

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

RELATÓRIO FINAL

Relatório de Execução Material do Projecto

PROTÓCOLOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DIMENSIONAMENTO DE BARREIRAS REACTIVAS PERMEÁVEIS

REFERÊNCIA DO PROJECTO Nº POCI/ECM/59779/2004

JULHO DE 2008

Participaram na execução deste projecto os seguintes investigadores

António Manuel Antunes Fiúza (Coordenador)
Maria Cristina da Costa Vila
Aurora Magalhães Futuro da Silva
Alexandre Júlio Machado Leite
António Vega y de la Fuente
Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos
Maria Aurora Soares da Silva

e ainda os seguintes alunos de Licenciatura e/ou de Mestrado

Elizabeth Vieira
Teresa Silva
Diana Dias
Marlene Miranda
Goreti Carvalho

This report is divided into three sections:

- Section 1: Research conducted with chlorinated organic compounds;
- Section 2: Research developed for metallic anions, specially chromium;
- Section 3: Design and simulation of reactive permeable barriers.

The first Section describes the research performed in relation to the destruction of trichloroethylene in reactive permeable barriers (RPB) using iron chips: preliminary tests, batch tests, continuous tests in columns. The results obtained are also compared with alternative technologies, namely oxidation-in-situ and reduction-in-situ using nanoparticulate iron. Efficiencies obtained with different types of iron are also compared. The methods, procedures and equipped used are described in detail.

The second section concerns the research accomplished relatively to the reduction of Cr(VI) to Cr(III) done by iron granules. The results obtained in batch tests and in columns are described in detail. An interpretation for the phenomenology of the reaction could be done through the usage of sophisticated methodologies, namely using an electronic scanning microscope. A new kinetic model was developed based on the heterogeneous nature of the reaction occurring. The experimental procedures are also described.

Finally, in the last section it is presented an integrated methodology for designing and simulating the behaviour of the RPB, considering simultaneously the hydrogeology and the chemical reaction. First, the hydrogeological behaviour of the aquifer is compared for different geometric configuration of the funnel and gate barriers. Next, a kinetic model relating the chemical behaviour and the residence time to the properties of the water flow, both through the aquifer and the barrier, is considered leading to a methodology for designing a RPB. Finally, for a case study, a barrier is designed and its behaviour is simulated in steady and transient conditions.

Índice

Parte 1. Tratamento de Compostos Orgânicos Clorados	8
1. Introdução Teórica 1 – Desalogenação Redutiva do TCE pelo Ferro Elementar	8
2. Ensaio Laboratoriais Preliminares	9
2.1. Campanha de ensaios preliminar	9
2.2. Ensaio Efectuados – Recolha da Amostra	9
2.3. Caracterização inicial de alguns parâmetros físicos e bioquímicos da água	10
3. Ensaio Descontínuos	11
3.1. Ensaio com Ferro Granulado	11
3.2. Ensaio de destruição do TCE com Reagentes Alternativos	12
3.2.1. Ferro elementar nanoparticulado	12
3.2.1.1. Introdução Teórica	12
3.2.1.2. Resultados obtidos	12
3.2.2 – Oxidação pelo KMnO ₄	14
3.2.2.1. Introdução Teórica	14
3.2.2.2. Resultados Obtidos	15
3.2.3. Ensaio com Reagente de Fenton	16
3.2.3.1. Introdução Teórica	16
3.2.3.2. Resultados Obtidos	18
3.3. 2ª Campanha de Ensaio Preliminares	19
3.3.1. Ensaio com Ferro Granulado	19
3.3.2. Ensaio com Ferro nanoparticulado	20
3.3.3. Ensaio com permanganato de potássio	21
3.3.4. Ensaio com Reagente de Fenton	23
4. Ensaio Preliminares em Coluna	24
4.1. Permanganato de Potássio	25
4.2. Ferro Nanoparticulado	26
4.3. Ensaio com água	27
5. Ensaio Descontínuos com diferentes qualidades de ferro	28
5.1. Ensaio com Ferro Comercial	28
5.2. Ensaio com Ferro de Elevado Grau de Pureza	29
5.3 Ensaio com Ferro Nanoparticulado	30
5.4. Ensaio com tratamento prévio da superfície	32
6. Ensaio em Coluna	33
6.1. Introdução	33
6.2. Calibrações	33
6.3. Experimentação e Resultados	34
7. Nova campanha de ensaios descontínuos	37
7.1. Primeiro Conjunto de Experiências	38
7.2. Segundo conjunto de Experiências	39
7.3. Ensaio batch com solução TCE em metanol	41
8. Métodos Experimentais	48
8.1. Cromatografia em Fase Gasosa	48
8.2. Gás de Arraste	48
8.2.1. Injectador com Partição de Fluxo (split-splitless injector)	49
8.3. Coluna Cromatográfica	49
8.3.1 Coluna Capilar TRB-5	49
8.3.2 Programação de temperatura	49
8.4. Detector	49
8.4.1 Detector por captura electrónica	50
8.5 Preparação da Amostra	50
8.5.1 Microextração em Fase Sólida (SPME)	50

8.6 Reacção de desalogenação	52
9. Equipamentos e Procedimentos	54
9.1 Equipamento Analítico	54
9.2 Reagentes	55
9.3 Procedimentos	55
9.3.1 Calibrações	55
9.3.1.1 Calibração da bomba	55
9.3.1.2 Calibração do cromatógrafo	55
9.3.2 Ensaio em coluna	56
9.3.3 Ensaio descontínuos	57
9.3.3.1 Ensaio descontínuos (1)	57
9.3.3.2 Ensaio batch (2)	57
9.3.3.3 Ensaio batch (3)	57
Parte 2. Tratamento de Aniões Metálicos – Cr (VI)	59
1. Ensaio Descontínuos Preliminares	59
1.1. Preparação de soluções e calibração	59
1.2. Ensaio com ferro de elevada pureza	59
1.3. Ensaio com ferro granulado	60
1.4. Estudo do efeito da oxidação superficial dos grânulos de ferro	61
1.5. Determinação de ajuste e parâmetros cinéticos.	63
1.6. Influência da massa de Ferro no rendimento de descromitização	64
1.6.1. Primeira série de ensaios	64
1.6.2. Nova série de Ensaio	65
1.7. Determinação de Parâmetros Cinéticos admitindo uma cinética de 1ª ordem	67
1.8. Estudo da influência da Temperatura	68
1.9. Parâmetros cinéticos à temperatura ambiente	70
1.10. Estudo da Influência do pH	71
2. Ensaio Contínuos em Coluna	73
2.1. Metodologia Genérica	73
2.2. Testes Preliminares:	74
2.2.1. Influência da velocidade específica de passagem da solução:	75
2.2.2. Evolução temporal da Frente de Descromitização	77
2.2.3. Influência da concentração	78
2.2.4. Influência do modo de colocação do ferro no interior da coluna	79
3. Estudo da fenomenologia da reacção	80
3.1. Metodologia	80
3.2. Estudo por DRX	80
3.3. Estudo por microsonda electrónica	81
3.4. Conclusão – Formação de precipitados mistos	83
4. Utilização de um modelo apropriado a cinéticas heterogéneas	83
4.1. Introdução	83
4.2. Estudo do estado da superfície do Ferro	84
4.3. Estudos Cinéticos	86
4.3.1 Influência da superfície específica	86
4.3.2 Influência da Temperatura	88
4.3.3 Influência do pH	89
4.3.4 Influência da concentração inicial em crómio.	90
4.4. Determinação da ordem da reacção química	91
4.5. Estimativa da velocidade específica	92
5. Métodos Experimentais	94
5.1. Introdução	94
5.2 - Métodos Analíticos Utilizados	94
5.2.1 - Método Colorimétrico	94
5.2.2 - Espectometria	95
5.2.2.1. Espectómetro	96
5.2.2.2. Espectómetro de Ultra Violeta	96

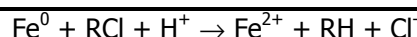
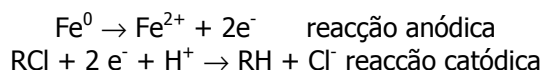
5.2.2.3. Procedimento	97
5.3. Material e métodos para a análise colorimétrica	97
5.3.1 - Material	97
5.3.2. Reagentes	97
5.3.3. Equipamento	98
5.4. Procedimento experimental	98
5.4.1. Procedimento no espectómetro	98
5.5. Curva de Calibração	98
Parte 3 – Projecto e Simulação de BRP	100
1. Modelo hidrogeológico	100
1.1. Lei de Darcy	100
1.1.1. Introdução - Lei de Darcy - Forma Integral	100
1.1.2. Forma diferencial da lei de Darcy	101
1.2. Equações de transporte convectivo da água subterrânea	103
1.3. Definição do exemplo paradigmático	104
1.4. Caracterização do movimento da água subterrânea antes da construção da barreira	105
1.5. Estudo da Influência da Geometria da Barreira no transporte	106
1.5.1. Caso 1 - Barreira perpendicular à direcção do Escoamento	106
1.5.2. Exemplo 2 – Barreira tipo funil e comporta - ângulo de 70°	107
1.5.3. Exemplo 3 - Barreira funil e comporta – ângulo 35,5°	108
1.5.4. Exemplo 4- Barreira funil e comporta – ângulo 84,28 °	110
1.5.5. Exemplo 5 – Configuração em L	111
1.5.6. Exemplo 6 – Configuração múltipla	113
1.5.7. Exemplo 7 – Configuração oblíqua múltipla	114
2. Determinação da cinética	115
2.1. Degradação de compostos sem formação de produtos intermédios	115
2.2. Degradação com formação de produtos intermédios	116
3. Aplicação ao dimensionamento de uma barreira	117
3.1. Dados iniciais	117
3.2. Dimensionamento	118
3.3. Simulação do regime hidráulico através da barreira	119
3.4. Simulação do comportamento no interior da barreira permeável	120
3.4.1. Simulação 1 – Condição de Fluxo constante na fronteira	121
3.4.2. Segunda simulação – Condição de Fluxo constante entre regiões de diferente concentração	122
Parte 4 – Comparação entre objectivos planeados e atingidos	124
BIBLIOGRAFIA	125

Parte 1. Tratamento de Compostos Orgânicos Clorados

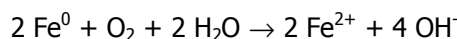
1. Introdução Teórica 1 – Desalogenação Redutiva do TCE pelo Ferro Elementar

Os compostos orgânicos halogenados tais como o tricloroeteno (TCE) e o tetracloreto ou percloroeteno (PCE) podem ser degradados por reacção na superfície do Fe(0). Trata-se de uma desalogenação redutora abiótica envolvendo a corrosão do Fe(0) pelo hidrocarboneto halogenado.

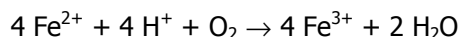
Podemos subdividir a reacção em duas reacções



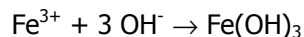
Se as condições forem aeróbias (concentrações em oxigénio da água subterrânea elevadas) o oxigénio dissolvido é normalmente o oxidante preferencial, podendo competir com os hidrocarbonetos halogenados



Os hidrocarbonetos clorados, tais como o TCE têm um potencial de oxidação-redução idênticos aos do oxigénio. Se a equação anterior gerar uma quantidade de ferro suficiente este pode ser oxidado a Fe(III)



que pode precipitar na forma de hidróxido aos pH típicos elevados verificados durante a corrosão do ferro

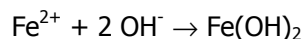


A corrosão do ferro pode gerar grandes quantidades de óxidos e hidróxidos de ferro que podem exercer efeitos importantes no sistema reactivo. O rápido consumo do oxigénio dissolvido na entrada de uma formação subterrânea a que foi adicionado ferro, originando estes precipitados, pode ter um impacte assinalável na condutividade hidráulica.

A corrosão anaeróbia do ferro pela água dá-se lentamente:

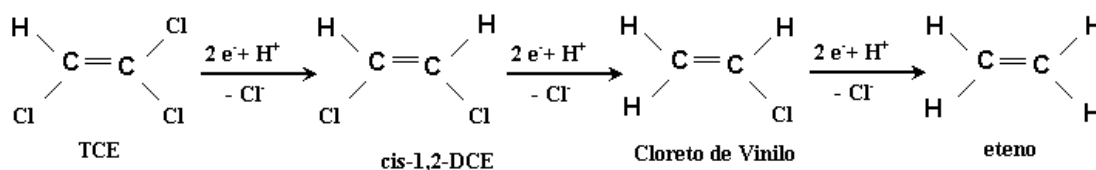


Esta reacção origina um aumento do pH num sistema levemente tamponizado, originando hidróxidos ferrosos



A formação destes precipitados pode ocluir a superfície do ferro e afectar as propriedades óxido-redutoras do sistema. Contudo parece que este revestimento passivo é convertido em magnetite que é não passivadora e que permite velocidades de degradação razoáveis no solo.

As reacções de desalogenação redutora ocorrem em passos elementares que um átomo de cloro é removido em cada passo.



O ferro elementar é frequentemente utilizado em barreiras reactivas permeáveis para promover a desalogenação de compostos orgânicos clorados.

2. Ensaios Laboratoriais Preliminares

2.1. Campanha de ensaios preliminar

Os primeiros ensaios tinham por objectivo comparar dois mecanismos possíveis de degradação dos compostos orgânicos clorados: a dasalogenação reductiva, utilizada nas barreiras reactivas permeáveis (BRP) e a oxidação in-situ. Os ensaios foram realizados em frascos escuros, fechados por tampa com rosca, sem agitação, onde se colocava 200 ml de água subterrânea e uma quantidade variável de reagente, de acordo com a estequiometria da reacção e / ou de acordo com consumos previsíveis. Os reagentes testados foram os seguintes: Permanganato de potássio (reacção de oxidação), Reagente de Fenton (reacção de oxidação), Ferro granulado (descloração reductiva) e Ferro nanoparticulado (descloração reductiva). Os resultados evidenciaram que a desalogenação reductiva apresenta cinéticas bastante mais lentas do que a oxidação.

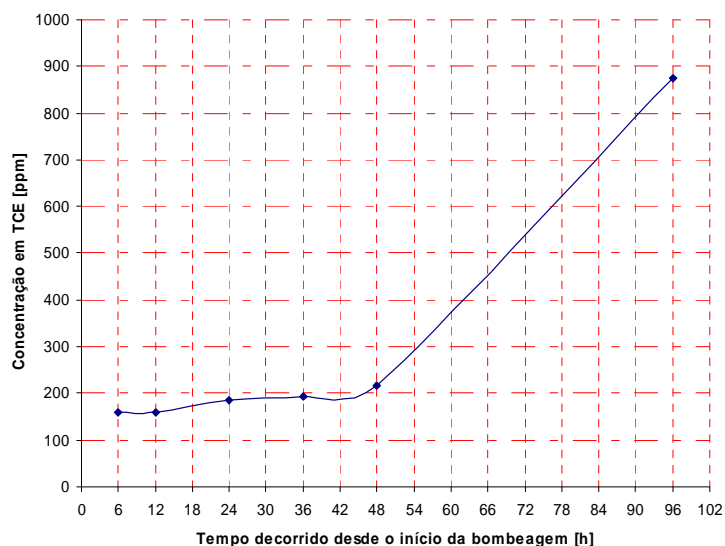
Numa fase inicial utilizou-se água subterrânea proveniente de um aquífero contaminado com TCE e numa segunda fase utilizaram-se amostras sintéticas preparadas antes dos ensaios dadas as dificuldades experimentais motivadas pela primeira opção.

2.2. Ensaios Efectuados – Recolha da Amostra

A amostra base para os ensaios foi recolhida após bombeagem directa a partir de um aquífero durante 96 horas (4 dias). Foram recolhidas amostras intermédias em intervalos de tempo espaçados para se testar a hipótese de que existiria uma parte da contaminação que constituiria uma fase imiscível autónoma localizada no fundo do aquífero. Nesse casos seria de esperar um aumento gradual das concentrações que se deveriam aproximar da solubilidade do TCE na água.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tempo de Bombeagem [h]	Concentração ppm
6	158.6
12	160.5
24	186.4
36	194.0
48	216.6
96	873.9



Apesar de não se ter atingido a solubilidade do TCE na água os ensaios confirmam a hipótese anteriormente colocada. Provavelmente o valor da solubilidade não foi atingida pelo facto de a amostra ter sido recolhida após um período de pluviosidade intensa.

2.3. Caracterização inicial de alguns parâmetros físicos e bioquímicos da água

Foi feita uma determinação dos principais parâmetros físicos e bioquímicos da água do aquífero. As determinações não foram feitas imediatamente após a recolha, mas por motivos logísticos apenas três dias depois, o que pode ter alterado o valor de alguns parâmetros, embora de forma não significativa. Os resultados obtidos foram os seguintes

Caracterização da água	
Temperatura °C	11
pH	6.361
Condutividade microS/cm	608
Salinidade	0
TDS, mg/L	619
O2 dissolvido, mg/L	6.2
% saturação O2 dissolvido	58.3
Pressão parcial O2 mbar	122.7
CBO1, mg/L	3
CBO2, mg/L	3
CBO3, mg/L	4
CBO4, mg/L	4
CBO5, mg/L	4

A condutividade apresenta valores típicos para água subterrânea: a salinidade é nula e os sólidos totais dissolvidos apresentam um valor elevado se tivermos em conta uma proporcionalidade com os parâmetros anteriores. O oxigénio dissolvido (6,2 mg/L) é típico de uma água subterrânea a esta temperatura, representando 58,3% da percentagem de saturação. Como é normal existe um déficit evidente de oxigénio dissolvido. A carência bioquímica em oxigénio (CBO) ao fim de 5 dias apresenta valores extremamente baixos (4 mg/L) o que é normal dado o facto de o TCE não ser degradável por bactérias heterotróficas aeróbias.

3. Ensaio Descontínuos

Foram descongeladas amostras da água anteriormente recolhida. O processo de descongelação lento implicou que uma parte substancial do TCE se volatilizou durante este processo, pelo que as concentrações em contaminante se reduziram substancialmente. Os ensaios foram realizados em frascos escuros, fechados por tampa com rosca, sem agitação, onde se colocava 200 ml de água subterrânea e uma quantidade variável de reagente, de acordo com a estequiometria da reacção e / ou de acordo com consumos previsíveis.

3.1. Ensaio com Ferro Granulado

Utilizou-se esferas de ferro com baixo teor em carbono, na granulometria 0,2 a 0,4 mm. A massa adicionada foi de 0,8 g que é cerca de 12 vezes a quantidade estequiométrica requerida.

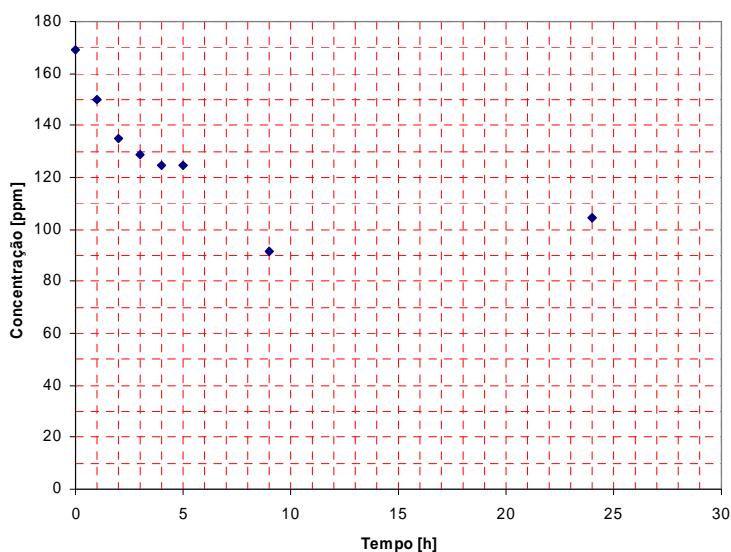
Os resultados obtidos foram os seguintes

<i>tempo h</i>	<i>Conc. ppm</i>	<i>Rendimento</i>
0	168.913	0.00%
1	149.748	11.35%
2	135.217	19.95%
3	129.043	23.60%
4	124.813	26.11%
5	124.799	26.12%
9	91.326	45.93%
24	104.446	38.17%

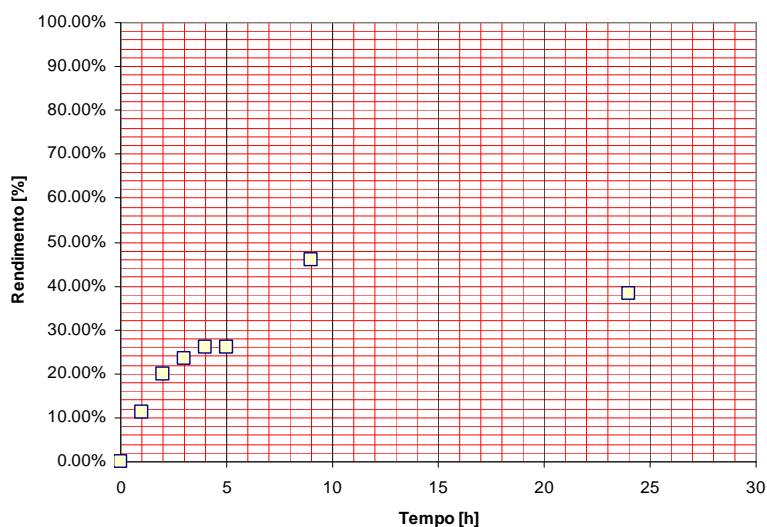
Os resultados obtidos evidenciam, apesar da existência de uma anomalia analítica, uma cinética relativamente lenta; a reacção, de desalogenação redutora não foi levada até ao fim, talvez por insuficiente tempo de contacto.

Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes

Ensaio com Ferro Granulado



Ensaio com Ferro Granulado



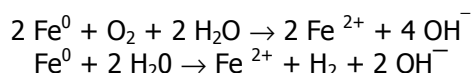
3.2. Ensaio de destruição do TCE com Reagentes Alternativos

3.2.1. Ferro elementar nanoparticulado

3.2.1.1. Introdução Teórica

O ferro elementar nanoparticulado é um agente redutor moderado altamente eficaz na transformação de uma vasta gama de contaminantes. O calibre médio das partículas é da ordem dos 70 nm, ou seja, aproximadamente igual ao diâmetro de uma célula de um microorganismo. Devido ao seu pequeno calibre as nanopartículas têm uma elevada reactividade superficial, que é cerca de 100 vezes superior à do ferro granular de calibre mais elevado. O pequeno calibre das nanopartículas permite a sua injeção em qualquer localização no interior de uma pluma de contaminação. É especialmente adaptada para injeção directa no núcleo das contaminações, quer em meios porosos quer fracturados.

Em ambiente aquoso as nanopartículas de ferro elementar reagem com o oxigénio dissolvido e, em menor extensão, com a própria água



Além destas reacções de corrosão as nanopartículas de ferro actuam como um agente redutor efectivo fornecendo directamente electrões a partir da sua superfície metálica para um contaminante adsorvido



Os produtos finais das reacções com os compostos alifáticos clorados ou são o etano ou o metano sem acumulação de produtos intermediários tais como o dicloroetano ou o monocloroetano (cloreto de vinilo). Por outro lado devido ao consumo de oxigénio e à geração de hidrogénio cria-se um ambiente redutor anaeróbio que favorece a actividade biológica de desalogenação das bactérias redutoras anaeróbias.

As concentrações máximas utilizadas à escala industrial têm sido de 35 g/L.

3.2.1.2. Resultados obtidos

No ensaio, realizado nas mesmas condições que os anteriores, adicionou-se 1 mL de uma solução de ferro nanoparticulado à água contaminada.

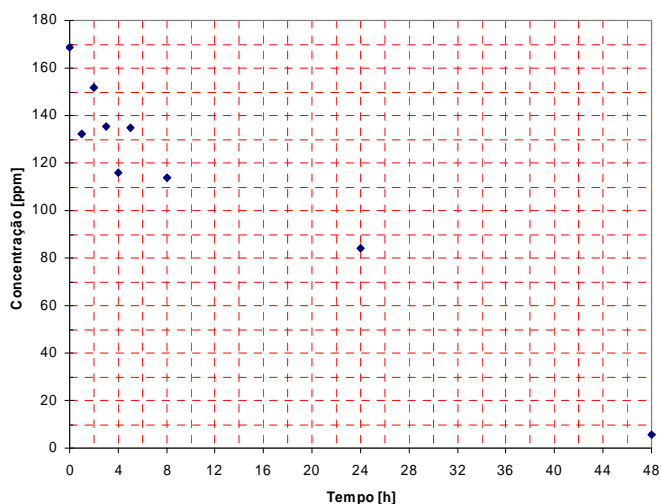
Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo [h]	Conc. ppm	Rendimento
0	168.913	0.00%
1	132.23	21.72%
2	151.88	10.08%
3	135.5	19.78%
4	116.12	31.25%
5	135.07	20.04%
8	114.08	32.46%
24	84.15	50.18%
48	5.63	96.67%

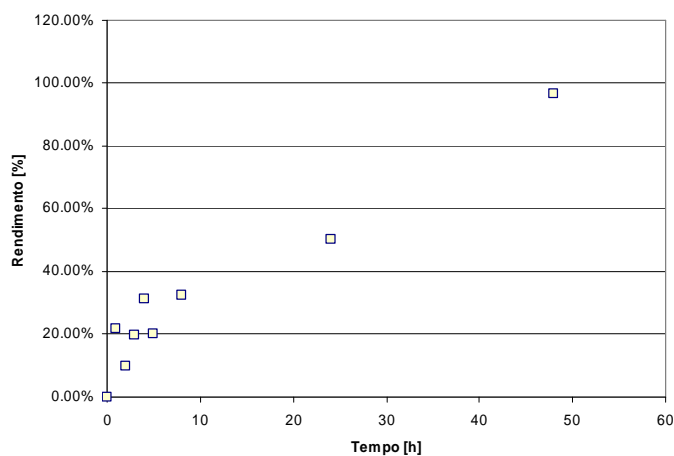
Verifica-se que a desalogenação do TCE e a sua transformação em eteno é possível com rendimentos elevados. No entanto verificar-se-ia que a cinética do processo de desalogenação redutora é muito mais lenta que a cinética do processo de oxidação. E só ao fim 48 horas se obtém um rendimento de destruição aceitável.

Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes

Ensaio com Ferro Nanoparticulado



Ensaio com Ferro Nanoparticulado



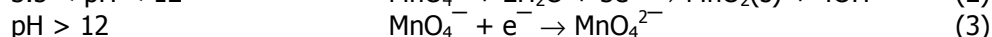
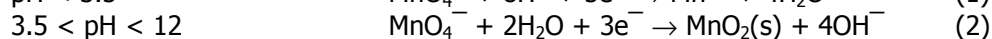
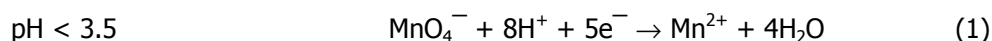
3.2.2 – Oxidação pelo KMnO₄

3.2.2.1. Introdução Teórica

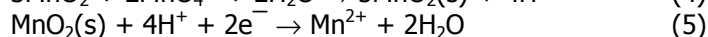
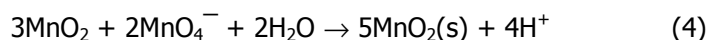
As equações 1 a 3 representam as reacções redox primárias para a oxidação do TCE pelo permanganato para vários valores de pH. Estas equações permitem-nos:

- Estimar as necessidades estequiométricas do oxidante para se obter uma completa mineralização dos contaminantes utilizando um balanço de transferência de electrões;
- Determinar produtos da reacção que sejam ambientalmente significativos.

Por exemplo a semi-reacção do permanganato em condições ácidas envolve uma transferência de 5 electrões, com produção de catiões Mn²⁺; no intervalo de pH de 3,5 a 12 a semi-reacção envolve a transferência de três electrões, sendo o MnO₂ sólido o principal produto da reacção; a pH elevados (>12) ocorre a transferência de um único electrão produzindo-se MnO₄²⁻. Nestas reacções o manganês é reduzido de Mn⁺⁷ a Mn⁺² (eq. 1), ou a Mn⁺⁴ (Eq.2) ou a Mn⁺⁶ (Eq. 3). A equação 2 representa a semi-reacção que ocorre normalmente nas condições ambientais normais e que conduz à formação de dióxido de manganês sólido.



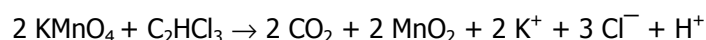
Os catiões Mn²⁺ formados podem em condições fortemente ácidas (pH < 3,5) ser oxidados pelo excesso de permanganato (que não reagiu) e formar precipitados. Contudo o MnO₂ é também naturalmente reduzido, com uma cinética lenta a Mn²⁺. Estas reacções estão representadas nas equações 4 e 5.



Destas equações pode-se concluir que a longo prazo podem eventualmente resultar elevadas concentrações de Mn²⁺ no ambiente. Essa potencial ocorrência depende do pH do meio, da massa de permanganato que reagiu, e de capacidade tampão do subsolo.

O permanganato também pode reagir com a água, mas com uma cinética extremamente lenta, resultando num consumo não produtivo de permanganato e na produção de dióxido de manganês sólido. Quando as espécies redutoras (os contaminantes ou outras espécies naturais) tiverem sido consumidas pode ficar um excesso de permanganato no subsolo após o tratamento O permanganato é um oxidante estável e pode persistir no ambiente durante meses. Por esta razão a quantidade de permanganato a introduzir deve ser calculada tendo em conta a quantidade de contaminante no subsolo. Na degradação dos compostos orgânicos clorados a oxidação envolve a transferência directa de electrões e não a formação de radicais livres (o que acontece com o peróxido de hidrogénio, o reagente de Fenton, o perdisulfato ou o ozono).

A reacção química global para a oxidação do TCE utilizando o permanganato de potássio é a seguinte:



De acordo com a estequiometria é necessária uma razão molar de 2:1 entre o permanganato de potássio e o TCE. A reacção é descrita por uma cinética de 2ª ordem.

- Estudos publicados feitos à escala laboratorial demonstram que o KMnO₄, se aplicado em quantidade suficiente, oxida eficientemente o TCE. Estudos laboratoriais mostram que a reacção é optimizada para uma razão molar de 5:1 entre o oxidante e o TCE;
- A oxidação com o permanganato envolve a rotura da ligação dupla carbono-carbono que é facilitada pelos mecanismos de oxidação a partir de radicais livres. Os produtos da reacção

envolvem o dióxido de carbono, dióxido de manganês sólido, catião potássio, aniões cloreto; estes produtos, nas concentrações em que são produzidos, são não tóxicos;

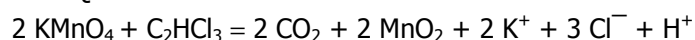
- A solução de oxidante é injectada directamente no aquífero, podendo a água tratada ser captada e reciclada após acerto da sua concentração;
- Quando existe matéria orgânica na fracção sólida do aquífero esta consome o oxidante e esse consumo pode ser significativo.

3.2.2.2. Resultados Obtidos

Utilizou-se em todos os ensaios com permanganato de potássio uma solução 0,1 M em KMnO_4 . Neste primeiro ensaio preliminar as condições operatórias foram as seguintes

Concentração TCE previsível para efeito de cálculo mg/l	250
Volume Solução ml	200
Massa de TCE mg	50
Massa molecular TCE mg/mM	131.35
Massa mM TCE	0.380

ESTEQUIOMETRIA



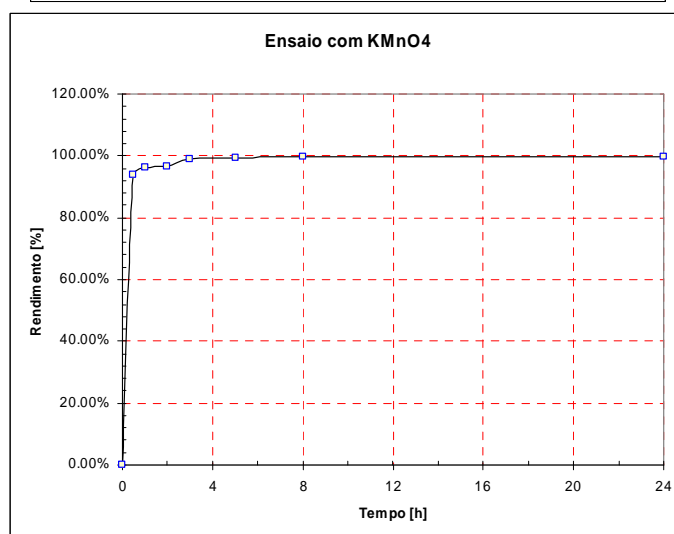
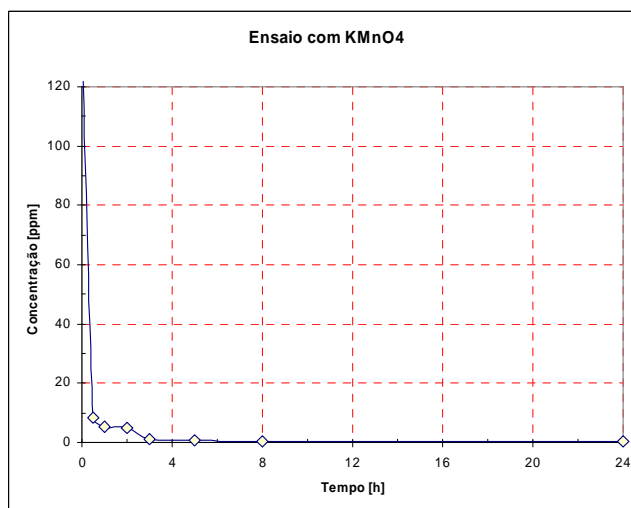
Massa Estequiométrica KMnO_4 mM	0.76
Excesso sobre a estequiometria (%)	100
Massa KMnO_4 Mm	1.52
Massa Molecular KMnO_4 mg/mM	158.04
Massa KMnO_4 mg	240.6

Concentração Solução de KMnO_4 M	0.1
Concentração Solução de KMnO_4 g/L	15.804
Volume a adicionar mL	15.23
Aumento percentual Volume	0.06

No ensaio realizado adicionou-se 15 ml de uma solução 0,1 M em KMnO_4 a 200 mL de água contaminada com TCE, num frasco escuro, sem agitação. Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo h	Conc. ppm	Rendimento
0	138.95	0.00%
0.5	8.497	93.88%
1	5.411	96.11%
2	4.77	96.57%
3	1.314	99.05%
5	0.664	99.52%
8	0.423	99.70%
24	0.421	99.70%

Graficamente temos a evolução temporal representada nos dois gráficos seguintes:

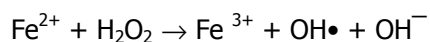


Os testes evidenciam uma cinética de decomposição do TCE extremamente rápida, tendo 94% do contaminante sido degradado na primeira meia hora. O rendimento da degradação é praticamente total.

3.2.3. Ensaio com Reagente de Fenton

3.2.3.1. Introdução Teórica

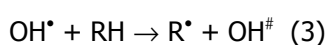
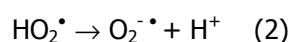
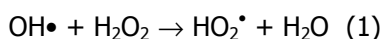
O peróxido de hidrogénio é por si só um oxidante, mas a concentrações muito baixas (<0,1%) a sua cinética não é suficientemente rápida para degradar grande partes dos compostos orgânicos antes que ocorra a sua decomposição. Contudo, a adição de um sal de Fe(II) aumenta intensamente o poder oxidativo do peróxido. Esta ampliação é atribuída à produção de radicais hidroxil (OH•). Além disso é iniciada uma reacção em cadeia que origina a formação de novos radicais. Como foi descoberta por H.J.H. Fenton a reacção de oxidação pelo peróxido, catalisada pelo ferro a pH 2,5 – 3,5, é denominada “reacção de Fenton”, e a mistura ferro/peróxido é denominada “reagente de Fenton”. Quando o pH é inferior a 5 o Fe(II) é inicialmente oxidado a Fe(III) e posteriormente reconvertido em Fe(II); assim, o ferro permanece em solução para continuar a produção de radicais hidroxil. A reacção básica em cadeia é iniciada da seguinte forma



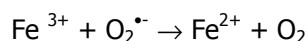
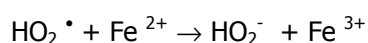
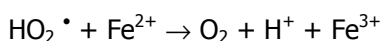
Um sistema clássico de Fenton não pode ser criado in-situ por ser difícil manter no subsolo uma concentração baixa de peróxido que seja homogénea. Na prática utilizam-se concentrações de

peróxido de hidrogénio mais elevadas, variando entre 4 a 20%, com o ferro numa solução ácida que pode ser co-injectada ou injectada separadamente. Em alguns casos pode existir ferro no subsolo em quantidade suficiente para evitar adições deste elemento. Existem sistemas de Fenton modificados tal como a utilização de elevadas concentrações de H_2O_2 , ou de peróxido de cálcio CaO_2 , com ou sem agentes quelantes. Estes sistemas são mais complicados que o sistema tradicional de Fenton. Os radicais hidroxil são agentes oxidantes extremamente fortes. Ocorre normalmente uma sequência de reacções em cadeia que pode originar iões superóxido (O_2^-), iões hidroperóxido (HO_2^-) e radicais orgânicos ($R\bullet$).

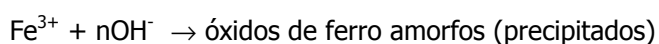
Reacções de Propagação em cadeia



Reacções de fecho da Cadeia



Quando o peróxido de hidrogénio está presente em excesso são produzidos mais radicais em comparação com a reacção de Fenton. Para além das reacções que ocorrem entre o oxidante e o contaminante orgânico (eqs. 3 e 4), também ocorrem reacções de propagação de radicais com o H_2O_2 em excesso (reacções 1, 2 e 3). Existem, portanto, mais radicais disponíveis para reagir com o contaminante. Na maior parte dos casos os produtos intermédios produzidos nestas reacções são mais biodegradáveis do que os compostos ascendentes. Pode ocorrer uma reacção de formação de precipitados entre dois produtos finais da cadeia de reacções, os iões hidróxido e ferro



Esta reacção colateral consome o ferro disponível e é favorecida por um pH alcalino. Portanto pode ser obstada ou baixando o pH ou adicionando agentes quelantes para maximizar o Fe(II) disponível. O pH óptimo é ácido, entre 3,5 e 5. O pH normalmente é regulado com ácidos inorgânicos (sulfúrico ou clorídrico). Alguns compostos inorgânicos metálicos, p.e. o manganês, pode originar a ocorrência de reacções terminais assim como criar condições para originar uma sequência de reacções de Fenton modificadas.

Por outro lado as reacções do peróxido são exotérmicas e a libertação de calor facilita a dessorção e a dissolução quer de compostos adsorvidos na matriz do solo, quer de fases orgânicas autónomas.

Tal como acontece com outras tecnologias de oxidação, a mobilização dos metais devida ao abaixamento do pH é de curta duração. Na maior parte dos casos o pH rapidamente regressa aos valores originais do aquífero devido à capacidade tampão do solo. Quando ocorrem condições apropriadas existe o potencial para uma série de reacções incontroladas com o H_2O_2 que originam uma libertação de calor. Quando maior for a concentração do peróxido injectado, mais agressivas são as reacções. Se as reacções ocorrerem na zona de infiltração pode haver a libertação de COV para a superfície pelo que nestas condições é necessário um controlo das temperaturas geradas. Os iões carbonato e alguns iões metálicos podem reagir com os radicais terminando as reacções em cadeia. Quando este fenómeno ocorre é necessário tê-lo em conta na estimativa das quantidades de oxidante

necessária. Existem várias preocupações que devem ser tidas em conta quando se quer oxidar COV que ocorrem no solo ou na água subterrânea com o H_2O_2 :

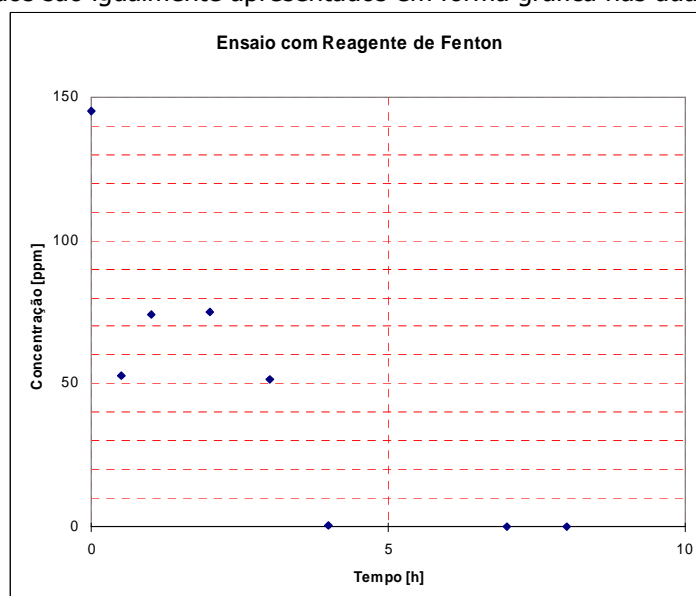
- Um pH demasiado baixo pode originar um aumento das concentrações dos metais dissolvidos na água subterrânea;
- Haverá uma geração de calor quando se utiliza concentrações de peróxido elevadas (>10%);
- Existe um potencial para gerar gás ou volatilizar os contaminantes;
- Os iões carbonato evidenciam uma forte carência quer de radicais hidroxil, quer de catiões hidrónio (H^+);
- Tal como acontece com todos os oxidantes, a carga óptima de oxidante, incluindo os compostos principais e acessórios, deve ser determinada antes da injeção.

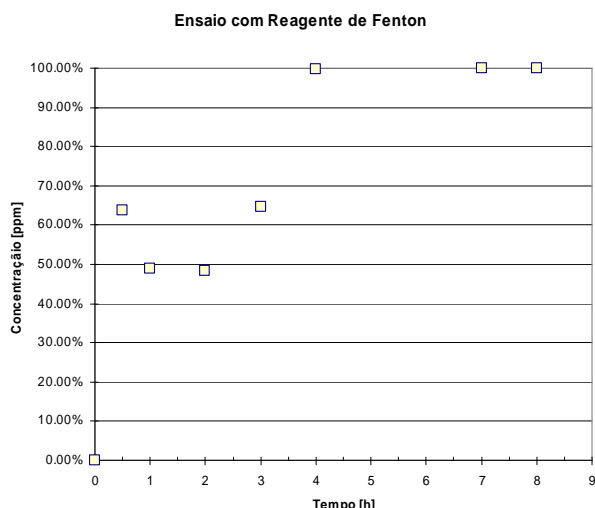
3.2.3.2. Resultados Obtidos

Foi preparada uma solução fresca de reagente de Fenton com uma concentração em peróxido de hidrogénio de 10% (em massa) e com 8 mM/L de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Para obter a concentração requerida (10%) de H_2O_2 utilizam-se um reagente com uma concentração em peróxido de 30% (massa/volume). O ensaio foi realizado adicionando 15 mL da solução de reagente de Fenton a 200 mL de água contaminada em frasco escuro sem agitação. Os resultados obtidos no ensaio foram os seguintes:

tempo h	Conc. ppm	Rendimento
0	145.4	0.00%
0.5	52.72	63.74%
1	74.13	49.02%
2	75.18	48.29%
3	51.47	64.60%
4	0.22	99.85%
7	0.1	99.93%
8	0.09	99.94%

Os resultados obtidos ao fim da primeira 1/2 hora e ao fim das 3 horas são manifestamente anormais e deverão ter sido ocasionado por qualquer erro no processo analítico. Os resultados da destruição do TCE por oxidação são igualmente excelentes, com um rendimento de 99,85% ao fim de 4 horas. No entanto, a cinética é manifestamente mais lenta do que com o permanganato de potássio. A explicação reside no facto que a reacção só se manifesta após uma série de reacções preliminares em cadeia: formação dos radicais $OH\bullet$ e a partir deste da série de reacções em cadeia anteriormente descritas. Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes





3.3. 2ª Campanha de Ensaios Preliminares

Realizou-se uma segunda campanha de ensaios preliminares com uma optimização das condições operatórias baseada nos resultados dos primeiros ensaios. A quantidade de ferro elementar utilizado foi aumentada. Os ensaios evidenciaram que a cinética da desalogenação por partículas de ferro evidencia duas fases: uma fase inicial com duração de 4 dias em que existe um decaimento exponencial na concentração de TCE e uma fase bastante mais lenta em que o decaimento é linear.

3.3.1. Ensaio com Ferro Granulado

Utilizou-se neste ensaio uma massa de ferro elementar, na forma de aço com baixo teor em carbono na granulometria 0,2 a 0,4 mm, de 1,18 g, portanto superior à utilizada no ensaio exploratório. As restantes condições operatórias foram as mesmas.

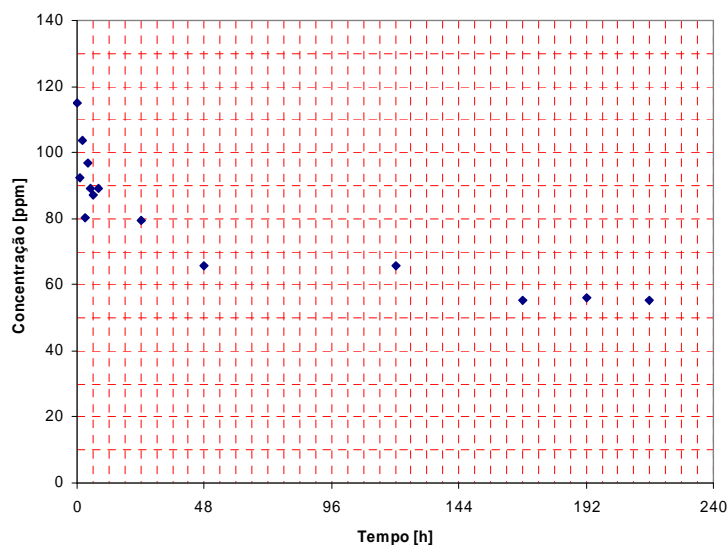
Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo [h]	Conc. ppm	Rendimento
0	115.149	0.00%
1	92.199	19.93%
2	103.64	9.99%
3	80.188	30.36%
4	97.01	15.75%
5	89.226	22.51%
6	87.287	24.20%
8	89.091	22.63%
24	79.516	30.95%
48	65.895	42.77%
120	65.84	42.82%
168	55.082	52.16%
192	56.252	51.15%
216	55.153	52.10%

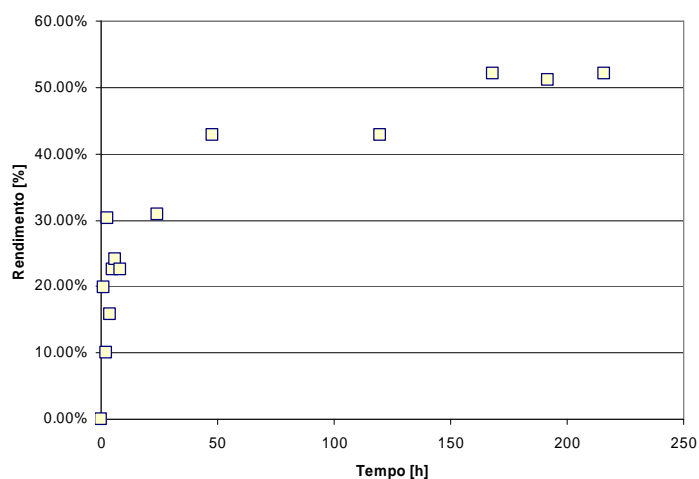
Os resultados são concordantes com os obtidos no ensaio exploratório anterior. O rendimento da desalogenação é ligeiramente superior devido à maior quantidade de ferro utilizada.

Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes

Ensaio com Ferro Granulado



Ensaio com Ferro Granulado



3.3.2. Ensaios com Ferro nanoparticulado

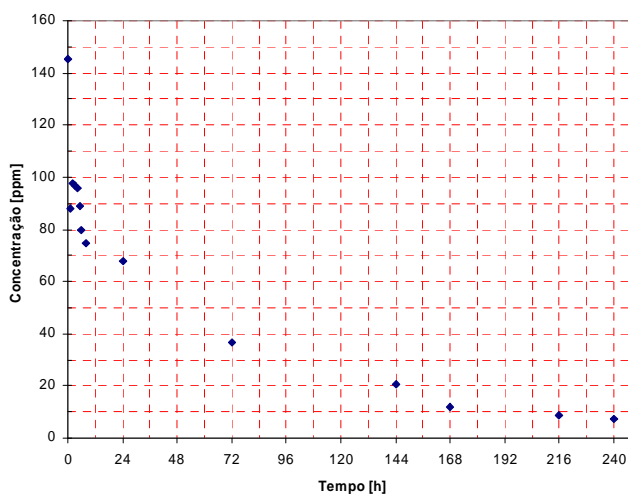
No ensaio, realizado nas mesmas condições infra-estruturais que os anteriores, adicionou-se 1,2 mL de uma solução de ferro nanoparticulado à água contaminada. Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo	Conc. ppm	Rendimento
0	145.4	0.00%
1	88.15	39.37%
2	97.86	32.70%
3	96.85	33.39%
4	95.82	34.10%
5	88.85	38.89%
6	79.64	45.23%
8	74.89	48.49%
24	68.08	53.18%
72	36.52	74.88%

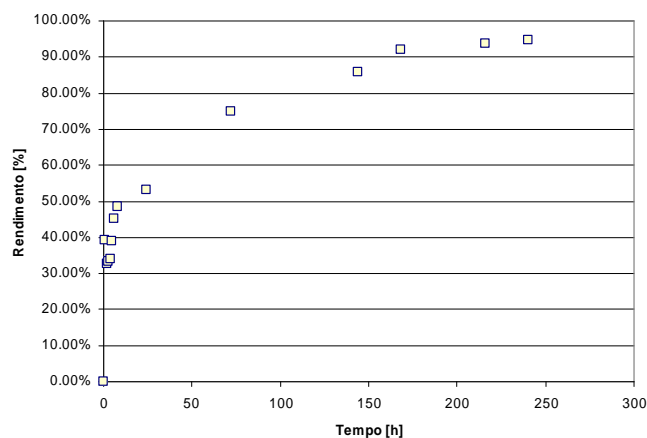
144	20.49	85.91%
168	11.71	91.95%
216	8.88	93.89%
240	7.55	94.81%

Os resultados são idênticos aos obtidos na experiência exploratória anterior. A cinética é mais lenta do que com o permanganato mas é possível obter rendimentos de degradação de cerca de 95%. Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes

Ensaio com Ferro Nanoparticulado



Ensaio com Ferro Nanoparticulado



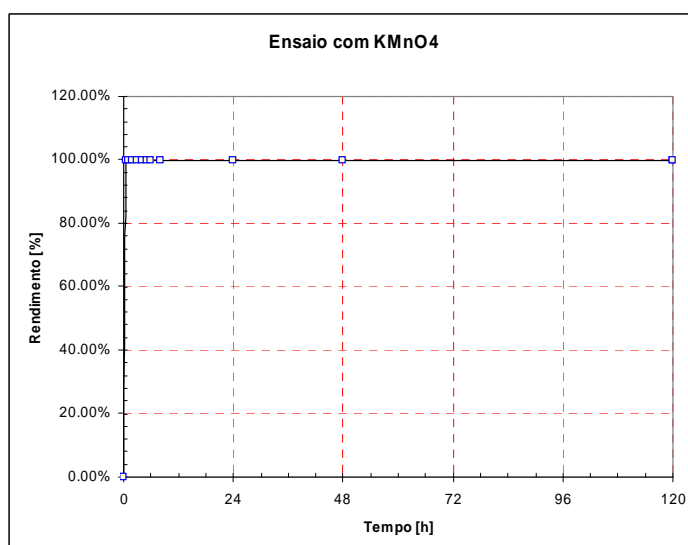
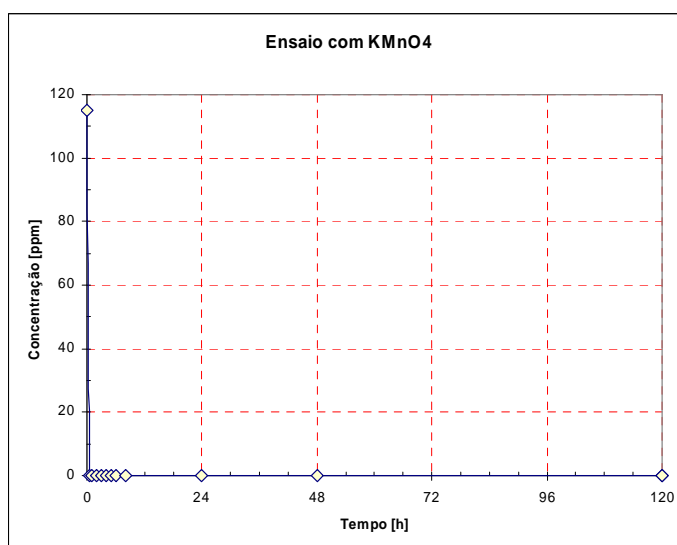
3.3.3. Ensaio com permanganato de potássio

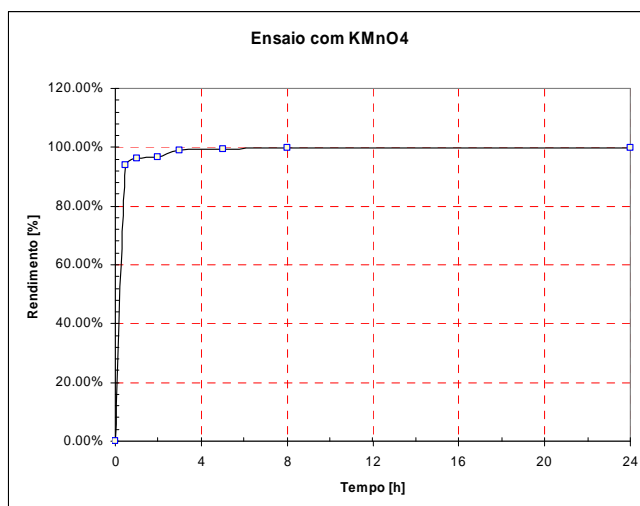
Neste ensaio adicionou-se 10 mL de uma solução 0,1 M em permanganato de potássio a 200 mL de água contaminada num frasco escuro com tampa de rosca e sem agitação. Retiraram-se amostras periodicamente que foram analisadas.

Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo h	Conc. ppm	Rendimento
0	115.149	0.00%
0.5	0.0406	99.96%
1	0.0046	100.00%
2	0.0045	100.00%
3	0.004	100.00%
4	0.0039	100.00%
5	0.004	100.00%
6	0.0038	100.00%
8	0.0038	100.00%
24	0.0036	100.00%
48	0.0038	100.00%
120	0.0039	100.00%

Graficamente temos a evolução temporal representada nos dois gráficos seguintes:





Os testes evidenciam uma cinética de decomposição do TCE extremamente rápida, tendo a quase totalidade do TCE sido degradada na primeira meia hora. O rendimento da degradação é total. Relativamente ao teste anterior o facto de se ter utilizado uma menor quantidade de permanganato – 10 mL em vez de 15 – permitiu obter colorações menos intensas (rosa pálido) na água tratada.

3.3.4. Ensaio com Reagente de Fenton

Utilizou-se nos ensaios a solução de reagente de Fenton anteriormente preparada (concentração em peróxido de hidrogénio de 10% (em massa) e 8 mM/L em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tendo esta sido guardada em ambiente protegido da luz solar. A experiência foi conduzida cerca de 2 semanas após a preparação da solução de reagente de Fenton.

O ensaio foi realizado adicionando 10 mL da solução de reagente de Fenton a 200 mL de água contaminada em frasco escuro sem agitação e recolhendo amostras periodicamente.

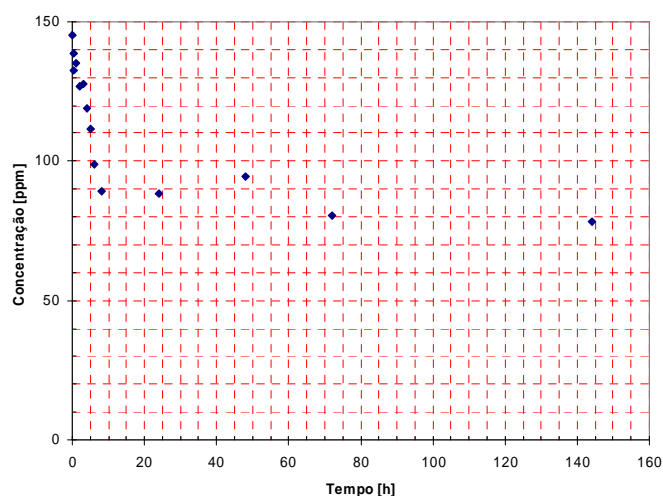
Os resultados obtidos no ensaio foram os seguintes:

tempo h	Conc. ppm	Rendimento
0	145.4	0.00%
0.25	132.63	8.78%
0.5	138.46	4.77%
1	135.05	7.12%
2	126.95	12.69%
3	127.66	12.20%
4	119.11	18.08%
5	111.5	23.31%
6	98.63	32.17%
8	89.1	38.72%
24	88.3	39.27%
48	94.26	35.17%
72	80.48	44.65%
144	78.46	46.04%

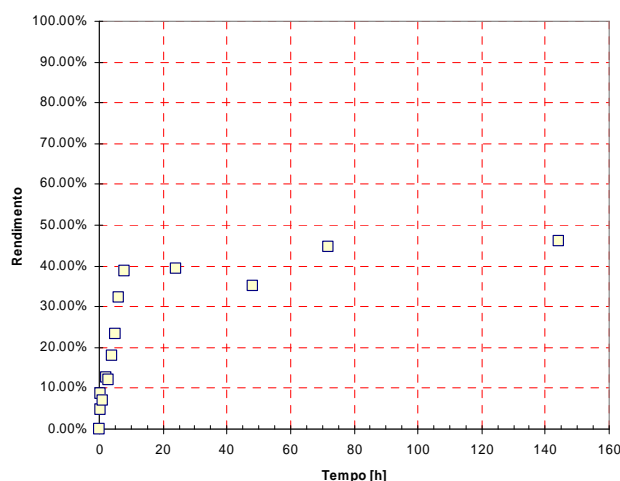
Estes resultados estão em flagrante contradição com os obtidos anteriormente em que o reagente de Fenton conseguiu decompor totalmente o TCE. A explicação reside no facto de o reagente de Fenton ter perdido a sua capacidade de geração de radicais livres. Esta é uma conclusão importante na selecção do reagente apropriado para a degradação: ***Num ambiente do aquífero, com velocidades de advecção da água subterrânea extremamente baixas, o reagente de Fenton perde a sua capacidade oxidativa antes de ter sido transportado a uma distância razoável do ponto de injeção, não constituindo portanto uma opção consistente.***

Os resultados são igualmente apresentados em forma gráfica nas duas figuras seguintes

Ensaio com Reagente de Fenton



Ensaio com Reagente de Fenton



4. Ensaio Preliminares em Coluna

Realizaram-se em seguida testes em coluna para simular reacções de reabilitação num ambiente representativo de um aquífero. Os testes devem ser realizados em coluna preenchidas com uma formação litológica similar à existente num aquífero real contaminado com este composto. Dada a reduzida porosidade da formação, permitindo apenas o preenchimento dos poros com volumes de água manifestamente insuficientes para uma amostragem regular e densa da evolução temporal da descontaminação, optou-se por introduzir um volume de água suplementar sobrenadando a rocha fragmentada, e com um volume que permite a recolha das amostras. A injeção dos reagentes contaminantes faz-se pelo topo dessa camada de água e as amostras são recolhidas pelo fundo. Optou-se por colunas vedadas nas duas extremidades, permitindo a não existência de contacto com o ar, evitando volatilizações e criando um ambiente tão anaeróbio quanto possível. Este procedimento experimental permite ter em conta a progressão dos reagentes no interior dos poros da formação rochas e potenciais reacções químicas entre os reagentes e a formação. As colunas foram colocadas em câmaras termostatzadas à temperatura constante de 20 °C, sem contacto com a luz solar,

minimizando desta forma potenciais degradações não originadas pelo reagente activo. Os ensaios evidenciaram uma cinética bastante lenta da desalogenação reductiva e com rendimentos apenas médios de destruição do TCE.

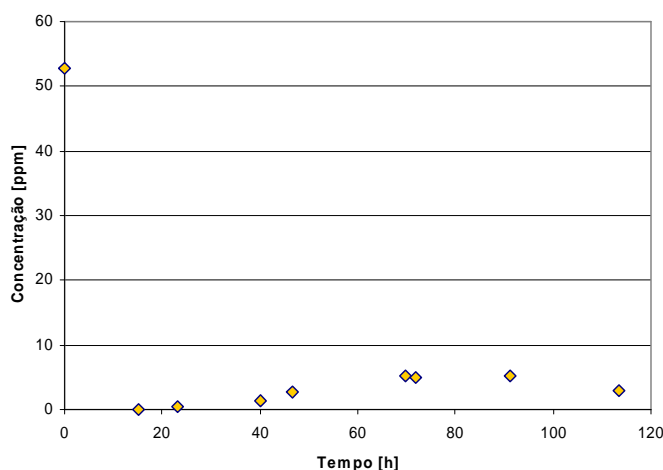
4.1. Permanganato de Potássio

Condições experimentais: 171 g de rocha fragmentada a uma granulometria fina, 130 mL de água contaminada com TCE, a que foi adicionado 8 mL de uma solução 0,1 M em KMnO_4 com introdução pelo topo.

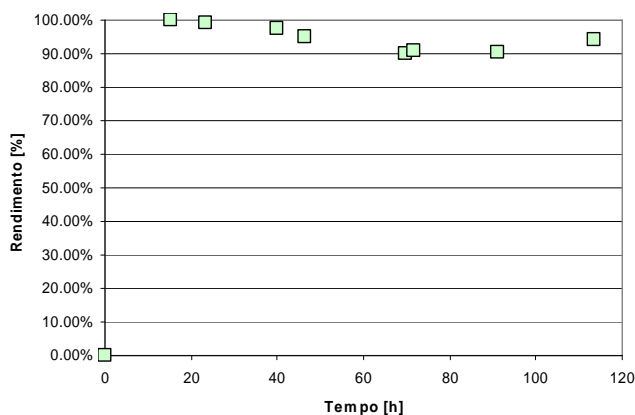
Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo [h]	Concentração ppm	Rendimento
0	52.84	0.00%
15.17	0.06	99.89%
23.25	0.47	99.11%
40.0	1.26	97.62%
46.5	2.7	94.89%
69.75	5.18	90.20%
71.75	4.85	90.82%
91.25	5.09	90.37%
113.5	2.98	94.36%

Ensaio em Coluna [Permanganato]



Ensaio em Coluna - Permanganato



O teste evidencia uma degradação extremamente rápida do TCE que ocorre nas primeiras 15 horas. Posteriormente verifica-se um fenómeno estranho: a concentração do TCE aumenta novamente na fase aquosa. A explicação proposta para este fenómeno é a seguinte: aquando da introdução da solução contaminante uma parte do TCE fica adsorvido no solo, passando o contaminante a ficar repartido pelas duas fases: a líquida em muito maior quantidade e a sólida em menor quantidade. Quando se introduz o reagente descontaminante este reage preferencialmente com a fracção do composto existente na fase líquida. Posteriormente ocorre uma dessorção de parte do contaminante sorvido, aumento a concentração na fase líquida que já não é degradada pela inexistência de reagente. Tentar-se-ia verificar esta hipótese posteriormente.

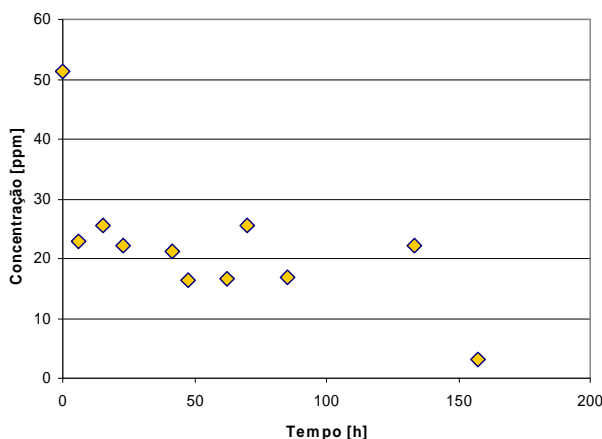
4.2. Ferro Nanoparticulado

Condições experimentais: 150 g de rocha fragmentada a uma granulometria fina, 160 mL de água contaminada com TCE, a que foi adicionado 20 mL de uma de ferro nanoparticulado com introdução pelo topo.

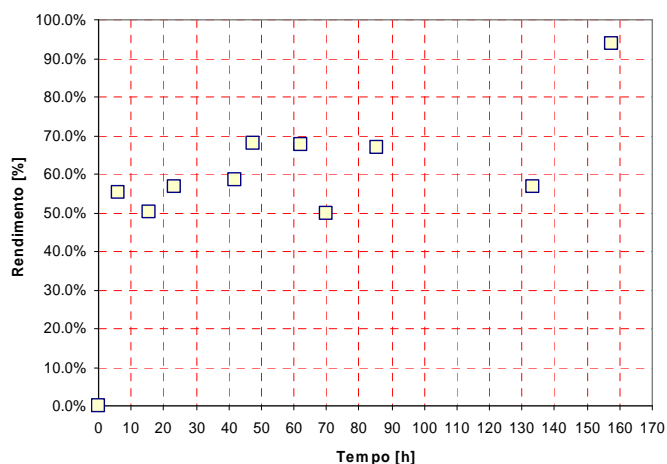
Os resultados obtidos foram os seguintes

Tempo h	Concentração [ppm]	Rendimento
0	51.29	0.0%
6	22.88	55.4%
15.42	25.48	50.3%
23.17	22.28	56.6%
41.67	21.2	58.7%
47.67	16.41	68.0%
62.17	16.67	67.5%
70	25.65	50.0%
85.42	16.95	67.0%
133.42	22.21	56.7%
157.42	3.23	93.7%

Ensaio em Coluna - Ferro Nanoparticulado



Ensaio em Coluna - Ferro Nanoparticulado



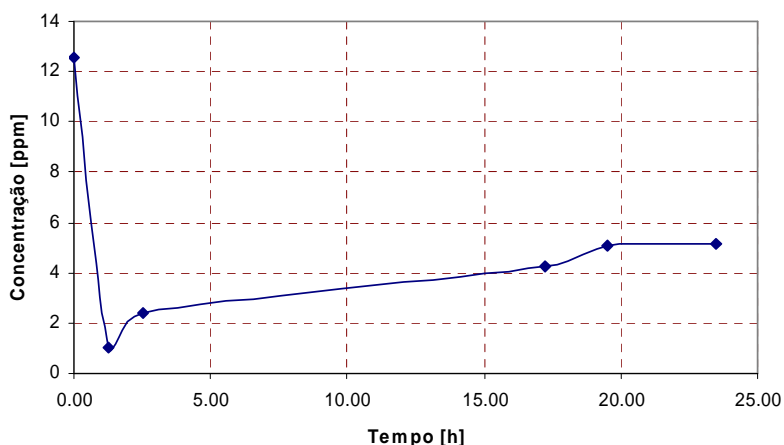
Tal como aconteceu nos ensaios com água a cinética de degradação originada pelo ferro nanoparticulado é muito mais lenta. O rendimento de extracção permanece à volta dos 60% e só depois de 6 dias se atingem valores superiores a 90%. Por observação visual verificou-se ainda que o ferro nanoparticulado não conseguiu penetrar em todo o volume da coluna, sendo a sua fracção no fundo praticamente insignificante.

4.3. Ensaio com água

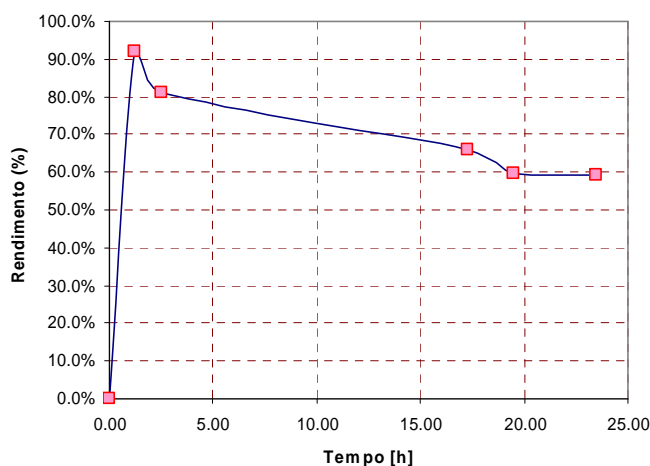
Foi ainda realizado um teste para verificação da hipótese de o solo sorver uma parte do contaminante, sendo esta posteriormente dessorvida, isto é a existência de um ciclo de histerese sorção-dessorção. Para verificar esta hipótese deitou-se um determinado volume de rocha fragmentada na coluna e de água contaminada. Retiraram-se periodicamente amostras de água e determinaram-se as concentrações. Os resultados confirmaram a hipótese anteriormente formulada.

Tempo [h]	Conc. ppm	Rendimento
0.00	12.57	0.0%
1.25	1.02	91.9%
2.50	2.382	81.1%
17.25	4.254	66.2%
19.50	5.048	59.8%
23.50	5.1335	59.2%

Sorção - Dessorção



Sorção - Dessorção



5. Ensaios Descontínuos com diferentes qualidades de ferro

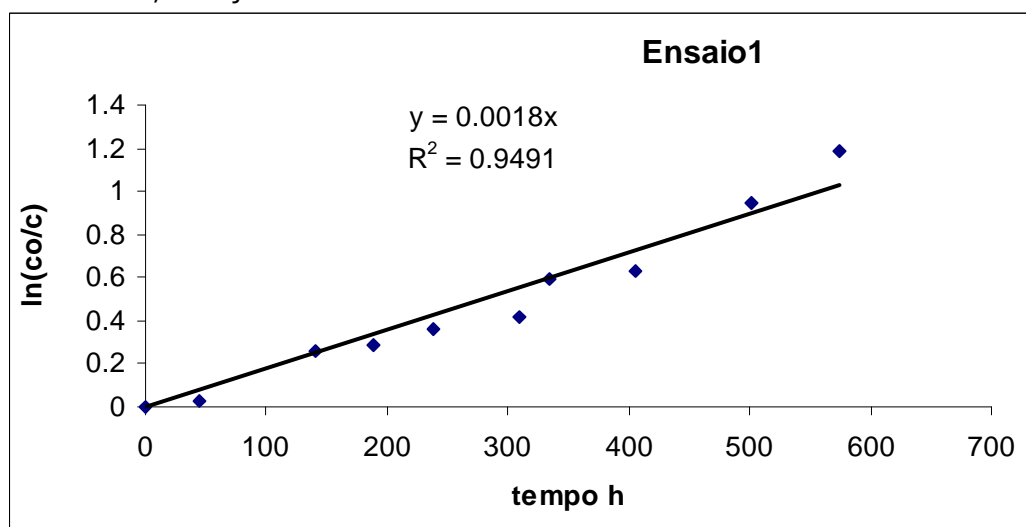
Realizou-se em seguida um conjunto de ensaios utilizando quatro tipos de partículas de Ferro elementar:

- 1- Esferas de ferro de baixo teor em carbono com calibres entre 0,2 e 0,6 mm, que designaremos for "ferro comercial";
- 2- Ferro Elementar com grau de pureza 99,98% fabricado pela Sigma-Aldrich;
- 3- Ferro nanoparticulado.

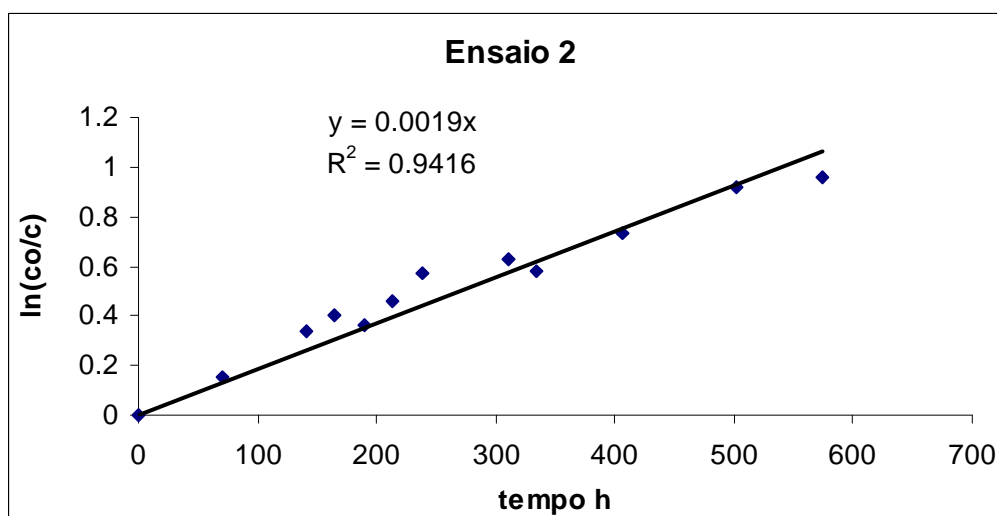
5.1. Ensaios com Ferro Comercial

Foram realizados em triplicado adicionando 0,5 g de ferro a uma solução com uma concentração inicial em TCE de 100 mg/L. Os resultados obtidos foram ajustados a uma cinética de 1ª ordem. Vamos comparar os resultados obtidos.

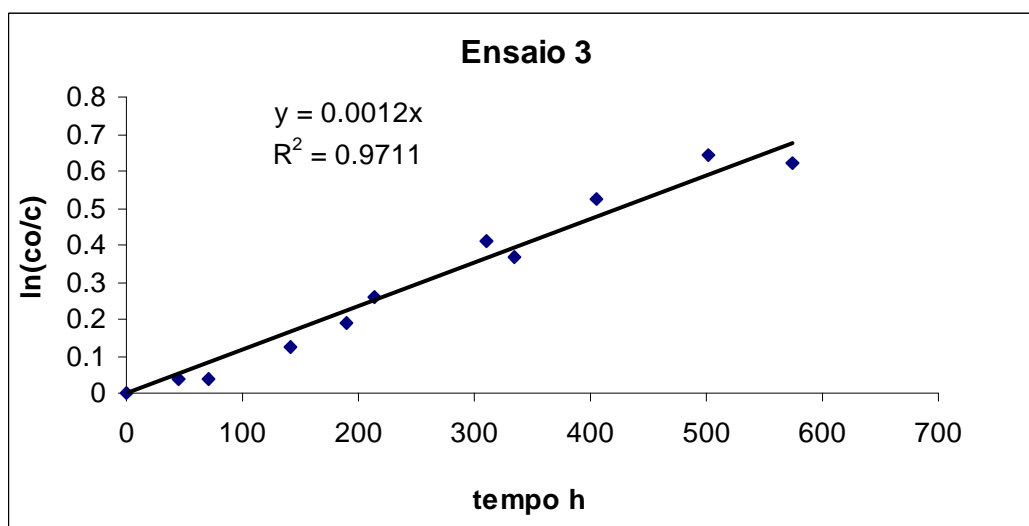
No primeiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0018 \text{ h}^{-1}$ o que implica uma semi-vida para o TCE de 385 horas, ou seja 16 dias.



No segundo ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0019 \text{ h}^{-1}$ e uma semi-vida de 365 horas (15,2 dias).



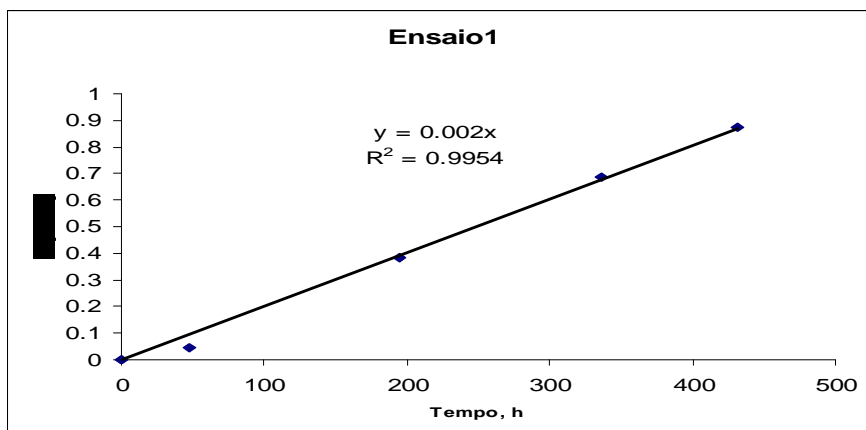
Finalmente, no terceiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0012 \text{ h}^{-1}$ e uma semi-vida de 577 horas (24 dias)



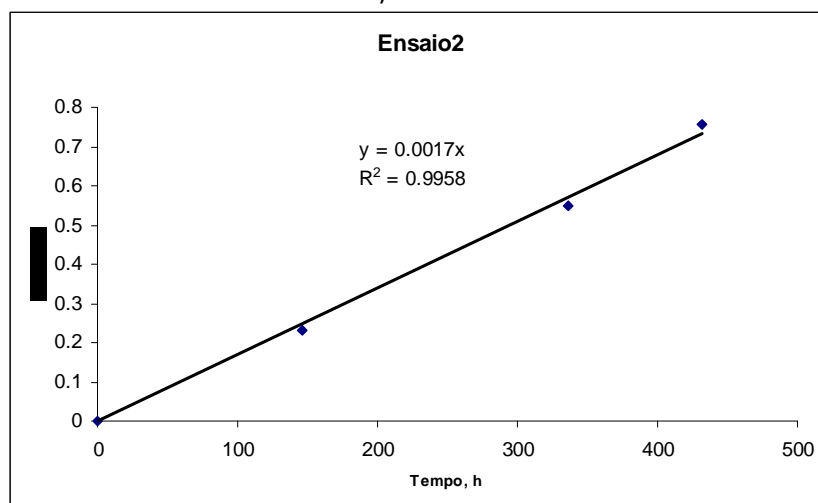
Os resultados apresentam uma certa coerência sendo de destacar a lenta cinética de destruição do TCE por Ferro este tipo de Ferro.

5.2. Ensaio com Ferro de Elevado Grau de Pureza

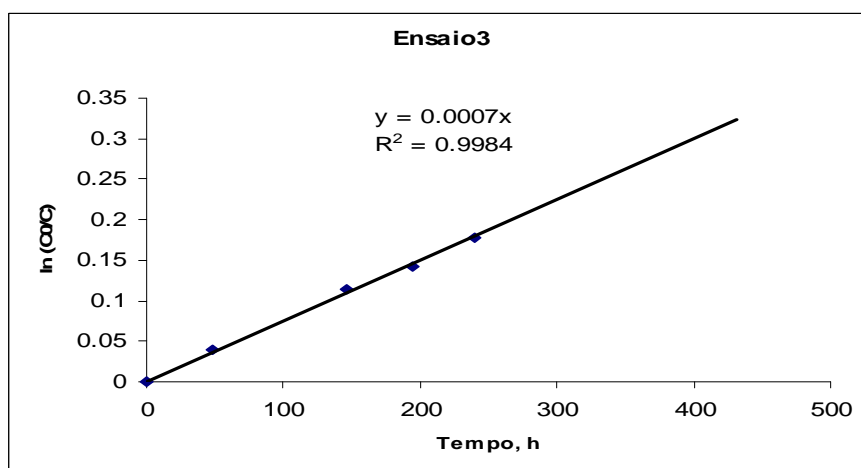
Os ensaios forma também realizados em triplicado. No primeiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,002 \text{ h}^{-1}$.



No segundo ensaio a constante cinética foi de $0,0017 \text{ h}^{-1}$.



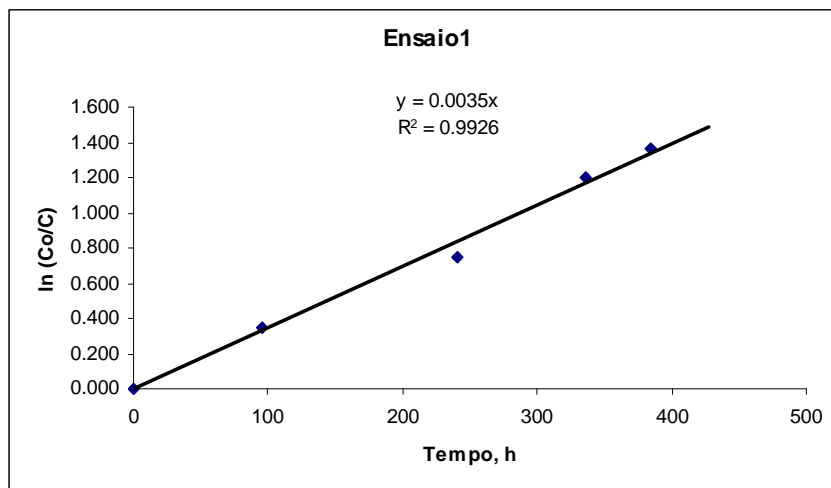
Finalmente, no terceiro ensaio obteve-se uma cinética bastante mais lenta que as anteriores - $0,0007 \text{ h}^{-1}$, implicando uma semi-vida de 990 h (41 dias)



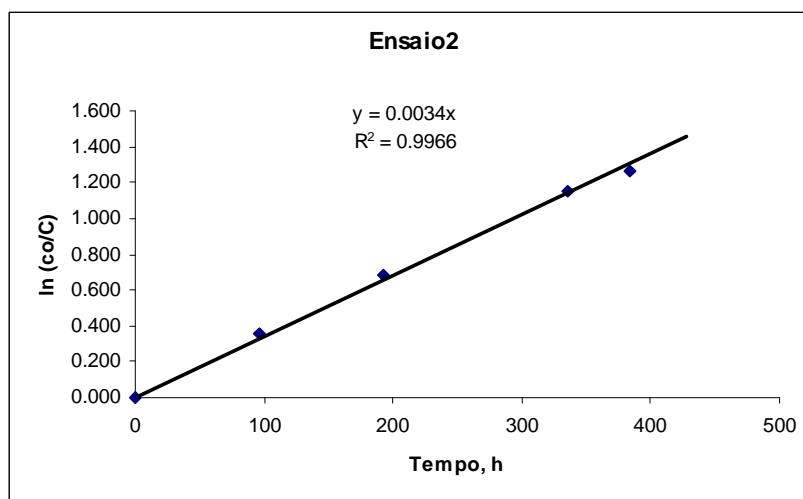
5.3 Ensaios com Ferro Nanoparticulado

Foram igualmente realizados em triplicado.

No primeiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0035 \text{ h}^{-1}$ ou seja uma semi-vida de 198 h (8,25 dias).

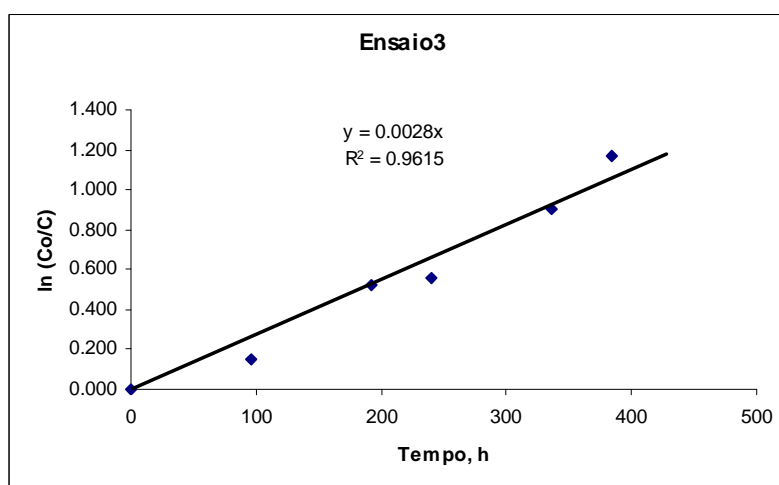


No segundo ensaio obteve-se um valor idêntico – constante cinética de $0,0034 \text{ h}^{-1}$, semi-vida de 203 h^{-1} , ou seja $8,5 \text{ d}$.



Finalmente no terceiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0028 \text{ h}^{-1}$, ou seja uma semi-vida de 247 h ($10,3 \text{ d}$).

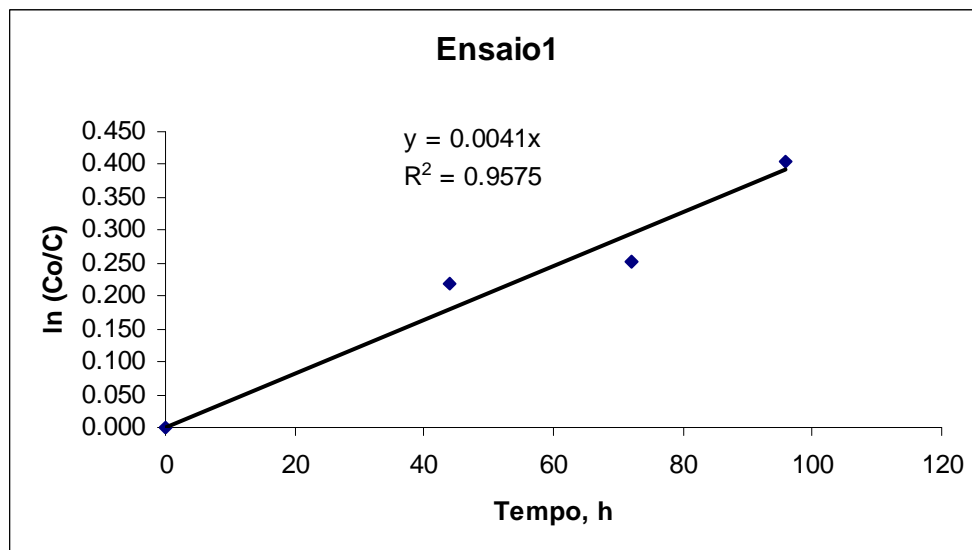
Os resultados mostram que o Ferro nanoparticulado é muito mais eficiente do que os reagentes alternativos utilizados.



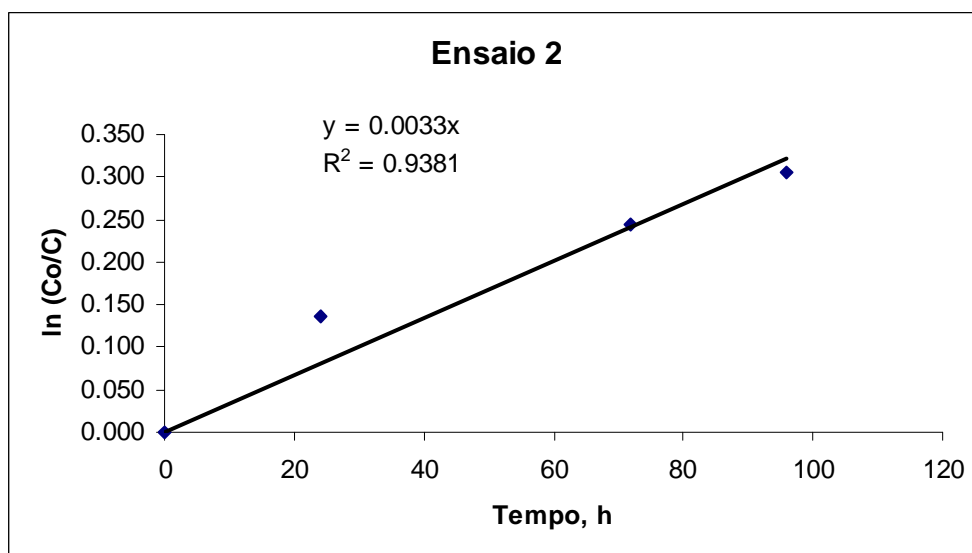
Os resultados levantaram a suspeita que a superfície das partículas de Ferro poderia estar oxidada com uma potencial inertização da superfície. Para verificar esta hipótese lavou-se as esferas de ferro comercial com uma solução de ácido sulfúrico 0,2 N e fizeram-se novos ensaios em duplicado.

5.4. Ensaios com tratamento prévio da superfície

No primeiro ensaio obteve-se uma constante cinética de $0,0041 \text{ h}^{-1}$, ou seja uma semi-vida de 169 h (7 dias).



No segundo ensaio obteve-se para a constante cinética o valor de $0,0033 \text{ h}^{-1}$, ou seja uma semi-vida de 210 h (8,75 dias).



As suspeitas confirmaram-se e a seguinte conclusão pode ser retirada:

Dada a elevada reactividade do ferro elementar a superfície deste oxida-se após alguns meses de contacto com o ar, mesmo em recipientes fechados. Reactivando a superfície por lavagem com soluções diluídas de ácido sulfúrico a semi-vida é reduzida aproximadamente para metade.

6. Ensaio em Coluna

6.1. Introdução

Na fase seguinte utilizou-se uma outra coluna, com amostragem intermédia ao longo do percurso ascendente da água, na qual se colocou material que iria constituir a barreira. Utilizou-se areia com calibre dentro de uma gama granulométrica apertada e calculou-se a quantidade de ferro elementar a introduzir de acordo com os resultados dos ensaios preliminares. Esta campanha de ensaios que durou algumas semanas não foi bem sucedida. Os resultados evidenciaram incoerências que foram sucessivamente atribuídas a várias causas. A primeira foi a provável volatilização do TCE em alguns pontos do percurso. Tentou-se tornar estanque os pontos críticos. Mesmo assim os resultados evidenciavam anomalias difíceis de explicar. Realizou-se em seguida um novo conjunto de ensaios batch em frascos em ambiente termostático para se verificar a coerência da informação obtida. Os ensaios seriam posteriormente repetidos utilizando recipientes especialmente adquiridos para o efeito que impossibilitam qualquer volatilização do TCE e adicionado uma pequena quantidade de metanol à água subterrânea para incrementar a solubilidade do TCE e garantir uma maior homogeneidade na distribuição das concentrações no interior do volume de água contaminada. São recipientes com tampa em TEFLON e a retirada das amostras faz-se por seringa através de uma válvula.

6.2. Calibrações

Antes de começar com as experiências efectuaram-se as calibrações da bomba e do cromatógrafo. Os resultados obtidos permitiram traçar as respectivas curvas de calibração representadas nas 2 figuras seguintes.

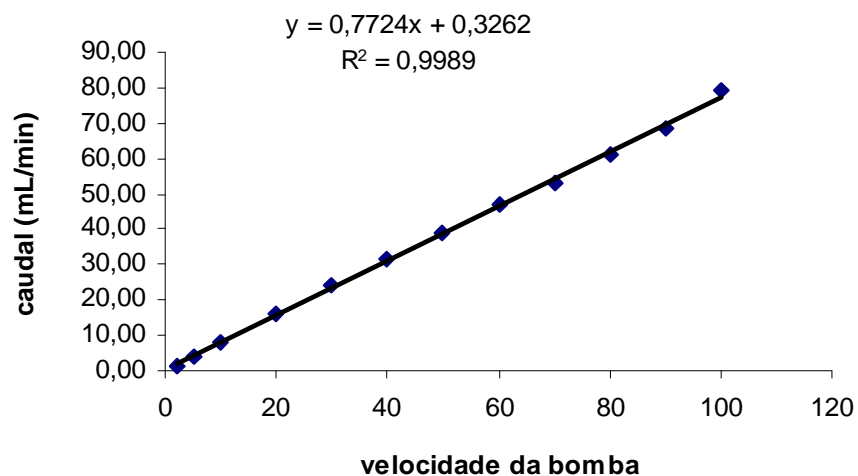


Gráfico representativo da curva de calibração da bomba.

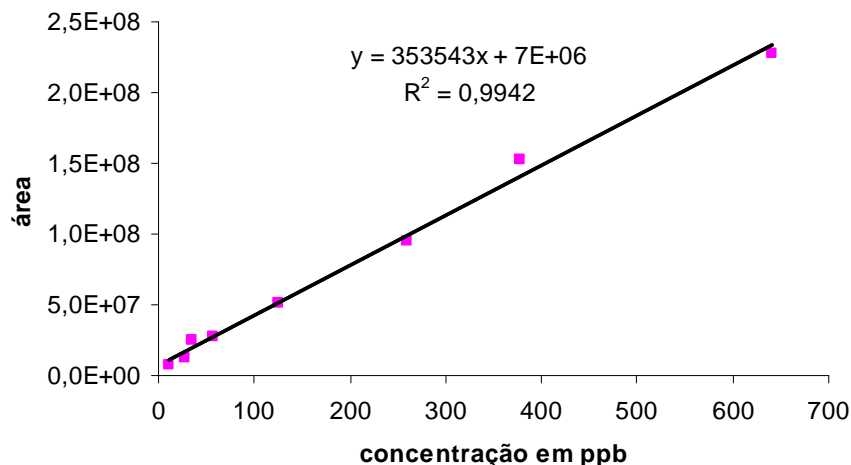


Gráfico representativo da curva de calibração do cromatógrafo.

Como se pode verificar na figura, a curva de calibração obtida para o TCE apresenta uma linearidade aceitável ($r^2 = 0,9946$) e permite uma larga gama de trabalho de aproximadamente 5 a 700 ppb.

6.3. Experimentação e Resultados

Depois de terminar as calibrações procedeu-se aos ensaios na coluna, com o objectivo de estudar a degradação do TCE na presença de ferro. Encheu-se a coluna com 1 kg areia e 437 g de ferro (numa mistura o mais homogénea possível) e contaminou-se 2,5 L de água com 0,856 mL TCE comercial, ficando com uma concentração de TCE máxima e aproximada de 500 ppm. Efectuou-se o primeiro ensaio em 3 pontos de amostragem.

A partir da figura seguinte, consegue visualizar-se como em cada ponto a reacção evolui com o tempo, estudando-se para isso a variação da concentração em cada ponto da coluna ao longo do tempo de ensaio.

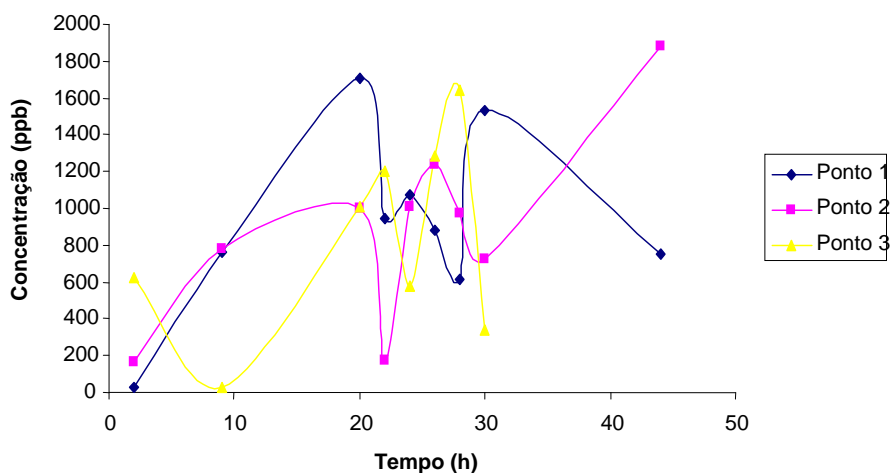


Gráfico representa a evolução da concentração TCE, em cada ponto da coluna, ao longo do tempo

O resultado esperado neste ensaio da degradação de TCE em coluna de enchimento seria uma diminuição da concentração do poluente (TCE) ao longo do tempo de ensaio, para todos os pontos de amostragem da coluna;

Uma diferenciação da concentração de TCE em cada um dos pontos da coluna relativamente aos outros, ou seja, era previsto que a concentração no ponto 1 fosse superior à do ponto 2 e a deste maior que a do ponto 3, uma vez que, a solução contaminada com TCE entra pela base da coluna e teoricamente iria sendo degradada ao longo da mesma.

No entanto, e a partir da análise do gráfico apresentado na figura anterior, nenhum dos pontos anteriores se verifica, podendo apenas observar-se uma elevada oscilação das concentrações de TCE, ao longo do tempo, nos vários pontos da coluna.

O que se verifica, também, é o avanço de uma frente de concentração mais elevada que em cada ponto se encontra em função do tempo.

Outra observação pertinente, é o facto de nunca se ter detectado concentração da mesma ordem de grandeza da alimentação (500 ppm), o que indica que se verificavam fugas de TCE mesmo antes de entrar na coluna.

Para tentar solucionar estes problemas fizeram-se ensaios na coluna com 5 pontos de amostragem efectuaram-se duas experiências, nas mesmas condições, mas por serem similares apenas apresentamos os resultados obtidos da segunda experiência. A figura mostra a variação da concentração de TCE em cada um dos 5 pontos de amostragem da 2.^a experiência, uma vez que a concentração se alterava bastante no ensaio anterior e para existir uma avaliação efectiva de qual a concentração da alimentação.

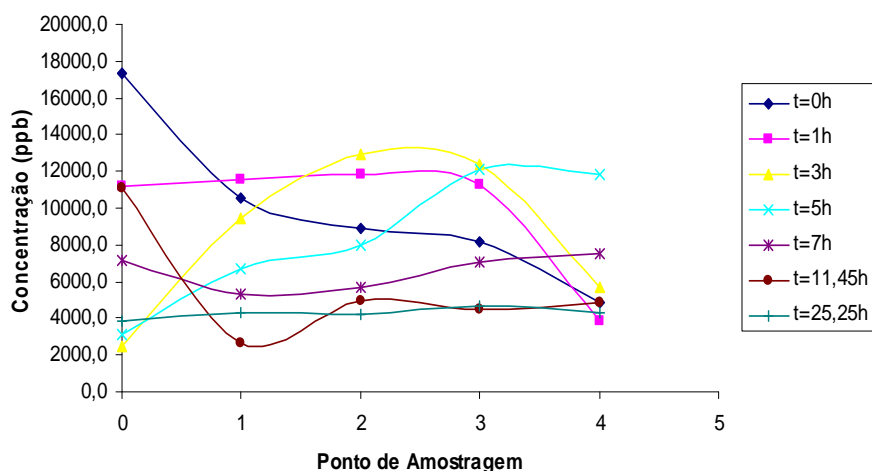


Gráfico demonstra a evolução da concentração TCE nos vários pontos de amostragem da coluna nos vários tempos da 2.^a experiência

Tal como no ensaio anterior (em 3 pontos da coluna) ocorre uma variação da concentração de entrada muito elevada, superior a 95%, o que indica que existem fugas graves na alimentação.

Nas cinco figuras seguintes apresentam-se, separadamente, a variação da concentração de TCE ao longo do tempo em cada um dos 4 pontos de amostragem.

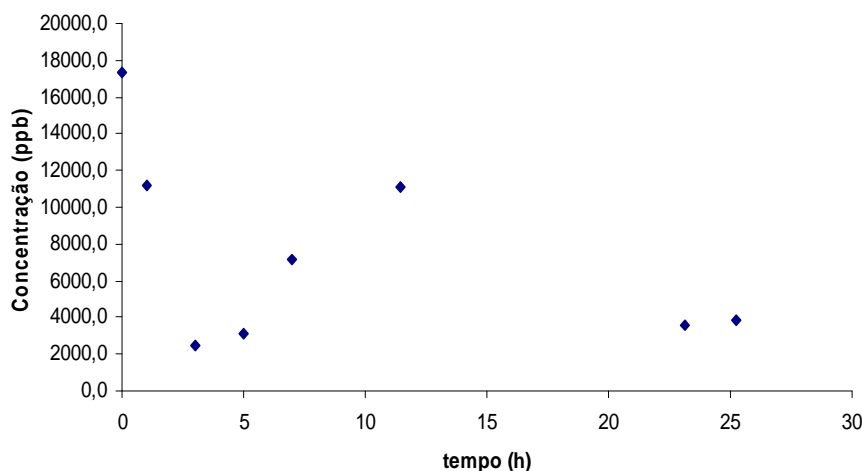


Gráfico representativo da concentração TCE (ppb) ao longo do tempo (h) no ponto de amostragem 0

No ponto zero verifica-se que a concentração alimentada não está diferente da teoricamente preparada. Além disso, há oscilações importantes na concentração, o que indicam falta de homogeneidade da solução, devido à baixa solubilidade do TCE na água. A concentração da alimentação varia ao longo do tempo o que revela, novamente, fugas de TCE e também uma homogeneização da solução alimentada.

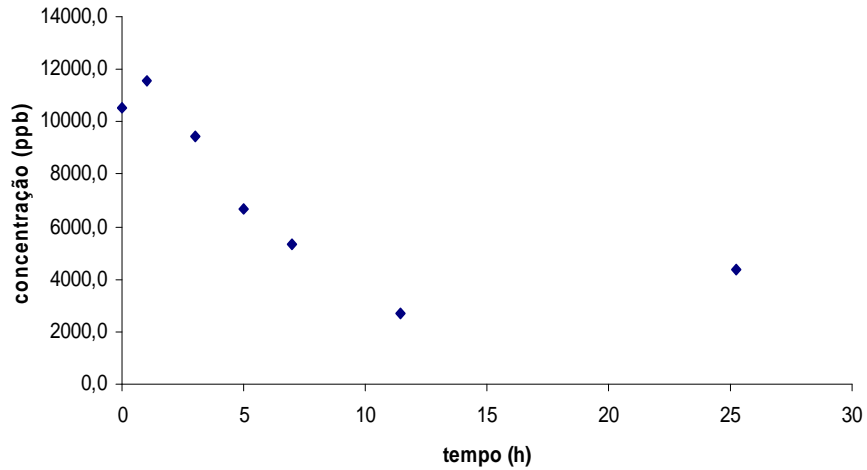


Gráfico representativo da concentração TCE (ppb) ao longo do tempo (h) no ponto de amostragem 1

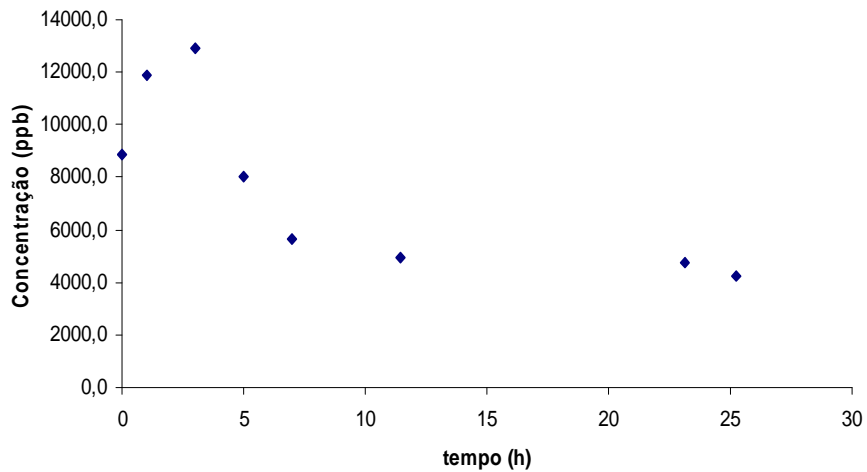


Gráfico representativo da concentração TCE (ppb) ao longo do tempo (h) no ponto de amostragem 2

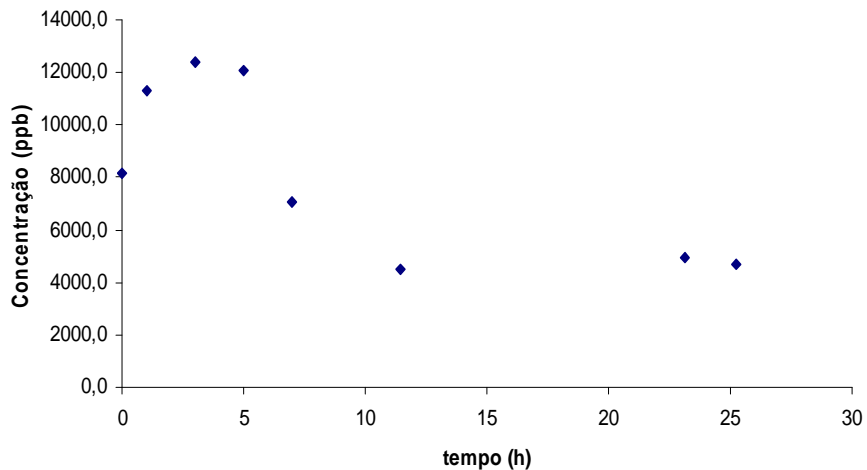


Gráfico representativo da concentração TCE (ppb) ao longo do tempo (h) no ponto de amostragem 3

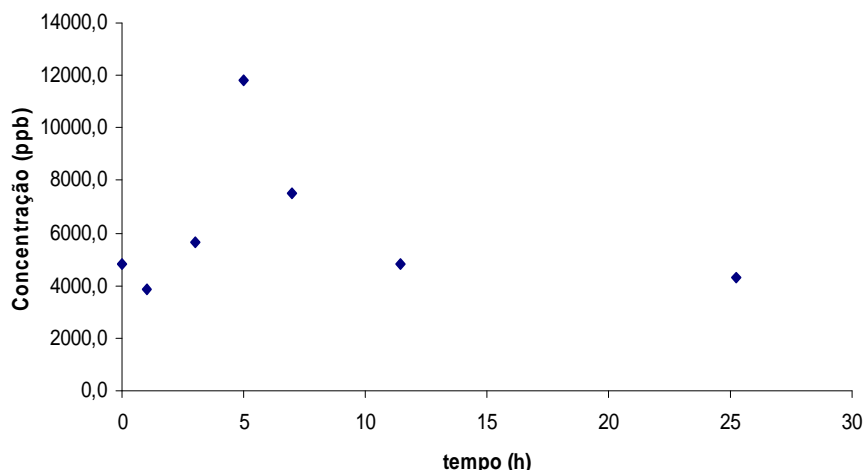


Gráfico representativo da concentração TCE (ppb) ao longo do tempo (h) no ponto de amostragem 4

Na generalidade, encontra-se em todos os pontos de amostragem uma tendência decrescente de concentração de TCE, embora estes resultados não sejam suficientemente conclusivos.

Existe a possibilidade de interferência de vários fenómenos distintos:

- a degradação do TCE, ao longo da coluna, pode ser "mascarada" pela difusão química do composto que se faz no sentido inverso, das maiores para as menores concentrações;
- o facto de não estar garantido que o sistema seja estanque, ou seja, podem ocorrer fugas de TCE pela coluna uma vez que este tem elevada volatilidade;
- a reacção Ferro/TCE apresenta uma cinética muito lenta o que dificulta tirar conclusões deste género de ensaios.

Devido aos problemas apresentados e até à sua solução foi decidido suspender os ensaios em coluna de enchimento e passou-se a avaliar a cinética da reacção através de ensaios descontínuos (ensaios batch).

7. Nova campanha de ensaios descontínuos

Para os ensaios batch efectuou-se uma nova curva de calibração, ver figura seguinte, uma vez que o cromatógrafo estava com problemas técnicos. A partir desta nova calibração procedeu-se à leitura da concentração TCE adsorvido pelos vários tipos de ferro: comercial, elementar e nanoparticulado.

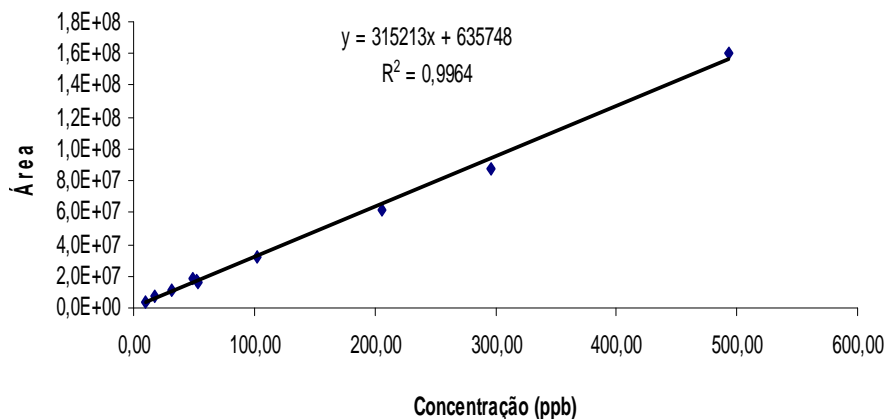


Gráfico da curva de calibração do cromatógrafo efectuado com uma solução mãe de 50315 ppb

Pela observação do gráfico conclui-se que tanto o declive como a ordenada na origem desta curva de calibração são próximos da anteriormente obtido, o que leva a crer uma boa consistência da parte analítica do trabalho.

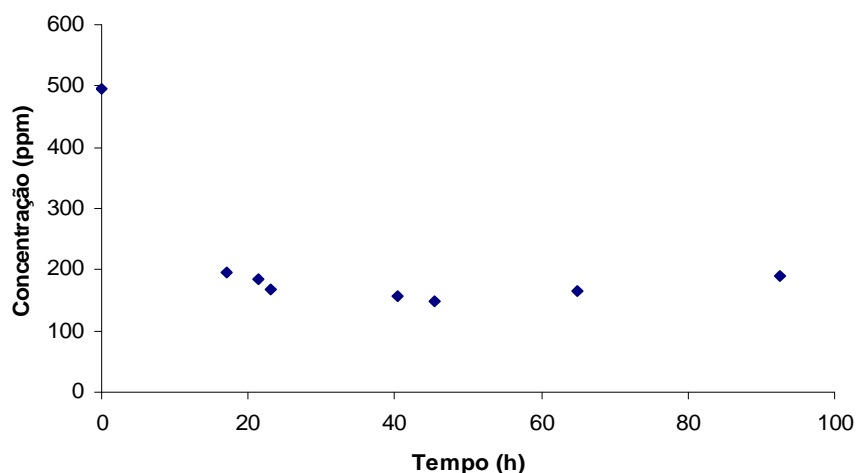
Fizeram-se então dois conjuntos de experiências:

7.1. Primeiro Conjunto de Experiências

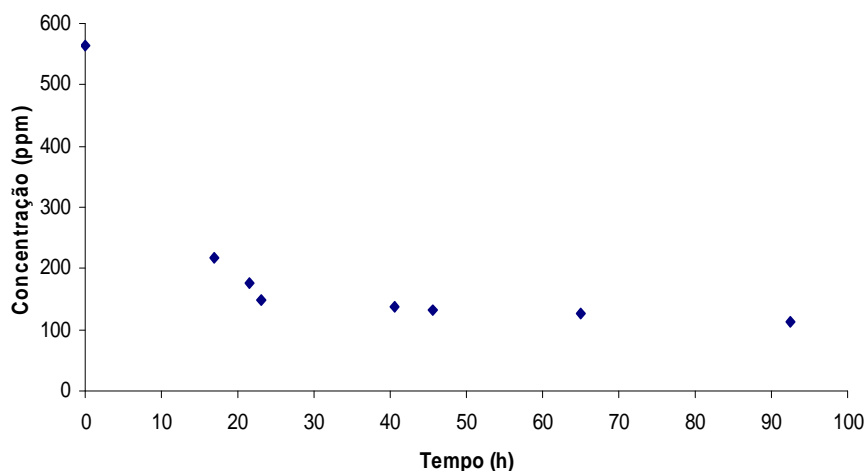
Utilizaram-se vials de 50 mL, nos quais se colocaram massa igual a: 0,988 g; 2,38 g; 1,3442 g de ferro comercial, elemental e nanoparticulado, respectivamente, e uma solução aquosa de TCE de concentração próxima dos 500 ppm. Os vials foram cheios completamente para evitar contacto com o ar e selados com septos de silicone-teflon.

Ao longo do ensaio os vials foram mantidos numa câmara termostatizada a 20°C.

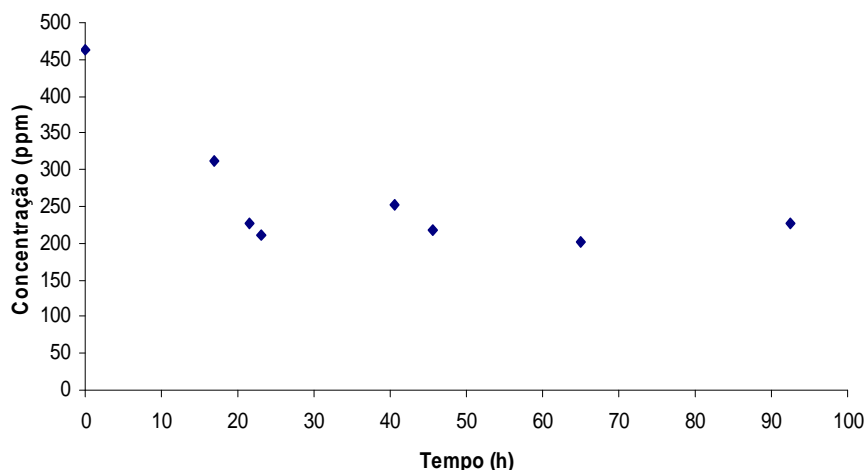
Foram avaliadas as concentrações de TCE ao longo do tempo para cada uma das experiências (branco, ferro comercial, ferro de elevada pureza e ferro nanoparticulado).



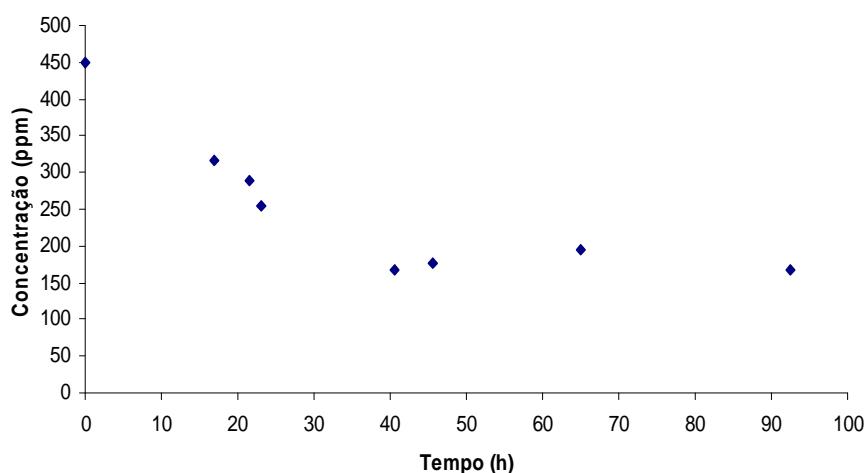
Concentração TCE ao longo do tempo no branco na 1.ª experiência



Concentração TCE ao longo do tempo no ferro comercial na 1.ª experiência.



Concentração TCE ao longo do tempo no ferro de elevada pureza na 1.ª experiência



Concentração TCE ao longo do tempo no ferro nanoparticulado na 1.ª experiência

Analisando os resultados, verifica-se que em qualquer um dos gráficos, nas primeiras horas há uma rápida diminuição da concentração de TCE. No entanto, não existem diferenças significativas entre os ensaios e o branco o que indica que a diminuição de TCE não se deve à sua degradação mas a perdas nos vias.

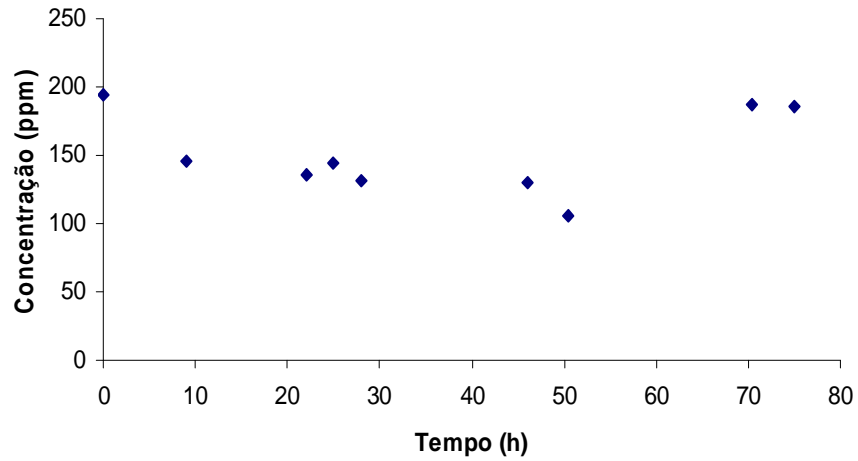
De notar ainda que após uma primeira fase de diminuição da concentração, ocorre uma estabilização não existindo no tempo considerado degradação efectiva do composto.

Para obter melhores resultados tentou-se selar os matrazes com válvulas mininert e verificou se pelos gráficos abaixo representados que as perdas de TCE diminuem ao longo dos intervalos de tempo.

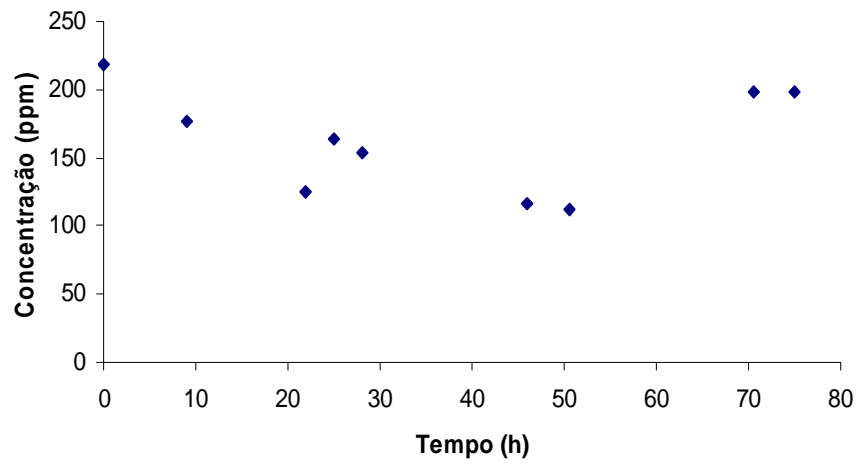
7.2. Segundo conjunto de Experiências

Efectuou-se então um segundo grupo de experiências onde se utilizaram válvulas adequadas a gases de marca MININERT e matrizes de 250mL. As massas de ferro utilizadas foram: 1,2g; 1,12g; 200 µL de ferro elementar, comercial e nanoparticulado, respectivamente, e a concentração inicial de TCE próxima de 200ppm.

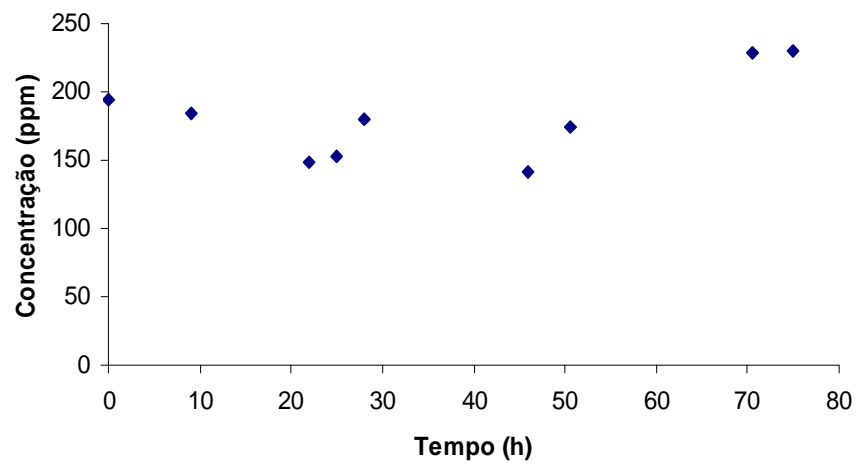
Os resultados obtidos em cada ensaio estão representados nas figuras 31, 32, 33 e 34 e indicam a variação da concentração ao longo do tempo.



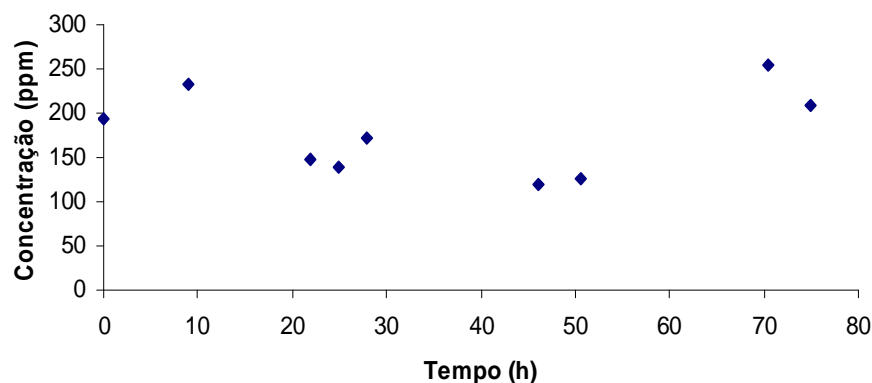
Concentração TCE ao longo do tempo no branco na 2.^a experiência.



Concentração TCE ao longo do tempo no Fe comercial na 2.^a experiência.



Concentração TCE ao longo do tempo no Fe de elevada pureza na 2.^a experiência.



Concentração TCE ao longo do tempo no Fe nanoparticulado na 2.ª experiência

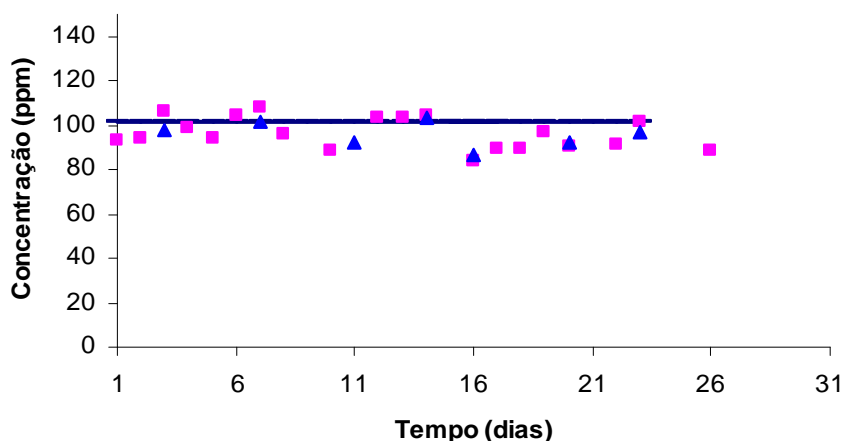
Analisando os resultados obtidos, verifica-se que nas primeiras horas não existem perdas significativas. No entanto a concentração oscila, indicando uma provável ausência de homogeneidade na solução (o TCE é pouco solúvel em água).

É ainda de salientar que no tempo de ensaio, aproximadamente 80 horas, não há degradação significativa do TCE, indicando uma cinética lenta na reacção.

Foi então preparado um terceiro conjunto de ensaios onde se utilizou as válvulas MININERT e para aumentar a solubilidade do TCE e conseqüentemente a dispersão na água foi preparada uma solução concentrada de TCE em metanol, sendo esta posteriormente adicionada à água.

7.3. Ensaios batch com solução TCE em metanol

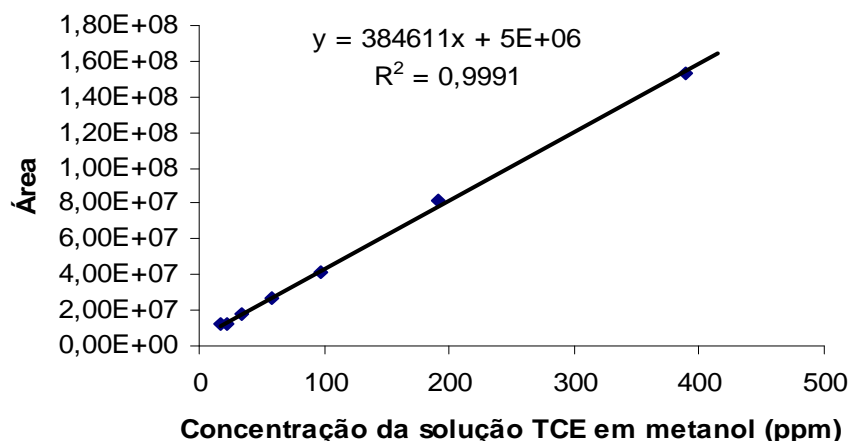
Para verificar se as válvulas selavam perfeitamente e se a dissolução do TCE em metanol permitia estabilizar a concentração do TCE, efectuou-se um ensaio de controlo com uma concentração aproximadamente 100ppm. Em que se obteve o seguinte gráfico – ver a próxima figura:



Concentração TCE ao longo do tempo

Através do gráfico pode concluir-se que as fugas eram menores e que a concentração de TCE estabilizou durante o tempo.

Então teve de fazer-se a curva de calibração com uma solução de TCE na presença de metanol. Esta serve para verificar se a existência de metanol em solução (<1%) teria alguma influência na análise de tricloroetileno - a ver figura seguinte.



Curva de calibração do cromatógrafo com uma solução de TCE em metanol a partir de uma solução *14236ppm*.

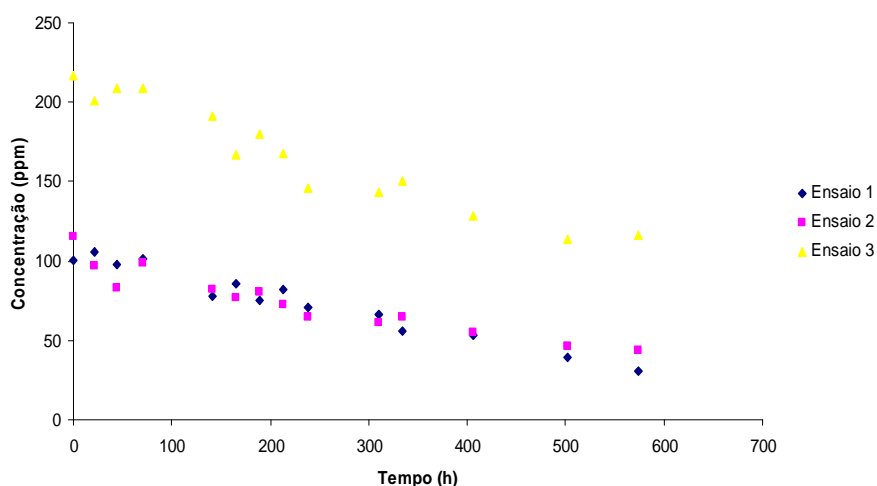
Mais uma vez se verifica, que os parâmetros de calibração são consistentes, já que não existem variações significativas no declive e na ordenada na origem da recta do ajuste. De seguida, continuou-se com a experiência de ajuste da cinética nos vários tipos de ferro com as válvulas mininerte e o metanol. Fizeram-se 3 ensaios em cada tipo de ferro em que o 3.º ensaio tinha o dobro da concentração dos restantes ensaios.

As concentrações de TCE e massas de ferro utilizadas apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela - Concentrações de TCE e massas de ferro usadas nos vários ensaios.

Ensaio	Massa de Ferro (g)	Concentração Inicial (ppm)
1	0,51520	~ 100ppm
2	0,51045	~ 100ppm
3	0,52200	~ 200ppm

Em seguida, são apresentados os gráficos referentes aos ensaios realizados com o ferro comercial (três figuras seguintes).

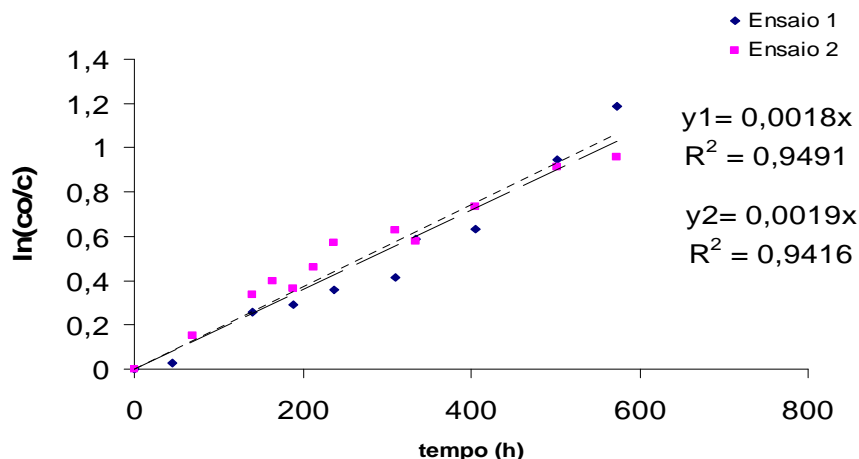


Variação da concentração dos ensaios de ferro comercial ao longo do tempo

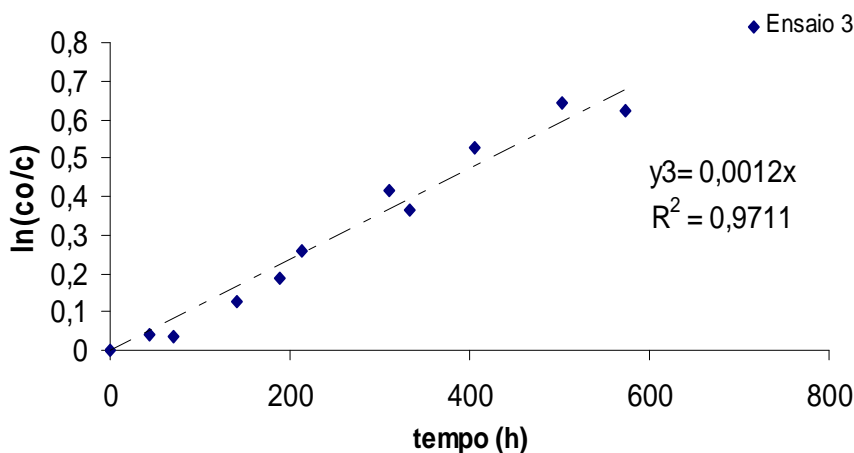
Na figura anterior pode verificar-se que efectivamente a cinética é muito lenta; nas primeiras 100 horas a degradação é praticamente nula em qualquer dos ensaios o que está de acordo com os resultados obtidos anteriormente.

Os resultados obtidos entre réplicas (ensaio 1 e 2) são aproximados como se pode ver pela figura anterior.

A desalogenação máxima obtida foi de 69,4%, 61,7% e 46,2%, respectivamente nos ensaios 1, 2 e 3.



Logaritmo das concentrações vs tempo referente aos ensaios 1 e 2 do ferro comercial (concentração de TCE ~ 100ppm).

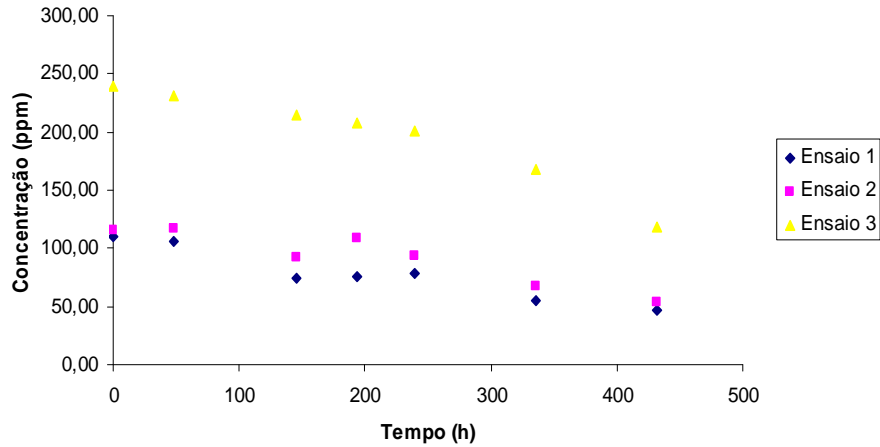


Logaritmo das concentrações vs tempo referente ao ensaio 3 do ferro comercial (concentração de TCE ~ 200ppm).

Os resultados obtidos ajustam-se bem a uma cinética de 1.^a ordem sendo as constantes cinéticas determinadas: 0,0018 h⁻¹; 0,0019 h⁻¹ e 0,0012 h⁻¹, respectivamente dos ensaios 1, 2 e 3.

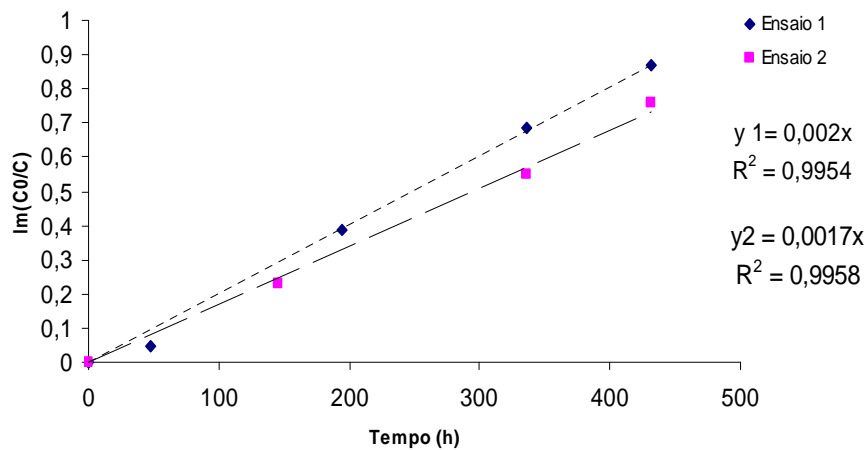
É de realçar que no ensaio 3 a degradação do TCE é mais lenta, logo é de suspeitar que a concentração inicial tenha uma influência significativa na cinética da reacção.

De seguida, são apresentados os gráficos referentes aos ensaios realizados com o ferro elementar (três figuras seguintes).

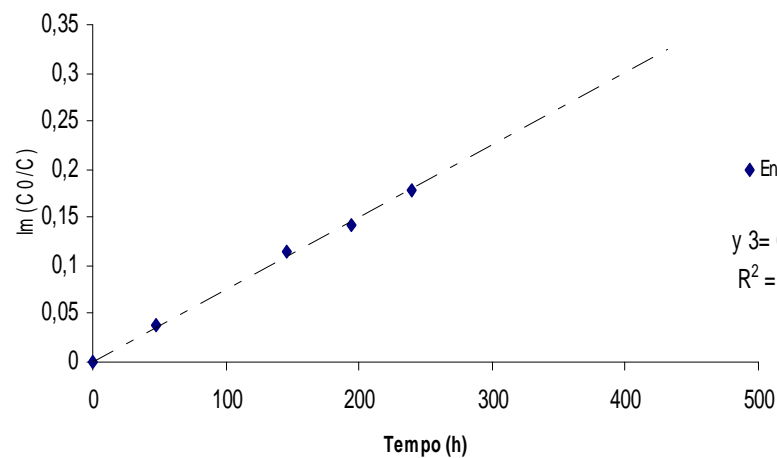


Varição da concentração dos ensaios de ferro elementar ao longo do tempo

Na primeira figura pode verificar-se que efectivamente a cinética é muito lenta. Pode ainda observar-se que houve uma degradação gradual da concentração de TCE ao longo do tempo de ensaio. A desalogenação máxima obtida foi de 58,2%, 53,1% e 50,8%, respectivamente nos ensaios 1, 2 e 3.



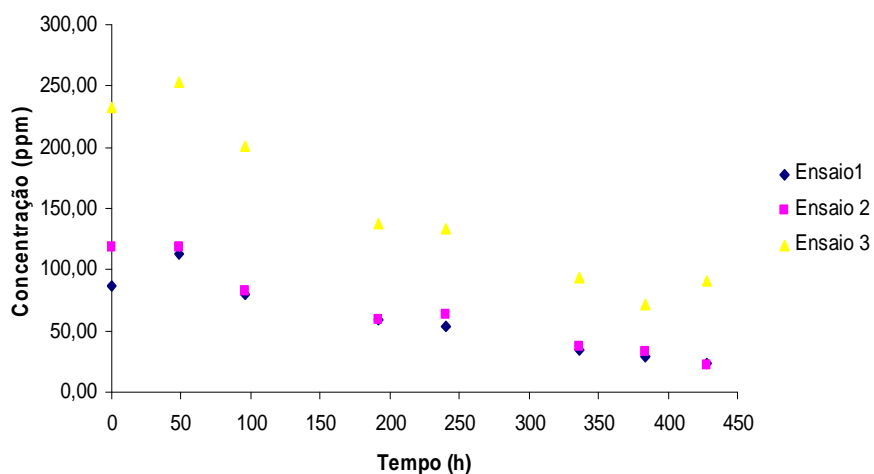
Logaritmo das concentrações vs tempo referente aos ensaios 1 e 2 do ferro elementar (concentração de TCE ~ 100ppm)



Logaritmo das concentrações vs tempo referente ao ensaio 3 do ferro elementar (concentração de TCE ~ 200ppm)

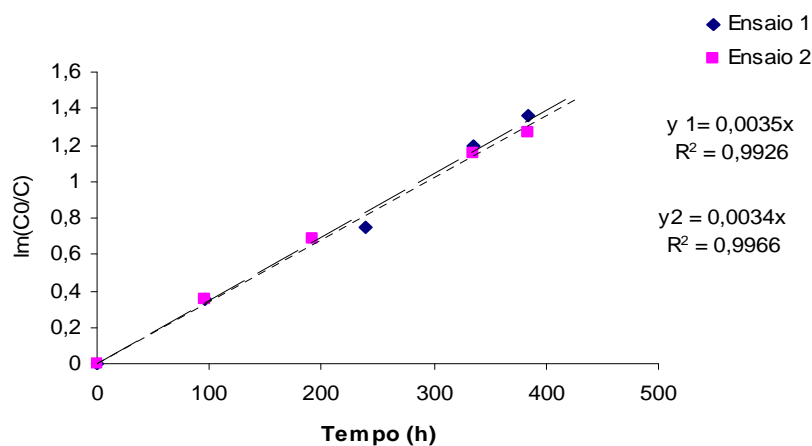
Os resultados obtidos ajustam-se bem a uma cinética de 1.^a ordem sendo as constantes cinéticas determinadas: 0,002 h⁻¹; 0,0017 h⁻¹ e 0,0007 h⁻¹, respectivamente dos ensaios 1, 2 e 3.

De seguida, são apresentados os três gráficos referentes aos ensaios realizados com o ferro nanoparticulado.

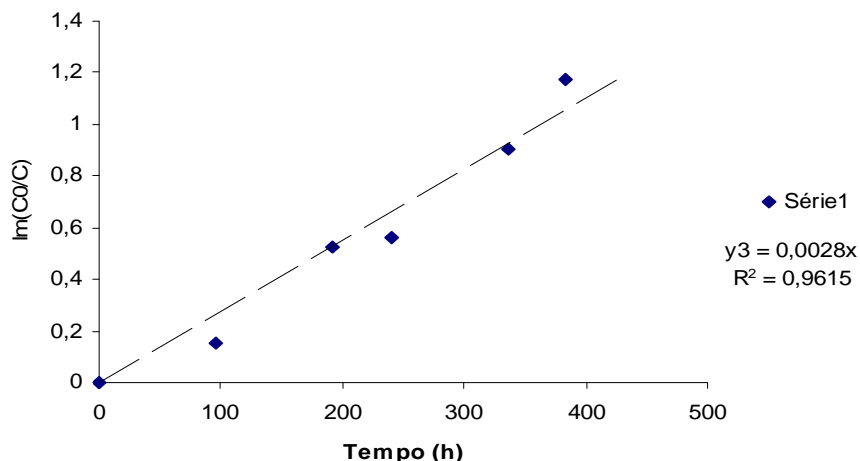


Variação da concentração dos ensaios de ferro nanoparticulado ao longo do tempo

Na primeira figura pode verificar-se que efectivamente a cinética é muito lenta. Pode ainda observar-se que houve uma degradação gradual da concentração de TCE ao longo do tempo de ensaio. A desalogenação máxima obtida foi de 73,6%, 81,1% e 61,1%, respectivamente nos ensaios 1, 2 e 3.



Logaritmo das concentrações vs tempo referente aos ensaios 1 e 2 do ferro nanoparticulado (concentração de TCE ~ 100ppm).



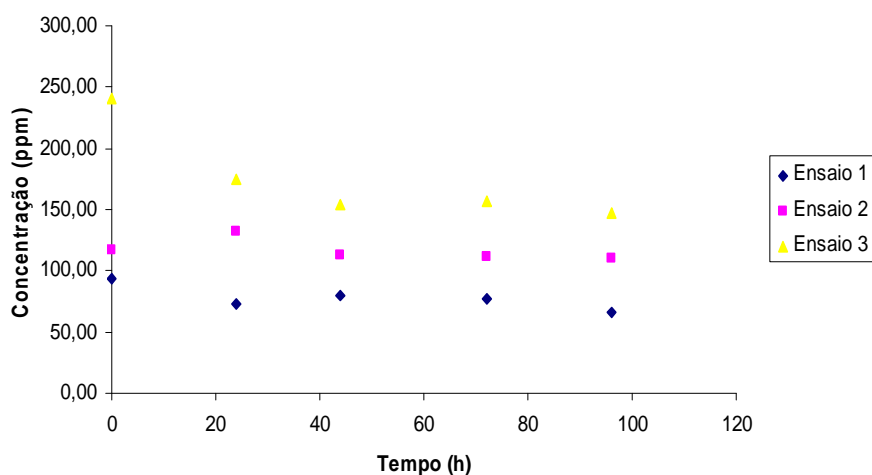
Logaritmo das concentrações vs tempo referente ao ensaio 3 do ferro nanoparticulado (concentração de TCE ~ 200ppm).

Os resultados obtidos ajustam-se bem a uma cinética de 1.^a ordem sendo as constantes cinéticas determinadas: 0,0035 h⁻¹; 0,0034 h⁻¹ e 0,0028 h⁻¹, respectivamente dos ensaios 1, 2 e 3.

Verificou-se no entanto num trabalho paralelo, que o ferro comercial se encontra com a superfície oxidada o que diminui a sua capacidade reactiva.

Contudo, uma lavagem prévia do ferro com ácido sulfúrico 0,2 N, é o suficiente para retirar o óxido e activar a superfície.

Foram então realizados 3 ensaios similares aos anteriores onde se utilizou o ferro comercial após o tratamento prévio, sendo todas as outras variáveis mantidas constantes. Assim, de seguida, são apresentados os gráficos referentes aos ensaios realizados com o ferro reactivo (três figuras seguintes).



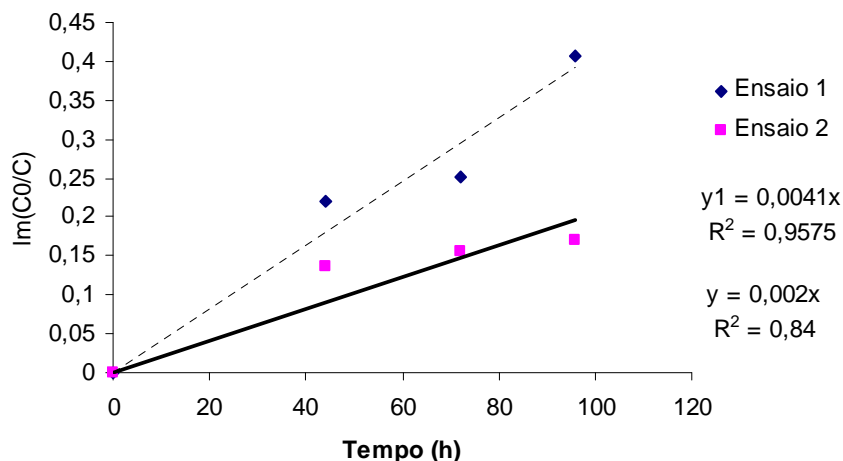
Varição da concentração dos ensaios de ferro reactivo ao longo do tempo

Na primeira figura pode verificar-se que a cinética da reacção de desalogenação do TCE é mais rápida que nas 3 experiências anteriores (menor tempo de ensaio), já que se observa uma degradação efectiva nas primeiras horas do ensaio.

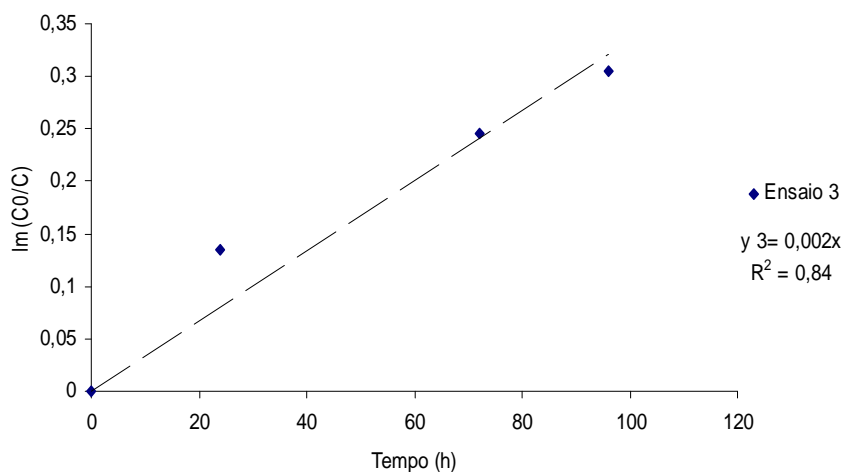
Observa-se degradação da concentração de TCE até próximo das 40 h, não sendo possível continuar a recolher amostras devido à interrupção de actividades da Páscoa.

O ensaio 2 não apresentou um comportamento normal, provavelmente por alguma questão operacional na preparação da amostra, pelo que foi rejeitado.

A desalogenação máxima obtida foi de 28,9% e 38,7%, respectivamente nos ensaios 1 e 3.



Logaritmo das concentrações vs tempo referente aos ensaios 1 e 2 do ferro reactivo (concentração de TCE ~ 100ppm)



Logaritmo das concentrações vs tempo referente aos ensaios 1 e 2 do ferro reactivo (concentração de TCE ~ 200ppm)

Os resultados obtidos ajustam-se bem a uma cinética de 1.^a ordem sendo as constantes cinéticas determinadas: $0,0041 \text{ h}^{-1}$ e $0,002 \text{ h}^{-1}$, respectivamente dos ensaios 1 e 3.

7.4. Conclusões destes ensaios

Nos ensaios batch realizaram-se dois tipos de experiências:

Na primeira experiência utilizaram-se vials de 50 mL selados com septos de silicone-teflone; estes não permitiam uma total vedação do vial e, por isso, verificava-se a ocorrência de "fugas" de TCE; assim, a variação da concentração de TCE verificada deve-se, essencialmente, à sua perda por volatilidade, e não à reacção de desalogenação deste com o ferro.

Na segunda experiência optou-se pelo uso de válvulas adequadas a gases (válvulas mininert); neste caso, pôde concluir-se que a cinética da reacção de desalogenação do TCE é lenta, embora se tenham verificado grandes oscilações da concentração de TCE ao longo do tempo de ensaio o que pode demonstrar a baixa solubilidade do TCE em água.

Para solucionar este problema foi decidido fazer outro ensaio batch em que se fazia a prévia preparação de uma solução concentrada de TCE em metanol, o que facilitava a sua dispersão em água.

Deste último ensaio, verificou-se novamente uma lenta cinética da reacção de desalogenação do TCE; pôde ainda concluir-se, claramente, que a reacção de desalogenação do TCE é descrita por uma reacção de 1.^a ordem e pôde fazer-se, também, a determinação das constantes cinéticas de reacção para os diferentes ensaios efectuados (ferro elementar, comercial, nanoparticulado e reactivo). Com este último, verificou-se ainda que o tempo de reacção diminuiu.

Assim, as constantes cinéticas determinadas para cada um dos ensaios anteriormente referidos são apresentadas na seguinte tabela:

Tabela - Constantes cinéticas determinadas para os vários ensaios com ferro.

Ferro	Elementar	Comercial	Nanoparticulado	Reactivo	Ensaio
Constante cinética da reacção (h^{-1})	0,002	0,0018	0,0035	0,0041	1
	0,0017	0,0019	0,0034	0,002	2
	0,0007	0,0012	0,0028	0,002	3

De todos os ensaios efectuados, verifica-se que a reacção de desalogenação do TCE com ferro nanoparticulado apresenta maiores constantes cinéticas, o que pode levar a concluir que como se tratam de partículas mais pequenas, a área superficial disponível para a reacção com a água contaminada com TCE é maior, o que leva a uma mais rápida degradação deste.

Nota-se ainda uma dependência importante da concentração inicial do contaminante, já que, para todos os tipos de ferro usados, no ensaio 3 verificou-se uma acentuada diminuição na constante cinética.

O ferro elementar, por ser quimicamente puro devia em princípio ser o que conduziria a velocidades de reacção maiores. No entanto, verifica-se precisamente o contrário. Isto deve-se ao facto do ferro elementar se apresentar em placas de dimensão assinalável, logo tem uma área superficial disponível para a reacção pequena.

É de salientar ainda que os melhores resultados são obtidos com o ferro à escala nanométrica e o ferro comercial (pequenas esferas) apresentam um desempenho médio.

De facto, há uma correspondência entre a velocidade de reacção e a área das partículas, o que leva a supor que o passo controlante seja a reacção de superfície.

8. Métodos Experimentais

8.1. Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica para separação e análise de substâncias voláteis e semi voláteis.

A amostra é introduzida num fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica). As substâncias saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector: dispositivo que gera um sinal eléctrico proporcional à quantidade de material diluído.

O registo deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

O tempo a que cada composto elui é característica permitindo, em condições operatórias definidas a sua identificação.

8.2. Gás de Arraste

O gás de arraste é normalmente hélio, azoto e/ou hidrogénio. A escolha depende da disponibilidade, pureza, consumo e tipo de detector utilizado. Além do reservatório de gás em alta pressão, são necessários reguladores de pressão e medidores para controlar e medir o fluxo de gás. A eficiência da aparelhagem depende muito da manutenção de um fluxo constante do gás de arraste.

8.2.1. Injector com Partição de Fluxo (split–splitless injector)

Este tipo de injeção é apropriado para amostras com baixas concentrações de analito. O procedimento consiste em injectar lentamente um volume da solução diluída num solvente volátil, com a janela de partição de fluxo fechada. A temperatura da coluna é mantida a uma temperatura mais baixa do que o ponto de ebulição do solvente. Depois de um certo tempo, abre-se a janela de partição de fluxo para eliminar o excesso de solvente e evitar a formação de cauda e o alargamento dos picos. A qualidade dos resultados obtidos por esta técnica depende fortemente dos seguintes pontos: tempo de injeção, tempo de abertura da janela de partição e começo da rampa de temperatura (programação linear de temperatura) e das temperaturas usadas nas diversas etapas do processo. A injeção sem partição de fluxo é satisfatória para a análise de traços em amostras em que os solutos estão em ppm.

8.3. Coluna Cromatográfica

A separação dos componentes da amostra é feita na coluna. A natureza do suporte sólido, o tipo, o tamanho da coluna e a temperatura são factores importantes para a resolução desejada. A coluna é colocada num forno controlado termostaticamente, de modo a manter a temperatura constante (garantindo condições reprodutíveis) ou a temperatura de operação pode variar desde a temperatura normal do laboratório até acima de 400°C, podendo ser mantida constante durante a separação se a operação for isotérmica.

8.3.1 Coluna Capilar TRB-5

O uso de colunas enchimento tem diminuído muito nos últimos anos devido ao uso crescente de colunas tubulares abertas ou colunas capilares. O funcionamento das colunas baseia-se na interacção entre a mistura e a fase estacionária na forma de um filme fino e coerente depositado na superfície interna de um tubo longo e fino (capilar); normalmente, são feitas em vidro ou aço inoxidável.

A selecção da fase estacionária de uma coluna capilar é um ponto crítico da qualidade da mesma. Para fase estacionária das colunas utilizam-se polímeros de elevada pureza, de modo a garantir eficácia, reprodutibilidade, estabilidade e evitar a formação de cauda e alargamento dos picos. Os polímeros usados são fraccionados cuidadosamente para eliminar os componentes de baixo peso molecular e restos de catalisador que possam existir, o que lhes confere uma maior estabilidade térmica e menor nível de formação de cauda e alargamento dos picos. Os polímeros são ainda caracterizados mediante técnicas espectroscópicas (FTIR, UV, RMN), cromatográficas (GPC) e por análise térmico diferencial (TG).

8.3.2 Programação de temperatura

Os cromatogramas são usualmente obtidos mantendo constante a temperatura da coluna. No entanto, pode usar-se a técnica de cromatografia em fase gasosa e programação de temperatura (CGPT) na qual a temperatura da coluna aumenta durante a análise. A programação envolve usualmente um período isotérmico inicial e um período de aumento linear da temperatura.

A cromatografia gasosa com programação de temperatura permite a separação de compostos cujos pontos de ebulição são muito diferentes, com rapidez maior do que a operação isotérmica. Os picos dos cromatogramas são também mais estreitos e têm forma mais uniforme, o que permite que a altura dos picos, possa ser usada na análise quantitativa. [9]

8.4. Detector

A função do detector, situado na saída da coluna, é registar e medir as pequenas quantidades dos componentes de uma amostra separados na coluna e levados pelo fluxo do gás de arraste. O sinal de saída do detector, alimenta um dispositivo que produz um gráfico denominado cromatograma.

A escolha do detector depende de factores como o nível de concentração e a natureza dos componentes. Os detectores mais usados na cromatografia a gás são os de condutividade térmica, ionização de chama e captura de electrões.

8.4.1 Detector por captura electrónica

Os detectores por captura de electrões (ECD) exploram o fenómeno da recombinação baseado na captura de electrões por compostos que têm afinidade por electrões livres. O detector mede a diminuição e não o aumento da corrente.

Usa-se uma fonte de raios β para gerar electrões "lentos" por ionização do gás de arraste que passa pelo detector. Os electrões gerados migram para o ânodo sob um potencial fixo e provocam uma corrente de fundo estável. Quando um gás capaz de capturar electrões sai da coluna e reage com um electrão, o resultado é a substituição do electrão por um anião de massa muito maior e redução da corrente.

Muitas das aplicações originais dos ECD envolviam a determinação de resíduos persistentes de pesticidas (organoclorados) em alimentos, águas e amostras ambientais.

8.5 Preparação da Amostra

8.5.1 Microextracção em Fase Sólida (SPME)

A microextracção em fase sólida (SPME) é uma técnica utilizada associada à cromatografia em fase gasosa, constituindo uma metodologia rápida de caracterização da composição volátil de uma variada gama de produtos.

Esta, promissora técnica de extracção, encontra-se ainda em fase de desenvolvimento e baseia-se na adsorção de analitos numa fibra de sílica coberta com uma camada de sorvente. [14]

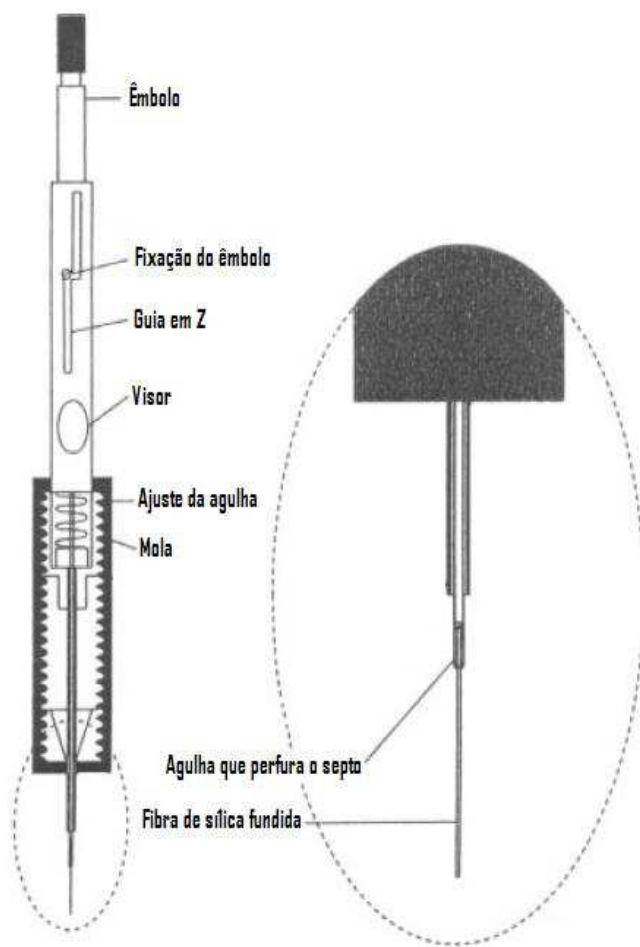
Em seguida, a fibra SPME é inserida directamente no cromatógrafo a gás para dessorção e análise do analito.

A sequência do processo e o material usado são apresentados nas figuras 4, 5 e 6.

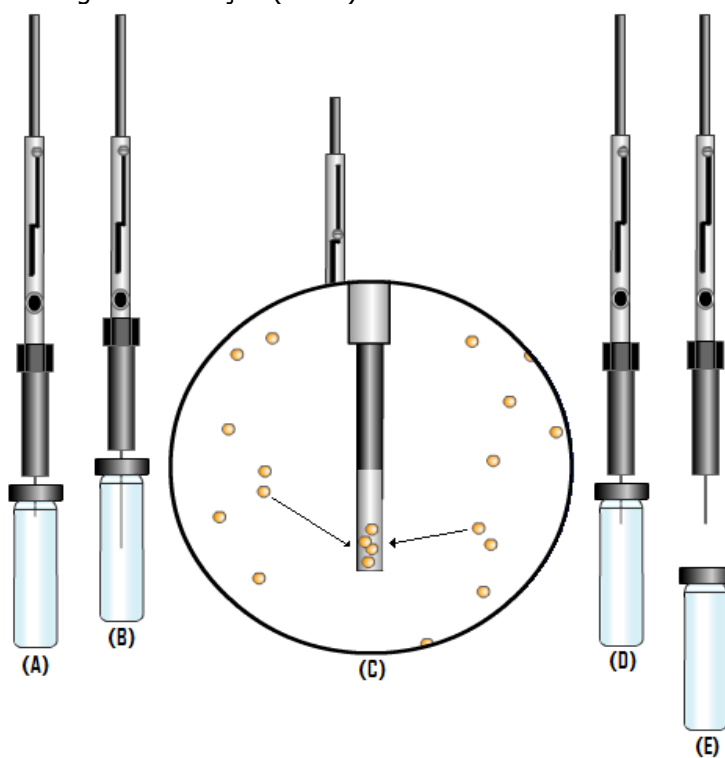


Seringa de extracção (SPME)

O uso deste tipo de extracção apresenta como principal vantagem dispensar utilização de solventes para a preparação de amostra. Permite ainda pré-concentrar os analitos e o que leva à obtenção de limites de detecção mais baixos.



Constituintes de uma seringa de extração (SPME)



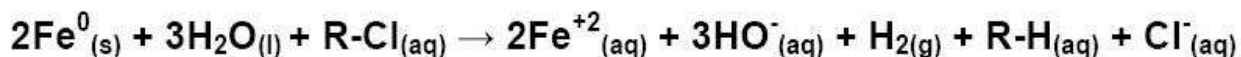
Sequência de SPME: (A) Perfuração do septo; (B) Exposição da fibra; (C) Adsorção do analito; (D) Recolha da fibra; (E) Seringa apta para injeção no cromatógrafo gasoso.

8.6 Reacção de desalogenação

Na degradação de contaminantes ambientais podem ser usados processos redutivos, por exemplo, sistemas fundamentados no uso de ferro metálico, com potencial de oxidação de 0,44V ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$) e baixo custo. Assim, o ferro metálico tem mostrado eficiência na degradação de contaminantes ambientais, tornando promissora a sua utilização em sistemas de tratamento de efluentes.

Nestes processos, a transferência de electrões ocorre directamente para as moléculas degradadas, quando estas apresentam potenciais de redução compatíveis com a reacção de oxidação do ferro. Compostos clorados apresentam potenciais de redução que variam entre +0,5 e +1,5V, o que, em princípio, viabiliza a sua desalogenação mediada por ferro metálico. [12]

Resumidamente, temos:

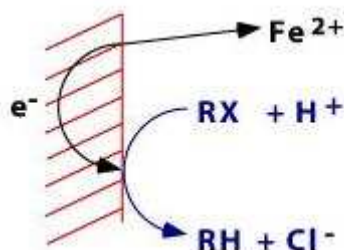


As reacções de desalogenação podem ocorrer directamente na superfície, através de duas vias principais. A transferência sequencial de um electrão, removendo o cloro e adicionando um átomo de hidrogénio proveniente de uma molécula de água, ou através de β -substituição, que permite a transferência de dois electrões e a remoção de dois átomos de cloro.

Outras duas reacções de transferência electrónica podem ocorrer no meio reaccional. Uma, resultado da oxidação de iões ferrosos (Fe^{2+}) a iões férricos (Fe^{3+}), e outra mediada por H_2 que surge da corrosão do ferro metálico pela água ou iões H^+ . No entanto, ambas apresentam um papel bem menos expressivo que a reacção directa do poluente com o ferro metálico.

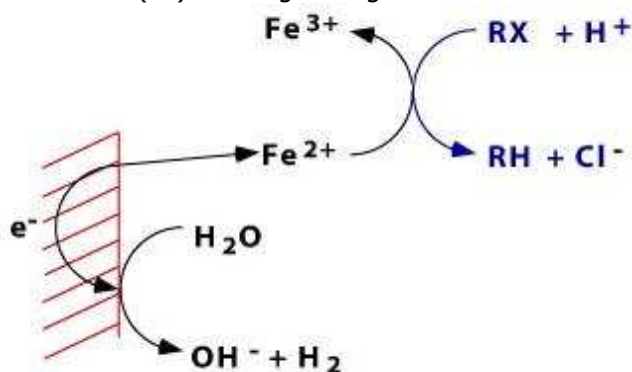
Estes processos podem ser apresentados numa sequência de três passos:

- **PASSO A** – representa a transferência directa de electrões para o Fe(0) para o hidrocarboneto halogenado (RX) adsorvido na interface metal-água, resultando na desalogenação e produção de Fe(II) – ver figura:



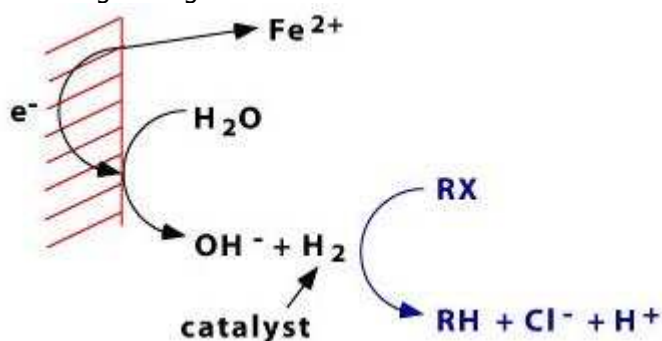
Redução directa do contaminante à superfície do metal.

- **PASSO B** – mostra que o Fe(II) resultante da corrosão de Fe(0) pode também ser usado na desalogenação de RX, produzindo-se Fe(III) – ver figura seguinte.



Redução por ferro metálico.

- **PASSO C** – mostra que o H₂ da corrosão anaeróbia do Fe(II) pode reagir com RX se existir a presença de um catalisador ver figura seguinte.

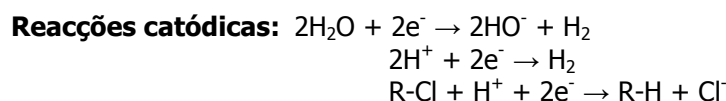
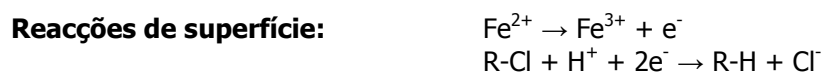
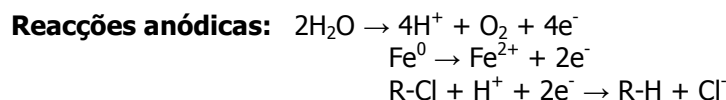


Redução por hidrogénio com catalisador.

O processo redutivo pode ser usado tanto na remoção *in situ* de poluentes em águas subterrâneas, por exemplo, através de barreiras reactivas semipermeáveis, como para a remediação de efluentes contaminados em estações de tratamentos de águas.

Este processo redutivo (por barreiras reactivas semipermeáveis) representa uma alternativa interessante, especialmente do ponto de vista económico, em relação à descontaminação de águas subterrâneas (em estações de tratamentos de águas), pois este tratamento implica a retirada de água por bombeagem e o seu tratamento. As barreiras semipermeáveis, apesar de não levarem à completa degradação dos poluentes, permitem a transformação destes em substâncias menos perigosas para o meio ambiente.

Uma das formas de fazer a remediação de águas subterrâneas contaminadas com TCE é a partir do uso de barreiras reactivas permeáveis de ferro:



Os aspectos mais importantes para o design de sistemas de barreiras reactivas permeáveis são o seu tempo de vida efectivo e a cinética da reacção. [18]

Para o estudo da cinética da reacção, normalmente, assume-se que esta é descrita por uma equação de 1.ª ordem, conforme apresentado na equação (1):

$$\frac{d C_{CHC}}{d t} = - \kappa \cdot C_{CHC} \quad (1)$$

onde $\begin{cases} CHC - \text{common chlorinated hidrocarbon (hidrocarboneto halogenado - TCE)} \\ \kappa - \text{constante de velocidade da reacção} \end{cases}$ [1]

Condições fronteira $\begin{cases} t=0 \rightarrow C_{CHC} = C_{CHC}^0 \\ t=t \rightarrow C_{CHC} = C_{CHC} \end{cases}$

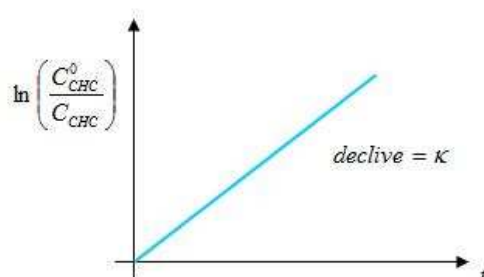
$$\frac{d C_{CHC}}{d t} = -\kappa \cdot C_{CHC} \Leftrightarrow \int_{C_{CHC}^0}^{C_{CHC}} \frac{d C_{CHC}}{C_{CHC}} = -\kappa \int_0^t d t$$

$$\Leftrightarrow \left[\ln C_{CHC} \right]_{C_{CHC}^0}^{C_{CHC}} = -\kappa \cdot t \Leftrightarrow -(\ln C_{CHC}^0 - \ln C_{CHC}) = -\kappa \cdot t$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{C_{CHC}^0}{C_{CHC}} \right) = \kappa \cdot t$$

Eixo dos yy Eixo dos xx

Após linearização da equação de 1.ª ordem, obtém-se um ajuste que permite, a partir de observação gráfica, determinar o valor da constante cinética da reacção; tal está exemplificado na figura 10:



Método de determinação da constante cinética da reacção a partir do gráfico.

9. Equipamentos e Procedimentos

9.1 Equipamento Analítico

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC – 2010; Gas Chromatograph; SHIMADZU – ver figura 11.



Cromatógrafo gasoso

- Coluna de adsorção
 - Material - PESPEX
 - Diâmetro - 5,0cm
 - Área Transversal – 19,6cm²
 - Altura – 60,0cm
 - Volume – 1178,1cm³

- Bomba
ISMATEC; A unit of IDEX Corporation; BV-GES.
- Agitador
METROHM; Type 349
- Câmara termostilizada
Termostatschrank; LOVIBOND.

9.2 Reagentes

O tricloroetileno usado neste trabalho laboratorial é da marca Fluka, sendo a sua pureza de 99,5%.
O metanol que se empregou é da marca Riedel – de Haën.
O ferro elementar (CAS 7439-89-6) utilizado é da firma SIGMA-ALDRICH, tendo pureza de 99,98%.
O ferro nanométrico provem da fabrica Toda Kogyo Corporation.

9.3 Procedimentos

9.3.1 Calibrações

9.3.1.1 Calibração da bomba

- 1 – Ligar a bomba, fazendo passar por esta água a um determinado caudal (dependendo do *speed*/posição da bomba).
- 2 – Durante um determinado período de tempo, devidamente cronometrado, recolher para um gobelé a quantidade de água que é bombeada.
- 3 – Proceder à pesagem da água recolhida.
- 4 – Converter, com o auxílio da massa volúmica da água, a massa em volume acumulado ao longo do tempo.
- 5 – Traçar a curva Velocidade da bomba (*speed*) vs Caudal de água.

9.3.1.2 Calibração do cromatógrafo

- 1 – Elaboração de uma solução-mãe, a partir de pesagem de determinada massa de TCE para um vial de 50mL – ver figura 12.



Vial de 50mL

- 2 – Preparou-se o “branco” num vial de 10mL – ver figura 13.

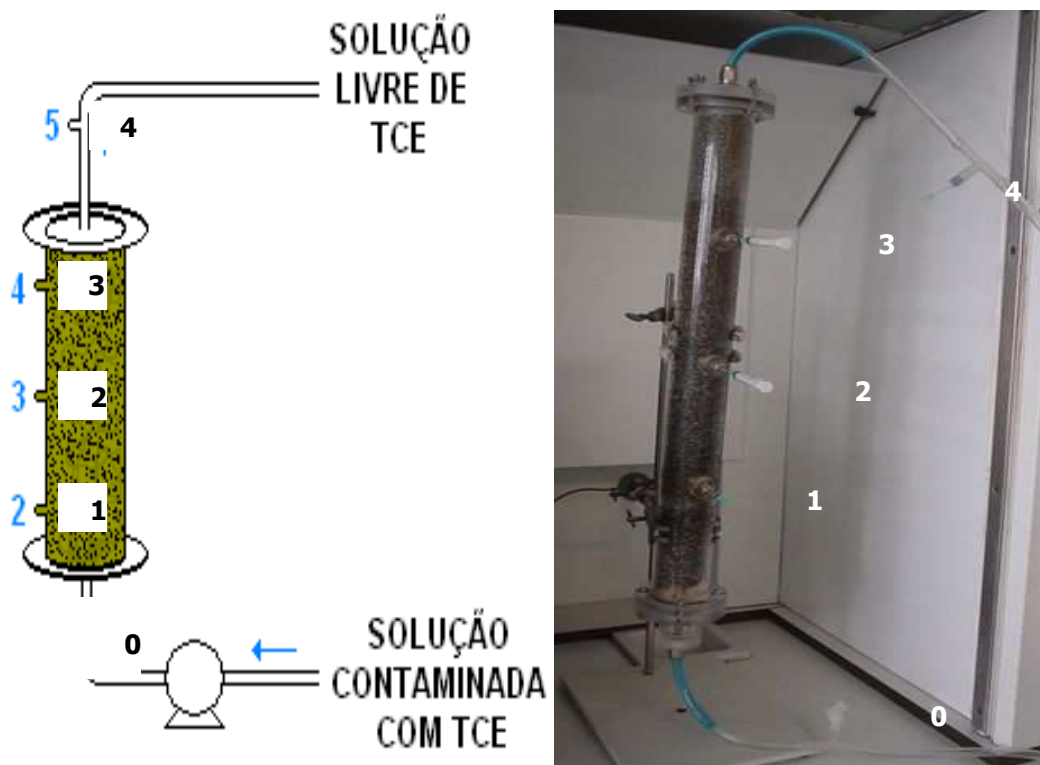


Vial de 10m.

- 3 – A partir da solução-mãe prepararam-se soluções padrão com diferentes concentrações em vias de 10mL.
- 4 – Com agitação e por 5 minutos, colocou-se a seringa com a fibra SPME exposta a adsorver o analito.
- 5 – Durante determinado período de tempo, previamente estabelecido, fez-se a injeção da amostra no cromatógrafo até à obtenção do cromatograma.
- 6 – Determinou-se a área do pico a partir de integração com o auxílio do programa "GC solution".
- 7 – Traçar a curva Concentração (ppb) vs Área.

9.3.2 Ensaio em coluna

- 1 – Fez-se a preparação de uma solução de 2,5L com 0,856mL de TCE, tendo esta solução uma concentração de aproximadamente 500ppm.
- 2 – Colocou-se a bomba em funcionamento (speed = 2) e fez-se passar o líquido, de forma ascendente, pela coluna de adsorção.
- 3 – No final de um tempo previamente definido, recolheram-se amostras, para vias de 10mL, em 3 pontos fixos da coluna - ver figura 14 (pontos 1, 2 e 3). Posteriormente, passou-se a retirar amostras em 5 pontos (3 fixos na coluna, 1 à entrada e outro à saída da mesma).



Esquema e foto da coluna de adsorção usada

- 4 – Em vias de 10mL, colocou-se 5mL de água desionizada e uma quantidade rigorosamente medida da amostra anteriormente retirada da coluna.
- 5 - Com agitação e por 5 minutos, colocou-se a seringa com a fibra SPME exposta a adsorver o analito.
- 6 – Durante determinado período de tempo, previamente estabelecido, fez-se a injeção da amostra no cromatógrafo até à obtenção do cromatograma.
- 7 – Determinou-se a área do pico a partir de integração com o auxílio do programa "GC solution".

9.3.3 Ensaio descontínuos

9.3.3.1 Ensaio descontínuos (1)

- 1 – Para cada análise, preparou-se 4 ensaios (um branco, um com ferro elementar, um com ferro nanométrico e outro com ferro comercial) em viais de 50mL.
- 2 – Em cada vial, excepto no branco, fez-se a pesagem de cada tipo de ferro.
- 3 – Todos os viais foram contaminados com uma quantidade conhecida de TCE, proveniente de uma solução aquosa de concentração próxima dos 500ppm.
- 4 – Fez-se o preenchimento dos viais com água desionizada e selou-se com septos de silicone-teflon para evitar o contacto com o ar.
- 5 – Recolheu-se uma quantidade previamente definida de amostra de cada vial para viais de 10mL com 5mL de água desionizada.
- 6 - Com agitação e por 5 minutos, colocou-se a seringa com a fibra SPME exposta a adsorver o analito.
- 7 – Durante determinado período de tempo, previamente estabelecido, fez-se a injeção da amostra no cromatógrafo até à obtenção do cromatograma.
- 8 – Determinou-se a área do pico a partir de integração com o auxílio do programa "GC solution".

9.3.3.2 Ensaio batch (2)

- 1 – Repetiram-se os passos 1, 2 e 3 do procedimento anterior, com a diferença que os ensaios foram preparados, não em viais de 50mL, mas em balões de aproximadamente 250mL.
- 2 - Fez-se o preenchimento dos balões com água desionizada e selou-se com válvulas adequadas a gases (marca MININERT) ver figura 15 para evitar o contacto com o ar e consequentes perdas por volatilização.

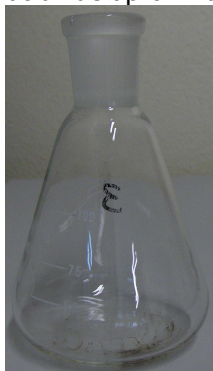


Válvulas (marca MININERT)

- 3 – Repetiram-se os passos 5, 6, 7 e 8 do procedimento anterior.

9.3.3.3 Ensaio batch (3)

- 1 – Elaborou-se uma solução de TCE em metanol com concentração conhecida.
- 2 – Fez-se a preparação do branco num matraz de aproximadamente 125mL – ver figura 16.



Matraz de 125mL

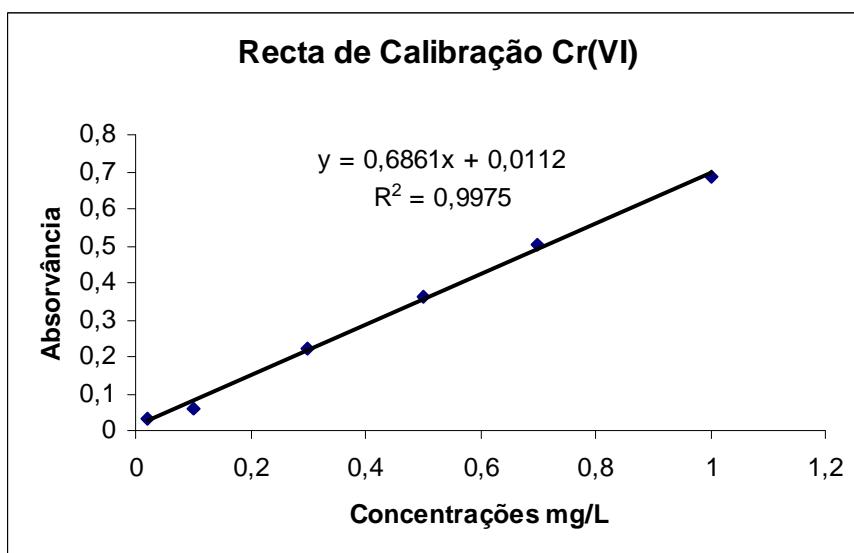
- 3 – Para cada tipo de ferro (elementar, comercial, nanométrico e reactivo) fez-se a preparação de 3 matrizes de ensaio. Todos os matrizes foram contaminados com uma quantidade conhecida de TCE (de forma a que dois deles tivessem concentração aproximada de 100ppm e o outro ficasse com concentração próxima dos 200ppm), proveniente da solução anteriormente elaborada.
- 4 – Fez-se o preenchimento dos matrizes com água desionizada e selou-se com válvulas adequadas a gases (marca MININERT) para evitar o contacto com o ar.
- 5 – Recolheu-se uma quantidade previamente definida de amostra de cada matriz para vias de 10mL com 5mL de água desionizada.
- 6 - Com agitação e por 5 minutos, colocou-se a seringa com a fibra SPME exposta a adsorver o analito.
- 7 – Durante determinado período de tempo, previamente estabelecido, fez-se a injeção da amostra no cromatógrafo até à obtenção do cromatograma.
- 8 – Determinou-se a área do pico a partir de integração com o auxílio do programa GC solution.

Parte 2. Tratamento de Aniões Metálicos – Cr (VI)

1. Ensaios Descontínuos Preliminares

1.1. Preparação de soluções e calibração

Preparou-se uma solução padrão com uma concentração de 500 ppm em Cr^{6+} que seria depois utilizada na preparação de outras soluções menos concentradas que seriam utilizadas nos testes. Fez-se uma curva de calibração no espectrofotómetro visível-UV para efeitos de análise química. Está representado no gráfico seguinte:



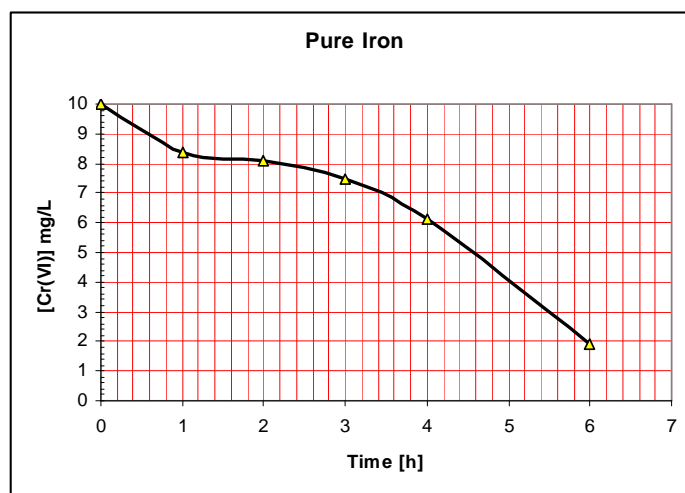
Curva de Calibração

Nos ensaios utilizaram-se soluções com uma concentração de 10 ppm em Cr(VI). Estas soluções foram colocadas em recipientes de 100 mL nos quais se colocou uma determinada massa de Ferro. Nestes ensaios preliminares utilizaram-se três variedades de ferro: ferro granulado (na realidade granalha de aço com baixo teor em carbono), ferro quimicamente puro em plaquetas e ferro nanoparticulado.

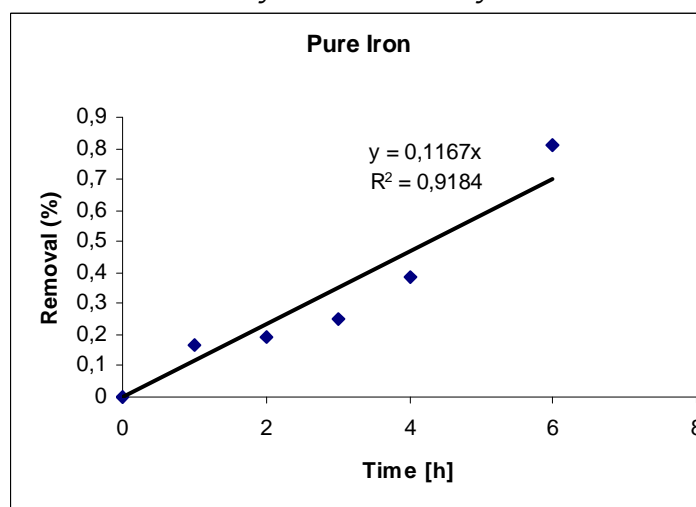
1.2. Ensaios com ferro de elevada pureza

Os resultados obtidos estão representados na tabela e gráficos seguintes

t(h)	Conc. Cr(VI) mg/L	Taxa de remoção
0	10	0
1	8,359	0,16
2	8,070	0,19
3	7,493	0,25
4	6,123	0,39
6	1,917	0,81



Evolução das Concentrações

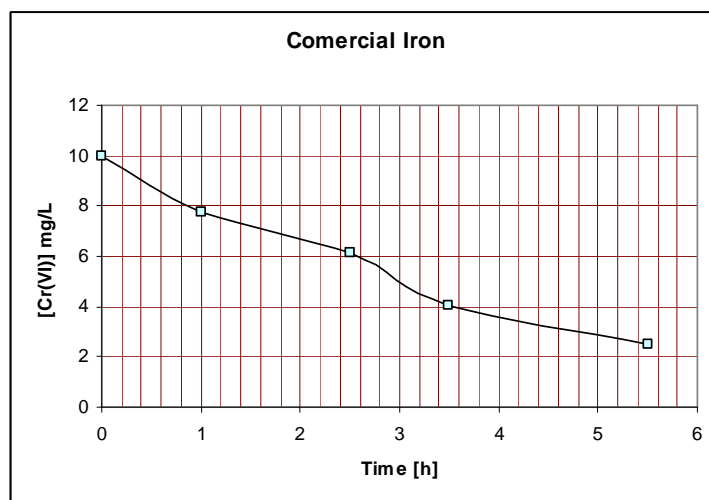


Evolução temporal do Rendimento

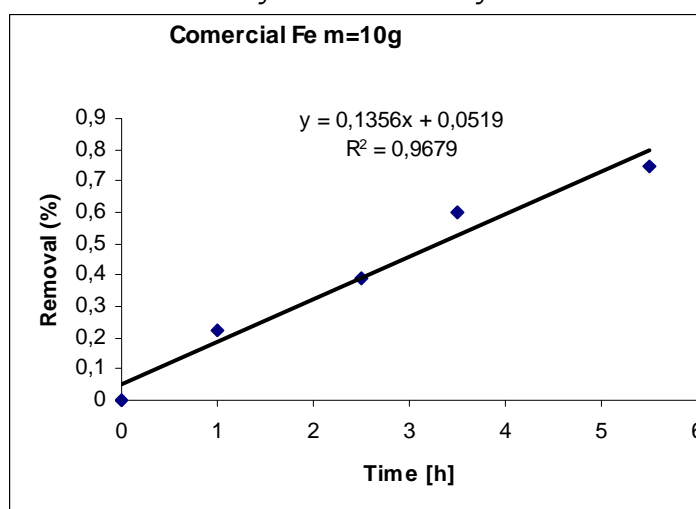
1.3. Ensaio com ferro granulado

Os resultados obtidos estão representados na tabela e gráficos seguintes

t(h)	Conc. Cr(VI) mg/L	Taxa de remoção
0	10	0
1	7,782	0,2218
2,5	6,123	0,3877
3,5	4,031	0,5969
5,5	2,517	0,7483



Evolução das Concentrações

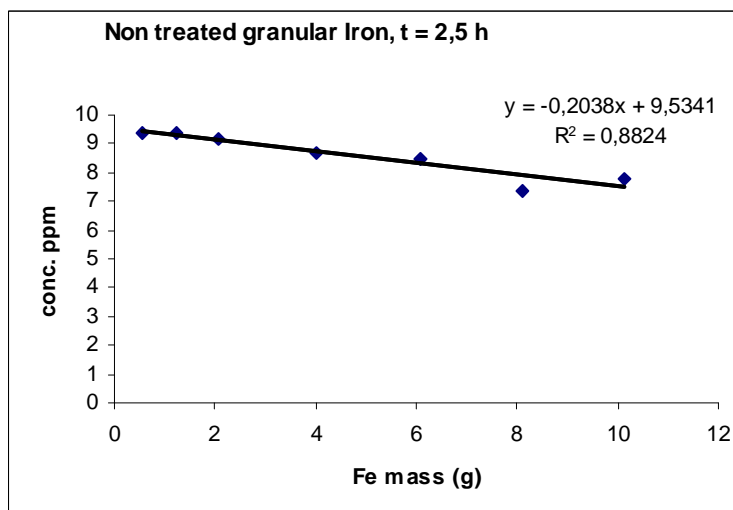


Evolução temporal do Rendimento

1.4. Estudo do efeito da oxidação superficial dos grânulos de ferro

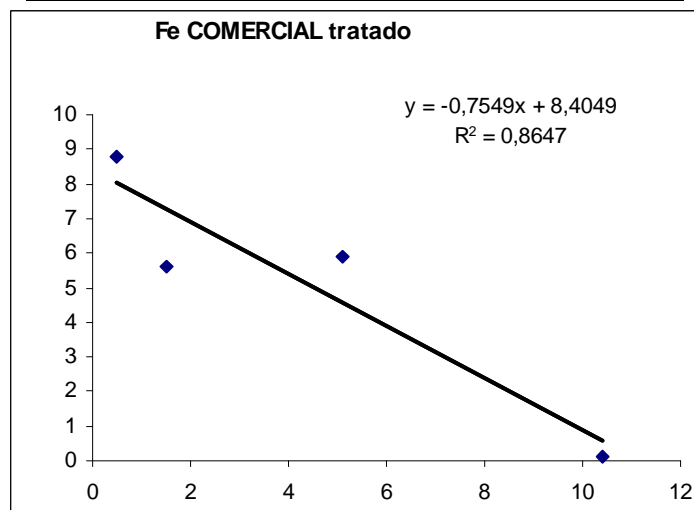
Para se verificar se existiria ou não uma oxidação superficial dos grânulos de ferro comercial, e o seu efeito na reacção de destruição do ferro, realizaram-se uma série de dois tipos distintos de ensaios. Nos ensaios do 1º tipo utilizou-se ferro granulado não tratado. As experiências consistiram em colocar massas variáveis de Ferro em tubos de ensaio com uma solução de 10 ppm em Cr(VI). Permitiu-se um tempo de contacto de 2,5 h ao fim das quais se analisou a solução. Os resultados obtidos foram os seguintes

Massa de Ferro (g)	Cr(VI) ppm	Rendimento
0,572	9,368	0,0332
1,243	9,368	0,0333
2,073	9,152	0,0446
4,02	8,647	0,0712
6,09	8,503	0,0788
8,114	7,349	0,1395
10,119	7,782	0,1168



Os resultados evidenciam um fraco rendimento de destruição do Ferro originado pela oxidação superficial do ferro. Para se comprovar se esta hipótese era legítima tratou-se o ferro granulado com ácido sulfúrico 0,2 N e realizou-se o segundo conjunto de ensaios com um tempo de residência bastante inferior, de apenas 30 minutos. Os resultados obtidos foram os seguintes

Massa de Ferro (mg)	Cr(VI) mg/L	Rendimento
0,2	5,834	0,4166
0,34	2,805	0,7195
0,55	1,023	0,8977
1,1	0,072	0,9928
0,1	6,670	0,3300

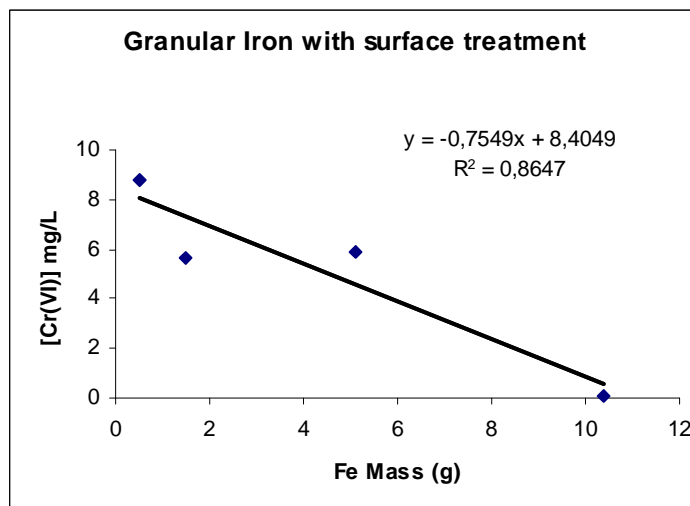


Os ensaios efectuados permitiram indubitavelmente concluir a existência de uma oxidação superficial do grânulos de Ferro.

As experiências foram em seguida repetidas para um tempo de residência de 3 horas. Os valores obtidos foram os seguintes:

Massa de Ferro (mg)	Cr(VI) mg/L	Rendimento
1,5	5,618	0,43819
0,5	8,791	0,1209
5,1	5,907	0,4093
10,4	0,093	0,9907

Graficamente temos

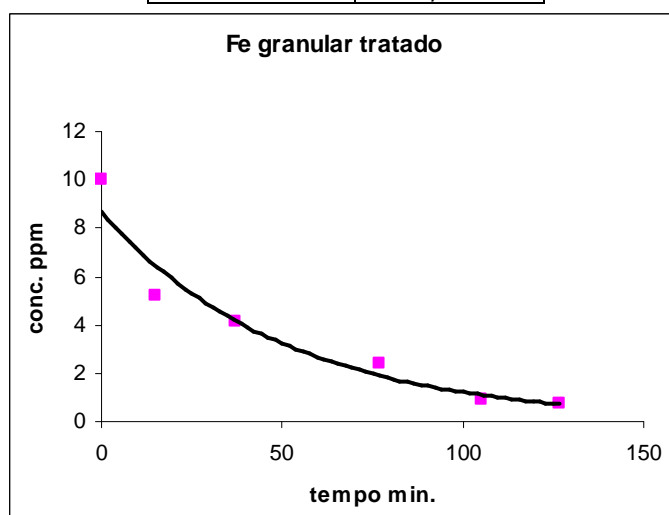


Os ensaios realizados permitiram concluir indubitavelmente pela necessidade de se destruir a camada superficial oxidada do Ferro.

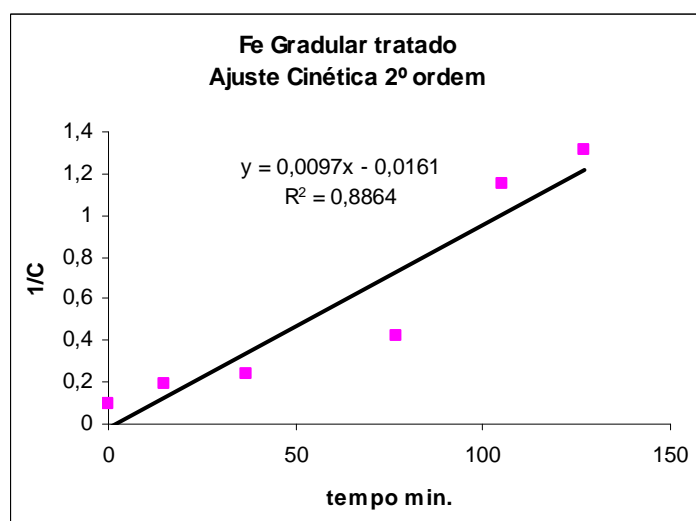
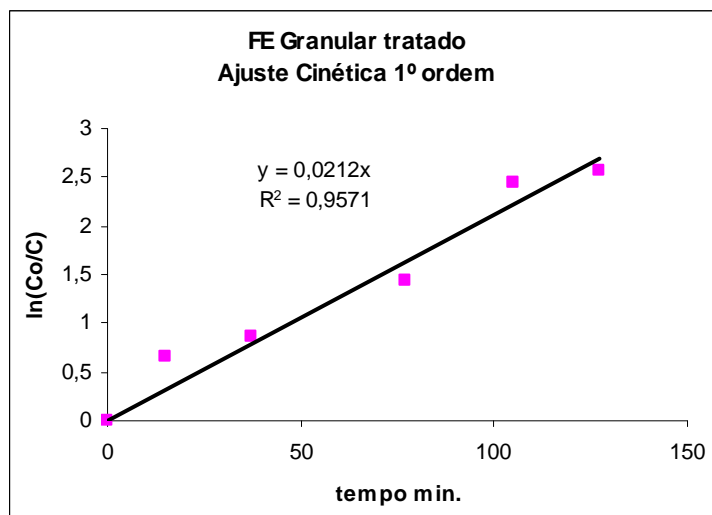
1.5. Determinação de ajuste e parâmetros cinéticos.

Realizou-se um novo ensaio descontínuo com grânulos de Ferro com tratamento de desoxidação prévio. Mediram-se as concentrações em Cr ao longo do tempo

Tempo (min)	[Cr] mg/L
0	10
15	5,189
37	4,179
77	2,393
105	0,870
127	0,764



Ajustam-se em seguida os resultados a cinéticas de 1ª e de 2ª ordem. Obteve-se:



Conclui-se portanto que a cinética de 1ª ordem se ajusta com melhor qualidade do que a cinética de 2ª ordem.

1.6. Influência da massa de Ferro no rendimento de descromitização

1.6.1. Primeira série de ensaios

Realizou-se um conjunto amplo de ensaios descontínuos para se estudar a influência da quantidade de ferro no rendimento da descromitização. Utilizaram-se vias de 10 ml com uma solução 10 mg/L em Cr(VI). Foram realizados três conjuntos de ensaios com diferentes massas de Fe. Os resultados obtidos no primeiro conjunto de ensaios foram os seguintes

Conjunto I – Ensaios com Massa de Fe perto de 0,1 g

Massa de Fe (g)	Tempo (min)	Concentração Cr mg/L
	0	10
0,105	9	7,637
0,113	25	7,419
0,136	44	5,961
0,12	74	5,524
0,121		0

Os resultados obtidos no segundo conjunto de ensaios foram os seguintes

Conjunto II – Ensaio com Massa de Fe perto de 0,2 g

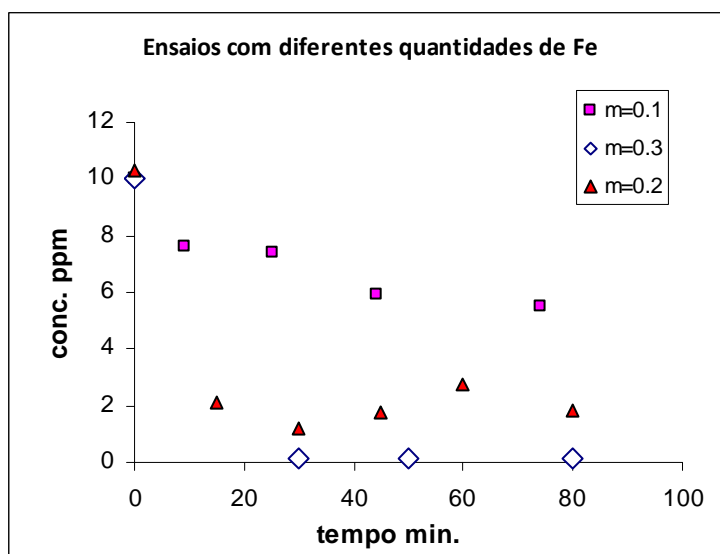
Massa de Fe (g)	Tempo (min)	Concentração Cr mg/L
	0	10,334
0,226	15	2,140
0,216	30	1,223
0,228	45	1,733
0,2	60	2,739
0,211	80	1,828

Os resultados obtidos no terceiro conjunto de ensaios foram os seguintes

Conjunto III – Ensaio com Massa de Fe perto de 0,3 g

Massa de Fe (g)	Tempo (min)	Concentração Cr mg/L
	0	10
0,295	15	0
0,33	30	0,140
0,316	50	0,150
0,335	80	0,122
0,297		0

Os resultados anteriores estão representados graficamente na figura seguinte



Considerando um rendimento de descromitização perto de 100%, e efectuando os cálculos, facilmente se infere que existe uma relação constante entre a massa de Fe utilizada e a massa de crómio destruída aproximadamente igual a 3/1.

1.6.2. Nova série de Ensaio

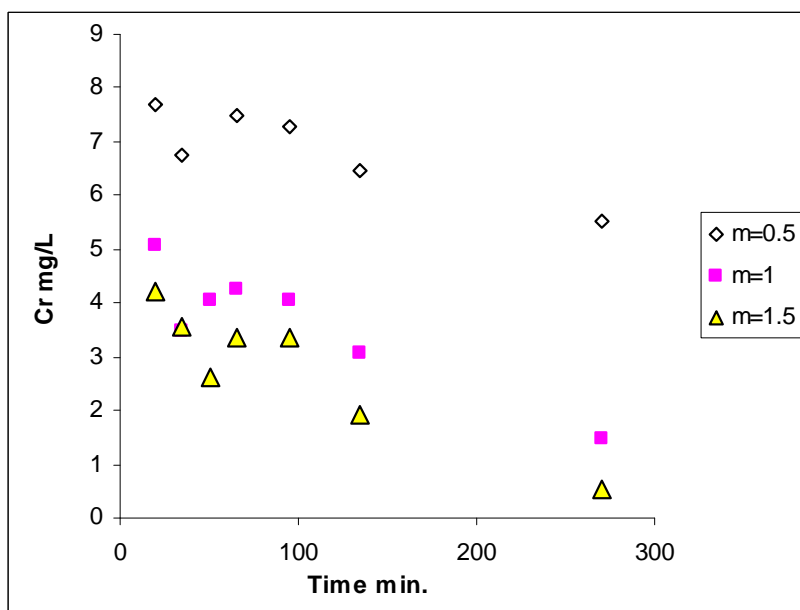
Realizou-se em seguida uma nova série de ensaios em frascos de 100 mL com a solução padrão de Cr (VI) 10 mg/L. Adicionou-se a cada frasco uma massa distinta de Fe granulado e analisaram-se as soluções. Os resultados obtidos foram os seguintes

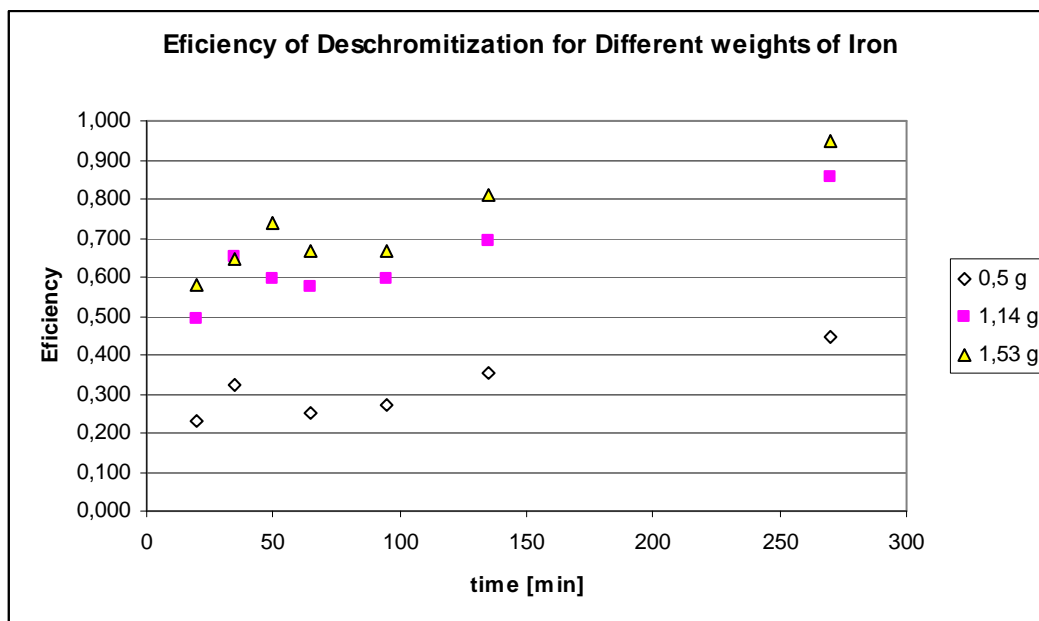
Tabela - Evolução Temporal das Concentrações em Cr para Diferentes Adições de Fe

tempo	Massas de Ferro		
	0,5 g	1,14 g	1,53 g
20	7,71	5,09	4,21
35	6,76	3,48	3,56
50		4,06	2,61
65	7,49	4,24	3,33
95	7,27	4,03	3,33
135	6,47	3,07	1,92
270	5,52	1,45	0,52

Tabela - Evolução Temporal da Eficiência da Descromitização para Diferentes Adições de Fe

tempo	Massas de Ferro		
	0,229	0,491	0,579
20	0,324	0,652	0,644
35		0,594	0,739
50	0,251	0,576	0,667
65	0,273	0,597	0,667
95	0,353	0,693	0,808
135	0,448	0,855	0,948
270	0,229	0,491	0,579





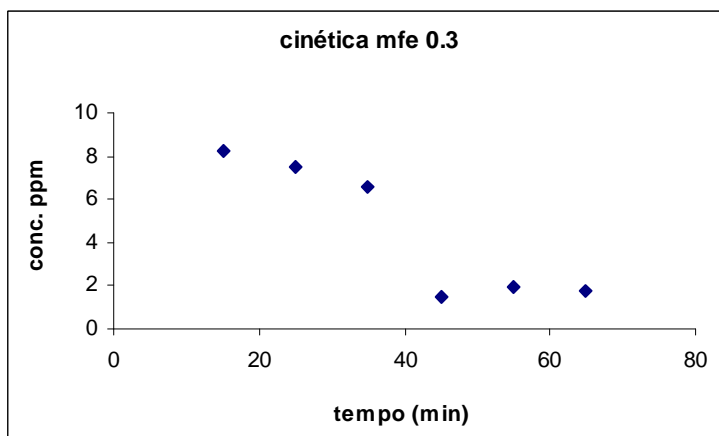
Concluimos que a cinética é tanto mais rápida quanto mais elevada for a massa inicial do ferro, ou seja a área superficial disponível para a reacção. Podemos portanto concluir que a cinética depende da área superficial disponível. Infere-se também dos ensaios realizados que a evolução temporal da eficiência da reacção é tanto mais elevada quanto maior for a massa inicial de Ferro.

1.7. Determinação de Parâmetros Cinéticos admitindo uma cinética de 1ª ordem

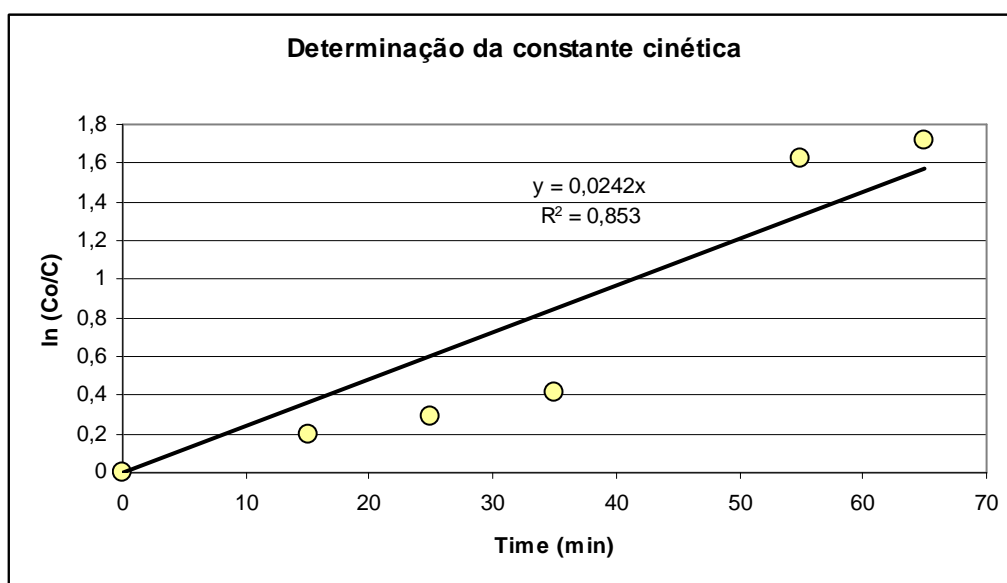
Fez-se um ensaio para determinação de parâmetros cinéticos admitindo uma cinética de 1ª ordem. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tempo min	Concentração (mg/L)
15	8,220
25	7,492
35	6,617
45	1,527
55	1,965
65	1,804

O gráfico seguinte representa os resultados obtidos. Existe manifestamente um ponto (45 min) afectado de um erro analítico.



Para ajustar a uma cinética de 1ª ordem retirou-se o ponto afectado de erro. Os resultado obtido foi o seguinte

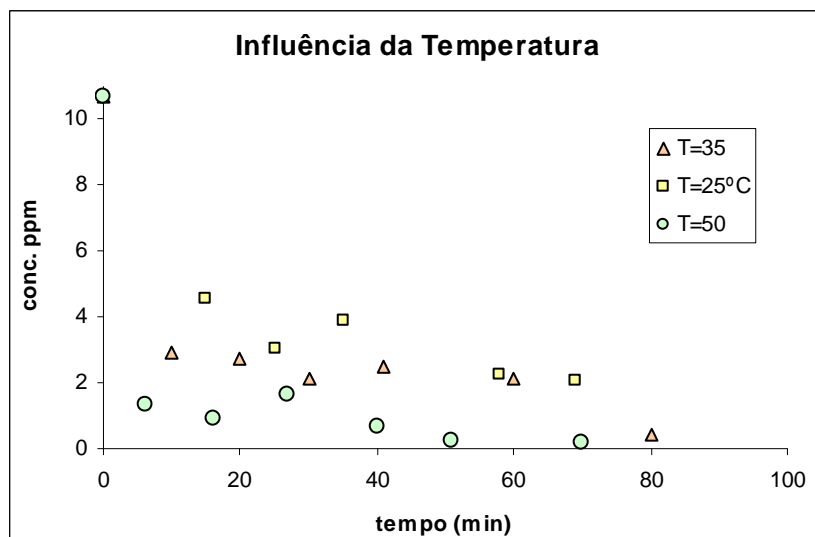


O ajuste, como se pode constatar, não é de boa qualidade. Existem portanto duas hipóteses: ou existem erros de medida ou o modelo cinético escolhido não é o mais apropriado. Mais tarde adoptou-se um outro modelo cinético dada a heterogeneidade das reacções.

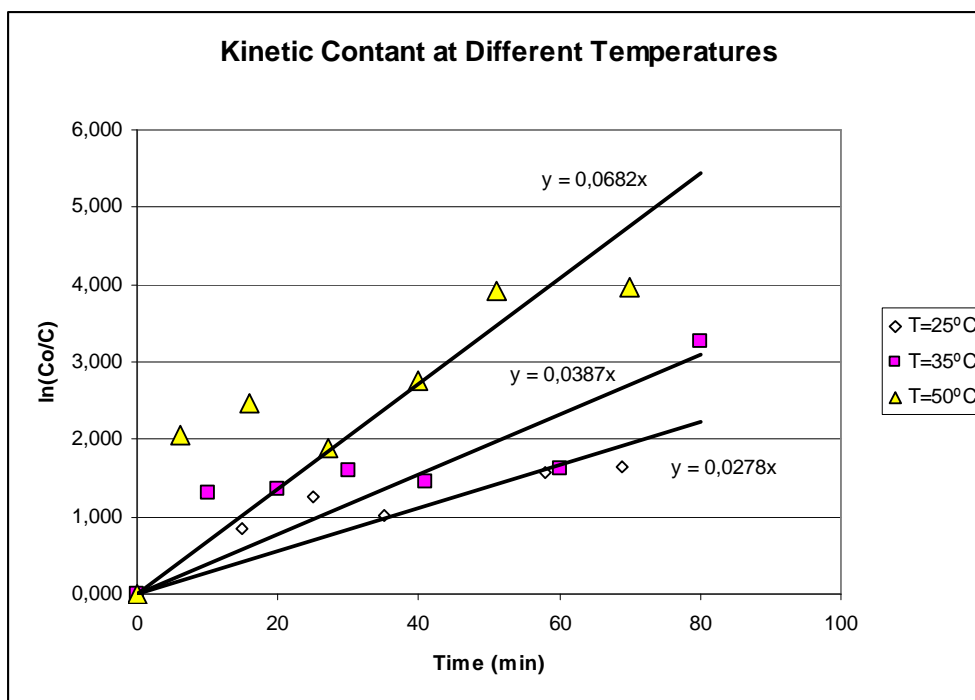
1.8. Estudo da influência da Temperatura

Realizaram-se em seguida ensaios cinéticos a três temperaturas distintas: 26, 35 e 50 °C. Os ensaios foram também realizados em vias de 10 ml.

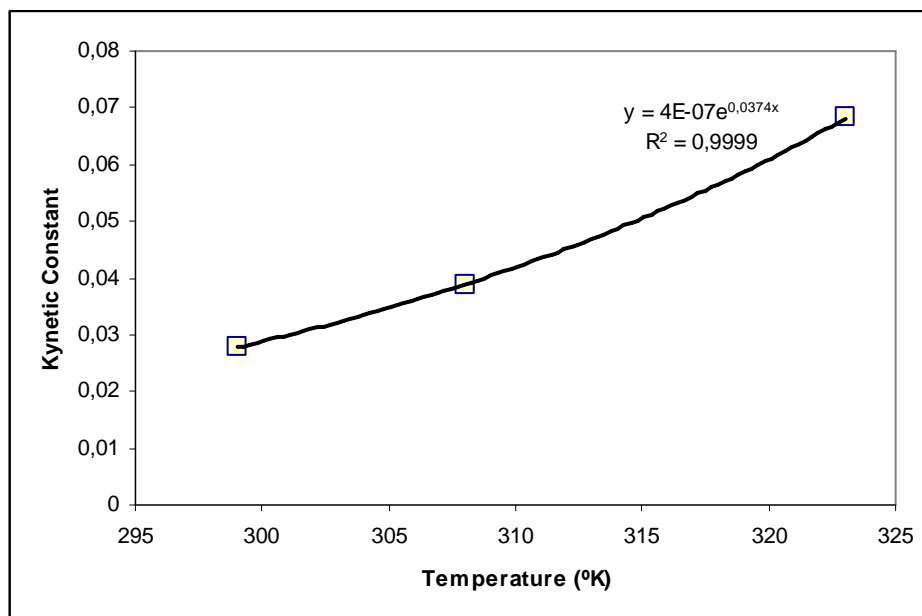
Os resultados obtidos, representados na forma gráfica, foram os seguintes



Utilizando estes resultados determinaram-se os parâmetros cinéticos às diferentes temperaturas. Os resultados obtidos estão representados graficamente na figura seguinte:



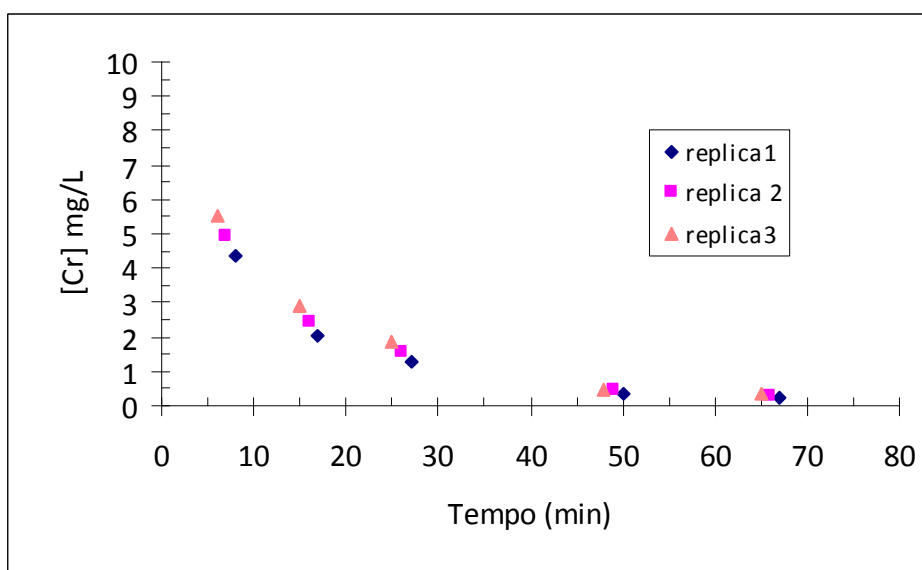
A qualidade dos ajustes não é manifestamente boa o que mais uma vez coloca a hipótese de o modelo cinético de 1ª ordem não ser o mais apropriado. Finalmente, e apesar desta constatação, verificou-se como as constantes cinéticas variavam com a temperatura, tendo-se ajustado a fórmula de Arrhenius.



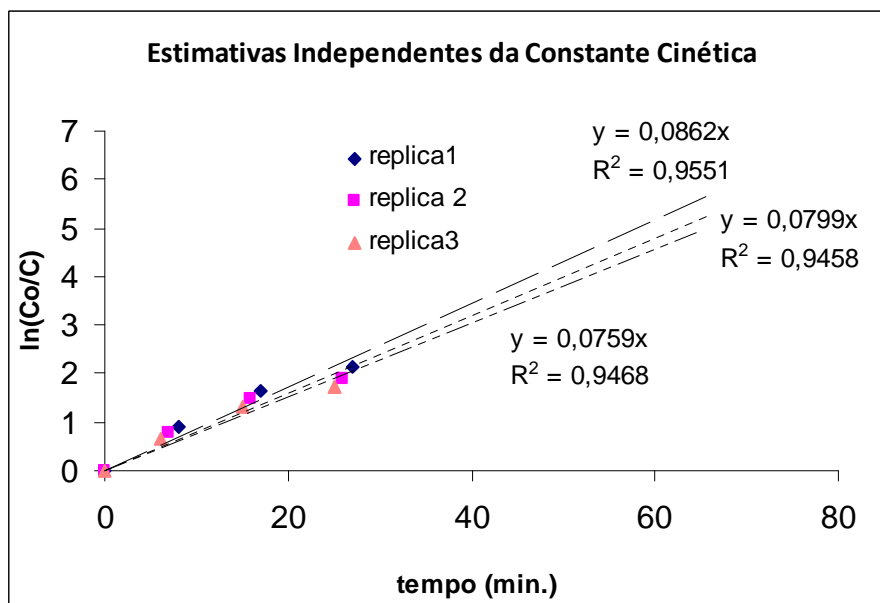
Verifica-se a variação exponencial da constante cinética com a temperatura o que deixa antever a existência de um controlo químico da reacção. Esta afirmação deve ser tomada no entanto sob reserva dada a má qualidade dos ajustes. Estes ensaios foram efectuados sem agitação.

1.9. Parâmetros cinéticos à temperatura ambiente

Finalmente para se determinarem parâmetros cinéticos à temperatura ambiente realizou-se um teste com três réplicas à temperatura ambiente de 20 °C, em frascos com agitação mecânica à velocidade constante de 100 rpm. No primeiro frasco colocaram-se 1,539 g de Fe em 100 mL de uma solução 10 mg/L em Cr, no segundo frasco colocaram-se 1,507 g de Fe em 100 mL de uma solução 10 mg/L em Cr e no terceiro colocaram-se 1,498 g de Fe. Os ensaios obtidos estão representados na figura seguinte e mostram uma boa concordância.



Com base nestes valores fizeram-se três estimativas independentes para a constante cinética admitida de 1ª ordem. Os valores obtidos são apresentados de forma gráfica:



Verifica-se:

- Uma boa concordância dos valores sendo a constante cinética cerca de $0,08 \text{ min}^{-1}$.
- A cinética é muito mais rápida do que no caso anterior (variação da constante cinética com a temperatura) o que sem dúvida se deve ao facto de os ensaios terem sido realizados com agitação.
- Podemos a partir daqui concluir que existe também um controlo difusional da reacção (devido à elevada influência da agitação). Estaremos pois presumivelmente em presença de uma reacção com duplo controlo difusional e químico, sendo no entanto o primeiro mais relevante.

Esta conclusão revelou mais uma vez a necessidade de uma nova abordagem da cinética.

1.10. Estudo da Influência do pH

A influência do pH no progresso da redução foi estudada usando uma solução de 10 mg/L de Cr (VI) e uma massa de ferro de $1,5 \text{ gramas}$. A temperatura foi estabilizada para $23,6^\circ\text{C}$ e a agitação manteve-se constante, nas 100 rpm . Foi estudada uma gama de pH com a adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio, e 11 com a adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico. A tabela 27 mostra as tabelas com os resultados obtidos no ensaio.

Massa (Fe)	T min	Conc. (ppm)	Massa (Fe)	T min	Conc. (ppm)
1,483 g	5	7,929	1,483 g	5	7,273
	18	5,378		18	6,107
	37	4,285		37	5,305
	50	3,848		50	5,160
	65	3,626		65	4,617
	96	2,519		96	3,962
Sol. Padrão	0	10,844	Sol. Padrão	0	10,844
Volume = 100 ml			Volume = 100 ml		
pH = 5,48			pH = 7,40		
Temperatura = $23,6^\circ\text{C}$			Temperatura = $23,6^\circ\text{C}$		

Massa (Fe)	T min	Conc. (ppm)
1,483 g	5	7,783
	18	6,398
	37	5,888
	50	5,378
	65	5,113
	96	4,676
Sol. Padrão	0	10,844
Volume = 100 ml		
pH = 9,0		
Temperatura = 23,6 °C		

Massa (Fe)	T min	Conc. (ppm)
1,483 g	5	9,969
	18	9,751
	37	9,969
	50	9,969
	65	9,751
	96	10,407
Sol. Padrão	0	10,844
Volume = 100 ml		
pH = 11,0		
Temperatura = 23,6 °C		

Admitindo uma cinética de 1ª ordem foi ainda calculadas as constantes cinéticas da reacção de descromitização.

Para pH = 5,4

Massa (Fe)	Conc. (ppm)	(C/Co)	Ln (Co/C)
1,483 g	7,929	0,731	0,313
	5,378	0,496	0,701
	4,285	0,395	0,928
	3,848	0,355	1,036
	3,626	0,334	1,095
	2,519	0,232	1,460
Solução padrão = 10,844			
Volume = 100 ml			

Para pH = 7,40

Massa (Fe)	Conc. (ppm)	(C/Co)	Ln (Co/C)
1,483 g	7,273	0,671	0,399
	6,107	0,563	0,574
	5,305	0,489	0,715
	5,160	0,476	0,743
	4,617	0,426	0,854
	3,962	0,365	1,007
Solução padrão = 10,844			
Volume = 100 ml			

Para pH = 9,0

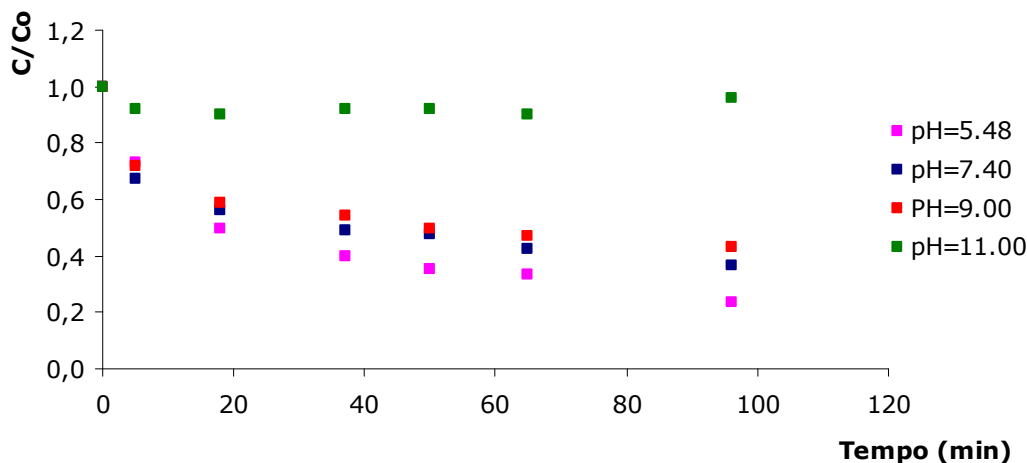
Massa (Fe)	Conc. (ppm)	(C/Co)	Ln (Co/C)
1,483 g	7,783	0,718	0,332
	6,398	0,590	0,528
	5,888	0,543	0,611
	5,378	0,496	0,701
	5,113	0,472	0,752
	4,676	0,431	0,841
Solução padrão = 10,844			
Volume = 100 ml			

Para pH = 11,0

Massa (Fe)	Conc. (ppm)	(C/Co)	Ln (Co/C)
1,483 g	9,969	0,919	0,084
	9,751	0,899	0,106
	9,969	0,919	0,084
	9,969	0,919	0,084
	9,751	0,899	0,106
	10,407	0,960	0,041
Solução padrão = 10,844			
Volume = 100 ml			

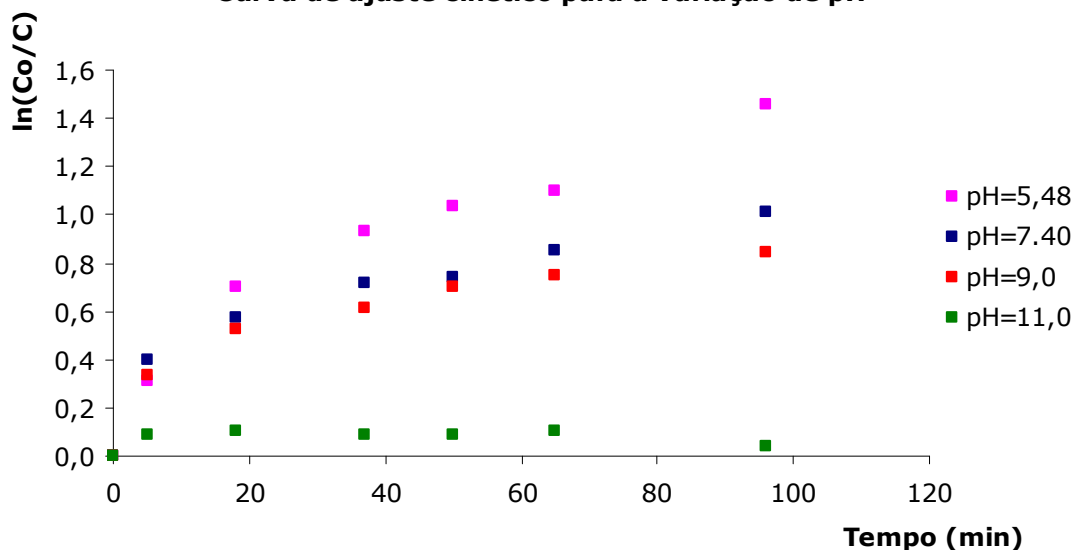
Os resultados obtidos estão representados graficamente na figura seguinte

Evolução da concentração de Cr(VI) para diferentes pH



Representação gráfica da evolução da concentração de crómio (VI) para pH diferentes.

Curva de ajuste cinético para a variação de pH



Curva de ajuste cinético para a variação de pH

Verifica-se que a reacção ocorre preferencialmente a pH ligeiramente ácidos, não perdendo no entanto muita eficiência para valores neutros e pouco alcalinos. A pH 11 praticamente não ocorre remoção do crómio.

2. Ensaio Contínuo em Coluna

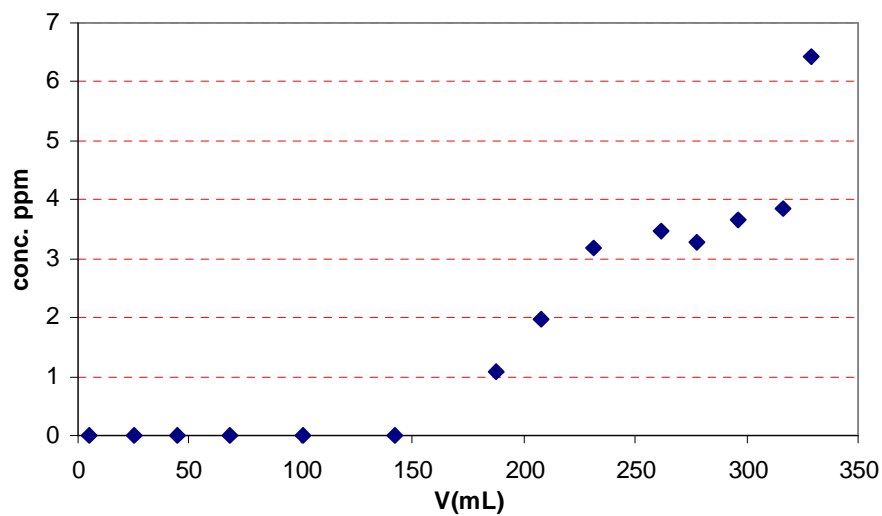
2.1. Metodologia Genérica

Durante esta fase foram realizados ensaios em contínuo utilizando uma coluna cheia com material idêntico à de uma barreira permeável: areia numa granulometria conveniente e uma determinada massa de Ferro colocada no seu interior. A coluna era alimentada inferiormente por um determinado caudal da solução de Cr(VI), utilizando-se uma bomba peristáltica multi-canal, passava através da barreira onde ocorria a descromitização e era recolhida pelo topo onde era periodicamente analisada. Consoante o ensaio a medição do volume de solução passado em função do tempo era feita uma vez utilizando a fonte, outras vezes utilizando o volume recolhido

2.2. Testes Preliminares:

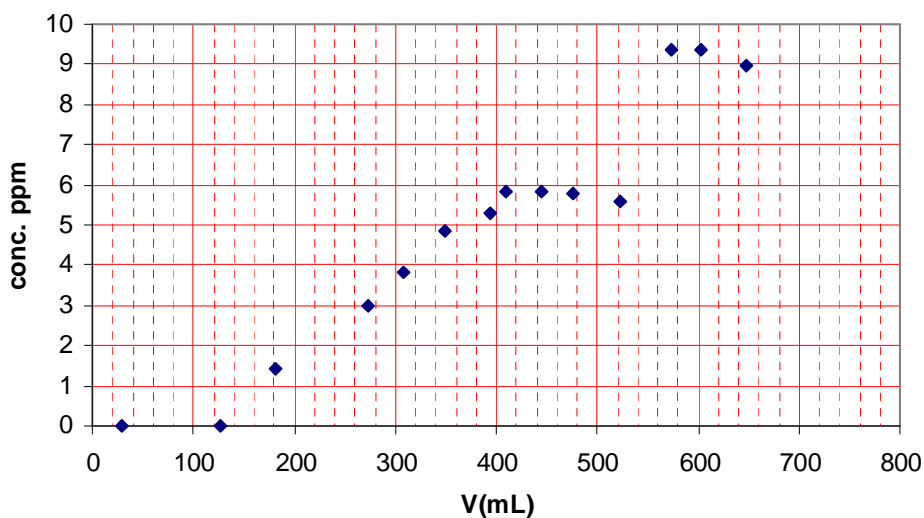
Para se ganhar sensibilidade realizaram-se dois testes preliminares. No primeiro teste utilizou-se uma massa de Fe de 5 gramas homogeneizada na massa de areia e utilizou-se uma velocidade de 4 rpm. O teste seguinte representa a evolução temporal da concentração em crómio à saída em função do volume de solução passado na coluna. O gráfico apresenta o aspecto típico das curvas de saturação em coluna fixa, em forma de S deitado. A duração foi nitidamente inferior à desejada não tendo ocorrido a saturação da coluna. Pode-se no entanto concluir que a saturação ocorre da seguinte forma: as camadas inferiores da coluna vão descromitizando a solução, que perde o crómio à medida que progride na coluna. O ferro vai sendo consumido progressivamente em sentido ascendente. Se o teste tivesse demorado o tempo suficiente ter-se-ia verificado a saturação da coluna, isto é, o esgotamento da capacidade de descromitização do Ferro e a concentração à saída seria igual à concentração à entrada.

Preliminary Column Tests



Para testar esta hipótese o teste foi repetido, mas com uma duração temporal bastante superior. Os parâmetros de realização do teste foram os mesmos que anteriormente. Os resultados são apresentados sob forma gráfica:

Preliminary Column Tests



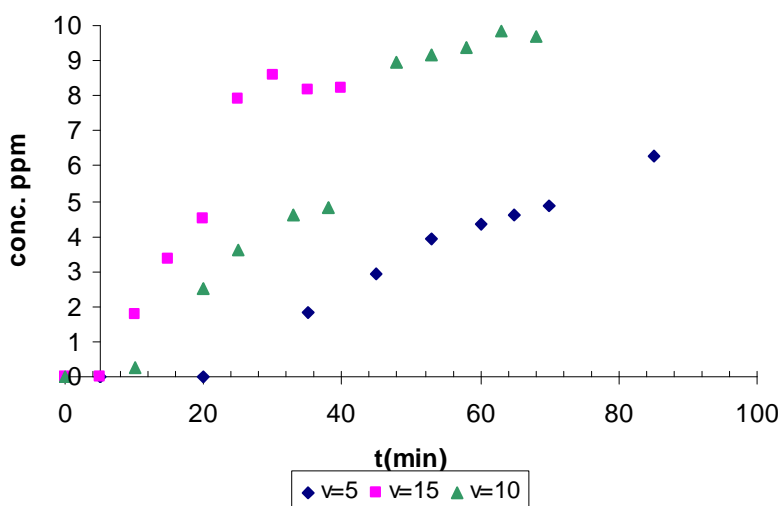
Praticamente a saturação da coluna atingiu-se após a passagem de cerca de 600 mL de solução, que corresponde a cerca de 6 volumes de leito, entendendo-se por volume de leito um volume de solução igual ao volume de enchimento existente no interior da coluna. De notar que relativamente ao primeiro teste a curva em forma de S apresenta um declive inferior ao do primeiro teste.

Realizados estes dois testes preliminares projectou-se a fase seguinte dos testes: numa primeira fase pretendia-se investigar a influência da velocidade específica de passagem da solução na altura ou comprimento da frente de descromitização e numa segunda fase a influência da quantidade de ferro colocada no interior e ainda do modo como este era distribuído.

2.2.1. Influência da velocidade específica de passagem da solução:

Realizaram-se três ensaios idênticos que apenas diferiram pela velocidade de bombeagem utilizada. Seleccionam-se três velocidades de bombeagem na bomba peristáltica e utilizou-se o procedimento já anteriormente referido: entrada de uma solução em Cr(VI) com uma concentração de 10 mg/L pelo fundo e recolha pelo topo com análise periódica dos recolhidos. Os resultados foram os seguintes:

Time evolution of Concentration at different pumping speeds (rpm)



Podem-se tirar as seguintes conclusões:

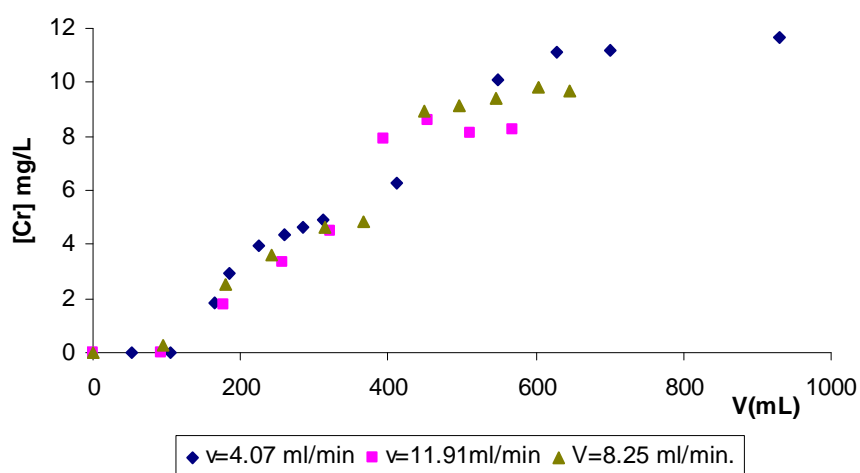
- 1) Com a velocidade de 5 rpm o caudal de passagem era reduzido e o ferro no interior da coluna não foi totalmente utilizado, tendo-se ficado longe da sua saturação;
- 2) Com os caudais correspondentes a velocidades de bombeagem superiores, 10 e 15 rpm atinge-se, para os tempos utilizados, a saturação; esta ocorre tanto mais rapidamente quanto maior for o caudal;
- 3) A progressão da frente de descromitização é tanto mais rápida quanto maior for o caudal utilizado;
- 4) O declive da frente de descromitização aumenta com a velocidade de passagem.

Deve-se notar que numa situação real de construção de uma barreira reactiva permeável a velocidade de passagem do aquífero contaminado, correspondendo aqui à velocidade de passagem da solução, não sendo um parâmetro que seja facilmente manipulado. Com efeito

- Se a barreira for do tipo contínuo, perpendicular à direcção de escoamento do aquífero, a velocidade de passagem da água subterrânea contaminada é igual à velocidade de movimentação da água do aquífero;

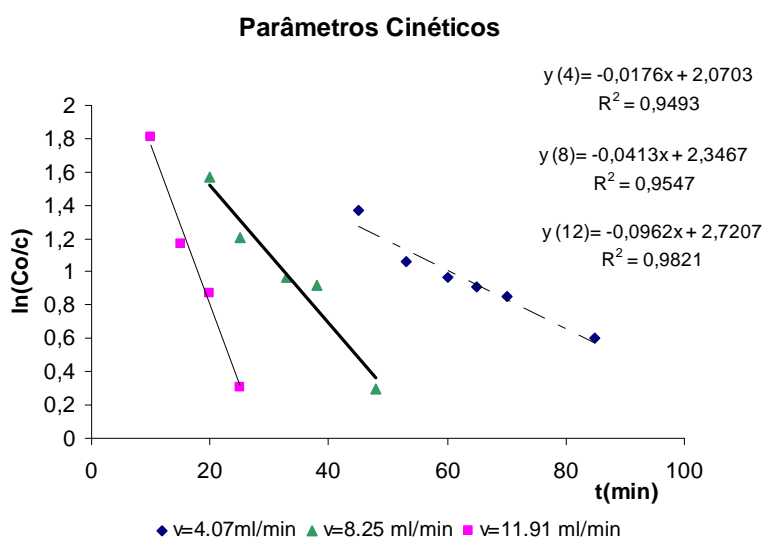
- Se a barreira for do tipo funil e comporta, com duas barreiras impermeáveis constituindo o funil e a barreira reactiva permeável constituindo a comporta, neste caso naturalmente que a velocidade de passagem da água contaminada através da barreira é muito superior à velocidade do aquífero, dado que se canaliza para uma barreira de secção relativamente reduzida, o mesmo caudal de aquífero. O caudal por unidade de área, ou seja a velocidade, é muito superior.

Realizou-se em seguida outro teste em que se traduziu em caudal as velocidades de rotação da bomba: para o efeito, para cada velocidade de rotação mediu-se o volume recolhido durante um certo intervalo de tempo, obtendo-se assim o caudal. Utilizaram-se três caudais distintos; 4,07 ml/min, 8,25 ml/min e 11,91 ml/min. As soluções iniciais não tinham exactamente a mesma concentração : 11,45 mg/L para o caudal de 4,07 mg/L, 12,08 mg/L para o caudal de 8,25 ml/min e, finalmente, 10,77 mg/L para o caudal máximo de 11,91 ml/min. Os resultados obtidos são apresentados sob forma gráfica na figura seguinte:



Deve-se notar que estes caudais utilizados correspondem a velocidades lineares de passagem de 5,18 cm/min, 10,51 cm/min e finalmente 15,2 cm/min.

Ainda com base nos resultados dos testes anteriores determinou-se, para cada ensaio, a constante cinética de 1ª ordem. Os resultados obtidos são apresentados sob forma gráfica na figura seguinte. Deve-se notar que estas curvas têm de ter agora um aspecto totalmente distinto das anteriores: para um tempo $t=0$ a relação C_0/C tem um valor infinito (concentração à saída nula) e à medida que a reacção prossegue C_0/C tende para 1 e $\ln(C_0/C)$ tende para zero.



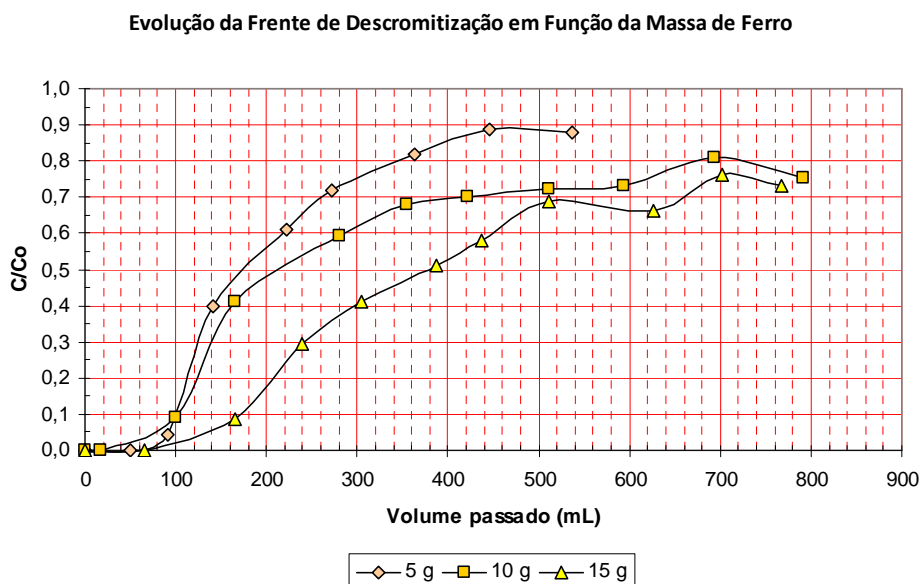
Deve-se portanto anotar que a ordenada na origem não tem significado físico (o seu valor é infinito). Com estes gráficos apenas se pretende detectar as diferentes velocidades de avanço da frente de descromitização em função da velocidade linear de passagem da solução. A conclusão é que a uma velocidade superior corresponde um avanço também superior na progressão da frente de descromitização.

2.2.2. Evolução temporal da Frente de Descromitização

Os resultados dos testes foram ainda tratados matematicamente da seguinte forma:

- Os tempos foram transformados em volume de solução passado tendo em conta que para a velocidade de bombeagem utilizada de 10 rpm corresponde um caudal aproximado de 8,25 mL/min;
- Utiliza-se concentrações adimensionais dividindo a concentração à saída pela concentração à entrada, que é naturalmente constante. A concentração varia assim entre 0 e 1, correspondendo este valor à saturação da capacidade de descromitização do ferro existente no interior da coluna.

Os resultados são os seguintes:

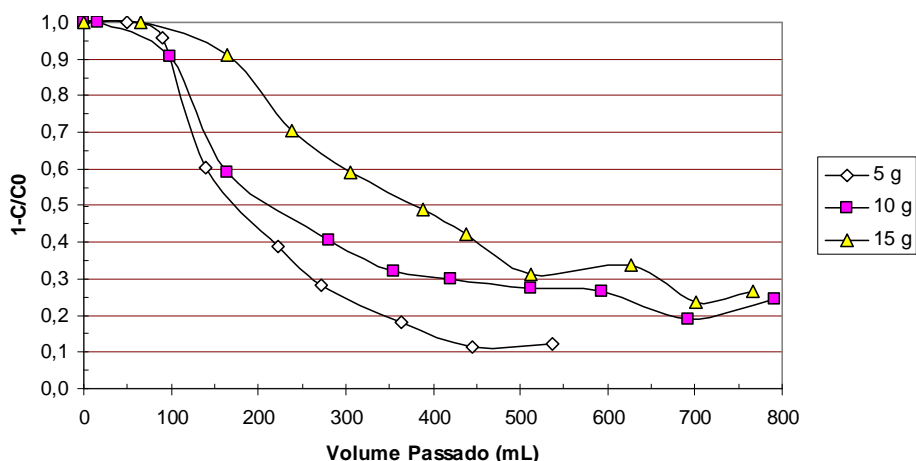


Concluimos da análise do gráfico o seguinte:

- A saturação não foi atingida em nenhum dos ensaios;
- Para quantidades de ferro superiores a capacidade utilizada de descromitização do ferro foi inferior.

Ainda com base nos resultados anteriores fez-se uma nova interpretação da evolução temporal da frente de descromitização fazendo um gráfico em que utilizou como abcissa o volume de solução passado na coluna e como ordenada o valor $1 - C/C_0$ que quantifica o Cr retirado pelo ferro na coluna. Pretende-se assim quantificar a capacidade unitária de descromitização do ferro. O gráfico apresenta o seguinte aspecto.

Evolução da Frente de Descromitização



Por interpolação numérica pode agora calcular-se a capacidade unitária de descromitização do ferro. Realizamos este cálculo apenas para as quantidades de ferro existentes no interior de 5 e de 10 g. Os valores obtidos foram os seguintes:

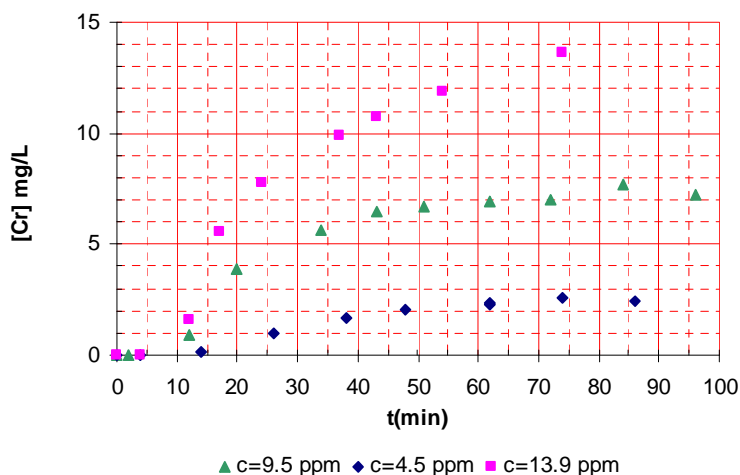
Quantidade de Ferro no Interior (g)	Capacidade Descromitização (mg Cr/g Fe)
5	439
10	326

Deve-se notar que a capacidade de descromitização do Fe não foi totalmente utilizada em qualquer das situações. Podemos grosso modo admitir que a capacidade de descromitização será, no máximo, cerca de 465 mg Cr/ g de Ferro (1,934 g de $Cr_2O_7^{2-}$ por g de Fe) ou seja uma razão mássica adimensional de 0,47. Deve-se notar que nos ensaios descontínuos a razão mássica adicional foi cerca de 0,33. Existe portanto uma certa comparabilidade entre os valores.

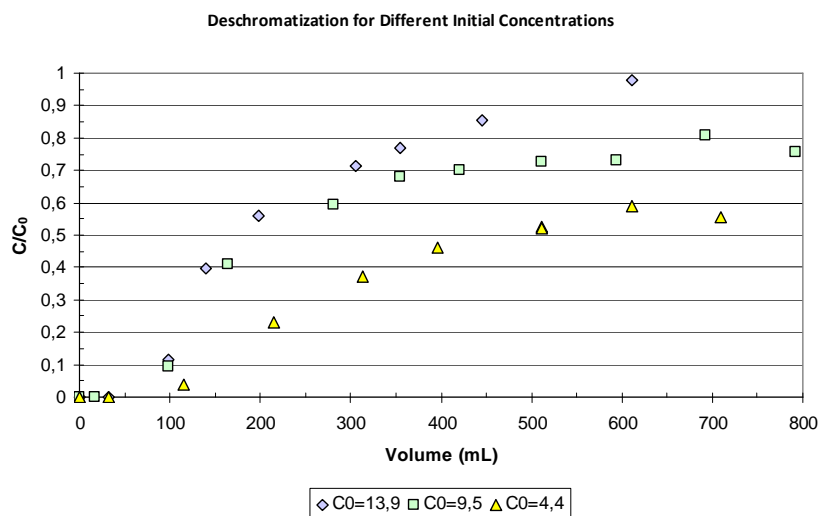
2.2.3. Influência da concentração

Na fase seguinte de testes utilizaram-se condições operatórias idênticas e variação a concentração da solução contaminada. As condições operatórias foram a utilização de 10 g de Ferro no interior da coluna e uma velocidade de bombeagem de 10 rpm (cerca de 8,25 mL/min). As concentrações utilizadas foram de 4,5, 9,5 e 13,9 mg Cr/L. Os resultados obtidos estão representados graficamente na figura seguinte:

Different Cr Concentrations



A interpretação torna-se mais simples e evidente se fizermos uma mudança de coordenadas: para as abcissas adoptámos o volume de solução contaminada passada e para ordenadas a relação C/C_0 representando este último valor a concentração da solução contaminada. O gráfico passa a tomar o seguinte aspecto.



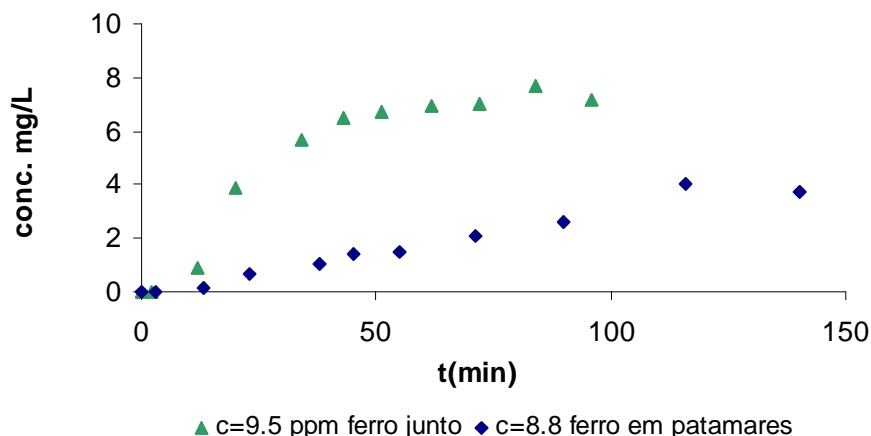
Verificamos que apenas no caso da solução mais concentrada foi atingida a saturação da capacidade de descromitização da coluna. Lembremo-nos que a quantidade de ferro existente no interior da coluna em qualquer um dos ensaios é exactamente a mesma. Podemos então concluir que **a frente de descromitização é tanto mais curta quanto maior for a concentração inicial**.

Se calcularmos as massas de crómio destruídas no interior da coluna encontramos os seguintes valores: 3130 mg de Cr na coluna com a solução de 13,9 ppm, 3261 mg de Cr na coluna com a solução de 9,5 mg/L e, finalmente, 2046 mg de crómio na coluna com a solução de 4,4 mg/L. Estes valores correspondem respectivamente a uma destruição unitária de crómio de 313 mg, 326 mg e 205 mg por grama de ferro utilizada. Mais uma vez estes valores são concordantes com os anteriormente obtidos.

2.2.4. Influência do modo de colocação do ferro no interior da coluna

Para concluir esta fase de ensaios realizaram-se dois testes para se testar a influência do modo de colocação do ferro no interior da coluna. Num dos ensaios foi utilizada uma massa de ferro de 10 g colocada numa fatia no meio da coluna, sendo a concentração da solução de alimentação de 9,5 mg Cr/L; no outro ensaio utilizou-se uma massa de ferro de 10 g dividida em 10 patamares intercalados de aproximadamente 3 cm no interior da coluna, sendo a concentração da solução de alimentação de 8,8 mg Cr/L. Os resultados obtidos são apresentados sob forma gráfica na figura seguinte

Influência do Modo de colocação do Fe



O resultado constitui uma surpresa na medida em que não se esperava diferenças significativas. Na realidade a colocação do ferro numa única camada mostrou-se nitidamente mais vantajosa relativamente à sua dispersão.

3. Estudo da fenomenologia da reacção

3.1. Metodologia

Para se estudar o tipo de reacção que ocorre utilizou-se a seguinte metodologia:

Uma plaqueta de Ferro elementar puro foi colocada numa solução de Cr(VI). Depois estudou-se essa plaqueta para verificar se existia ou não formação de uma solução sólida ou de um precipitado na superfície do Ferro. A plaqueta foi depois estudada por difracção de raios X e na Micro-sonda electrónica.

3.2. Estudo por DRX

Estudo de identificação de um filme fino com Crómio depositado sobre uma partícula de Ferro "puro"

Este estudo teve por objectivo identificar a composição de um filme que se terá depositado sobre uma partícula de Ferro metálico, de elevada pureza, após contacto prolongado com uma solução de Dicromato de Potássio.

O espectro de DRX obtido sobre uma superfície que esteve em contacto com uma solução de Dicromato de Potássio, apresentado na figura seguinte, permite afirmar o seguinte:

- Existência de uma material cristalino, identificado como Ferro metálico, de estrutura cúbica centrada, que corresponderá a um substrato;
- Existência de uma fase muito pouco estruturada, tendencialmente amorfa, identificável por uma dispersão do fundo muitíssimo elevada entre 10° e 30° de 2θ , a qual pode ser interpretada como pertencendo a um filme;
- Os dados disponíveis não permitem sustentar a existência de um filme cristalino compatível com uma fase que possua Crómio na sua composição.

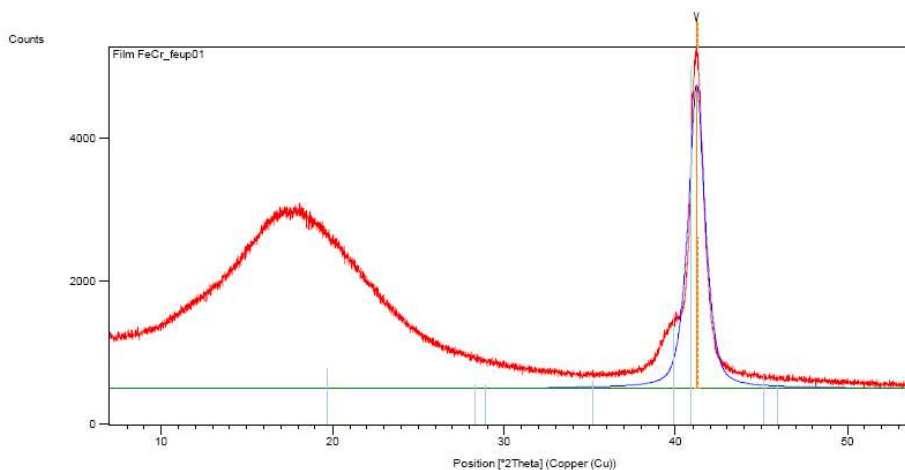


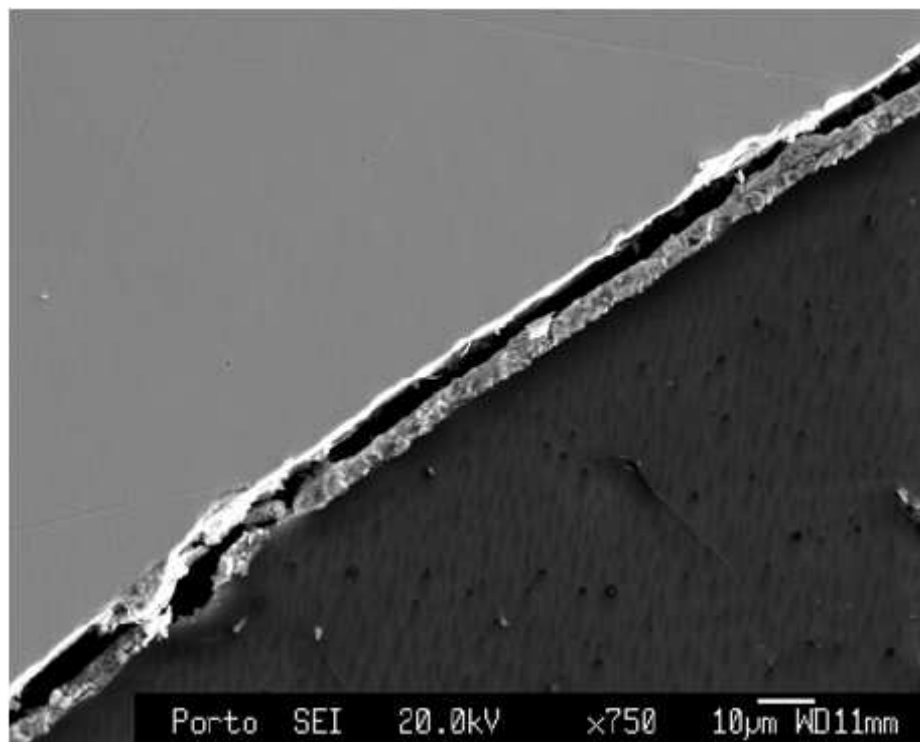
Figura – Espectro de DRX

3.3. Estudo por microsonda electrónica

Sobre uma secção recta, previamente montada em resina e devidamente polida, foram realizadas imagens de Electrões Secundários e Mapas de Raios-X, as quais permitem apresentar as seguintes conclusões preliminares:

A partir das imagens de Electrões Secundários da Figura seguinte:

- Existência de uma “zona superficial”, claramente distinta do substrato, mas que não tem a textura de um “filme” típico porquanto parece estar parcialmente destacada desse substrato;
- Esta fase pelicular tem espessura aproximada de 12 μm ;



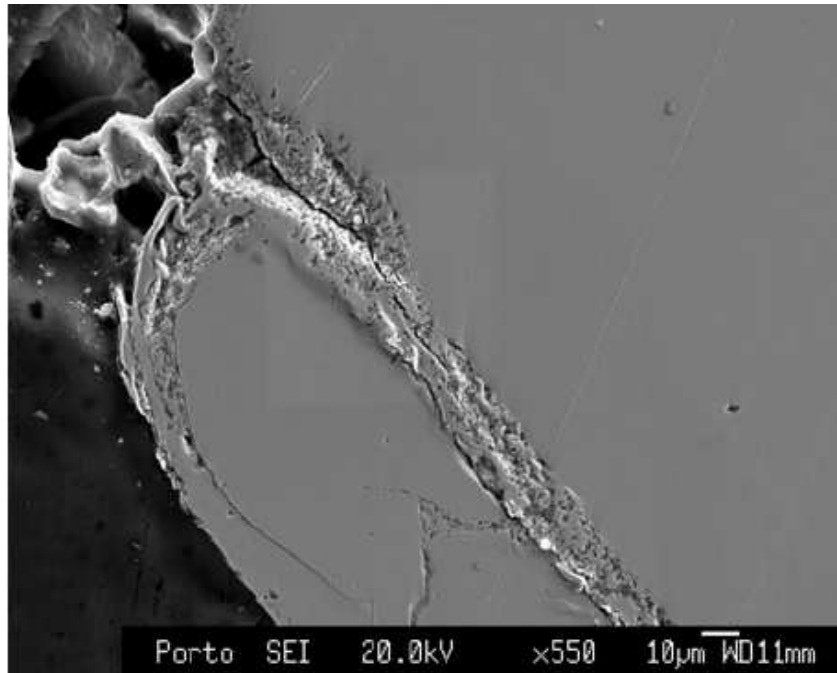
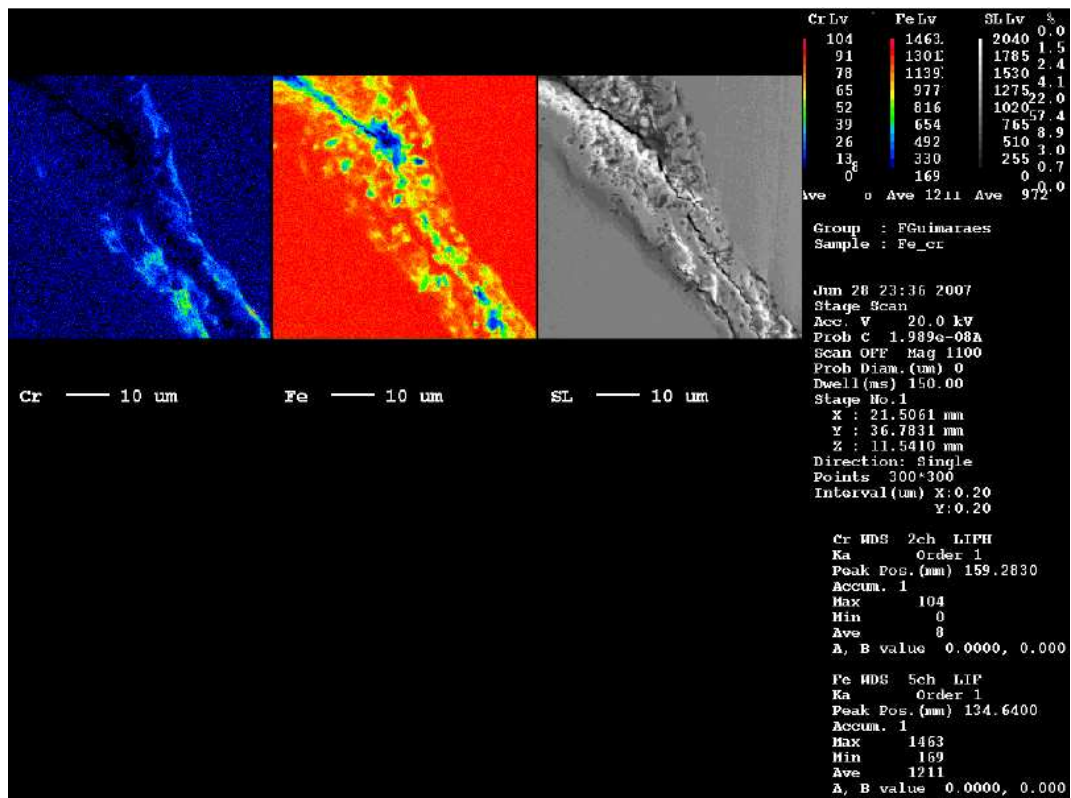


Imagem de Electrões Secundários (zona escura é resina da preparação)

A partir dos Mapas de Raios-X da figura seguinte, realizados sobre uma zona pelicular, pode-se concluir:

- A distribuição do Cr mostra que este elemento só ocorre na zona pelicular;
- Que os teores pontuais são baixos;
- Que essa distribuição não é contínua, nem minimamente homogénea;
- Que o teor em Cr está preferencialmente relacionado com zonas mais interiores da zona pelicular.



Mapas de Raios-X - Distribuições do Cr e do Fe e imagem de ES da zona da amostra investigada

3.4. Conclusão – Formação de precipitados mistos

Pode-se concluir, quer dos estudos anteriores, quer da observação que o mecanismo da descromitização é o seguinte:

- O Cr(VI) difunde-se através da camada limite de Nernst, ou camada difusional, até à superfície dos grânulos de ferro;
- O anião, cromato ou dicromato, é adsorvido pela superfície do ferro;
- Ocorre uma reacção química na superfície dos grânulos de Fe com formação de precipitados mistos de Fe(III)-Cr(III);
- Os precipitados são desorvidos da superfície;
- Os precipitados mistos são transportados para o exterior para a solução bruta.

Estamos portanto em presença de uma fenomenologia típica das reacções sólido-líquido, tal como a lixiviação ou a cementação.

4. Utilização de um modelo apropriado a cinéticas heterogéneas

4.1.Introdução

A remoção do Cr(VI) utilizando Fe elementar tem uma cinética rápida. Contudo a eficiência depende do tipo de ferro utilizado e da área específica. Apesar de o dicromato ser um oxidante forte, é também conhecido por ser um passivador do ferro. Portanto a acumulação de compostos de ferro na superfície dos grânulos pode diminuir a eficiência da redução do dicromato. J.E. Yang *et al* descrevem como produtos da reacção o $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ e o $(\text{FeOCr})_2\text{O}_3$, entre outros hidróxidos de ferro e de crómio. Tradicionalmente a determinação da cinética da redução do crómio pelo ferro tem sido feita utilizando os conceitos clássicos relativos a reacções homogéneas. Por exemplo, Bloes, baseado em Gould, indica uma cinética de 0,5 relativamente à concentração em Cr. Mas a reacção é heterogénea e portanto uma abordagem cinética para este tipo de reacções é mais apropriada. A reacção de redução do Cr(VI) em solução aquosa por esferas de ferro tem uma semelhança com a lixiviação, e com outras reacções heterogéneas sólido-líquido, como a cementação. À medida que o Fe é consumido nas reacções redox por oxidação a Fe(III) e pela formação de precipitados mistos com o Cr(III), que são libertados da superfície do ferro, o raio das esferas de ferro diminui, tal como num processo de lixiviação. Portanto a cinética em relação ao crómio pode ser descrita por uma equação do tipo seguinte:

$$-\frac{dC}{dt} = \beta \frac{k_1 A C^\alpha}{V}$$

onde C é a concentração de Cr(VI) na solução, β é o coeficiente estequiométrico, k_1 é a velocidade específica, A é a área superficial das esferas de ferro, α é a ordem da reacção química e V é o volume inicial da solução. Podemos separar as variáveis e integrar entre a concentração inicial C_0 no instante zero, e a concentração C no tempo t,

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^\alpha} = \beta \frac{k_1 A}{V} \int_0^t dt$$

A integração origina

$$C_0^{-\alpha+1} - C^{-\alpha+1} = (-\alpha + 1) \frac{\beta k_1 A}{V} t$$

Se exprimirmos a eficiência da redução do crómio por

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

e a substituímos na equação anterior obtemos, depois de re-arranjo

$$1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1} = \frac{(-\alpha + 1)\beta k_1 A}{V \cdot C_0^{-\alpha+1}} \cdot t$$

que pode ser simplificado para

$$1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1} = k \cdot t$$

uma vez que para uma dada experiência todas as quantidades permanecem constantes com excepção de C e de t. Por outro lado à medida que o ferro é consumido na reacção encolhe para esferas de menor raio. Devido à geometria esférica das partículas, o raio deve diminuir de acordo com uma função do tipo $r(t) = r_0 (1 - \eta_{Fe})^{1/3}$ onde r(t) é o raio em qualquer instante t, r_0 é o raio inicial e η_{Fe} é a eficiência da oxidação do ferro. Uma vez que a redução do crómio e a oxidação do ferro são passos da mesma reacção a eficiência da redução do crómio deve ser do tipo

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = k \cdot t$$

ou $-\alpha + 1 = 1/3$, o que implica uma ordem para a reacção de $\alpha = 2/3$. Aceitando este pressuposto as dimensões da constante cinética k_1 são $M^{1/3} T^{-1}$.

4.2. Estudo do estado da superfície do Ferro

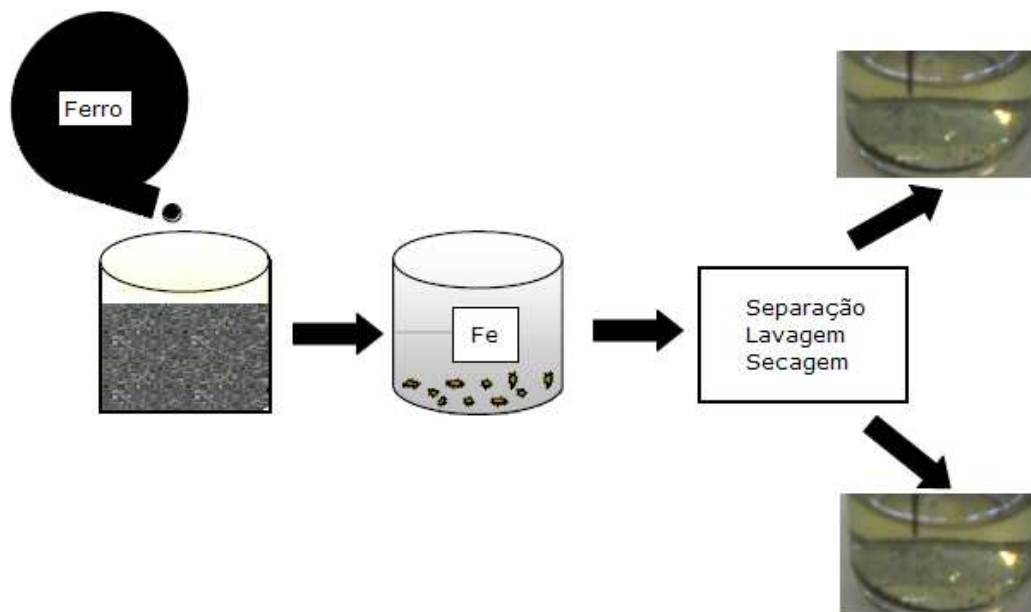
Este estudo foi efectuado para se estudar o eventual estado de alteração da superfície do ferro por oxidação.

O ferro foi colocado em vias (figura 14) onde depois se adicionou a solução de crómio. Dependendo das condições em que se realizava a experiência os balões que continham essa solução iam ou não a um agitador com velocidade constante de 100 rpm. Esta agitação permite um maior contacto do ferro com a solução de crómio daí ser utilizada esta técnica em quase todos os testes preliminares. Foram retiradas amostras em tempos diferentes para se determinar a absorvância.



Viais utilizados

Foram realizados ensaios com ferro tal qual este se apresentava e outros em que este foi submetido a pré – tratamento e lavagem (figura 15) com a finalidade de observar qual seria a solução mais vantajosa para seguir em frente nas experiências que iriam ser realizadas.



Fluxograma com o processo de lavagem do ferro

Os testes preliminares foram feitos usando o ferro sem qualquer tratamento precedente. Massas diferentes de ferro foram postas em contacto com uma solução de 10 mg/L de Cr VI em que, depois de 2,5 horas, não houve quase nenhuma redução na concentração do crómio.

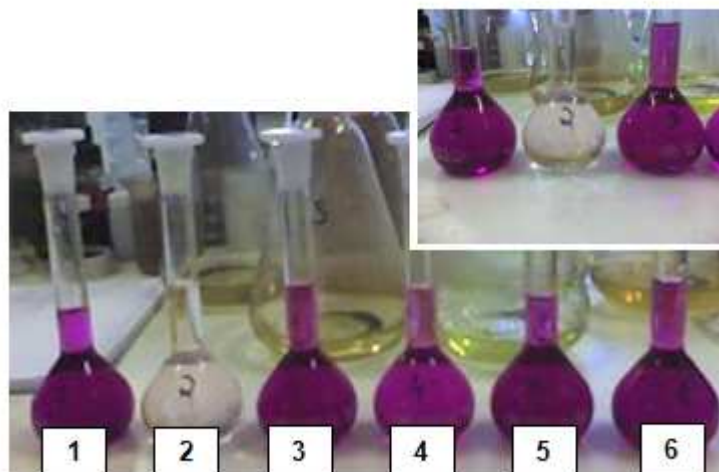
Estes resultados indicam que o ferro sem qualquer tipo de tratamento não tem capacidade para promover a redução do crómio. O passo seguinte foi verificar qual a melhor substância para promover a melhor redução de crómio.

Assim, foram testados diferentes tipos de pré - tratamento do ferro. Testou-se em água, acetona, hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

Os resultados apresentam-se na tabela 12.

Obtenção da redução do crómio após diferentes pré - tratamentos do ferro.

Substância Testada	Concentração	Redução do Crómio (%)
Nenhuma	-	3,32
Água	-	4,61
Acetona	-	9,61
	0,006 N	16,91
HCl	0,2N	18,63
	1,5N	95,86
	0,002N	9,30
H ₂ SO ₄	0,006N	1605
	0,2N	99,44
	0,007N	10,33
HNO ₃	0,2N	16,62
	1,5N	30,07
NaOH	10%	2,32



Diferentes prés – tratamentos do ferro. LEGENDA: 1 → Fe (sem tratamento); 2 → Fe+H₂SO₄; 3 → Fe+Acetona; 4 → Fe+HCl; 5 → Fe+NaOH; 6 → Fe+Água

Os resultados obtidos depois de que o ferro foi lavado com água, acetona e hidróxido de sódio não são significativamente diferentes relativamente á redução obtida sem pré – tratamento do ferro. A lavagem com ácido promove melhores desempenhos mas divulgou uma dependência importante na concentração do ácido.

As taxas mais baixas de redução foram observadas quando foi usado o ácido nítrico e a solução que obteve taxas de redução mais altas foi a de ácido sulfúrico de concentração 0,2N.

Quando as pequenas partículas de ferro foram lavadas em ácido sulfúrico, 30 minutos foram bastantes para realizar uma redução de uma concentração de 10 mg/L de crómio (VI) para a 0.07 mg/L, num “vial” com 1.1 g de ferro.

Para verificar os resultados anteriores fizeram-se dois ensaios onde se colocou diferentes massas de ferro tratado (lavagem em ácido sulfúrico) e sem tratamento em contacto com uma solução de dicromato de potássio durante 30 minutos.

4.3. Estudos Cinéticos

4.3.1 Influência da superfície específica

A redução do Cr(VI) pelo ferro é uma reacção heterogénea entre a fase sólida (ferro) e uma fase líquida (a solução aquosa de crómio). A reacção ocorre à superfície dos grânulos de ferro cujo calibre decrescerá temporalmente se não ocorrer nenhuma deposição de produtos da reacção à superfície. Vamos admitir como mecanismo da reacção a formação de precipitados mistos de Fe(III)-Cr(III) que são libertados da superfície do ferro. Este mecanismo é geralmente aceite e foi observado durante a experimentação. Citamos Blowes et al. “It is more likely that the Cr(III) is incorporated into a mixed Fe(III)-Cr(III) oxyhydroxide precipitate, similar to those observed in previous studies (Eary and Rai, 1988; Schwertmann, 1989; Powell et al., 1995; Blowes et al., 1997; and Pratt et al., 1997). Nestas condições o calibre dos grânulos de ferro diminuirá temporalmente e podemos utilizar um modelo do tipo “shrinking core”. Neste modelo a fase sólida pode ser caracterizada por um conjunto discreto de esferas cujo volume decresce continuamente devido à reacção de oxidação-redução. O raio das esferas decresce temporalmente, mas estas mantêm a sua forma (pressuposto de homogeneidade).

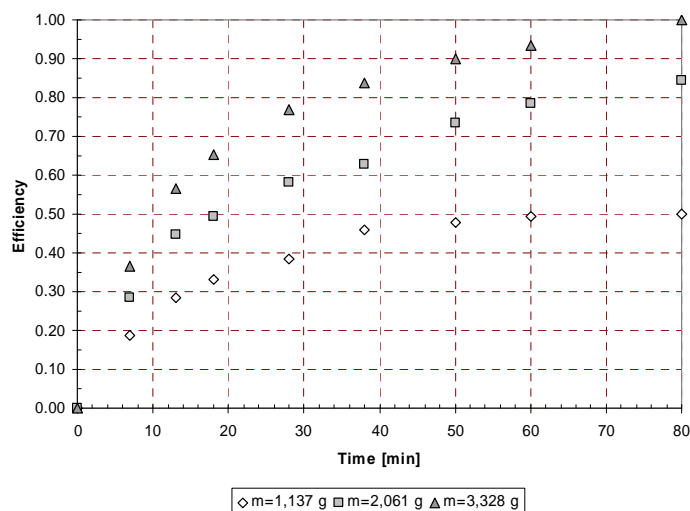
Como se mostrou anteriormente neste tipo de modelo a eficiência da operação, que quantifica a fracção de Cr(VI) que foi reduzida a Cr(III) precipitando, aqui designada por η , está relacionada com o tempo de residência por uma expressão do tipo

$$1 - (1 - \eta)^{\frac{1}{3}} = kt$$

onde k é um parâmetro cinético que depende directamente da concentração inicial de crómio na solução, da área superficial inicial de ferro disponível para a reacção (produto da área específica pela quantidade inicial de ferro expressa em termos de volume), da constante cinética da reacção química que ocorre entre o Fe e Cr na superfície dos grânulos, do volume inicial da solução e de um factor estequiométrico que relaciona o consumo de Fe com a redução do Cr(VI). Indirectamente é também dependente da temperatura.

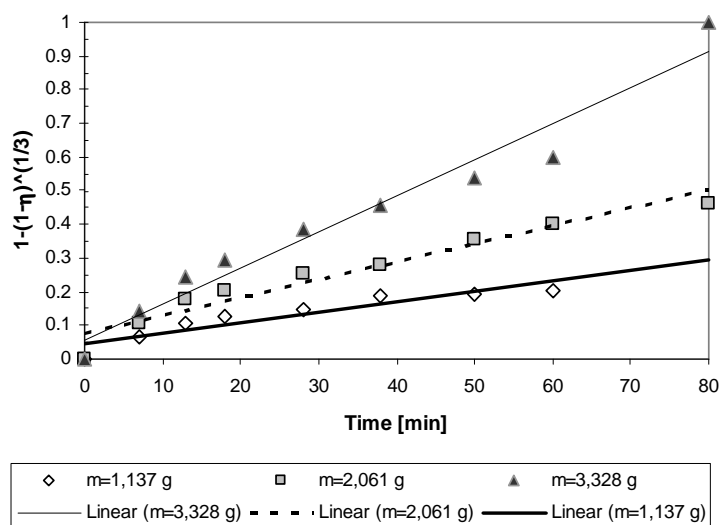
Conceptualmente podemos considerar cinco passos: i) o crómio difunde-se através da solução bruta para a superfície do ferro através da camada limite de Nernst na interface sólido-líquido; ii) o crómio é adsorvido pelo ferro; iii) ocorre uma reacção química na superfície dos grânulos de ferro com formação de precipitados mistos de Fe(III)-Cr(III); iv) o precipitado é desorbido da superfície e v) é transportado para o seio da solução.

A figura seguinte representa a evolução temporal da eficiência para três quantidades iniciais de ferro.



Evolução Temporal da Redução do Cr(VI) para diferentes quantidades iniciais de Fe

A figura seguinte representa a evolução da quantidade $1 - (1 - \eta)^{1/3}$. Devem-se fazer dois comentários: 1) apesar de as linhas rectas não passarem exactamente pela origem o seu desvio é relativamente pequeno, dentro do intervalo normal de erros experimentais, e portanto aceitável; 2) os coeficientes de correlação linear obtidos são respectivamente de 0.866, 0.938 e 0.958 nas experiências, pela ordem do incremento na quantidade de ferro, e estes valores são aceitáveis para um nível de confiança de 95% para os 8 graus de liberdade experimentais.



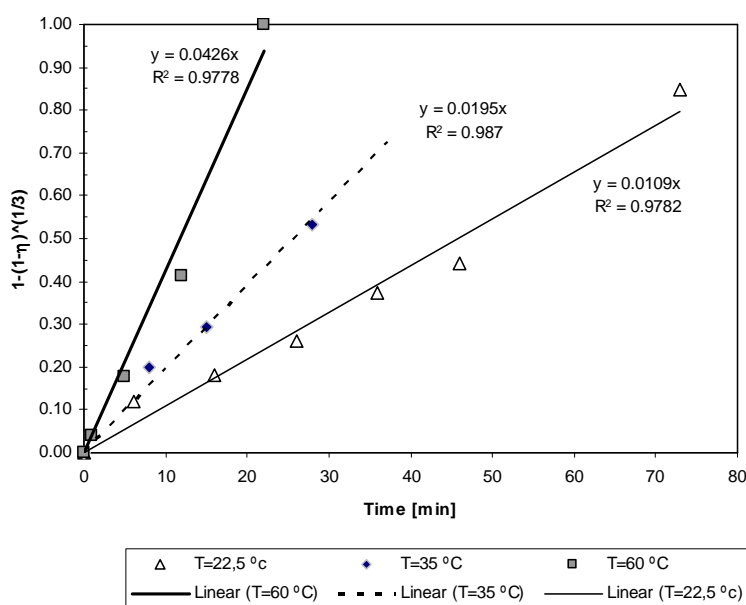
Regressão temporal de $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ para diferentes quantidades de ferro

Simultaneamente o ferro é submetido a reacções de oxidação secundárias, nomeadamente pelo oxigénio dissolvido na água, originando um consumo de ferro muito mais elevado que o previsto apenas na base da estequiometria da redução do crómio.

4.3.2 Influência da Temperatura

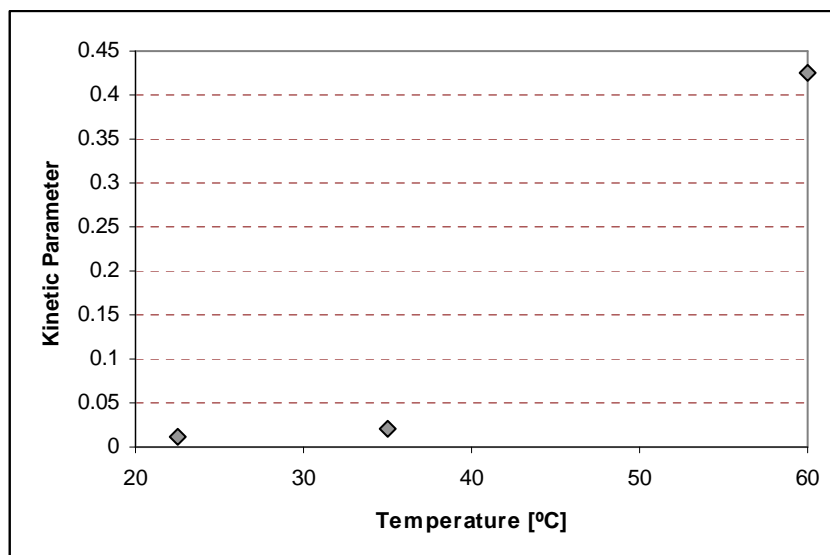
O efeito da temperatura na redução do Cr(VI) foi estudado utilizando um banho de água termostaticado. Na experimentação utilizou-se soluções de Cr(VI) com uma concentração de $8,6 \text{ mgL}^{-1}$ a um pH inicial de 5,2 e com uma quantidade inicial de ferro de 1,5 g. As temperaturas seleccionadas para a experimentação foram 22,5, 35,0 e 60,0 °C. Os resultados mostram que a velocidade da reacção depende fortemente da temperatura: a 60 °C o Cr(VI) estava completamente reduzido após 22 minutos, e a mesma eficiência de redução a 22,5 °C só foi obtida depois de um tempo de contacto de 73 minutos.

No estudo do efeito da temperatura utilizamos a seguinte metodologia: i) cálculo da eficiência (η) da redução do Cr(VI); cálculo dos valores $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ para cada temperatura; iii) representação destes valores em função do tempo; iv) determinação do parâmetro cinético para cada temperatura (declives das rectas de regressão). Os resultados são mostrados na figura seguinte.



Representação de $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ em função do tempo para várias temperaturas

Concluimos que o valor do parâmetro cinético aumenta notavelmente com a temperatura. Uma representação do parâmetro cinético em função da temperatura (figura seguinte) mostra que o aumento é exponencial. Este tipo de dependência mostra que a cinética é controlada pela reacção química redox que ocorre à superfície dos grânulos de ferro e não por difusão através da camada limite, caso em que teríamos uma relação linear com a temperatura, tal como postulado pela relação de Einstein entre difusividade e temperatura.



Parâmetro cinético em função da temperatura

4.3.3 Influência do pH

A influência do pH no processo de redução foi estudada a partir de soluções de Cr(VI) com concentrações próximo dos 10 mg L⁻¹ e adicionando 1,5 g de ferro. A temperatura foi estabilizada a 23,6 °C e manteve-se uma agitação constante de 100 rpm. Adicionando pequenas quantidades de hidróxido de sódio a 40% e de ácido sulfúrico a 98% testaram-se vários valores de pH entre 1 e 10,7. Tal como era esperado os resultados mostraram que o comportamento da reacção depende fortemente do pH. Para pH 1,0 a redução do Cr foi instantânea; não se detectou Cr(VI) tendo a reacção uma cinética de ordem zero, confirmando os resultados referidos por M.Gheju and A. Lovi. Contudo uma análise total do crómio mostrou que aproximadamente 30% do crómio permanece em solução na forma de Cr(III). Isto indica que não só a reacção (1) ocorre, mas também ocorrem as reacções (2) e (3); há simultaneamente uma redução de C(VI) a Cr(III) no ambiente aquoso tal como mostrado pelo diagrama de Pourbaix de crómio-em-água.

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

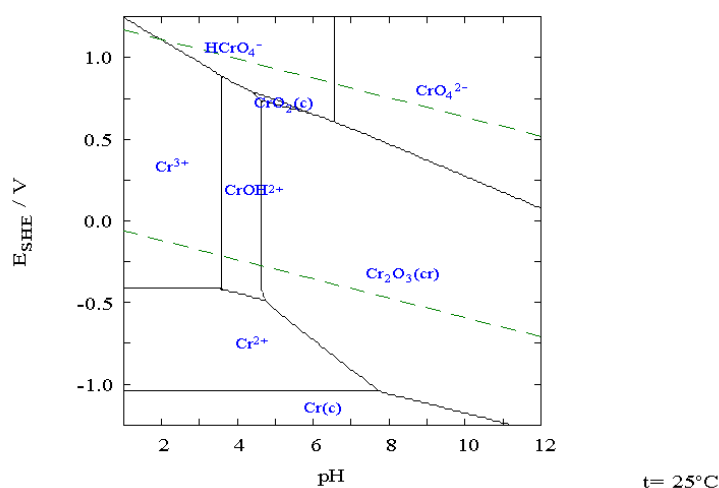
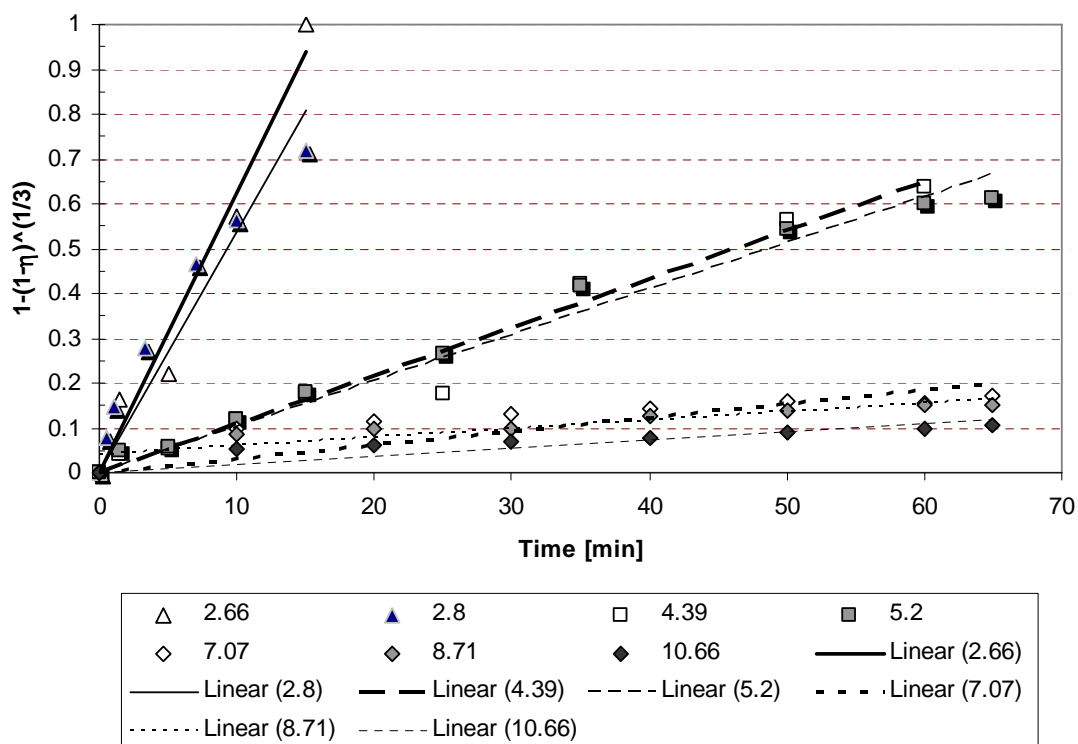


Diagrama de Pourbaix de Crómio-em-Água , Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software

Os resultados são apresentados em forma gráfica na figura seguinte:

Time evolution of efficiency at different pHs


 Evolução temporal de $1 - (1 - \eta)^{1/3}$ para diferentes pHs

Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: para pHs baixos, inferiores a 3,6, o Cr(VI) reduz-se facilmente a Cr(III) devido não só a reacções com o ferro mas também devido a reacções com os iões presentes na água. Parte do crómio desaparece na forma de um precipitado misto de Fe(III)-Cr(III), mas uma quantidade razoável permanece em solução na forma de Cr(III). Assim as elevadas eficiências representadas na figura são enganadoras: a eficiência foi contabilizada como a remoção de Cr(VI) e não como a remoção de crómio total. Tal como afirmámos uma parte do crómio permanece em solução na forma de Cr(III) sem reagir com ferro.

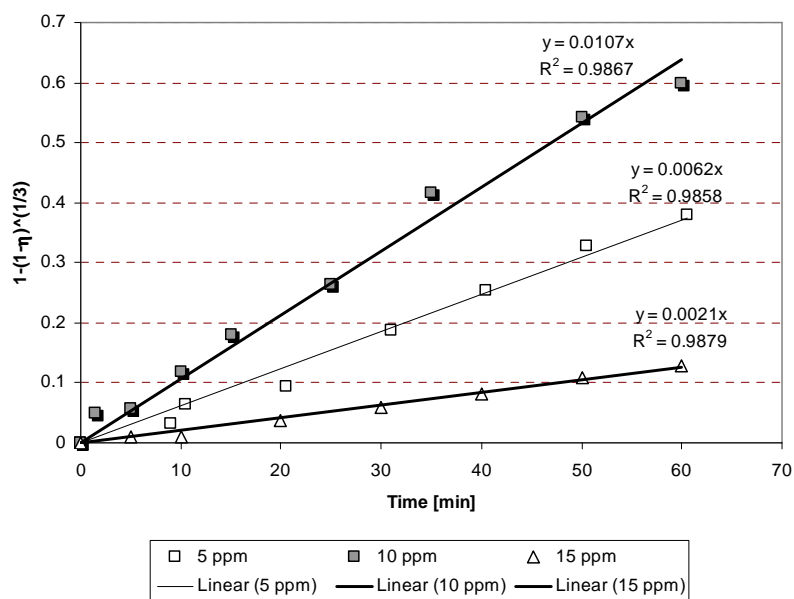
Para pHs no intervalo entre 3,8 e 6,0 o crómio tem tendência para reagir com o ferro formando precipitados mistos e eventualmente soluções sólidas, ou ligas, uma vez que o seu estado normal num sistema puro crómio-água seria Cr elementar.

No intervalo alcalino, se as concentrações não forem muito elevadas, tal como neste caso, sendo o potencial de oxidação relativamente baixo, o crómio terá tendência para precipitar na forma de óxido Cr_2O_3 e apenas uma pequena parte reagirá com o ferro.

4.3.4 Influência da concentração inicial em crómio.

Para se estudar o efeito da concentração inicial de Cr(VI) na solução adicionou-se 1,5 g de ferro a três soluções contendo Cr(VI) com concentrações de 5, 10 e 15 mg L^{-1} . As experiências foram conduzidas a 22,6 °C e a um pH de 5,20.

Os resultados são mostrados na figura seguinte. Vemos que o parâmetro cinético para uma concentração inicial de 5 ppm é maior do que para 15 ppm, mas inferior ao obtido com 10 ppm.



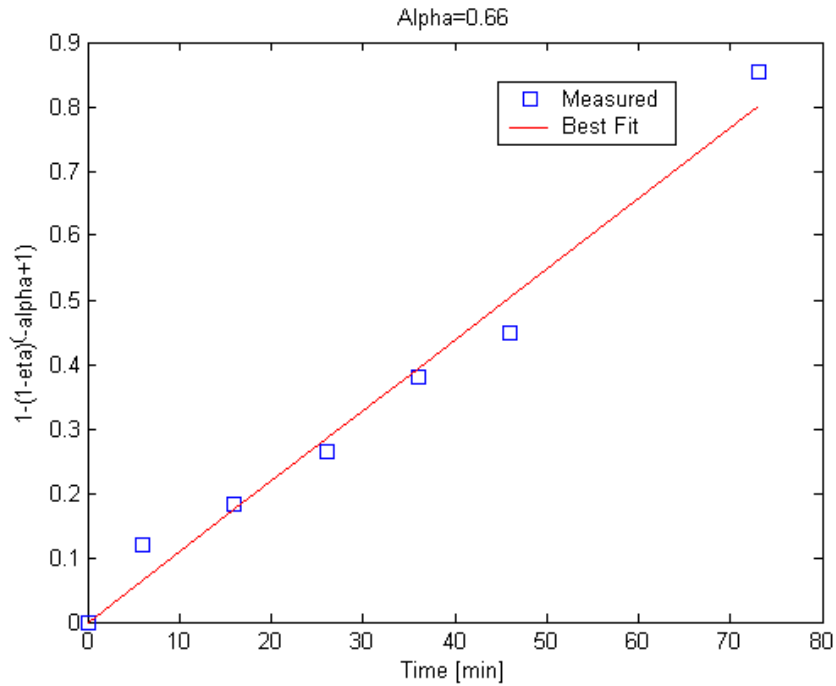
Evolução temporal de $1-(1-\eta)^{1/3}$ para diferentes concentrações iniciais de crómio

Este resultado inesperado evidencia que a dependência da taxa cinética com a concentração inicial não é simples. A quantidade de agente redutor (ferro) é a mesma para diferentes quantidades de oxidante (dicromato). Portanto os potenciais electroquímicos iniciais são diferentes conduzindo a pontos de partida distintos no diagrama pH-Eh de Pourbaix. Provavelmente a explicação é a seguinte: a cinética aumenta proporcionalmente à concentração inicial de Cr(VI), tal como acontece com 5 e com 10 ppm, até que se atinge um ponto em que o potencial electroquímico é demasiado elevado e parte do crómio não é reduzido e/ou precipita na forma de óxido.

4.4. Determinação da ordem da reacção química

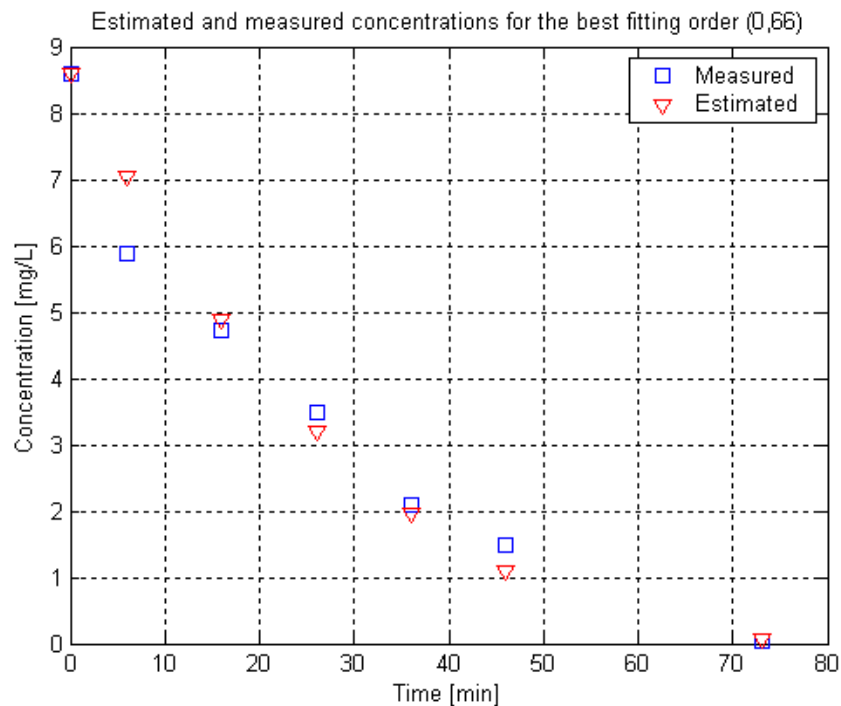
Para estimar a ordem da reacção química que ocorre na superfície das esferas de ferro, escrevemos um programa de cálculo cujo concepção é a seguir explanada. Considere-se uma experiência em que se mediu a evolução temporal da concentração em crómio $C(t)$. Podemos calcular a eficiência da remoção do crómio em função do tempo $\eta(t)$. Considera-se uma ordem para a reacção – variando entre zero e dois com incrementos de 0,01. Para a ordem seleccionada α da reacção é calculada o valor da função $\gamma(t) = 1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1}$. Utilizando uma análise de regressão calcula-se a equação da recta de regressão que melhor se ajusta a $\gamma(t)$. Seja essa equação $y=at+b$. Como a linha recta deve passar pela origem retém-se a recta $y=at$. Os valores de $\gamma(t)$ são calculados para cada instante em que houve uma medida, representando uma estimativa da função $1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1}$. A partir dos valores de $\gamma(t)$ podemos estimar $\eta(t)$ a partir da relação $\eta_{est} = 1 - (1 - \gamma)^{1/(-\alpha+1)}$ e a partir destes valores estimamos a concentração em função do tempo $C_{est}(t)$. Estes valores são comparados com as concentrações medidas e calcula-se a soma dos quadrados dos resíduos $S = \sum_{i=1}^n (C - C_{est})^2$. Estes valores estão numa concordância razoável relativamente à ordem teórica de 2/3 (0,67).

Como exemplo a figura seguinte mostra os valores de $1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1}$ para a cinética de ordem α que melhor se ajusta aos dados experimentais ($\alpha=0,66$). O coeficiente de correlação é de 0,9896



Valores de $1 - (1 - \eta)^{-\alpha+1}$ para a ordem da cinética com melhor ajuste

A figura seguinte mostra a evolução temporal das concentrações medidas e estimadas para o mesmo conjunto de dados experimentais e utilizando a mesma ordem da cinética para a reacção química de superfície.



Time evolution of concentrations

4.5. Estimativa da velocidade específica

A velocidade específica da reacção também pode ser determinada a partir dos dados experimentais, admitindo uma cinética de ordem $\alpha=2/3$ para a reacção química. A partir dos dados experimentais – concentração em função do tempo – e utilizando o método dos mínimos quadrados calcula-se o declive k da linha recta $1 - (1 - \eta)^{1/3}$. Como se mostrou anteriormente o valor do declive é

$$k = \frac{(-\alpha + 1)\beta k_1 A}{V.C_0^{-\alpha+1}} \quad (12)$$

A partir desta expressão, e considerando $\alpha=2/3$, pode-se deduzir o valor da constante cinética k_1

$$k_1 = \frac{3.V.k.C_0^{1/3}}{\beta A} \quad (13)$$

O valor de todos os parâmetros é conhecido e a área superficial total disponível para a reacção pode ser deduzida a partir do diâmetro médio dos grânulos de ferro e da quantidade total de ferro utilizada na experiência. A tabela seguinte mostra como os cálculos podem ser efectuados.

Tabela – Avaliação da ordem da reacção

Experiment	1	2	3	4
Slope of the fitting line, min^{-1}	0.0107	0.0102	0.0109	0.0108
Chromium concentration, mg L^{-1}	10	11.38	8.590	10.790
Stoichiometric factor, β , $\text{mg Cr}_2\text{O}_7/(\text{mg Fe})$	1.934	1.934	1.934	1.934
Average diameter of iron spheres, cm	0.04	0.04	0.04	0.04
Specific surface area, cm^{-1}	150	150	150	150
Area, cm^2	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
Mass of one iron sphere, g	0.00026	0.00026	0.00026	0.00026
Amount of iron used, g	1.5	1.5	1.5	1.5
Number of spheres	5688	5688	5688	5688
Total available surface area, cm^2	28.6	28.6	28.6	28.6
Volume of solution, cm^3	100	100	100	100
Rate constant, k_1 , $\text{mg}^{1/3} \text{min}^{-1}$	711.4	708.0	688.9	736.5

Os valores obtidos mostram consistência e portanto podem ser tomados como sendo a velocidade específica da reacção: $711.20 \pm 9.78 \text{ mg}^{1/3} \text{ min}^{-1}$.

Conclusões

A cinética da redução do crómio pelo ferro elementar tem sido interpretada nos termos clássicos da teoria cinética em meios homogéneos. Contudo a reacção é heterogénea e um modelo do tipo "núcleo encolhedor" é mais apropriado. Foram realizadas experiências em que se estudou a influência de vários parâmetros (quantidade de ferro, temperatura, pH, concentração) na constante cinética, utilizando este modelo. Os resultados permitem uma interpretação consistente em termos do modelo proposto, sendo também coerentes com a especificação. As experiências no intervalo de pH próximo da neutralidade confirmaram a justeza do modelo, uma vez que a ordem da reacção concorda com a ordem teórica proposta de $2/3$. A velocidade específica da reacção química foi determinada para diferentes experiências. Os resultados mostram consistência com um valor médio de $711.20 \text{ mg}^{1/3} \text{ min}^{-1}$.

5. Métodos Experimentais

5.1. Introdução

As soluções de Cr (VI) foram preparadas a partir do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). O crómio hexavalente é determinado colorimetricamente através da reacção do difenilcarbazida numa solução ácida (ácido sulfúrico 0,2N). Optou-se pela concentração de ácido sulfúrico de 0,2 Normal porque se optou por seguir o procedimento utilizado pelo *Standard Methods 3500 - Cr* para o método colorimétrico. Uma porção apropriada dessa solução é transferida para o espectómetro e determina-se a absorvância. O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, quando o procedimento do *Standard Methods* assim o indicava. Antecipadamente à análise da absorvância das amostras recolhidas, construiu-se uma curva de calibração de concentrações diferentes de crómio para verificar se existia uma correlação linear entre essas concentrações.

5.2 - Métodos Analíticos Utilizados

5.2.1 - Método Colorimétrico

O método colorimétrico é uma técnica de determinação quantitativa, que compara a densidade da cor da amostra com a da cor padrão. O nome colorimetria originou-se da comparação das densidades de cores.

A amostra colorida tem características especiais de absorção e desta forma a sua cor complementar é absorvida na região do visível. A quantidade ou concentração de uma substância pode ser determinada pela medição do quantum de cor complementar absorvida. Isto é o princípio das análises colorimétricas.

Se a amostra for incolor ou transparente, adicionam-se reagentes que, através de reacções químicas produzem a cor. As substâncias assim coloridas podem ser medidas pela análise colorimétrica, ou se a amostra tiver características de absorção nas regiões do ultravioleta e infravermelho próximo, usa-se essa absorção em análises quantitativas. O instrumento usado em colorimetria é o "Colorímetro" mas, actualmente estes instrumentos apenas são usados para medições na região visível. Para as regiões ultravioleta e visível usam-se espectómetros.

No caso do crómio hexavalente, este reage com o difenilcarbazida em meio acidificado para formar uma cor vermelho - violeta. A intensidade da cor está em proporção directa com a concentração de crómio hexavalente. Os resultados são expressos em ppm (mg/l) e a solução é medida quantitativamente por um espectrómetro a 540 nm.



Solução de crómio (VI) após complexação pela difenilcarbazida.

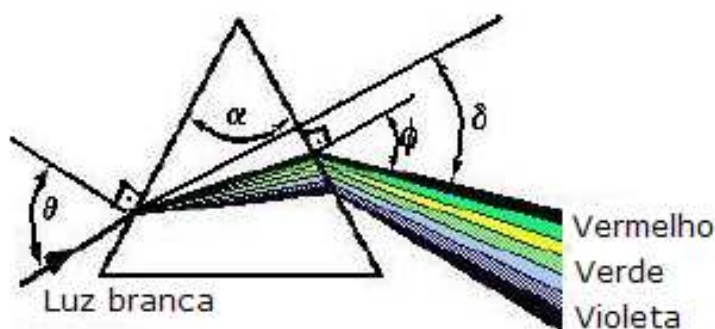
5.2.2 - Espectrometria

O equipamento utilizado para medir a espectrometria denomina-se de espectómetro.

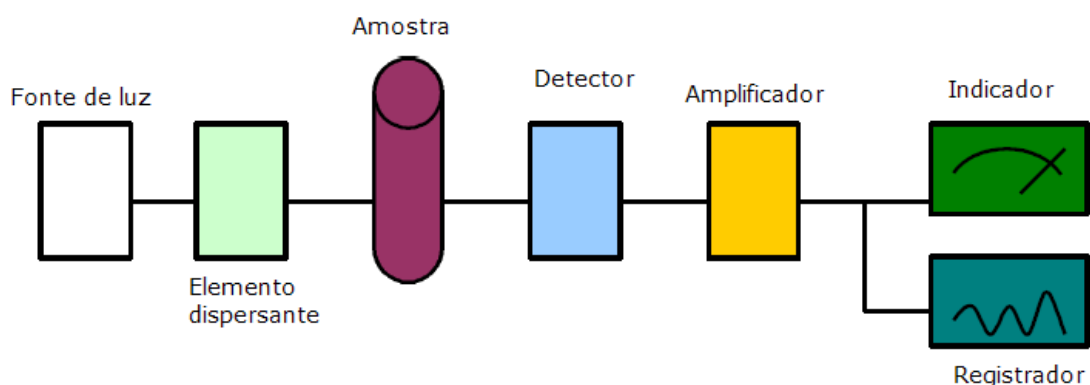
A fonte de radiação normalmente é uma lâmpada incandescente. Existe também um controlo de intensidade da radiação, mas fundamental é um meio de controle do comprimento da onda (por exemplo, filtros ou monocromatizadores como prismas ou grades de difracção). No aparelho, pode-se seleccionar o comprimento de onda da luz incidente através de um controle manual (figura 10). A amostra deve estar contida num recipiente apropriado do tipo tubos de ensaio ou cuvettes.



A figura representa o espectómetro utilizado e a respectiva cuvette

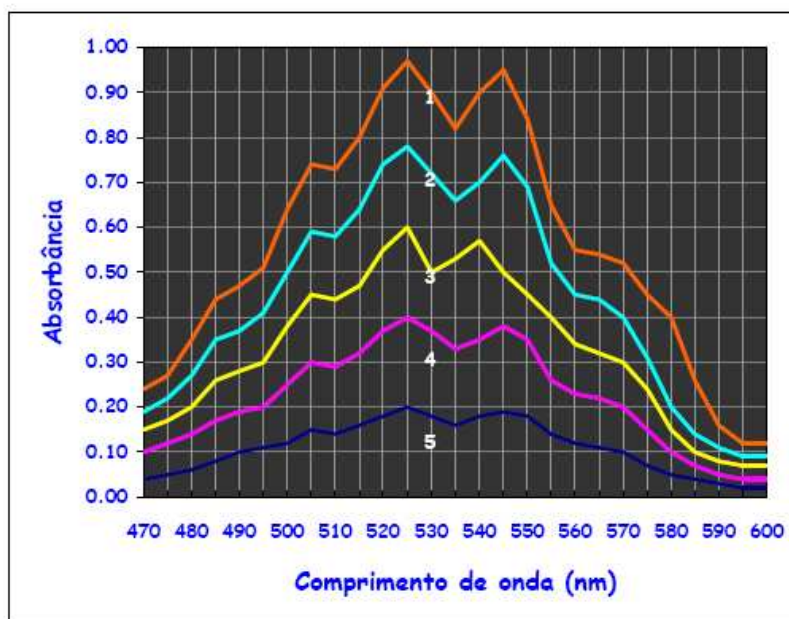


Decomposição da luz branca nas cores fundamentais num espectómetro.



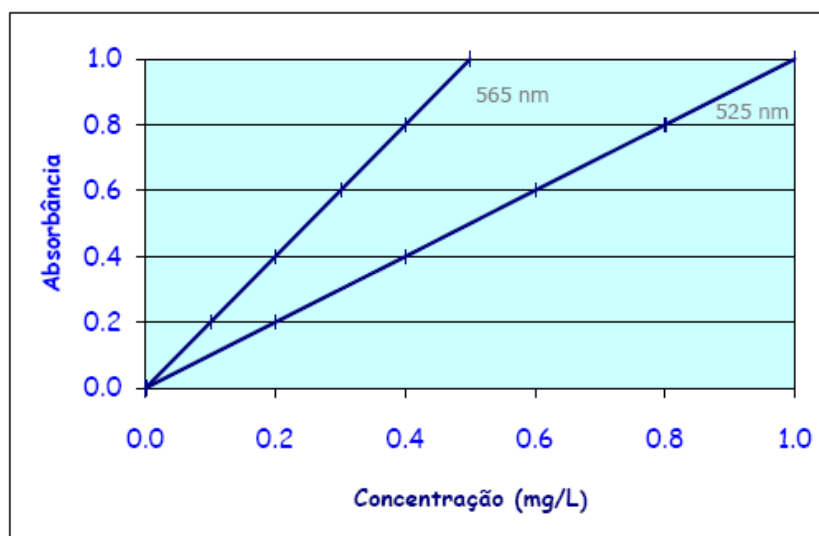
Esquema básico de um equipamento para medir a Absorção.

A figura seguinte mostra o espectro de absorção do permanganato de potássio em solução aquosa com cinco concentrações diferentes, registrados de 470 a 600 nm.



Espectro de absorção do permanganato de potássio.

A relação entre a concentração e a absorvância das cinco amostras a 525 nm está representada na figura seguinte. O resultado desse estudo é uma linha recta que passa pela origem, onde também se pode verificar que as absorvâncias são linearmente proporcionais às concentrações. A essa curva chama-se curva de calibração.



Curva de calibração para o permanganato de potássio

5.2.2.1. Espectómetro

O espectómetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma quantidade conhecida da mesma substância. É utilizado no trabalho para permitir a determinação das absorvâncias.

5.2.2.2. Espectómetro de Ultra Violeta

O espectómetro de ultra violeta proporciona grande informação sobre as propriedades internas da substância (composição química, impurezas, análise de grupos funcionais, etc.) pelo que é de grande importância em análise qualitativa.

A técnica também é útil para análises quantitativas, podendo-se classificar uma substância numa mistura complexa sem a realização de grande trabalho prévio de preparação.

Quando a radiação electromagnética da região do ultra – violeta passa através de um composto que tem ligações múltiplas (duplas e triplas) uma parcela da radiação é, usualmente absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção ocorre pela subtracção de energia do feixe de radiação provocada pela excitação dos electrões de orbitais de energia baixa para orbitais de energia mais elevada, provocando, por isso, transições electrónicas. Logo, para que um composto seja detectado com radiações ultra violeta é, necessário que esse composto possua electrões capazes de ser excitados.

No espectómetro, um feixe de luz é dividido em dois: uma das metades do feixe passa através de uma célula transparente que contém a solução do composto que será analisado e a outra metade do feixe passa através de outra célula, contendo apenas o solvente que está a ser utilizado. Solventes comuns e apropriados para espectrometria ultravioleta é a água, etanol, ou outro solvente desde que incolor. O equipamento opera fazendo uma comparação entre as intensidades dos dois feixes em cada comprimento de onda da região.

5.2.2.3. Procedimento

As primeiras etapas envolvem o estabelecimento de condições de trabalho e a preparação de uma curva de calibração relacionando a concentração com a absorvância.

As variáveis comuns que influenciam a absorvância de uma substância são a natureza do solvente, o pH da solução, a temperatura, as concentrações de electrólitos e a presença de substâncias interferentes. Os efeitos dessas variáveis precisam de ser conhecidos. As condições para a análise devem ser escolhidas de modo que a absorvância não seja influenciada.

A análise espectrométrica exacta requer o uso de cuvettes de boa qualidade. Estas devem ser regularmente calibradas uma contra a outra para detectar diferenças que podem surgir de riscos, arranhões e desgaste. Igualmente importante é o uso de técnicas adequadas de limpeza e armazenamento das cuvettes. Assim, deverão ser limpas com papel para lentes, embebido com metanol. O papel é seguro com uma pinça hemostática; após esfregar, deixa-se o metanol evaporar, deixando as superfícies da cuvette sem contaminantes. Este método apresenta-se muito superior ao procedimento usual de esfregar as superfícies da célula com papel para lente seco, o que aparentemente deixa fibras e filmes na superfície.

É necessário preparar uma curva de calibração com uma série de soluções padrão que englobem a região de concentração esperada para as amostras. Dificilmente é seguro pressupor uma concordância com a lei de Beer e usar apenas um padrão para determinar a absorvância molar. Os resultados de uma análise nunca devem ser baseados num valor de literatura para a absorvância molar, devendo ser sempre executada a curva de calibração.

5.3. Material e métodos para a análise colorimétrica

5.3.1 - Material

- Balões volumétricos de 50 ml
- Balão volumétrico de 500 ml para a solução de Dicromato de potássio
- Balança digital
- Gobelés de várias medidas
- Pipeta de 5000
- Pipeta de 1000
- Pontas da pipeta
- Cuvette
- Viais

5.3.2. Reagentes

- Acetona
- Acido Sulfúrico – H_2SO_4
- Dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$

- Difenilcarbazida
- Ferro granular

5.3.3. Equipamento

- Banho termoestabilizado
- Espectrómetro
- Aparelho de medição de pH
- Bomba peristáltica

5.4. Procedimento experimental

Preparação da solução de $K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potássio).

- 1.º Passo – Pesar uma massa de 0,141 g de $K_2Cr_2O_7$, seguindo o *Colorimetric Method – Standard Methods 3500 – Cr* para uma concentração de 500 μg de Cr.
- 2.º Passo – Diluir essa massa num balão de 100 ml. Todas as soluções de Cr (VI) usadas no trabalho foram preparadas por diluição rigorosa desta solução Stock.

Doseamento do Cr(VI)

- 1.º Passo – Medir rigorosamente um volume de amostra adequado para um balão de 50 ml.
- 2.º Passo – Adicionar 3 ml de ácido sulfúrico 0.2 N de modo a obter um pH próximo de 2.
- 3.º Passo – Adicionar 1 ml de difenilcarbazida
- 4.º passo – Acertar o volume a 50,00 mL com água desmineralizada

Resultado Final → Solução rosa - violeta

- 5.º Medir a absorvância obtida através do espectrómetro ($\lambda = 540 \text{ nm}$).

5.4.1. Procedimento no espectrómetro

1. Ligar o aparelho, e esperar aproximadamente cinco minutos para o aquecimento e estabilização dos circuitos.
2. Ajustar o comprimento de onda para o valor de ($\lambda = 540 \text{ nm}$).
3. Colocar na cuvette somente solvente (água destilada) para efectuar a calibração do aparelho, já com o comprimento de onda de 540 nm.
5. Retirar a cuvette com a água destilada e lavar a cuvette
6. Adicionar à cuvette a solução. A cuvette deve ser cheia até cerca de $\frac{3}{4}$, e depois deve-se lavar duas a três vezes, com uma pequena quantidade da próxima solução a analisar. A solução deverá duas ou mais vezes passar pela cuvette para garantir que não passarão vestígios de soluções diferentes para o espectrómetro.
7. Após medição no espectrómetro efectuar à lavagem da cuvette com água destilada. Antes das medições deve-se limpar as paredes com um papel macio para retirar qualquer porção de solução que esteja na zona exterior da cuvette.
8. Proceder novamente ao passo 6 e 7 tantas vezes quantas foram as soluções a medir.
9. Constrói-se os gráficos com os valores retirados do espectrómetro em função da concentração das várias soluções.

5.5. Curva de Calibração

A construção de uma curva de calibração é um método geralmente usado para determinar a concentração de uma substância numa amostra desconhecida.

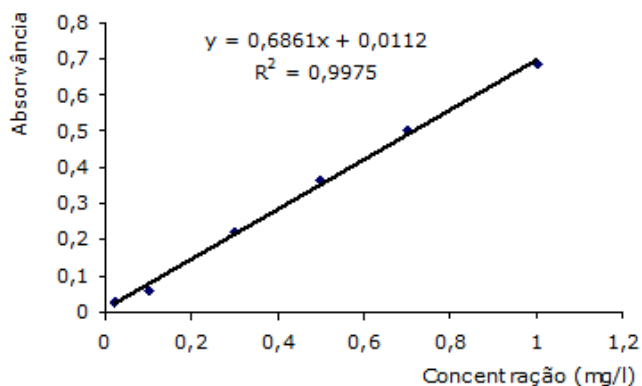
Cria-se uma série de padrões com concentrações conhecidas diferentes que permitem assim produzir uma série de leituras diferentes. O resultado, para a maioria das análises, cria uma correlação linear.

Para se encontrar a melhor linha recta usa-se a análise da regressão linear. Da equação da recta ($y = mx + b$), substituiu-se o valor de y (valor da resposta) e resolve-se em ordem a x.

Neste caso, usou-se sempre o mesmo comprimento de onda, e obteve-se resultados da absorvância das soluções em função da concentração da solução através do procedimento referido no ponto 4. Com os resultados obtidos (tabela 11) construiu-se a curva de calibração (gráfico 2).

Valores de absorvância obtidos para a construção da curva de calibração

Concentrações padrões (mg/L)	Absorvância
0,02	0,032
0,1	0,059
0,3	0,223
0,5	0,364
0,7	0,501
1	0,686



Curva de calibração do Cr (VI)

Verificasse que existe uma correspondência praticamente linear ($r^2=0.9975$) entre os valores da concentração de Cr (VI) e os valores obtidos para a absorvância. De notar ainda que o valor mais baixo da curva de calibração é 20 $\mu\text{g/L}$ logo os limites de quantificação são baixos.

Parte 3 – Projecto e Simulação de BRP

Apenas se desenvolveram métodos para dimensionar as barreiras para tratamento de compostos orgânicos clorados e simular o seu comportamento. O dimensionamento envolve simultaneamente a consideração da fenomenologia hidrogeológica, física e química.

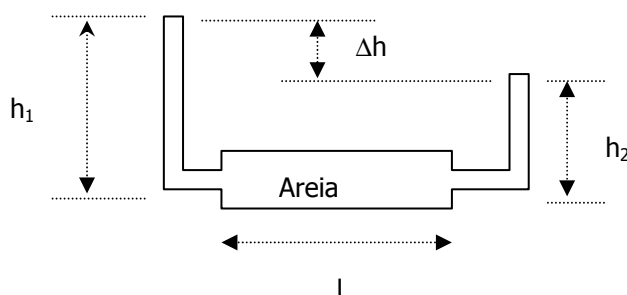
1. Modelo hidrogeológico

1.1. Lei de Darcy

1.1.1. Introdução - Lei de Darcy - Forma Integral

A Lei de Darcy foi desenvolvida em França, em meados do século XIX, com base experimental e com o objectivo de se compreender a filtração.

Darcy mediu o débito de água através de uma coluna de areia e descobriu que este era proporcional à queda de pressão (que pode ser expressa em termos de altura manométrica) e à área da secção transversal e inversamente proporcional ao comprimento da coluna.



A proporcionalidade entre o débito e a queda de pressão exige uma constante de proporcionalidade k , que aqui designaremos por *condutividade hidráulica*, e que tem as dimensões de uma velocidade. O seu valor é uma função quer das características do meio poroso, quer do próprio fluido. Darcy descreveu desta forma o débito de um fluido através de um meio poroso

$$Q = k i A$$

sendo Q o débito (cm^3/s), k a condutividade hidráulica (cm/s), i o gradiente hidráulico (cm/cm), e A a área transversal perpendicular ao movimento do fluido (cm^2)

O gradiente hidráulico descreve a alteração da pressão, ou energia potencial, do fluido quando este atravessa o meio poroso e pode ser definido por

$$i = \frac{h_1 - h_2}{l} = \frac{\Delta h}{l}$$

Como se referiu a lei de Darcy é empírica e resultou de **procedimentos experimentais**. Foi, no entanto verificada por inúmeras experiências posteriores e é válida num largo espectro de condições existentes no subsolo. Para materiais com elevada condutividade hidráulica, ou com elevados gradientes hidráulicos, a Lei de Darcy é válida enquanto que o regime de escoamento for **laminar**. Ora o fluxo da água subterrânea é sempre laminar. A Lei de Darcy é uma **lei macroscópica** pelo que os parâmetros e as variáveis devem ser interpretados como representando **médias** num volume elementar representativo.

A equação de Darcy pode ser expressa de uma diferente forma dividindo ambos os membros da expressão anterior por A

$$\frac{Q}{A} = ki$$

onde Q/A é a descarga específica, fluxo de Darcy, ou velocidade de Darcy v . Teremos então a equação

$$v = ki$$

O fluxo dá-se na direcção da diminuição da pressão pelo que, utilizando a convenção adoptada para o fluxo de água subterrânea, é necessário um sinal negativo. Numa forma diferencial a lei de Darcy pode ser expressa por

$$v = -k \frac{dh}{dl}$$

sendo dh/dl o gradiente hidráulico.

Na equação de Darcy a área A da secção transversal inclui quer os sólidos quer os vazios. Mas a água flui apenas através dos vazios seguindo trajectórias que contornam os sólidos. Portanto podemos fazer Q igual à velocidade de infiltração vezes a área dos vazios. Tendo em conta a equação de continuidade, teremos

$$Q = vA = v_i A_i$$

ou re-arranjando

$$v_i = v \frac{A}{A_i}$$

sendo v_i a velocidade linear de infiltração e A_i a área transversal efectiva de fluxo, ou área de vazios. Se designarmos por ε a porosidade teremos que $A_i = A \cdot \varepsilon$, admitindo a homogeneidade espacial da porosidade. Resulta então

$$v_i = \frac{v}{\varepsilon}$$

1.1.2. Forma diferencial da lei de Darcy

O transporte advectivo através de um meio poroso ocorre segundo a Lei de Darcy que é uma lei macroscópica que descreve um comportamento médio. A Lei de Darcy pode ser expressa pelas seguintes duas fórmulas equivalentes

$$v = \frac{B}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = k \frac{\partial h}{\partial x}$$

onde v é a velocidade específica (débito por unidade de área), B é a permeabilidade (L^2), μ é a viscosidade ($ML^{-1}T^{-1}$), P é a queda de pressão através do meio poroso ($ML^{-1}T^{-2}$), x é a distância percorrida (L), k é a condutividade hidráulica ($L T^{-1}$), e h é a altura manométrica total (L).

Vejamos a relação entre a condutividade hidráulica e a permeabilidade. Nesta situação de um fluido incompressível apenas temos a pressão hidráulica $P = \rho gh$, donde substituindo

$$v = \frac{B}{\mu} \frac{\partial [\rho gh]}{\partial x} = \frac{B \rho g}{\mu} \frac{\partial h}{\partial x} = k \frac{\partial h}{\partial x}$$

Nesta expressão ρ representa a densidade do fluido e g a aceleração da gravidade, admitidos como constantes. Chegámos portanto à seguinte relação entre a condutividade hidráulica e a permeabilidade

$$k = \frac{B \rho g}{\mu}$$

Concluímos portanto que a condutividade hidráulica depende quer das propriedades do meio poroso (através da permeabilidade) quer das propriedades do fluido (densidade e viscosidade).

Vejamos agora como relacionar a permeabilidade com propriedades mais elementares do meio poroso. A equação de KOZENY define a **permeabilidade** utilizando o modelo de um fluido

percorrendo canais tortuosos e utilizando como ferramenta heurística o conceito de diâmetro equivalente ao canal dos poros, e pode ser escrita na forma

$$B = \frac{1}{K} \frac{e^3}{S^2(1-e)^2}$$

sendo B a permeabilidade, e a porosidade ou fracção de vazios, S a superfície específica das partículas constituintes do meio poroso (área por unidade de volume) e K é uma constante que depende da tortuosidade e da forma das partículas entre outros factores:

$$K = \frac{l'}{l} K_0$$

onde l'/l é a **tortuosidade** que representa uma medida de comparação entre o comprimento do percurso do fluido através do leito e o comprimento efectivo deste e K_0 é um factor que depende principalmente da forma da secção transversal dos canais utilizados pelo fluido em movimento.

Esta equação permite as seguintes conclusões

- i. A permeabilidade aumenta com a porosidade;
- ii. A permeabilidade varia inversamente com a tortuosidade;
- iii. A permeabilidade decresce com a área específica.

A permeabilidade é essencialmente controlada pelos poros de grande diâmetro cuja abundância depende da estrutura do solo.

De acordo com alguns autores (Gödeck, 1980, Hoecks, 1987, Hoecks, 1989) o movimento das soluções aquosas através de meios argilosos não obedece à lei de Darcy porque as moléculas de água, tendo uma natureza dipolar, são fortemente influenciadas pelo campo electrostático criado pela superfície negativa das argilas (a bem conhecida distribuição das espécies presentes numa solução aquosa originada pela dupla camada difusa ou dupla camada de Stern). Apenas quando o gradiente hidráulico é suficientemente elevado as moléculas se podem mover livremente. Para gradientes hidráulicos baixos a velocidade média de escoamento é inferior à estimada pela lei de Darcy.

Quando a condutividade hidráulica é diferente nas três direcções do espaço, x, y e z teremos de caracterizar o movimento segundo cada direcção

$$v_x = -k_x \frac{\partial h}{\partial x}, \quad v_y = -k_y \frac{\partial h}{\partial y}, \quad v_z = -k_z \frac{\partial h}{\partial z}$$

Mesmo a situação agora criada é uma simplificação. Na realidade a condutividade hidráulica (e a permeabilidade também) é um tensor simétrico de 2ª ordem.

$$\begin{pmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{pmatrix}$$

sendo portanto $k_{ij}=k_{ji}$. Quando as direcções principais de anisotropia coincidem com a direcção dos eixos coordenados x, y e z, o tensor da condutividade reduz-se a três componentes e as coordenadas x, y e z dizem-se os **eixos principais** do meio poroso.

$$\begin{pmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{pmatrix}$$

É esta a situação que referimos no conjunto das três fórmulas referidas.

1.2. Equações de transporte convectivo da água subterrânea

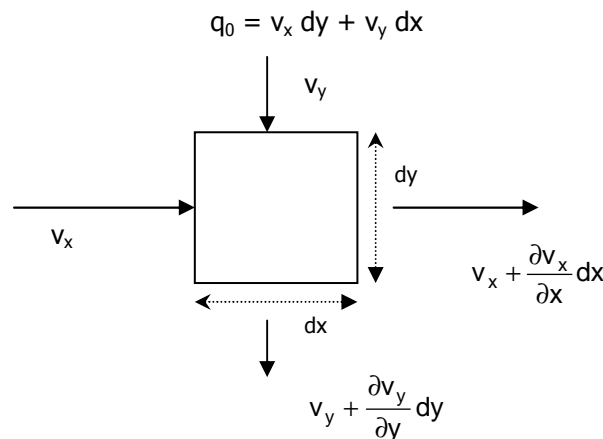
Considere-se um elemento infinitesimal de volume, de dimensões dx e dy . Sejam v_x e v_y as velocidades do fluido nas direcções x e y respectivamente. Admitindo que não há variação do volume de controlo a equação de continuidade impõe que

$$q_0 = q_s$$

sendo q_0 o débito que entra no volume de controlo e q_s o débito que sai. O débito volumétrico é igual à velocidade de Darcy vezes a área de fluxo

$$q_0 = v_0 A$$

O débito que entra no elemento de volume é então



e o débito que sai é

$$q_s = \left(v_x + \frac{\partial v_x}{\partial x} dx \right) dy + \left(v_y + \frac{\partial v_y}{\partial y} dy \right) dx$$

Quando não há variações no interior do volume de controlo os débitos à entrada e à saída são iguais o que implica que

$$0 = \frac{\partial v_x}{\partial x} dx dy + \frac{\partial v_y}{\partial y} dx dy$$

Para um elemento de dimensões não nulas pode-se dividir ambos os membros por $dx \cdot dy$ e a equação anterior reduz-se a

$$0 = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}$$

A Lei de Darcy para os fluxos nas direcções x e y pode escrever-se na forma

$$v_x = k_x \frac{\partial h}{\partial x}; \quad v_y = k_y \frac{\partial h}{\partial y}$$

sendo k_x e k_y as condutividades hidráulicas respectivamente nas direcções x e y . Substituindo na equação anterior teremos

$$k_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + k_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = 0$$

Finalmente em condições isotrópicas de fluxo $k_x = k_y$ e a **equação de Laplace** para um fluxo bi-dimensional pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = 0$$

A equação de Laplace descreve o valor da altura manométrica em qualquer ponto do fluxo bi-dimensional considerado. Se o fluxo for tri-dimensional a equação toma o aspecto

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0$$

Note-se que a altura manométrica é apenas uma função da posição no campo do fluxo, não dependendo da condutividade hidráulica em condições isotrópicas de fluxo. Está implícito na dedução da equação de Laplace que o fluxo é estacionário, isto é não é variável no tempo. Em regime transiente ou dinâmico as equações de fluxo da água subterrânea tornam-se um pouco mais complexas. A equação de Laplace, para fluxo tri-dimensional, em condições não estacionárias, num aquífero saturado confinado toma o seguinte aspecto:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{\rho g(\alpha + n\beta)}{k} \cdot \frac{\partial h}{\partial t}$$

sendo x , y e z as coordenadas, h a altura manométrica (cm), ρ a massa volúmica da água (g/cm^3), g a aceleração da gravidade (cm/s^2), α a compressibilidade do aquífero (cm^2/N), n a porosidade do aquífero (adimensional), β a compressibilidade da água (cm^2/N), k a condutividade hidráulica (cm/s) e t o tempo (s).

Um exame mais atento da forma transiente da equação de Laplace revela que ela é uma função de 4 variáveis (x , y , z e t) e de 6 parâmetros (ρ , g , n , k , α , β).

A equação de Laplace para um fluxo horizontal não estacionário de um **aquífero saturado não confinado** é dada por

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{S}{T} \cdot \frac{\partial h}{\partial t}$$

sendo S a capacidade de armazenagem do aquífero (g/s) e T a transmissividade do aquífero (cm^2/s).

1.3. Definição do exemplo paradigmático

Consideremos uma área quadrada de 30 por 30 m, com abcissas entre 30 e 60 e ordenadas entre 60 e 90.

As características do aquífero são as seguintes:

O gradiente hidráulico é 0,01 (10^{-2}). A altura manométrica à esquerda é $h_1 = 0,4$ e à direita é

$$h_2 = 0,4 - 30 * 0,01 = 0,1 .$$

Vamos supor que a condutividade hidráulica do aquífero é 10^{-2} cm/s, ou seja 10^{-4} m/s. A porosidade total é 0,35 e a porosidade efectiva 0,25.

A velocidade de Darcy (v') será dada por

$$v' = ki = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$$

A velocidade real do aquífero (v) será dada por

$$v' = \frac{v}{\varepsilon} = \frac{10^{-6}}{0,25} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m / s}$$

sendo ε a porosidade efectiva

Para percorrer os 30 m o tempo necessário é de

$$t = \frac{L}{v} = \frac{30m}{4 \cdot 10^{-6} m/s} = 7,5 \cdot 10^6 s = 2083h = 86,8d$$

Podemos ainda efectuar alguns cálculos adicionais. Começemos por calcular a permeabilidade

$$B = k \cdot \frac{\mu}{\rho g} = 10^{-4} m/s \cdot \frac{10^{-3} kg/(m \cdot s)}{1000 kg/m^3 \cdot 9,8m/s^2} = 1,02 \cdot 10^{-11} m^2 \approx 10^{-11} m^2$$

A perda de carga, em metros de coluna de água, será dada por

$$P = 0,7 - 0,01 \cdot x, \quad x \in [30,60]$$

1.4. Caracterização do movimento da água subterrânea antes da construção da barreira

Vamos admitir a hipótese de Dupuit que a pressão hidráulica não varia na vertical, i.e., $\frac{\partial h}{\partial z} = 0$.

Teremos portanto um transporte bi-dimensional.

Podemos resolver a equação de Laplace para obter a variação da altura manométrica (carga)

Admitindo um meio isotrópico ($k_x = k_y$) teremos que resolver a equação de Laplace

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = 0$$

com condições fronteira

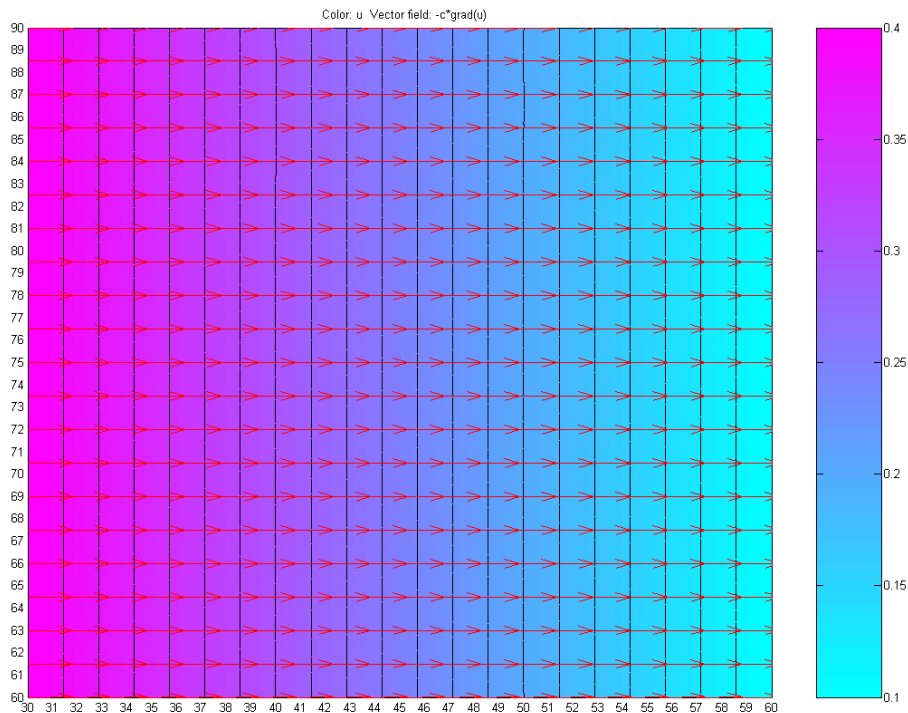
$$h(30, y) = 0,4$$

$$h(60, y) = 0,1$$

$$h(x, 60) = 0,7 - 0,01 \cdot x$$

$$h(x, 90) = 0,7 - 0,01 \cdot x$$

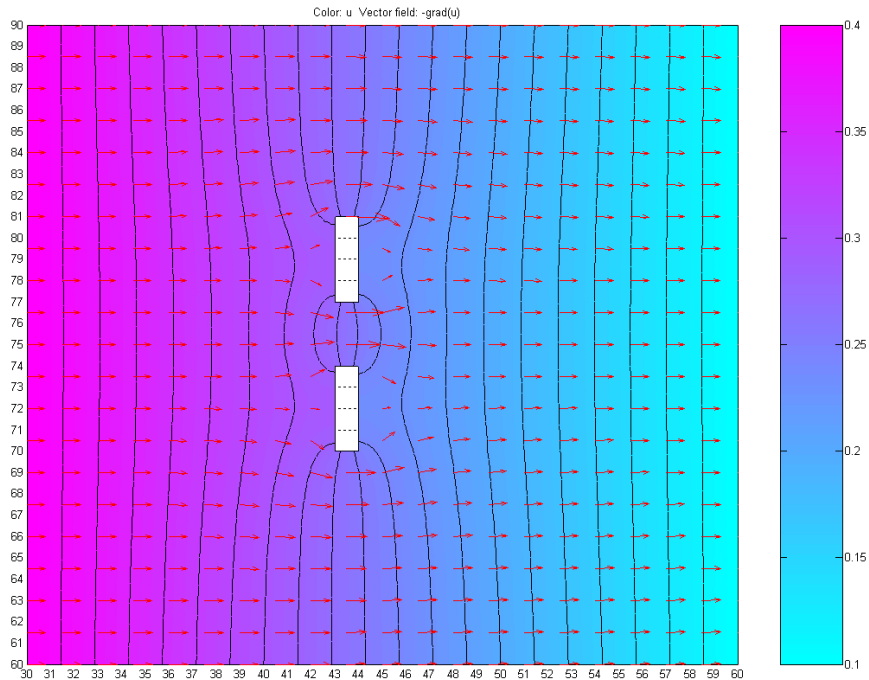
A solução é representada na forma gráfica na figura seguinte, onde os contornos coloridos representam as cargas hidráulicas, as linhas representam iso-potenciais e as setas são proporcionais à velocidade de escoamento da água subterrânea, que é uniforme e que foi anteriormente calculada.



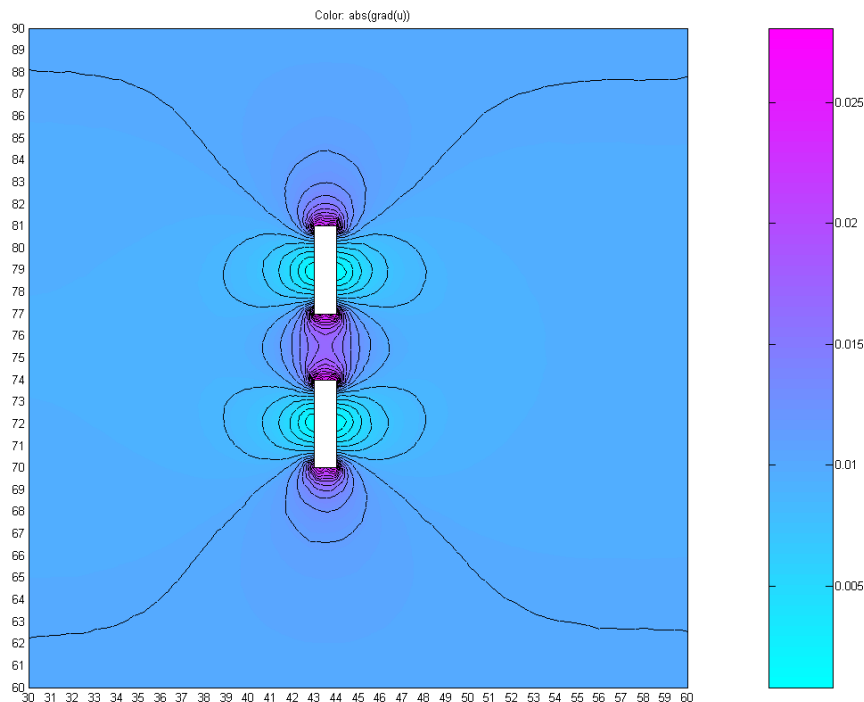
1.5. Estudo da Influência da Geometria da Barreira no transporte

1.5.1. Caso 1 - Barreira perpendicular à direcção do Escoamento

Vamos agora inserir uma barreira permeável de 3 metros de comprimento perpendicular à direcção do fluido (não representada), ladeada por 2 barreiras impermeáveis, uma de cada lado, com um comprimento de 4 metros. Na resolução da equação de Laplace teremos de agora acrescentar novas condições fronteira para a barreira impermeável: fluxo nulo (condição fronteira de Neumann). Resolvendo a equação obtemos a seguinte resolução;



As barreiras impermeáveis que ladeiam a barreira permeável estão representadas a branco. Verificamos pela solução que do fluxo que é intersectado pelas barreiras impermeáveis metade as rodeiam sem passar pela barreira e a outra metade é canalizada para a barreira permeável. Esta conclusão é ainda mais evidente fazendo uma representação gráfica do gradiente de h .



A velocidade máxima da água subterrânea é obtida na BRP. Podemos calculá-la aplicando o princípio da conservação da massa. Seja v_0 a velocidade de Darcy do aquífero antes da construção da barreira. O caudal intersectado pela barreira que vai passar através desta é de

$$Q_0 = A_0 \cdot v_0 = 7 \cdot z \cdot v_0$$

sendo z a espessura do aquífero e 7 a dimensão da secção na direcção y (2 m + 3 m + 2 m). O caudal que passa na barreira é

$$Q_1 = A_1 \cdot v_1 = 3 \cdot z \cdot v_1$$

Igualando os dois caudais (princípio da conservação da massa), teremos

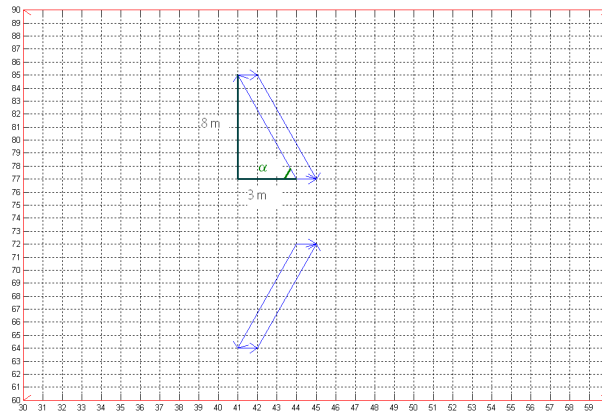
$$7 \cdot z \cdot v_0 = 3 \cdot z \cdot v_1 \Rightarrow v_1 = \frac{7}{3} v_0$$

Assim a velocidade de Darcy através da barreira será de

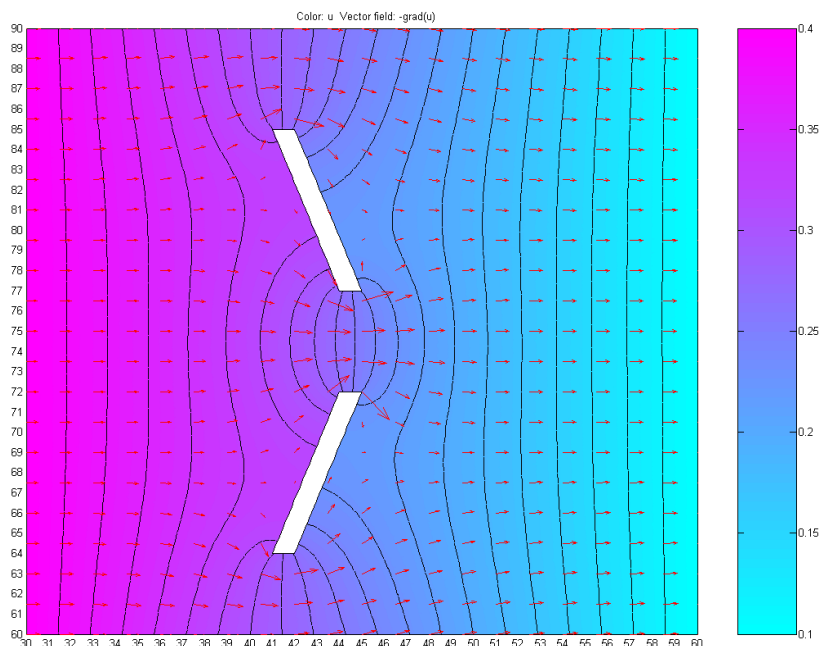
$$v_1 = \frac{7}{3} \cdot 10^{-6} \text{ m/s} = 2,33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$$

1.5.2. Exemplo 2 – Barreira tipo funil e comporta - ângulo de 70°

Vamos agora considerar uma barreira do tipo funil e comporta com a geometria representada na figura

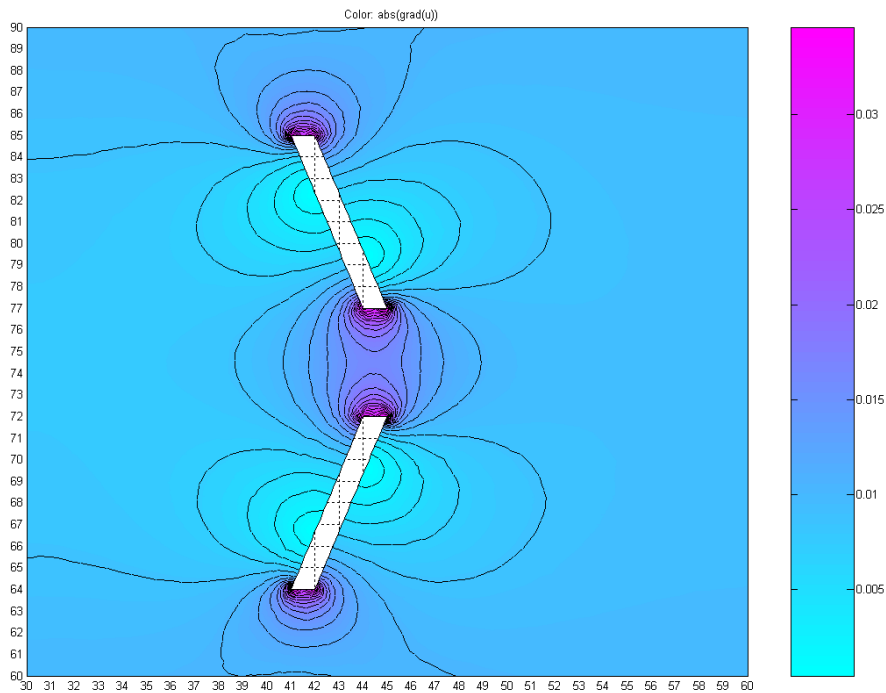


O comprimento de cada uma das barreiras impermeáveis é de 8,544 m e o ângulo α é de 69,44°. O comprimento da barreira permeável é agora de 5 metros. Se resolvermos a equação de Laplace nestas condições teremos a seguinte solução – variação da altura manométrica em função das coordenadas



A maior parte do fluxo desviado passa através da barreira reactiva permeável e uma parte menor contorna pelo exterior as barreiras impermeáveis. As velocidades máximas são atingidas na passagem pela barreira permeável.

Façamos um gráfico da variação do gradiente de h .



Podemos contabilizar que o caudal desviado é aproximadamente de

$$Q_0 = 15 \cdot z \cdot v_0$$

O número 15 resulta da medições na coordenada z (5 m desviados na barreira superior + 5 m correspondentes à barreira permeável + 5 metros da barreira impermeável inferior). O caudal que passa agora através da barreira é

$$Q_1 = 5 \cdot z \cdot v_1$$

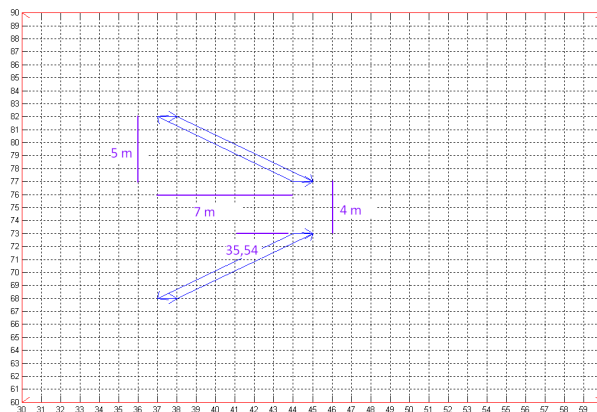
donde resulta

$$v_1 = 3v_0$$

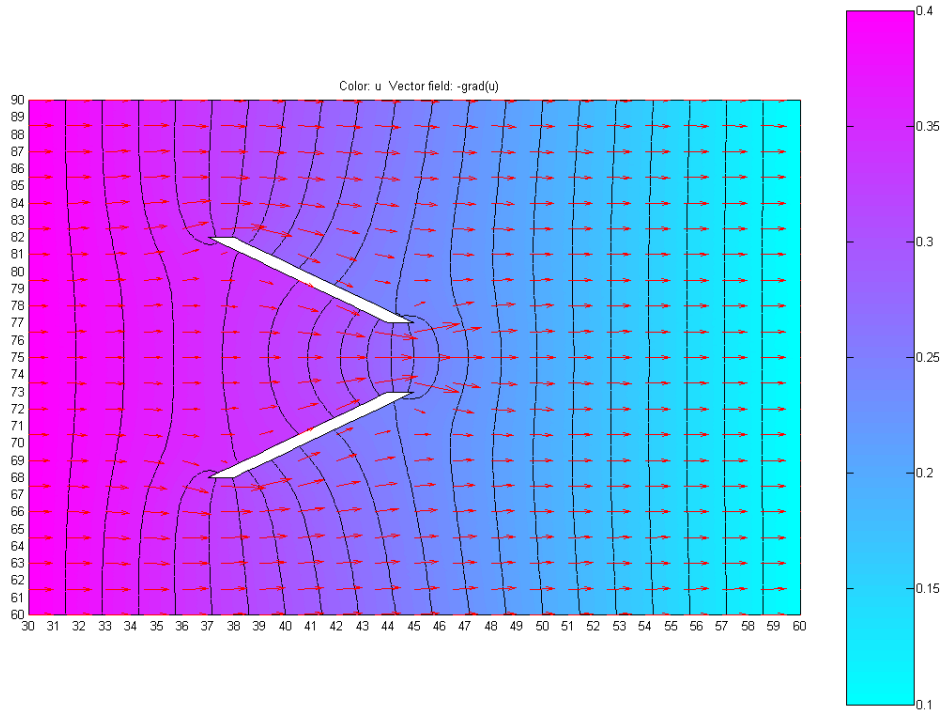
No exemplo será de $3 \cdot 10^{-6}$ m/s.

1.5.3. Exemplo 3 - Barreira funil e comporta – ângulo $35,5^\circ$

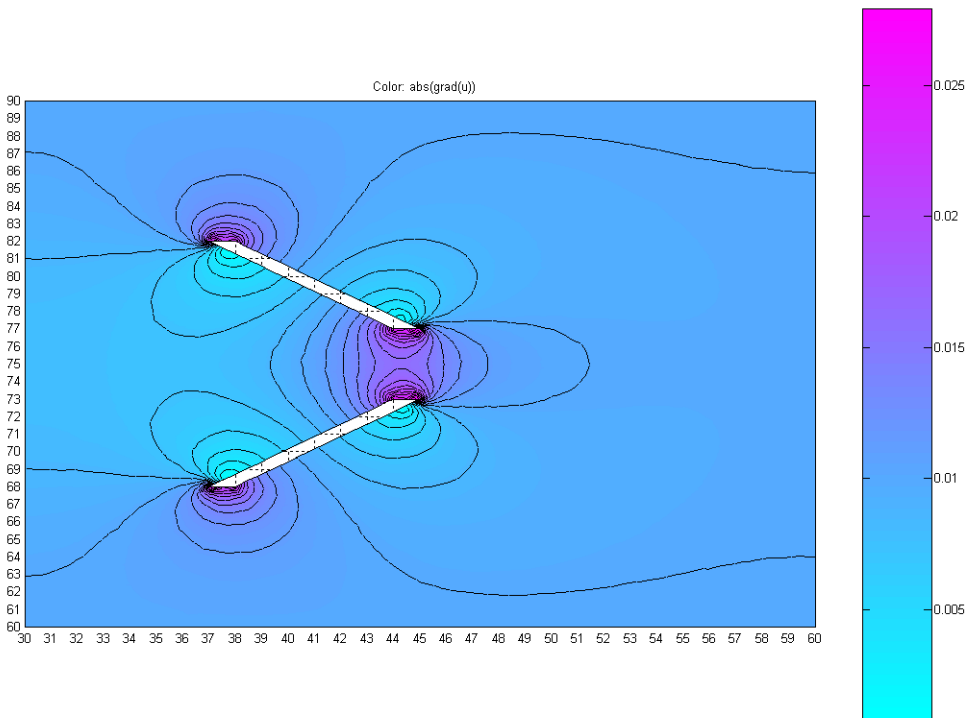
Vamos agora considerar a configuração representada na figura. O comprimento da barreira permeável é de 4 m e de cada uma das barreiras impermeáveis é de $\sqrt{5^2 + 7^2} = 8,60m$. O ângulo das barreiras impermeáveis é agora de $35,53^\circ$.



Resolvendo a equação de Laplace obtemos a solução gráfica seguinte:



A figura seguinte representa o gradiente de h.

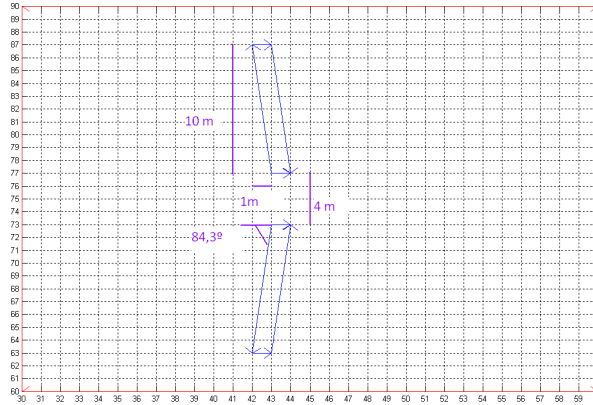


O caudal que é desviado pela configuração por forma a passar na barreira é $Q_0 = 9 \cdot z \cdot v_0$ (4,5+4+4,5). A secção da barreira permeável é 4z. Logo a velocidade de passagem pela barreira será

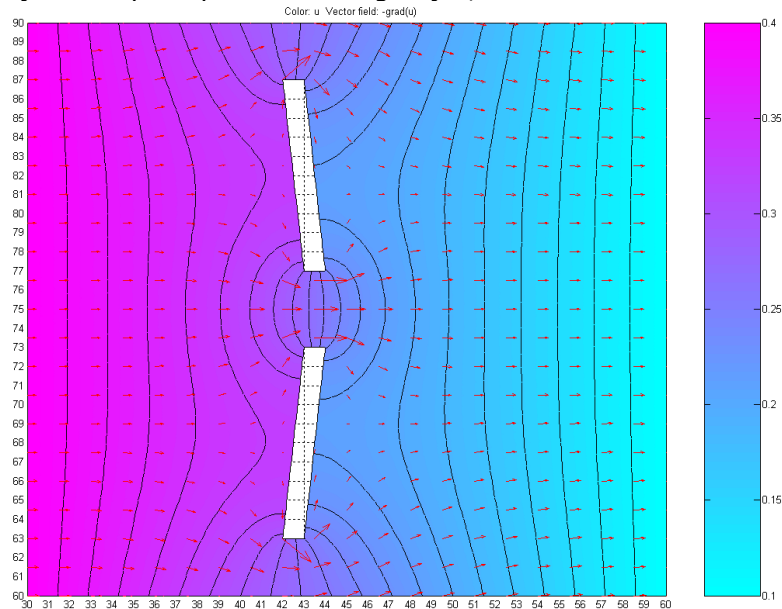
$$v_1 = \frac{9}{4} v_0.$$

1.5.4. Exemplo 4- Barreira funil e comporta – ângulo 84,28 °

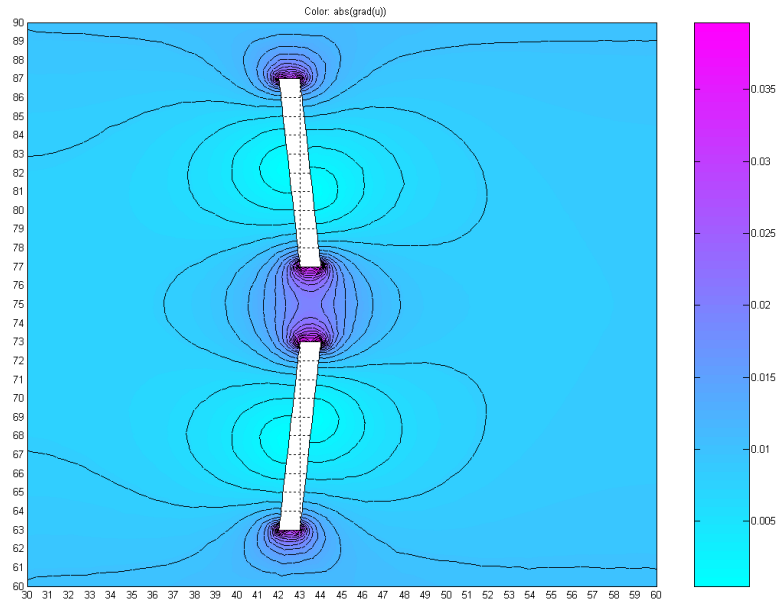
Vamos agora considerar a configuração representada na figura. O comprimento da barreira permeável é de 4 m e de cada uma das barreiras impermeáveis é de $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10,05m$. O ângulo das barreiras impermeáveis é agora de 89,28



Resolvendo a equação de Laplace para esta configuração, obtemos



e o gráfico do gradiente da altura manométrica é o seguinte:



Vemos que nas barreiras cerca de metade do fluxo é canalizado para a formação impermeável e a outra metade contorna a barreira pelo exterior. A relação das áreas é a seguinte:

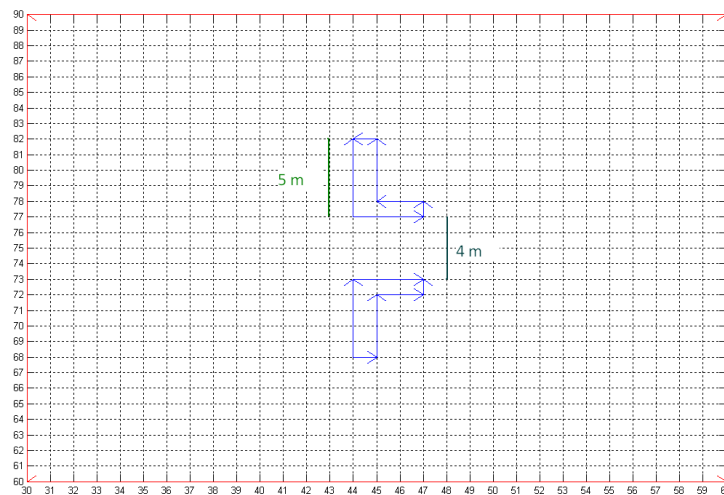
$$\frac{5,5 + 4p + 5,5}{4} = \frac{11}{4}$$

Pelo que temos a relação

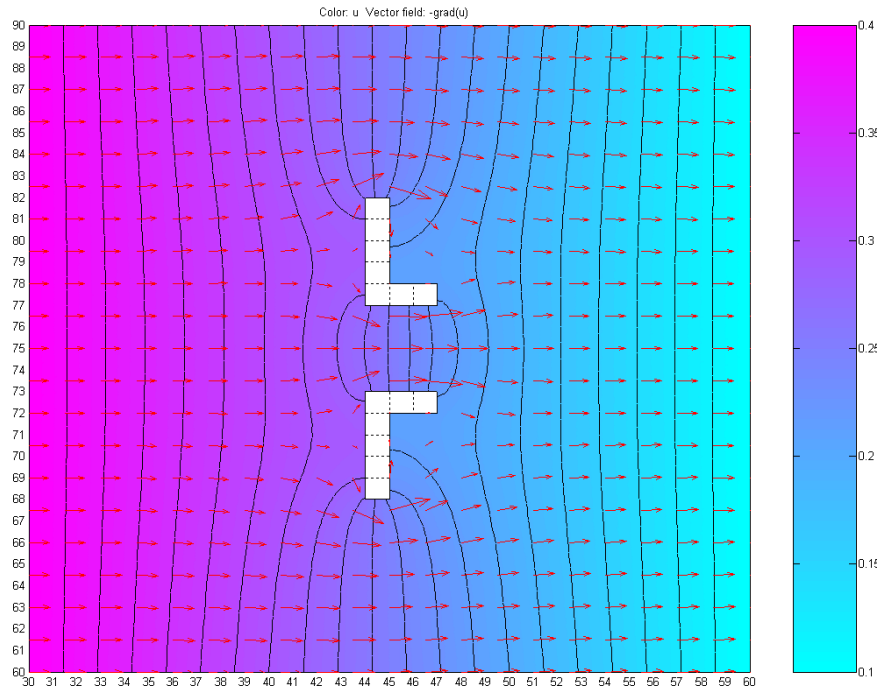
$$v_1 = \frac{11}{4} v_0 = 2,75 \cdot v_0$$

1.5.5. Exemplo 5 – Configuração em L

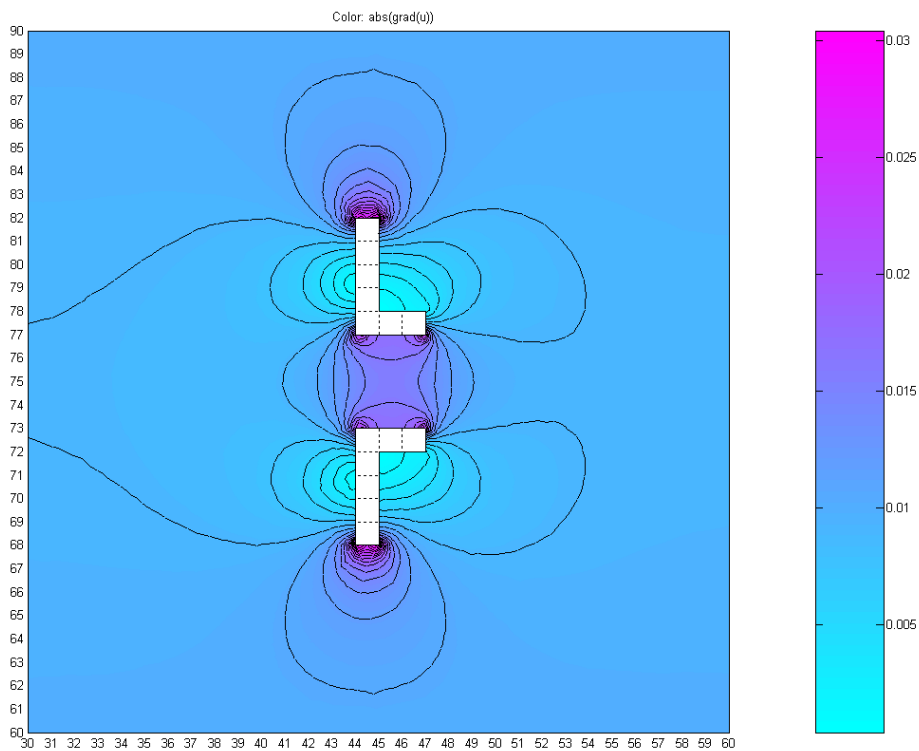
Vamos agora considerar a barreira funil-comporta com a seguinte configuração



Resolvendo a equação de Laplace teremos a seguinte solução no estado estacionário



E o gráfico do gradiente de h será o seguinte:



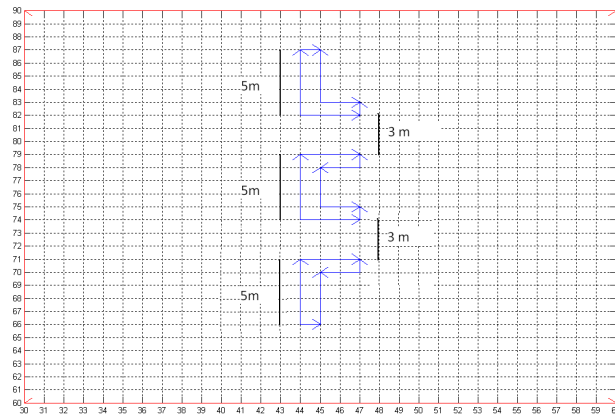
A relação das áreas é a seguinte:

$$\frac{2,5 + 4 + 2,5}{4} = \frac{9}{4} = 2,25$$

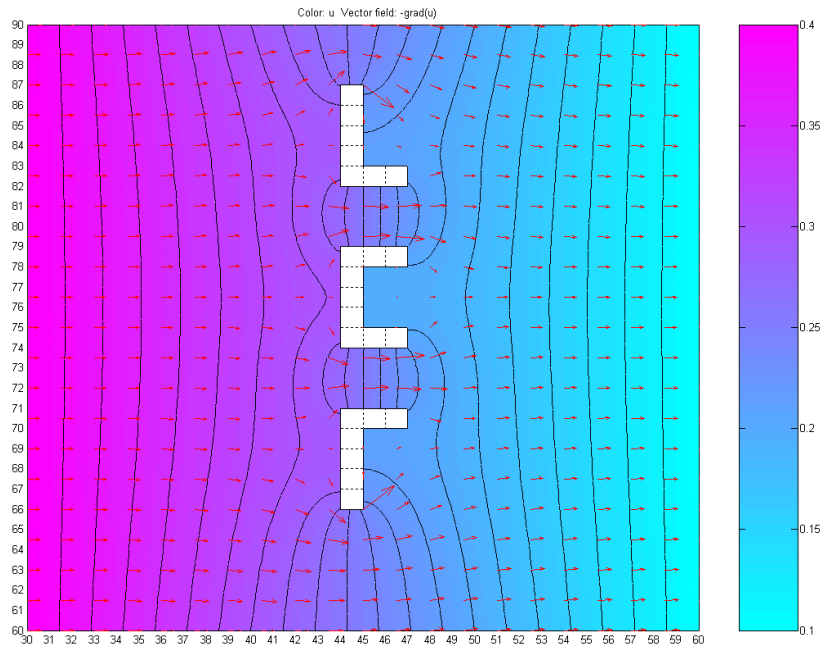
Pelo que $v_1 = 2,25 \cdot v_0$

1.5.6. Exemplo 6 – Configuração múltipla

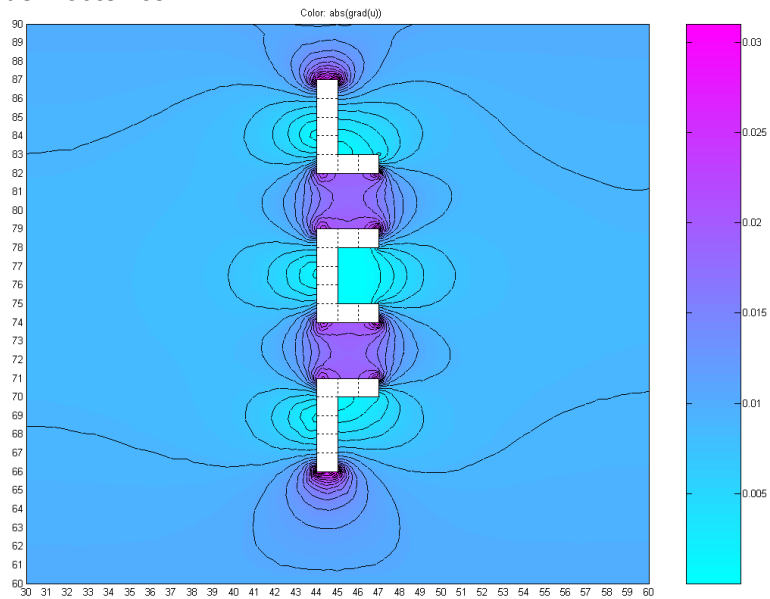
Consideremos a seguinte configuração múltipla



Resolvendo a equação de Laplace, obtemos



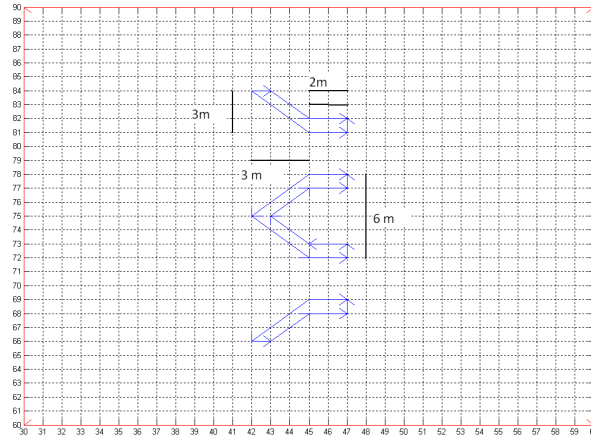
E para o gradiente de h obtemos



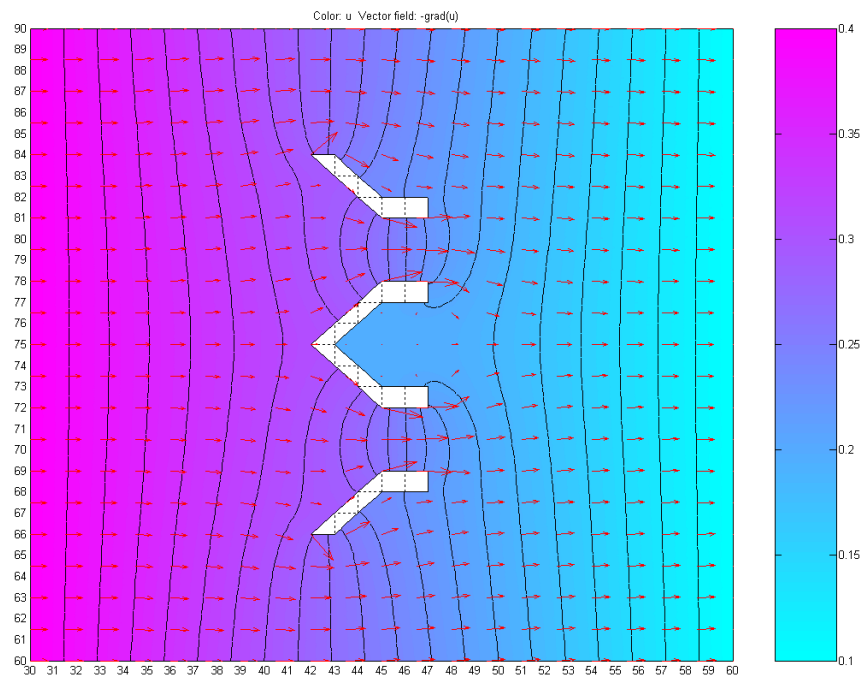
A relação de velocidades é agora $v_1 = \frac{2,5 + 3 + 5 + 3 + 2,5}{6} \cdot v_0 = \frac{16}{6} \cdot v_0 = 2,67 \cdot v_0$

1.5.7. Exemplo 7 – Configuração oblíqua múltipla

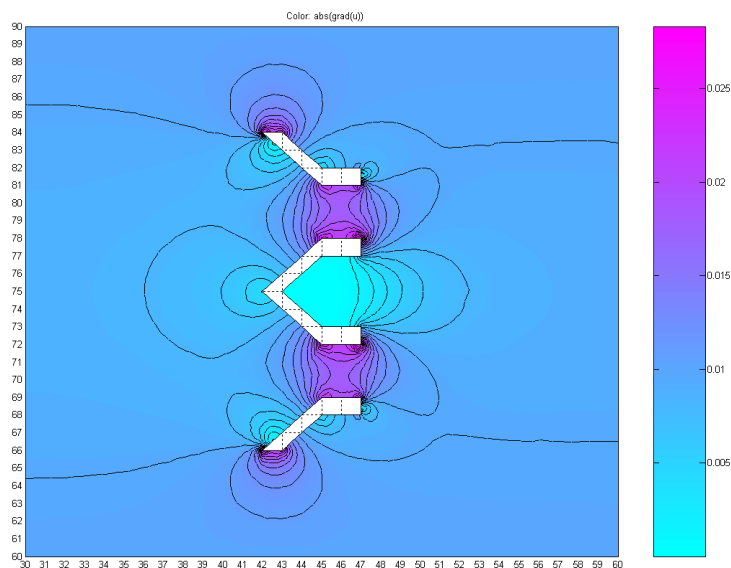
Consideremos a configuração representada na figura



Resolvendo a equação de Laplace obtemos as linhas de isotencial representadas, bem como as direcções de escoamento da água subterrânea.



Relativamente ao gradiente da carga piezométrica, obtemos



2. Determinação da cinética

2.1. Degradação de compostos sem formação de produtos intermédios

Vamos considerar o caso da degradação de um composto clorado (por exemplo tricloroetano TCE) em que as concentrações dos produtos intermediários (p.e. DCE) são de tal modo baixos que não influenciam a quantidade de ferro necessária. A velocidade da reacção pode ser expressa por

$$\frac{dP}{dt} = -k_{sd} a_s \rho_m P$$

Sendo p a concentração do hidrocarboneto dissolvido, t o tempo de contacto entre este e as partículas de ferro, k_{sa} a constante cinética da reacção ($L h^{-1} m^{-2}$), a_s a superfície específica do ferro ($m^2 g^{-1}$), e ρ_m a massa de ferro elementar por volume de solução.

A constante cinética para a degradação do TCE pelo ferro elementar tem uma ampla margem de variação: $3,9 \pm 3,6 \cdot 10^{-4} L h^{-1} m^{-2}$ (Johnson et al. 1996).

Se considerarmos o produto de k_{as} por a_s como uma nova constante cinética, teremos

$$k_1 = k_{as} \cdot a_s \left(\frac{L}{h m^2} \cdot \frac{m^2}{g} \right)$$

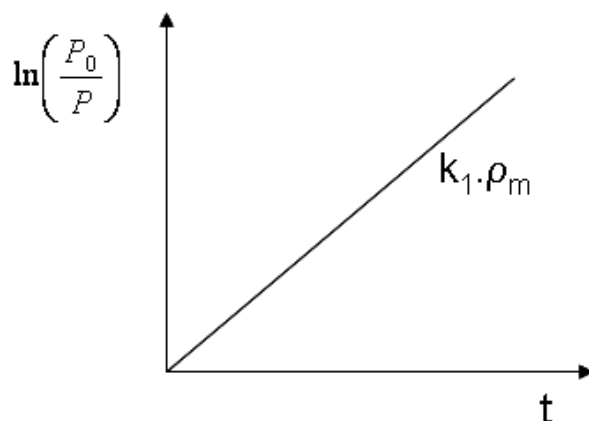
E a equação anterior pode ser re-escrita na forma

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 \rho_m P$$

sendo k_1 o parâmetro da cinética de 1ª ordem ($L g^{-1} h^{-1}$). Se integrarmos esta equação, obtemos

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = k_1 \rho_m t$$

sendo P_0 a concentração inicial do hidrocarboneto dissolvido. A constante temporal k_1 pode ser determinada laboratorialmente a partir do declive em escala semi-logarítmica de P_0/P em função de t .



Se considerássemos o fluxo estacionário num reactor com empacotamento, podia-se obter uma expressão análoga à anterior exprimindo o tempo de residência t como o produto da porosidade do leito (ε) pelo volume do reactor (V), dividido pelo débito de líquido através deste, originando

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{k_1 \rho_m V \varepsilon}{Q}$$

No nosso caso, o termo ε representa a porosidade da barreira permeável. O termo $\rho_m \varepsilon V$ representa a massa W de ferro elementar que o fluido encontra no seu movimento através do leito. Se representarmos o débito pelo produto da área da secção transversal da pluma A , pela porosidade do solo (n) e pela velocidade média de transporte (u), a quantidade de ferro requerida por unidade de área de secção transversal da pluma para obter um decréscimo desejado na concentração do hidrocarboneto clorado, pode ser calculada por

$$\frac{W}{A} = \frac{un}{k_1} \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

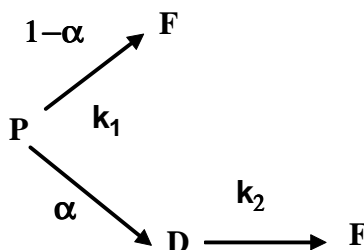
Esta expressão permite fazer uma estimativa da quantidade de ferro necessária sem assumir um desenho particular do sistema à partida e sem necessidade de se arbitrar tempos de residência. Contudo não reflecte incertezas e flutuações no valor dos parâmetros que devem ser considerados no projecto. Por estas razões inclui-se um factor de segurança f que aumenta a quantidade de material necessário:

$$\frac{W}{A} = F \frac{un}{k_1} \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Estudos feitos mostram que um valor aceitável para F deve ser cerca de 3,5.

2.2. Degradação com formação de produtos intermédios

Se uma quantidade significativa de produtos intermédios for gerada durante a degradação de um composto clorado, a cinética mais lenta da degradação deste produto pode ser determinante na quantidade de ferro necessária à operação. A cinética da geração de produto intermédio e da degradação pode ser expressa por



$$\frac{dP}{dt} = -k_1 \rho_m P$$

$$\frac{dD}{dt} = \alpha k_1 \rho_m P - k_2 \rho_m D$$

sendo D a concentração do produto intermédio, α é a fracção do composto inicial que aparece na forma de produto intermédio e k_2 é o parâmetro cinético da degradação do produto intermédio. Estas equações podem ser integradas originando a solução

$$D = \left(D_0 + \frac{\alpha \cdot k_1 \cdot P_0}{k_1 - k_2} \right) e^{-k_2 \rho_m t} - \frac{\alpha k_1 P_0}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \rho_m t}$$

Na maior parte dos casos de degradação de compostos clorados, k_2 é substancialmente inferior a k_1 . Nestas condições o primeiro termo da expressão anterior predomina relativamente ao segundo e a concentração pode ser aproximada por

$$D \approx \left(D_0 + \frac{\alpha \cdot k_1 \cdot P_0}{k_1 - k_2} \right) e^{-k_2 \rho_m t}$$

Fazendo as mesmas substituições que no caso anterior, obtemos

$$\frac{W}{A} = F \frac{nu}{k_2} \ln \left(\frac{D_0}{D} + \frac{\alpha \cdot k_1 \cdot \frac{P_0}{D}}{k_1 - k_2} \right)$$

À medida que o TCE se degrada, começa a aparecer DCE e cloreto de vinilo na solução em concentrações que correspondem a alguns por cento do TCE originalmente presente. De acordo com o grau de conversão α e o valor dos outros parâmetros, esta equação mostra claramente a necessidade de uma maior quantidade de material reactivo na barreira. Por exemplo, se não existirem produtos intermédios iniciais e para $k_1/k_2 = 0,2$, $\alpha = 0,03$ e um objectivo de reabilitação $P_0/D = 1000$, a última equação mostra a necessidade de uma quantidade de ferro 2,6 vezes superior à estimada pela equação anterior.

3. Aplicação ao dimensionamento de uma barreira

3.1. Dados iniciais

Vamos aplicar a teoria desenvolvida anteriormente ao nosso caso paradigmático. Vamos considerar que queremos projectar uma barreira com a secção útil de passagem, A, de $10 \text{ m}^2 - 4 \text{ m}$ de largura por $2,5 \text{ m}$ de altura – que é, naturalmente, a espessura do aquífero. Vamos adoptar como dados alguns dos parâmetros anteriormente seleccionados para o nosso caso paradigma. Assim, a velocidade real do aquífero (u) é de $4 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, a porosidade efectiva (n) é de 0,25. Vamos supor que a barreira se destina a reduzir uma concentração inicial de TCE no aquífero (P_0) de $5000 \text{ } \mu\text{g/L}$ para o valor de $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ (P). Relativamente à cinética vamos adoptar para constante cinética da reacção de degradação um valor de $6 \cdot 10^{-4} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Vamos ainda adoptar os seguintes valores: a barreira será construída com uma porosidade de 0,35 e a massa de ferro por unidade de volume de solução que será colocada no seu interior é de 3200 kg/m^3 , o que corresponde a um volume útil de ocupação de vazios no interior da barreira de 40,66%. É conhecido ainda o valor da massa volúmica do Ferro - $\rho = 7,87 \text{ g/cm}^3$.

Dados para o Dimensionamento		
ρ	Densidade Ferro, g/cm ³	7.87
K_{as}	Constante cinética, L h ⁻¹ m ⁻²	6.00E-04
n	Porosidade efectiva	0.25
u	Velocidade Aquífero, m/s	4.00E-06
u	Velocidade Aquífero, dm/h	1.44E-01
P	Concentração final em TCE, µg/L	5000
P_0	Concentração inicial em TCE, µg/L	10
A	Área da barreira, m ²	10
ε	Porosidade Barreira	0.35
ρ_m	Massa Ferro por unidade volume solução, g/L, kg/m ³	3200

3.2. Dimensionamento

Para estudar a influência do calibre das esferas de Ferro utilizadas na construção da barreira, vamos considerar que estas podem ter diâmetros (d) entre 3.10^{-2} e 6.10^{-2} cm. A partir destes valores podemos calcular a área específica (a_p), o volume (v) e a área superficial (a) de cada esfera de ferro:

$$a_p = \frac{6}{d}, \quad v = \frac{\pi d^3}{6}, \quad a = \pi d^2$$

Pode-se calcular em seguida a massa (m) de cada esfera de ferro e o número de esferas necessário para obter 1 g de ferro (N)

$$m = v \cdot \rho, \quad N = \frac{1}{m}$$

Pode-se em seguida calcular a área de ferro exposta à solução por unidade de massa de ferro (a_0)

$$a_0 = N \cdot A$$

A constante cinética da reacção (k_1) pode-se ser calculada a partir de

$$k_1 = k_{as} \cdot a_s$$

A massa teórica de ferro (W/A) por unidade de área pode ser calculada por

$$\frac{W}{A} = \frac{un}{k_1} \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

A partir deste valor podemos calcular a massa de Ferro no interior da barreira (W), o volume da barreira (V) e o seu comprimento l :

$$W = \frac{W}{A} \cdot A, \quad V = \frac{W}{\rho_m \cdot \varepsilon}, \quad l = \frac{V}{A}$$

Os cálculos estão apresentados na tabela seguinte

d	Diâmetro, cm	0.03	0.04	0.05	0.06
a _p	Área específica, cm ⁻¹	200	150	120	100
v	Volume, cm ³	1.41E-05	3.35E-05	6.54E-05	0.000113
a	Área, cm ²	0.002827	0.005027	0.007854	0.01131
m	Massa esfera, g	0.000111	0.000264	0.000515	0.00089
N	Número esferas por g	8988	3792	1941	1123
a _s	Área por unidade de massa, cm ² /g	25.41	19.06	15.25	12.71
a _s	Área por unidade de massa, m ² /g	0.002541	0.001906	0.001525	0.001271
k ₁	Constante cinética, L g ⁻¹ h ⁻¹	1.52E-06	1.14E-06	9.15E-07	7.62E-07
W/A	Massa Fe unidade área, g/dm ²	1.47E+05	1.96E+05	2.45E+05	2.93E+05
W/A	Massa Fe unidade área, g/m ²	1.47E+07	1.96E+07	2.45E+07	2.93E+07
W/A	Massa Fe unidade área, ton/m ²	14.7	19.6	24.5	29.3
W	Massa Ferro requerida, kg	146726.9	195635.9	244544.8	293453.8
V	Volume Barreira, m ³	131	175	218	262
l	Comprimento da barreira, m	13.10	17.47	21.83	26.20

Pode-se ainda estimar o tempo de residência t_r no interior da barreira

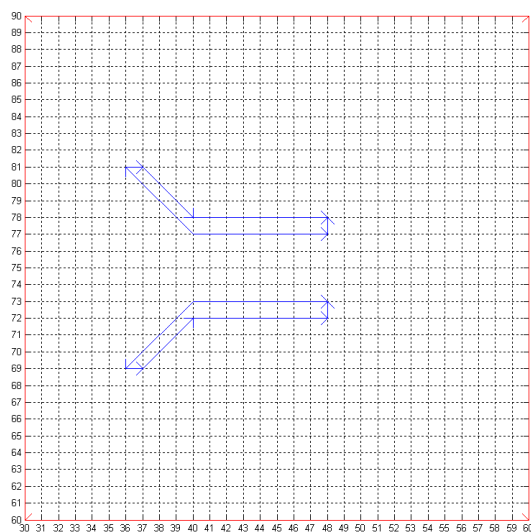
$$t_r = \frac{V}{Au}$$

No nosso exemplo obtemos os seguintes valores:

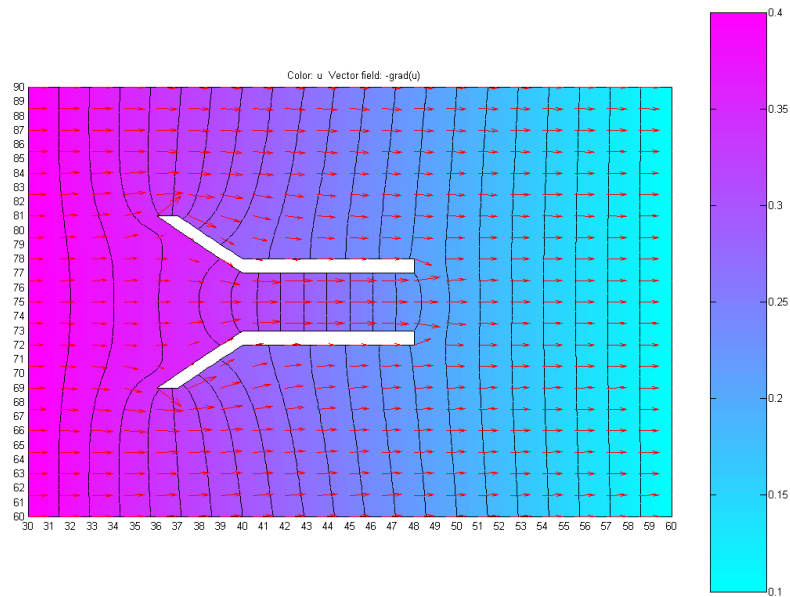
t _r	Tempo residência, s	3.28E+06	4.37E+06	5.46E+06	6.55E+06
t _r	Tempo residência, h	909.8	1213.0	1516.3	1819.5
t _r	Tempo residência, d	37.9	50.5	63.2	75.8

3.3. Simulação do regime hidráulico através da barreira

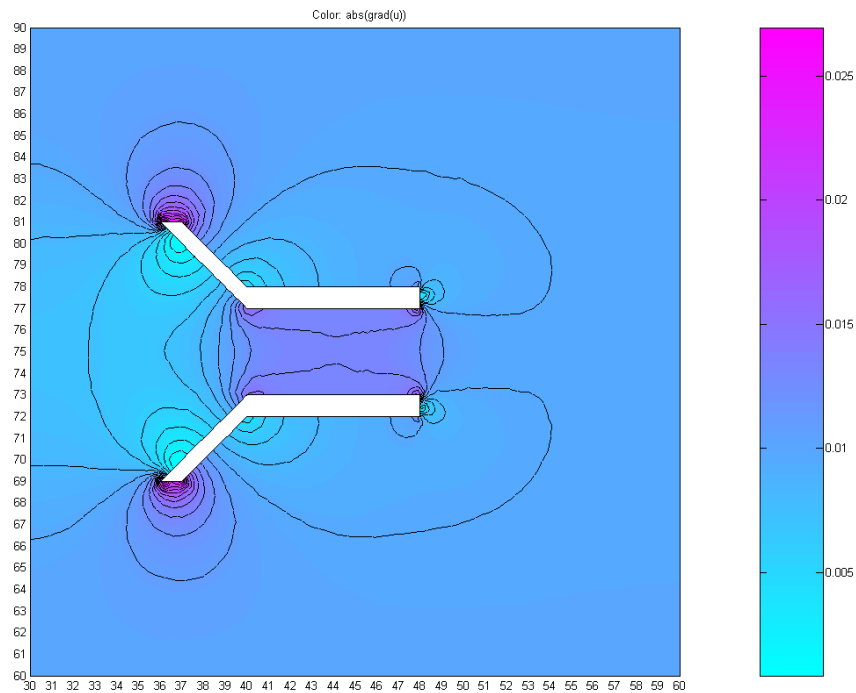
Feito o dimensionamento podemos simular o regime hidráulico de escoamento através da barreira. De acordo com o projecto consideraremos uma barreira reactiva permeável de 4 m de largura, 2,5 m de altura (espessura do aquífero) e com 16 m de comprimento. A barreira é ladeada por 2 barreiras impermeáveis, cada uma com uma componente horizontal com 16 m de comprimento e uma componente oblíqua com um comprimento de 4 m, fazendo um ângulo de 45° com a horizontal.



Podemos agora simular para as condições fronteira anteriormente seleccionada o regime hidráulico através da barreira. A figura seguinte representa a variação espacial da carga hidráulica (h).



Se representarmos a distribuição espacial do gradiente de h obtemos a seguinte representação:



3.4. Simulação do comportamento no interior da barreira permeável

Vamos admitir um modelo de transporte advectivo, dispersivo-difusional com decaimento simultâneo. Teremos uma equação do tipo seguinte

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC$$

onde $C(x,t)$ representa a concentração em TCE, u a velocidade advectiva do aquífero, D é um coeficiente de dispersão-difusão e k é uma constante cinética de pseudo primeira ordem.

Vamos calcular os parâmetros envolvidos nesta equação. A velocidade do aquífero u é a velocidade real do aquífero. No nosso exemplo $u = 4.10^{-6}$ m/s.

Para estimar o coeficiente agregado de dispersão-difusão (D) vamos utilizar o modelo

$$D = a.u + \frac{D^*}{n}$$

onde u representa o mesmo que anteriormente, a é a dispersividade na direcção do escoamento, D^* é o coeficiente de difusão na água do contaminante na água e n é a porosidade efectiva do solo. Vamos admitir para a dispersividade o valor de 1 m, isto é $a = 0,5$ m. A difusividade do TCE na água está determinada: o seu valor é $8,62.10^{-6}$ cm²/s. Teremos então

$$D = 0,5 * 4.10^{-6} + \frac{8,26.10^{-10}}{0,25} = 2,00.10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$$

A constante cinética da reacção de degradação do TCE pelo ferro é de pseudo primeira ordem e pode ser estimada por

$$k = k_1 \cdot \rho_m$$

tendo os símbolos o mesmo significado que anteriormente.

No nosso exemplo fazendo os cálculos para as várias granulometrias do ferro consideradas, obtemos os seguintes valores:

Diâmetro, cm	0.03	0.04	0.05	0.06
Constante cinética pseudo 1ª ordem, h ⁻¹	4.88E-03	3.66E-03	2.93E-03	2.44E-03
Constante cinética pseudo 1ª ordem, s ⁻¹	1.36E-06	1.02E-06	8.13E-07	6.78E-07
Semi-vida, s	5.11E+05	6.82E+05	8.52E+05	1.02E+06
Semi-vida, h	142.1	189.4	236.8	284.1
Semi-vida, d	5.9	7.9	9.9	11.8

Para prosseguir o nosso exemplo vamos adoptar o primeiro destes valores $\lambda = 1,36.10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

3.4.1. Simulação 1 – Condição de Fluxo constante na fronteira

Pressupostos: Para resolver a anterior equação diferencial às derivadas parciais vamos admitir as seguintes condições iniciais e fronteira:

$$\begin{aligned}
 C(x,t)|_{t=0} &= c_i, & x &\in [0, \infty[\\
 -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + u.C(x,t) &= u.c_0 & t &> 0 \\
 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} &= 0 & t &> 0
 \end{aligned}$$

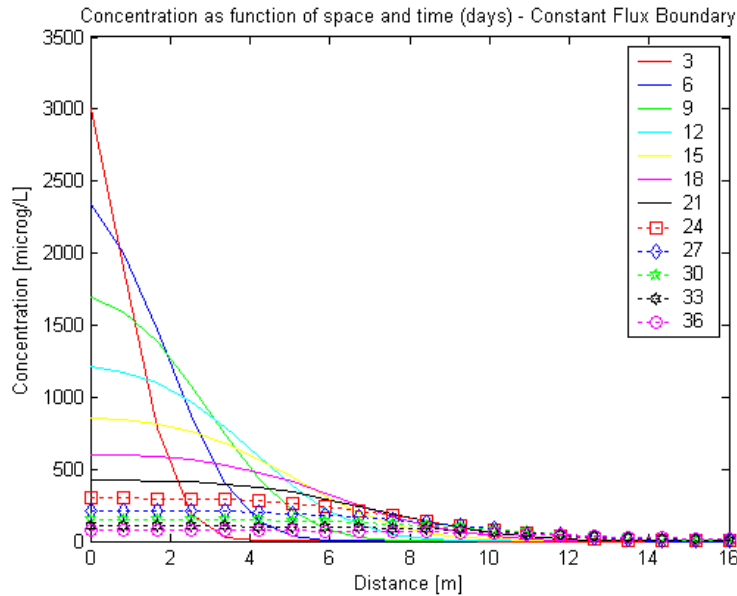
sendo $c_i=0$ e $c_0= 5000$ µg/L.

Significam estas condições fronteira que estamos a considerar uma região semi-infinita com concentração uniforme inicial nula e uma condição de fluxo constante na fronteira, dada por $u.c_0 = 0,02$ mg m⁻²s⁻¹.

A solução desta EDP é a seguinte

$$C(x,t) = c_i + (c_0 - c_i) \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x-ut}{\sqrt{4Dt}} \right) + \sqrt{\frac{u^2 t}{\pi D}} \cdot \exp \left(-\frac{(x-ut)^2}{4Dt} \right) \dots \\ \dots - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{u \cdot x}{D} + \frac{u^2 t}{D} \right) \cdot \exp \left(\frac{u \cdot x}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x+ut}{\sqrt{4Dt}} \right) \end{array} \right] \cdot \exp(-\lambda t)$$

Se fizermos uma representação gráfica da solução obtemos



Uma crítica pertinente que se pode fazer à escolha destas condições fronteira é que elas implicam implicitamente que o contaminante também se degrada antes de atingir a barreira, o que é naturalmente falso e não constitui sequer uma aproximação razoável.

Assim seleccionámos outras condições fronteira:

3.4.2. Segunda simulação – Condição de Fluxo constante entre regiões de diferente concentração

Vamos agora considerar uma região semi-infinita (a barreira reactiva permeável) com uma concentração uniforme inicial ladeada à esquerda por uma região finita com uma concentração uniforme inicial diferente e com uma condição de fluxo constante através da fronteira. Exprimindo matematicamente estes pressupostos teremos as seguintes condições iniciais e fronteira

$$C(x,t)|_{t=0} = \begin{cases} c_1 & x \in [0, x_1[\\ c_2 & x \in [x_1, \infty[\end{cases}$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + u \cdot C(x,t)|_{x=0} = u \cdot c_0 \quad t > 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad t > 0$$

sendo $c_0 = c_1 = 5000 \mu\text{g/L}$ e $c_2 = 0 \mu\text{g/L}$. O fluxo tem o mesmo valor que anteriormente $u \cdot c_0 = 0,02 \text{ mg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

A solução da equação diferencial às derivadas parciais para estas condições é dada por

$$C(x,t) = c_2 + (c_1 - c_2) \cdot \eta(x,t) + (c_0 - c_1) \cdot \chi(x,t)$$

sendo

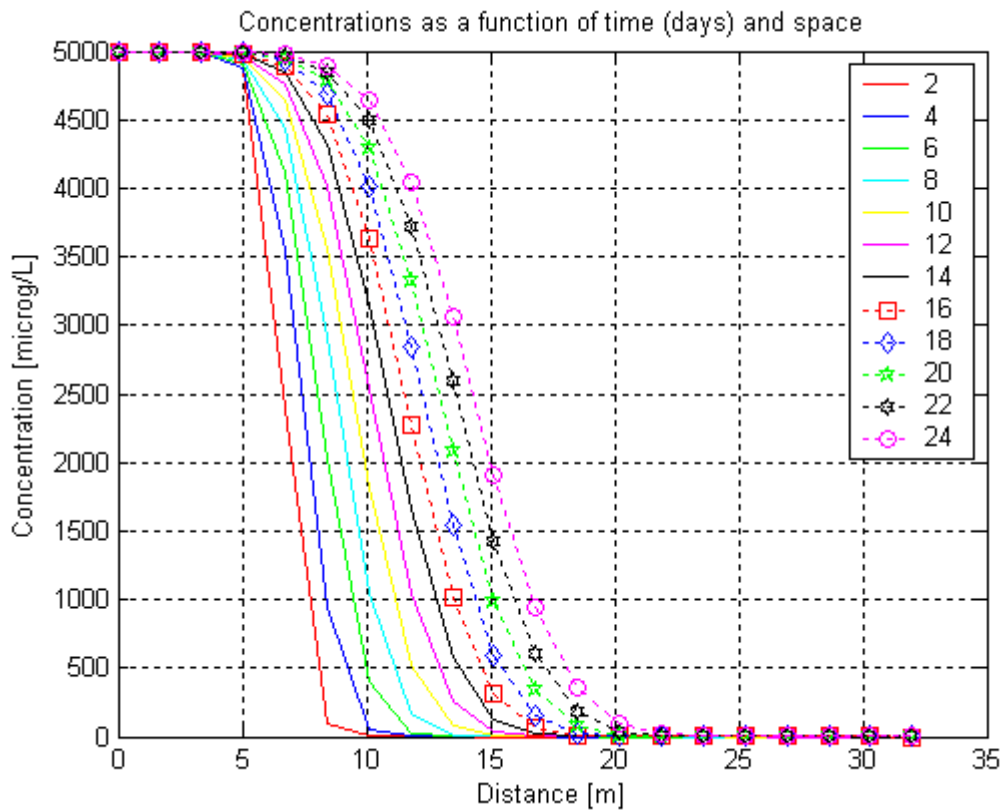
$$\eta(x,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - x_1 - ut}{\sqrt{4Dt}} \right] + \sqrt{\frac{u^2 t}{\pi D}} \cdot \exp \left[\frac{ux}{D} - \frac{1}{4Dt} (x + x_1 + ut)^2 \right] \dots$$

$$- \frac{1}{2} \left(1 + \frac{u(x + x_1)}{D} + \frac{u^2 t}{D} \right) \cdot \exp \left(\frac{ux}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + x_1 + ut}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

$$\chi(x,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - ut}{\sqrt{4Dt}} \right] + \sqrt{\frac{u^2 t}{\pi D}} \cdot \exp \left[- \frac{(x - ut)^2}{4Dt} \right] \dots$$

$$- \frac{1}{2} \left(1 + \frac{ux}{D} + \frac{u^2 t}{D} \right) \cdot \exp \left(\frac{ux}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + ut}{\sqrt{4Dt}} \right) \cdot \exp(-\lambda t)$$

Vamos fazer uma simulação para os parâmetros anteriormente adoptados e admitindo que a barreira reactiva permeável está localizada a 5 metros da origem, tendo 16 m de comprimento. Fazendo uma representação gráfica da solução para esta situação, teremos



Parte 4 – Comparação entre objectivos planeados e atingidos

Os objectivos propostos para a investigação foram assim definidos:

Objectivo Principal: Estabelecer protocolos experimentais para o dimensionamento de barreiras reactivas permeáveis que incorporem os factores químicos (cinética de transformação dos compostos), os factores físicos (composição da barreira) e os factores específicos do local (velocidade do aquífero e hidrogeologia)

Objectivos Secundários:

- Determinar as cinéticas de transformação dos compostos orgânicos clorados e seus descendentes;
- Determinação do consumo específico de ferro nas reacções principais e secundárias;
- Determinação da cinética de eliminação de complexos metálicos aniónicos;
- Estudar a cinética e os mecanismos de formação de soluções sólidas no interior das barreiras;
- Evolução temporal da composição granulométrica da barreira e variações temporais da permeabilidade;
- Incorporação de parâmetros hidrogeológicos (velocidade do aquífero) no sistema de dimensionamento das barreiras.

O objectivo principal foi plenamente alcançado, bem como a quase totalidade dos objectivos secundários. O único objectivo secundário que não foi alcançado foi o estudo da evolução temporal da composição granulométrica das barreiras e da variação temporal da sua permeabilidade, não tendo sido possível criar um procedimento experimental satisfatório para obter os dados necessários.

Na cinética da redução do Cr(VI) a Cr(III) é apresentado um novo modelo cinético apropriado a reacções heterogéneas totalmente inovador em relação aos modelos actualmente existentes na bibliografia. As consequências do modelo nos procedimentos de dimensionamento não estão ainda totalmente exploradas e farão parte de uma tese de doutoramento iniciada com este projecto e ainda não concluída.

BIBLIOGRAFIA

A. Silva, G. Carvalho, A. V. de la Fuente, C. Delerue-Matos, A. Fiúza, "Heterogeneous kinetics of the chromium reduction by iron spheres - batch studies", Artigo submetido para publicação em Journal of Environmental Science & Technology

A. Silva, D. Dias, M. Miranda, C. Delerue-Matos, A. V. de la Fuente, A. Fiúza, "Trichloroethylene degradation by different types of iron", IWA World Water Congress, Wien, Austria, September 2008

A. Vega de la Fuente, A. Silva, G. Carvalho, C. Delerue-Matos, A. Fiúza, "Pretreatment Of Zero-Valent Iron For Reactive Permeable Barriers In Chromium (VI) Remediation", Consoil 2008, Milano, Italy, 3-6 June 2008

Cristina Delerue-Matos, Aurora Silva, Teresa Silva, Elizabeth Viera, António Fiúza, "Trichloroethylene Quantification in Polluted Groundwater", Euroanalysis XIV- European Conference on Analytical Chemistry, 51-S17, Antuérpia, 2007.

G. Carvalho, Aurora Silva, Cristina Delerue-Matos, A. Veja y Fuente and António Fiúza, "Chromium remediation using zero valent iron-batch studies", Resumo das Comunicações ao IJUP08-first Meeting of young researchers of U.Porto pag.136, Porto, 2008

L. Legrand; A. El Figuigui; F. Mercier and A. Chausse. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 17, 4587-4595.

Jalal Pourahmad; Maryam Rabiei; Farzaneh Jokar; Peter J. O'Brien. A comparison of hepatocyte cytotoxic mechanisms for chromate and arsenite. Toxicology 2005, 206, 449-460.

S. Guha; P. Bhargava. Removal of chromium from synthetic plating waste by zerovalent iron and sulfate-reducing bacteria. Water Environ. Res. 2005, 77, 4, 411-416.

Mehmet Erdem; Fikret Tumen. Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process. J. Hazard. Mater B 2004, 109, 71-77.

Mehmet Erdem; H. Soner Altundogan, M. Deniz Turan; Fikret Tumen. Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag. J. Hazard. Mater. B. 2005, 126, 176-182.

Jing Hu; Irene M.C. Lo; Guohua Chen. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. Sep. Purifi. Technol. 2007, 56, 249-256.

Yinhui Xu; Dongye Zhao. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. Water Res. 2007, 41, 2101-2108.

H. Soner Altundogan. Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. Process Biochem. 2005, 40, 1443-1452.

M. Gheju; A. Lovi. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron. J. Hazard. Mater. B. 2006, 135, 66-73.

Biswajit Mukhopadhyay; Jon Sundquist; Rodney J. Schmitz. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). J. Environ. Manage. 2007, 82, 66-76.
David W. Blowes;

Carol J. Ptacek; John L. Jambor. In-Situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 3348-3357.

Nikos Melitas; Ouatfa Chuffe-Moscoso; James Farrell. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxides effects. *Environ. Sci. Technol.* 2001 35, 3948-3953.

J.E. Yang; J.S. Kim; Y. S. Ok; K.R. Yoo. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons. *Water Sci. Technol.* 2007, 55, 1-2, 197-202.
Li-Yang Chang. Chromate reduction in wastewaters at different pH levels using thin iron wires-a laboratory study. *Environ. Prog.* 2005, 24, 305-316.

S. Loyaux-Lawniczak; P. Refait; J.J. Ehrhardt; P. Lecomte; J.M.R. Genin. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 438-443.

David W. Blowes; Robert W. Gillham; Carol J. Ptacek; Robert W. Puls; Timothy A. Bennett; Stephanie F. O'Hannesin; Christine J. Hanton-Fong; Jeffrey G. Bain. *An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Ground Water: Volume 1 - Design and Installation.* United States Environmental Protection Agency, September 1996

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

AWWA, APHA, WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th ed. Washington DC; 1992.

Fathi Habashi. *Principles of Extractive Metallurgy, Volume 1. General Principles.* New York – London – Paris: Gordon & Breach Science Publisher, 1970.

[29] Ignasi Puigdomenech, *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* 2004, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.