

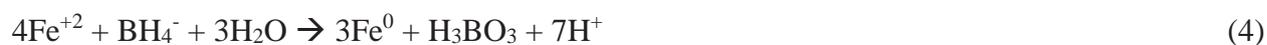
Para além dos métodos físicos mencionados acima, foram desenvolvidos métodos químicos para a síntese de nZVI. O nZVI pode ser obtido utilizando boro-hidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, de acordo com a seguinte reação (WANG; ZHANG, 1997):



Outro método de obtenção de nZVI, que traz efeitos interessantes, é a redução térmica de compostos de ferro. Neste método, nanopartículas de óxido de ferro ou Fe^{2+} hidratado são utilizadas na forma de sais (HOCH et al., 2008) e são reduzidas a nZVI a temperaturas elevadas com o uso de energia térmica na presença de agentes redutores gasosos. Os agentes redutores aplicados são gases como H_2 , CO_2 ou CO produzidos no decurso da decomposição térmica de materiais à base de carbono (negro de fumo, biochar, nanopartículas de carbono). O Fe^0 é formado como resultado de uma reação endotérmica de alta temperatura ($> 500^\circ \text{C}$) em que apenas os produtos gasosos estão presentes, ambos são métodos de produção baratos e facilmente disponíveis, como os materiais de carbono, negro de carbono e o biochar. Além disso, o material poderia ser obtido da indústria de combustíveis fósseis (CRANE; SCOTT, 2012). Tais reações podem prosseguir de acordo com as seguintes Equações. (2) e (3) (HOCH et al., 2008).



As ondas ultra-sônicas também podem ser utilizadas para a produção de nZVI. A aplicação de ultra-som para a redução do tamanho de partícula foi proposto pela primeira vez por Tao et al. (1999). Em seu estudo, demonstrou-se que a aplicação de ultrassom leva a grãos de ferro de tamanho médio de 10 nm, pequenos, uniformes e de eixo igual. Como no caso de redução química, a aplicação de ultra-som faz uso de borohidreto de sódio (JAMEI et al., 2013), de acordo com a reação:



Devido a várias limitações dos métodos convencionais, o foco da pesquisa mudou recentemente para o desenvolvimento de protocolos de síntese ecológicos e limpos. As nanopartículas também podem ser biossintéticas (síntese verde), com base no uso de extratos vegetais que são responsáveis pela redução de compostos metálicos em nanopartículas adequadas. A síntese verde não é apenas ambientalmente amigável, mas também de baixo custo. Como não há necessidade de usar altas temperaturas, pressão ou entradas de energia adicionais, é fácil de implementar em larga escala (MACHADO et al., 2013). A síntese verde para produzir nZVI foi aplicada pela primeira vez por VeruTEK e USEPA. O método incluiu a preparação de

uma solução polifenólica por aquecimento de extractos de plantas (café, chá verde, chá preto, limão, bálsamo, sorgo, farelo, uva, etc.) em água até uma temperatura próxima do ponto de ebulição. O extrato preparado deste modo é separado do resíduo vegetal e depois misturado com uma solução de Fe^{2+} . Os íons de ferro na presença de polifenóis foram reduzidos a nZVI (HOAG et al., 2009).

Apesar das inúmeras vantagens de usar este método, a síntese verde ainda não é comumente aceita. Isso resulta de um conhecimento insuficiente da reatividade, propriedades físico-químicas e aglomeração das nanopartículas produzidas. As informações disponíveis na literatura indicam que, dependendo do tipo de extrato vegetal utilizado para a produção de nZVI, obtemos nanopartículas com vários tamanhos e valores de área específica. A síntese verde também pode ser limitada pela redução incompleta de ferro a nZVI por extratos de plantas, resultando na formação de outras formas de ferro, óxidos de ferro de hidróxidos, no decurso do processo (HUANG et al., 2014).

2.7 INJEÇÃO SOB PRESSÃO

A técnica de injeção sob pressão é uma das técnicas de tratamento de solos mais utilizadas no mundo inteiro. A técnica consiste no jateamento de calda de cimento, juntamente com ar e/ou água em uma pressão que pode atingir 550 vezes a pressão atmosférica. Esse processo acaba por remover e misturar o solo, produzindo um cilindro de cimento consolidado.

A utilização de injeção de calda de cimento começou no Japão, no início de anos 70 do século XX com o aparecimento do processo CCP (Chemical Churning Pile), desenvolvida pelo Japonês Nakanishi. O processo consiste em utilizar substâncias químicas e cimento injetados a alta pressão (sistema simples). Mais tarde, Teruo Yahiro desenvolveu um sistema de três jatos, com o objetivo de cortar o solo e envolvê-lo com calda de cimento. O sistema apresenta três jatos, uma vez que existem três fluidos diferentes no processo de injeção sob pressão: água, ar e calda de cimento. Em seguida outras variações da técnica de injeção sob pressão surgiram rapidamente, uma evolução bastante importante da técnica foi realizada por um grupo de Japoneses “Kajima”, designada por “Jumbo Special Grout”, que consistia na possibilidade de controlar o material à distância por um processador de Jet. Após o desenvolvimento da técnica de injeção sob pressão no Japão, houve uma expansão da técnica a outros Países como, Itália e no Reino Unido em 1974. Em 1980 surgiu no Brasil, Estados Unidos da América, Argentina,

Uruguai, Venezuela e em meados dos anos 80, a técnica começou a ser utilizada em diversos países da Europa, tais como Alemanha e França, entre outros (RIBEIRO, 2010).

De acordo com Pinto et al. (2010), a utilização dessa técnica tem sido de grande importância nas construções de Engenharia Civil em meio urbano. A realização de fundações indiretas, execução de contenções através de cortinas de colunas pela aplicação da técnica de injeção sob pressão, reforço e recalques de fundações, são alguns exemplos onde a utilização desta técnica de tratamento de solo tem sido freqüente.

A técnica de injeção sob pressão apresenta uma grande versatilidade no melhoramento dos solos, uma vez que pode ser aplicada num elevado tipo de solos. Pode ser utilizada desde em solos incoerentes, tais como areias, seixos e cascalho assim como em solos coesivos como é o caso da argila e das siltes (RIBEIRO, 2010).

O sistema de injeção sob pressão pode ser classificado em monofluido, bifluido ou trifluido, conforme o número de fluidos jateados de forma simultânea no solo, conforme exemplificado na Figura 6.

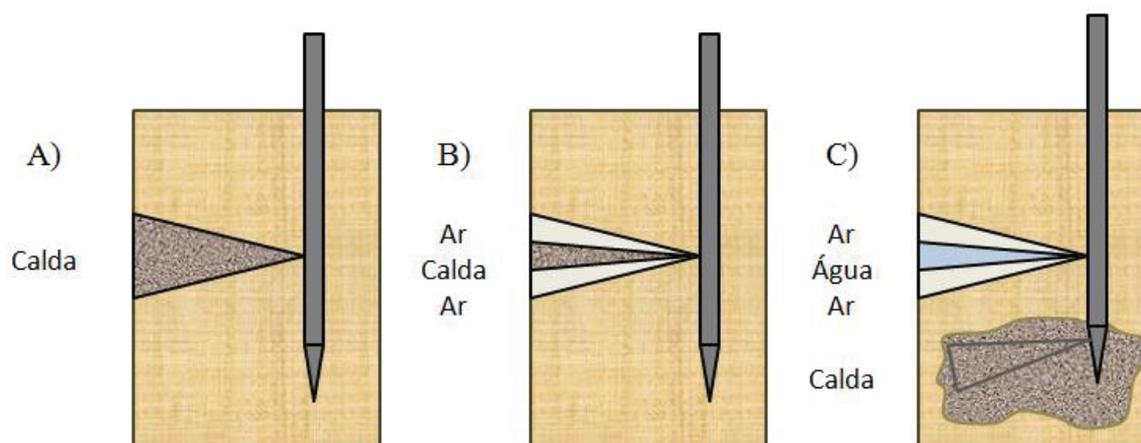


Figura 6. Sistemas de injeção sob pressão: a) Monofluido, b) Bifluido e c) Trifluido.

De acordo com Carletto (2009), os sistemas de injeção sob pressão se diferenciam pelo potencial de cada um deles em desagregar o terreno, o qual aumenta quando se utiliza o sistema bifluido ao invés do monofluido ou o trifluido ao invés do bifluido. De fato, com o sistema trifluido são obtidos os máximos diâmetros de colunas possíveis com a tecnologia. A técnica aplica-se, em princípio, a qualquer tipo de solo, sem restrições granulométricas, geológicas ou de presença de água. As colunas podem ser executadas a partir da superfície do terreno, na direção vertical ou inclinada, ou ainda, a partir da frente de escavação de túneis para a formação de escudos subhorizontais de pré-revestimento.

No sistema de injeção sob pressão, para fins de remediação de solo contaminado, devem ser previamente definidos parâmetros para otimização da técnica, tais como: velocidade de subida da haste, pressão da injeção, concentração da suspensão injetada, diâmetro da haste e número de microfuros presente na mesma.

3. CONCLUSÕES

Na presente dissertação apresentou-se a técnica de injeção sob pressão de suspensão de nZVI para remediação de solo argiloso contaminado com cromo hexavalente, sendo essa técnica o elemento fundamental na realização da dissertação. Na seqüência são apresentadas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido para aplicação da técnica.

- A suspensão de nZVI promoveu, em ensaios de bancada, uma redução de concentração inicial do contaminante (100 mg/kg) de aproximadamente 97% utilizando a concentração 100 g/kg de nZVI e redução de 100% do contaminante para a concentração de 150 g/kg ao final do experimento.

- A montagem do equipamento para aplicação da técnica de injeção sob pressão se mostrou eficiente, destacando que a dispersão da suspensão de nZVI ocorreu de forma homogênea nos raios e profundidades em todos os corpos de prova.

- Os valores ótimos obtidos de pressão, concentração da suspensão de nZVI injetada e velocidade de subida da haste no processo de injeção em escala reduzida são de 600 kPa, 12,5 g/kg e 12,5 cm/min respectivamente, para uma concentração de 100 mg/kg de contaminante.

- pH e umidade do solo são parâmetros de importante monitoramento para a eficiência do processo de remediação do solo contaminado com Cr^{6+} , uma vez que determinam a mobilidade de contaminante e agente redutor no meio reacional.

- O processo de nanoremediação utilizando a técnica de injeção sob pressão de nZVI, alcançou a eficiência de redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} em níveis aceitáveis pela legislação em áreas industriais estabelecidos pela CETESB, alcançando uma redução global de 91,4% da concentração inicial do contaminante, sendo que a atenuação natural reduziu apenas 6,5% do contaminante ao final do experimento.

- O processo de injeção de água em solo contaminado com Cr^{6+} não alterou a concentração inicial do contaminante do corpo de prova, provando que não houve lixiviação do mesmo.

4. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Automatizar o equipamento de injeção para aumentar a eficiência do processo em escala reduzida;
- Utilizar sistema bi e trifluído no processo de injeção para remediação do solo;
- Sintetizar novos agentes redutores para remediação de solos contaminados com cromo hexavalente;
- Utilizar a técnica de injeção sob pressão para remediação de solos contaminados com outros metais contaminantes;
- Realizar ensaios de remediação de solos em escala de campo utilizando o sistema de injeção sob pressão.

5. REFERÊNCIAS

[ATSDR]. **Toxicological profile for chromium**. Department of Health e Seviles. Agency For Toxic Substances And Disease Registry, 2000. Disponível em: <<http://www.astdr.cdc.gov>>. Acesso em: 22 jan 2017.

[WHO]. **World Health Organization Chromium**. Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.who.int>>. Acesso em: 15 maio 2017.

ABRAMENTO, M., KOSHIMA, A., & ZIRLIS, A. C. Reforço do terreno. In HACHICH, W. et al. **Fundações: teoria e prática**. 41-56, 1998.

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria de cortume como pigmentos cerâmicos**. Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

ALLOWAY, B. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. **Ontario: Springer**. 3. ed. , 613 p, 2010.

ALMODOVAR, M. N. **A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP**. Tese de doutorado - Instituto de Geociências - USP , 2000.

ATKINS, P.W. & JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. São Paulo: Bookman, 1999.

BAYER, V. **Estudo da extração de cromo hexavalente pela técnica de membranas líquidas surfactantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes**. Dissertação de mestrado. PPGEQ UFMG , 143 p, 2005.

BEAR, J. Dynamics of fluids in porous media. **New York: Dower Publications**, 764, 1972.

BONATTO, J. **Bioaumentação in situ em solo residual de basalto contaminado com biodiesel**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo , 2013.

BOZKURT, S., MORENO, L., & NERETNIEKS, I. Long-Term processes in waste deposits. **The science of the total environmental**. v 250. n. 1-3, 101-121, 2000.

BYSTRZEJWSKI, M. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles via solid state reduction of iron oxide nanoparticles. **J. Solid State Chem**. 184 , 1492-1498, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.018>>. Acesso em: 22 agosto 2017.

CADIOLI, L. P., & SALLA, L. D. Nanotecnologia : um estudo sobre seu histórico , definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista Ciencias Exatas e Tecnologia**, Belo Horizonte, v. 1, n. 1 , p98-105, 2006.

CANARIO, P.G.G. **Processo de investigação de áreas contaminadas: análise crítica e estudo de caso**, 2018.

CARLETTO, M. F. **Jet Grouting (sistema monofluido): um método teórico simplificado para a previsão do diâmetro das colunas**. Tese de Doutorado apresentado a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo , 5-20, 2009.

CAVALLET, L., CARVALHO, S., & FORTES, N. Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos. **Ambient. Água**, Taubaté v.8, n3 , 229-238, 2013.

CETESB. Portal do Governo do Estado de São Paulo. **Procedimento para a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas**, 2018, Disponível em: <<https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em: 26 abril 2018.

CETESB. Portal do Governo do Estado de São Paulo. **Relação de áreas contaminadas**, 2017, Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em 23 abril 2018.

CHAVES, E. V. **Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas Senna multijuga, Schizolobium amazonicum e Caesalpinia echinata**. Tese de Doutorado em Biotecnologia da Universidade Federal do Amazonas , 5-25, 2008.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE-CONAMA. **Resolução conama nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário oficial da União, 30 Dez. 2009.

CONCIANI, R. **Estudo Comparativo da Mobilidade de Contaminantes Inorgânicos em Solos Laterítico e Não Laterítico**. Tese de Doutorado, Publicação G.DM-124/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016.

CONCIANI, R. **Estudos de barreiras de solo compactado para retenção de contaminantes**. Dissertação de Mestrado, Publicação GDM 194/2011, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF ,2011.

COSTA, J. B. Caracterização e Constituição do Solo. **Fundação Calouste GuiBenkian**. Lisboa, Portugal , 527, 1973.

CRANE, R. A., & SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. **J. Hazard. Mater**, 211-212, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>>. Acesso em: 05 outubro 2017.

CUNDY, A. B., HOPKINSON, L., & WHITBY, R. L. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. **Science of the Total Environment**, 400, 42-51, 2008.

DYMINSKI, A. S. Contaminação de solos e águas subterrâneas. **Revista águas subterrâneas**, 19 p, 2006.

FADIGAS, F. S., AMARAL-SOBRINHO, M. N., MAZUR, N., ANJOS, L. H., & FREIXO, A. A. **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros**. Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia (AGRUFBA) , 1-9, 2002.

FERREIRA, H. S., & RANGEL, M. C. (2009). Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova, São Paulo*, v. 32, n. 7 , p. 1860–1870.

FETTER, C. Contaminant Hydrogeology. **Macmillan Publishing Company, U.S.** , 458 p, 1992.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3º Ed. Rio de Janeiro: LTC. 744-756, 2002.

FOLKES, D. J. (citado por Nobre 1987). Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the of liners. **Canadian Geotechnical Journal**. v.19. 1982 , 320-344.

FRANCO, D. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**. Tese de doutorado. Instituto de Química. Unicamp, 2008.

FREEZE, R. A., & CHERRY, J. A. Groundwater. **Prentice Hall, Inc. U.S.**, 604, 1979.

FROIS, S. R. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Química Nova**, v. 34, p. 462-467, 2012.

GHEZZI, J. L. Characterization of environmental nano- and macrocolloid particles extracted from selected soils and biosolids. **Applied and Environmental Soil Science**, New York, 2014.

GROHMANN, F. Superfície Específica do Solo de Unidades de Mapeamento do Estado de São Paulo. I - Estudo de Perfis com Horizonte B Textural e Horizonte B Latossólico. Bragantia, **Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**. v.31 , Campinas, SP, 1972.

HOAHG, G. E., COLLINS, J. B., HOLCOMB, J. L., HOAGH, J. R., NADAGOUDA, M. N., & VARMA, R. S. Degradation of bromothymol blue by "greener" nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. **J. Mater. Chem.** v.19, 8671-9677, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B909148C>>. Acesso em: 21 dezembro 2017.

HOCH, L. B., MACK, E. J., HYDUTSKY, B. W., HERSHMAN, J. M., SKLUZACEK, J. M., & MALLOUK, T. E. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. **Environ. Sci Technol.** v.42 , 2600-2605, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es702589u>>. Acesso em: 14 janeiro 2018.

HU, N., LI, Z., HUANG, P., & TAO, C. Distribution and mobility of metals in agricultural soil near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**, 19-26, 2006.

HUANG, L., WENG, X., CHEN, Z., MEGHARAJ, M., & NAIDU, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc* **130**, 295-301, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.037>>. Acesso em 21 março 2018.

ITANI, A., & JUNIOR, A. V. Meio Ambiente e Saúde: Desafios para gestão. *InterfaceEHS*, 1-12, 2006.

IWAI, C. K. **Avaliação da qualidade das águas subterrâneas e do solo em áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos em municípios de pequeno porte. Aterro sanitário em valas.** Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Saúde Pública, USP - São Paulo, 2012.

JAMEI, M. R., KHOSRAVI, M. R., & ANVARIPOUR, B. Investigation of ultrasonic effect on synthesis of nano-zero valent-iron particles and comparison with conventional method: ultrasonic effect on synthesis of nZVI particles, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **8**, 767-774, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/apj.1720>>. Acesso em: 29 novembro 2017.

JANG, M., LIM, M., & HWANG, Y. S. Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. *Environmental Health and Toxicology*, Berlin, v. 29, 1-9, 2014.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. **Boca Raton** 4 ed. New York, 2011.

KARN, B., KUIKEN, T., & OTTO, M. Nanotechnology and in-situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Ciência e Saúde Coletiva*, 16, (1) 165-178, 2011.

KELLER, W., CHERNICHARO, C. A., LAUFFER, J., & MOREIRA, R. V. (s.d.). **O cromo nos resíduos sólidos de curtumes - Imobilização em materiais cerâmicos.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

KNOP, A., & THOMÉ, A. **Movimento de Contaminantes no Solo.** Programa de Pós Graduação em Infra-estrutura e Meio Ambiente - UPF, 2008.

LAKE, D. J. Sludge disposal to land. Heavy metals in wastewater an sludge tretment process. *CRC. Tretment and disposal*. v.2, 92-124, 1987.

LIU, W. J., QIAN, T. T., & JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chemical Engineering Journal*, p.448-463, 2015.

LIU, Z.G.; ZHANG, F.S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs. *Bioresource Technol.* v. 101, p. 2562-2564, 2010.

LUCHESE, E. B., FAVERO, L. B., & LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo. Teoria e Prática.** Editora Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 2 ed, 2002.

MACHADO, S., GROSSO, J. P., NOUWS, H. A., ALBERGARIA, J. T., & DELERUE-MATOS, C. Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles. **Sci. Total Environ.**, 496. 233-240, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.058>>. Acesso em: 14 jan 2018.

MACHADO, S., PINTO, S. L., GROSSO, J. P., NOUWS, H. A., ALBERGARIA, J. T., & DELERUE-MATOS, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree lead extracts. **Sci. Total Environ.**, 445-446, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>>. Acesso em: 21 abril 2018.

MAGALHÃES, E. F. **Uso de espumas de poliuretano na extração de índio de meio iodeto.** Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

MANZOORI, J. L., SOROURADDIN, M. H., & SHEMIRAN, F. (1996). *Anal. Lett* 2007.

MARCELO, C. R. **Degradação de poluentes orgânicos empregando partículas metálicas.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 2017.

MARCOLAN, L. O. **Investigação hidrogeológica do cromo no Aquífero Adamantina no município de Urania SP.** Dissertação de Mestrado - PPGRMH - São Paulo , 2009.

MATTIASO. Nova fase para a gestão de solos contaminados – Resolução CONAMA N° 420 é novo instrumento para prevenção, punição e referência sobre qualidade de solos no País e é vanguarda na América Latina. **Água e meio ambiente subterrâneo**, 18-21, 2010.

MCKINNON, A. E. *Green logistics: Improving the environmental sustainability of logistics.* **Kogan Page Publishers**, 2015.

MELLO, L. G., & BOSCOV, M. E. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. **Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG.** v.4. Brasília , 195-214, 1998.

MENEGHETTI, L. **Biorremediação na descontaminação de um solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. Área de concentração: Infra-estrutura e Meio Ambiente, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Diretrizes para elaboração de estudo de avaliação de risco à saúde humana por exposição a contaminantes químicos.** Secretaria de vigilância em saúde, 2010.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Áreas contaminadas**, 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas>>. Acesso em: 15 abril 2018.

MONCADA, M. P. **Estudo em laboratório de características de colapso e transportes de solutos associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico.** Dissertação (Mestrado

em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUCRJ , Rio de Janeiro, 2004.

MORITA, D. M. **Prevenção e poluição da água e do solo causada por resíduos industriais perigosos**. D.M Morita - São Paulo, 2011.

MUELLER, N. C., BRAUM, J., BRUNS, J., CERNIK, M., RISSING, P., RICKERBY, D., et al. Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe. **Environmental Science Pollution Research**, v.19 , 550-558, 2012.

NANOIRON s.r.o. Nanoiron, Future technology, 2017. Disponível em: <<http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s>>. Acesso em: 06 fev 2017.

NASCENTES, R. D. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Viçosa, 2006.

NERI, T. S. **Estratégias de microextração em fases sólida e líquida para determinação de cobre e cromo em água empregando técnicas eletroanalíticas e espectrométricas**. Tese de doutorado. PPGQ - Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

NOBRE, M. M. **Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, 1987.

PATIL S, S. E. Nanoparticles for environmental clean-up: a review of potential risks and emerging solutions. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 5 , p. 10-21, 2016.

PEREIRA, J. L., & ROHLFS, D. B. (s.d.). Exposição de populações a áreas contaminadas: avaliação de riscos como instrumento de gestão. Disponível em: <1-20. <http://www.cppls.pucgoias.edu.br>>. Acesso em: 02 junho 2017.

PEREIRA, W. S., & FREIRE, R. S. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. **Química Nova**. Vol. 28, N. 1 , p. 130-136, 2005.

PINTO, A. E FALCÃO, J. **Consolidação e reforço de terrenos. Tuneis e obras subterrâneas em meio urbano**. Lisboa : Sociedade Portuguesa de Geotecnia., 2010.

REDDI, L. N., & INYANG, H. I. Geoenvironmental Engineering - Principles and Applications. **Marcel Dekker**, 494, 2000.

REGINATO, C. **Aplicação de nanoferro para remediação de solos residuais contaminados com contaminantes orgânicos e inorgânicos**. Qualificação Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

RIBEIRO, A. L. **Técnica de tratamento de solos - Jet Grouting. Acompanhamento de um caso real de estudo - Cais de Santa Apolónia e Jardim do Tabaco**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 2010.

RICHARD, F., & BOURG, A. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, 808-816, 1991.

RODRIGUES, A. D., SANTOS, A. M., SANTOS, F. S., PEREIRA, A. C., & SOBRINHO, N. B. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. **Revista virtual de química**, 262-276, 2016.

RONQUIM, C. C. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa**, 1º Ed, 2010.

RUTHVEN, D. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America> Wiley - **Interscience Publication** , 1-13, 221-270, 1984.

SAJN, R. A. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. **Journal of geochemical exploration**, 1-16, 2013.

SHAN, G., YAN, S., TYAGI, R., SURAMPALLI, R., & ZHANG, T. Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: review. **Pract. Period. Hazarz. Toxic Radioact. Waste Manage**, 110-119, 2009. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2009\)13:2\(110\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2009)13:2(110))>. Acesso em: 18 julho 2017.

SINGH, R. P., SINGH, R., & MISRA, V. Remediation of Cr(VI) contaminated soil by Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) entrapped in Calcium Alginate Beads. **2nd International Conference on Environmental Science and Development**. IPCBEE vol. 4 IACSIT Press, Singapore, 2011.

SOARES, M. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo.) - **Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas**. Escola Superior de Agricultura. , 202f, 2004.

SPARKS, D. L. Environmental Soil Chemistry. **Academic Press**, San Diego, 1996 .

STANIN, F. The transport and fate of chromium (VI) in the environment. In: GUERTIN, J., JACOBS, J.A., AVAKIAN, C.P. Cr (VI) **Handbook**, 156-214, 2005.

TAO, N. R., SUI, M. L., LU, J., & LUA, K. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. **Nanostruct. Mater.** v.11, 4333-440, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00324-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00324-4)>. Acesso em 04 agosto 2017.

THOMÉ, A., KRISHNA, R., REDDY, C. R., & CECCHIN, I. Review of Nanotechnology for soil and Groundwater Remediation: Brazilian Perspectives. **Water Air Soil Pollut**, 2015.

TREBIEN, D. P. **Influencia dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente redúzeis e umidade na oxidação de cromo no solo**. 1994. Tese de doutorado - Faculdade de Agronomia - UFRGS - Porto Alegre.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **EPA's cleaning up the nation's waste sites: markets and technology trends**, 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/30years.htm>>. Acesso em: 06 janeiro 2018.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites. EPA /540R-95/512** , 1995. Office of Research and Development, Washington, D.C.

VIEIRA, G. B. **Uso de nanopartículas de ferro zero valente na remediação de solos contaminados: degradação redutiva do azul de metileno**. Dissertação de mestrado. PPGEQ. UFSC, 2014.

VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo: com ênfase em solos arenosos**. 2º Ed. São Paulo. Editora Agronômica Ceres Ltda, 1975.

VIRGA, R. H., GERALDO, L. P., & SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Instituto de pesquisas científicas - IPECI** , 1-7, 2007.

WANG, C. B., & ZHANG, W. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, 1997. **Environ. Sci. Technol** **31** , 2154-2156. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es970039c>>. Acesso em: 13 dezembro 2017.

ZHANG, R., WANG, B., & MA, H. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. **Desalination, Amsterdam**, v. 255, n. 1-3, , 61-66, 2010.