

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- Área de concentração em
geotecnia

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSPORTE E
REMEDIAÇÃO COM NANO FERRO DE VALÊNCIA ZERO EM
UM SOLO RESIDUAL CONTAMINADO COM CROMO
HEXAVALENTE

Cleomar Reginatto

Porto Alegre
2017

CLEOMAR REGINATTO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSPORTE E
REMEDIAÇÃO COM NANO FERRO DE VALÊNCIA ZERO EM
UM SOLO RESIDUAL CONTAMINADO COM CROMO
HEXAVALENTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2017

CLEOMAR REGINATTO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSPORTE E REMEDIAÇÃO COM
NANO FERRO DE VALÊNCIA ZERO EM UM SOLO RESIDUAL
CONTAMINADO COM CROMO HEXAVALENTE

Porto Alegre, 02 de Maio de 2017.

Prof. Karla Salvagni Heineck
Dra. pelo PPGEC/UFRGS
Orientadora

Prof. Antonio Thomé
Dr. pelo PPGEC/UFRGS
Co-orientador

Prof. Carlos Torres Formoso
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Krishna R. Reddy
Ph.D. Illinois Institute of Technology, USA

Prof. Luís Fernando Martins Ribeiro
Dr. pela Universidade de Brasília, Brasil

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph.D. pela Concordia University, Canadá

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto não apenas de meu próprio trabalho, mas também das ideias e auxílios de várias outras pessoas, que de forma direta ou indireta contribuíram para a pesquisa chegar até aqui. Desta forma o meu sincero agradecimento:

A CAPES e ao CNPQ, pelas bolsas de pesquisa, que contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, prof. Karla Heineck, pelo apoio e principalmente pela compreensão nas dificuldades enfrentadas no caminho.

Ao meu coorientador prof. Antônio Thomé, pela amizade, puxões de orelha e os grandes ensinamentos durante toda a pesquisa e compreensão nas dificuldades também enfrentadas. Ao professor Thomé, também agradeço por trazer e inciar a ideia da aplicação dos nanomateriais nas pesquisas, feitas pelo grupo de Geotenia Ambiental, que além de fortalecer o grupo, iniciou uma nova e promissora linha de pesquisa, com muito ainda por se descobrir.

Ao colega e amigo Iziquiel Cecchin, que mesmo fora do Brasil por um período, sempre tinha várias ideias para melhora o trabalho, as vezes até algo inalcançável pelo menos por enquanto.

Aos estagiários Ramiro Reginato e Marcos Mognon que nas fases finais e mais trabalhosas da pesquisa, estavam sempre dispostos a colaborar.

A todos os pesquisadores, professores, estagiários, mestrandos, laboratoristas e demais doutorandos do grupo de pesquisa em Geotecnia Ambiental, não citados nominalmente aqui, mas que com certeza colaboraram com o trabalho.

A minha família, que sempre me apoio, me dando força para não desanimar no caminho, em especial meu pai Fermino, minha mãe Lurdes e meus irmãos, pelas conversas e preocupações com o andamento do trabalho.

A minha companheira, amiga e mulher Cristiane, pelo apoio e principalmente compreensão nos momentos em que a atenção maior foi para a tese.

MUITO OBRIGADO

RESUMO

REGINATTO, C. Avaliação do processo de transporte e remediação com nano ferro de valência zero em um solo residual contaminado com Cromo hexavalente. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração geotecnia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

O homem cada vez mais interfere e contamina o meio ambiente. Acidentes envolvendo o derramamento de substâncias químicas no solo tem sido cada vez mais frequente, gerando preocupação aos órgãos ambientais, visto que essa contaminação promove riscos à saúde humana, o que torna necessário intervenções que impulsionam o aprimoramento de técnicas de remediação. Dentre essas técnicas, a utilização de nanopartículas, em especial as nanopartículas de ferro de valência zero, têm se destacado para uso em remediação devido ao baixo custo de produção, elevada reatividade para contaminantes orgânicos e inorgânicos e baixa toxicidade. Para contaminantes inorgânicos não se tem definidas as melhores relações de nano ferro em relação ao contaminante e também o comportamento no solo. Dessa forma o objetivo do trabalho foi avaliar o transporte e a aplicação de nanopartículas de ferro para remediação de um solo residual argiloso, contaminado com cromo hexavalente. O trabalho foi dividido em três fases, em que na primeira foi avaliado a melhor concentração, tipo de nano ferro e determinação do parâmetro de filtração através do uso do ensaio em coluna de parede flexível com corpos de prova indeformados. Na segunda fase, a partir dos resultados da primeira, foram realizados ensaios de remediação do solo contaminado em bancada para se definir as melhores relações entre o nano ferro e o contaminante. E na terceira fase foram realizados ensaios com corpos de prova deformados e contaminados (800mg/Kg de Cr(VI)), para se avaliar a influência da pressão de injeção na eficiência do processo de redução do Cr (VI). Para realização dos ensaios de coluna, foi utilizado um solo residual argiloso, moldando-se corpos de prova de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, utilizados na fase 1 e 3. Para avaliação do transporte e determinação do parâmetro de mobilidade de filtração foram utilizados 3 tipos de nanopartículas de ferro com e sem estabilizantes, nas concentrações de (1g/L, 4g/L, 7g/L e 10g/L), avaliando mudança na condutividade hidráulica do solo e concentração retida no meio. O parâmetro de filtração foi determinado utilizando-se o modelo analítico proposto por Reddy et al., (2014). Os resultados demonstram que as nanopartículas apresentam uma alta reatividade, porém baixa mobilidade para concentrações mais elevadas, tendo influência também o uso de estabilizantes. Os melhores valores obtidos nesta fase foram para concentrações de 1g/L e 4g/L, tanto para a mobilidade, quanto para a mudança na condutividade do meio. O parâmetro de filtração, variou de $10^{-3}s^{-1}$, para o nano ferro com surfactante e $10^{-2}s^{-1}$, para o nano ferro sem surfactante. Para a remediação do cromo hexavalente se observou uma eficiência de 87% para a relação de 1000mg de Fe^0 para 23 mg de Cr(VI). Utilizando 4g/L na referida relação agente redutor e contaminante, em coluna se observou que maiores valores de pressão aumentam a eficiência da redução, porém acabam favorecendo a colmatação dos vazios do solo pelas nanopartículas. Utilizando uma pressão de 100Kpa, se obteve um valor de redução máximo próximo de 50%, muito menor que aqueles em bancada. Assim o uso de nanopartículas de ferro é eficiente para remediação de um solo argiloso contaminado com cromo (VI) ex situ, pois o contato do contaminante com o agente redutor se torna mais fácil pela melhor homogeneização do solo. As nanopartículas com surfactante apresentam melhor movimentação no solo e menor valor de filtração, sendo indicado o uso de uma concentração de até 4 g/L para não alterar as características naturais do meio.

Palavras- Chave: *Remediação; Nanoremediação; Nano ferro; Metais; cromo hexavalente.*

Avaliação do Processo de Transporte e Remediação com Nano Ferro de Valência Zero em um Solo Residual Contaminado com Cromo Hexavalente

ABSTRACT

REGINATTO, C. Evaluation of transport process and remediation with nano zero valent iron in a residual contaminated soil with hexavalent chromium. Thesis (Doctorate in Civil Engineering, Geotechnical Concentration Area) – Postgraduate Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

The human being is constantly interfering and contaminating the environment. Accidents involving the spill of chemical and toxic substances in the soil has been more frequently nowadays. This topic became a concern to the environmental regulation departments around the world, since these contaminations promote risks to human health. In this way the necessity for improvements in the remediation techniques is required. Among the techniques, the use of nanoparticles zero valent iron has been highlighted for use in the remediation process due to its low cost for production, low toxicity and high reactivity for organic and inorganic contaminants. For inorganic contaminants the best nanoiron/contaminant ratio and also the behavior in the soil have not been defined. Thus, the objective of this work was to evaluate the transport and the application of iron nanoparticles for the remediation of residual clay soil contaminated with hexavalent chromium. The work is divided into three phases: The first evaluated the best concentration, type of nanoiron and determination of the filtration parameter through the use of the flexible wall column test with undeformed specimens. In the second phase, from the results of the first phase remediation tests were carried out on the contaminated soil in the workbench to define the best relations between the nanoiron and the contaminant. In the third phase, tests with deformed and contaminated test specimens (800 mg / kg Cr (VI)) were carried out to evaluate the influence of the injection pressure on the Cr (VI) reduction efficiency. To perform the column tests, a residual clay soil was used, molding test pieces 5 cm in diameter and 5 cm in height, used in phase 1 and 3. For evaluation of the transport and determination of the parameter of mobility of filtration (1 g / L, 4 g / L, 7 g / L and 10 g / L) were used, evaluating changes in soil hydraulic conductivity and the concentration retained in the system. The filtration parameter was determined using the analytical model proposed by Reddy et al., (2014). The results demonstrate that the nanoparticles have a high reactivity, but low mobility at higher concentrations, and also the use of stabilizers. The best values obtained in this phase were for concentrations of 1g/L and 4 g/L, both for mobility and for the change in conductivity of the system. The filtration parameter ranged from $10^{-3}s^{-1}$, for the nanoiron with surfactant and $10^{-2}s^{-1}$, to the nanoiron without surfactant. For the remediation of the hexavalent chromium, an efficiency of 87% was observed for the ratio of 1000mg Fe⁰ to 23mg Cr (VI). By using 4g / L in the referred reducing agent and contaminant ratio, it was observed in column that higher pressure values increase the reduction efficiency, but they end up favoring the filling of the voids of the soil by the nanoparticles. Using a pressure of 100Kpa, a maximum reduction value of around 50% was obtained, much lower than those in bench. Thus, the use of iron nanoparticles is efficient for the remediation of a clay soil contaminated with chromium (VI) in deformed samples, since the contact of the contaminant with the reducing agent is made easier by better homogenization of the soil. The nanoparticles with surfactant present better a better movement in the soil and a lower filtration value, being indicated the use of a concentration of up to 4 g/l in order not to alter the natural characteristics of the system.

Key-words: Remediation; Nanoremediation; Nano iron; Metals; Hexavalent chromium

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Trecho da palestra de Richard Feynman escrita em nanoescala, em 1960.....	21
Figura 2: Ranking de investimento em nanotecnologia	23
Figura 3: Redes de pesquisa em nanotecnologia no Brasil	24
Figura 4: Principais campos de pesquisa em nanotecnologia no Brasil	25
Figura 5: Comparação de materiais de diferentes escalas	26
Figura 6: Escala nanométrica da bactéria a célula.....	26
Figura 7: Classificação das nanopartículas em relação as propriedades fisico-químicas	29
Figura 8: Esquema representativo de uma Barreira reativa permeavel	33
Figura 9: Esquema de redução de uma molécula organoclorada	35
Figura 10: Exemplo de sistema bimetálico de ferro e paládio	38
Figura 11: Estruturas bimetálicas: a) Núcleo revestido; b) Heterogêneas; c) Estruturas ligadas	40
Figura 12: nFeZ sintetizado pela empresa TODA inc. (a) Estrutura esquemática (b) microfotografia do nFeZ	41
Figura 13: Efeito do tempo na reatividade das nanopartículas de ferro	44
Figura 14: Estrutura química de alguns dispersantes	49
Figura 15: Nanopartícula de Ferro com surfactante	50
Figura 16: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos.....	51
Figura 17: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos.....	55
Figura 18: Possível modo de entrada na célula e mecanismo de toxicidade das nanopartículas de ferro.....	58
Figura 19: Diagrama de pourbaix para o cromo em função do pH.....	64
Figura 20: Formas do cromo hexavalente em função do pH do meio.....	64
Figura 21: Redução de cromo hexavalente, com formação de camada de oxi-hidróxido de ferro	69
Figura 22: Estrutura do reagente colorimétrico usado para determinar o Cr (VI)	71
Figura 23: Fluxograma da primeira fase da pesquisa.....	72

Figura 24: Fluxograma da segunda fase da pesquisa	73
Figura 25: Fluxograma da terceira fase da pesquisa	73
Figura 26: Imagem das nanopartículas 25 (A) e 25S (B)	76
Figura 27: Imagem das nanopartículas Nanofer Star	76
Figura 28: Equipamento utilizado para ativação e a suspensão pronta	77
Figura 29: Perfil granulométrico do solo de estudo	78
Figura 30: Local de coleta do solo	79
Figura 31: Blocos de solo coletados de forma indeformada	79
Figura 32: Corpos de prova deformados e indefomados utilizados nos experimentos	79
Figura 33: Ilustração de equipamento de coluna padronizado	80
Figura 34: Detalhe da fixação dos corpos de prova na camara principal do equipamento.	81
Figura 35: Corpos de prova indeformados	81
Figura 36: Ensaio de coluna com as soluções de nanopartículas	82
Figura 37: Equipamento de absorção atômica.....	83
Figura 38: Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado	85
Figura 39: Solução contaminante utilizada nos ensaios	86
Figura 40: Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado	87
Figura 41: Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado	88
Figura 42: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 1g/L.....	91
Figura 43: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 4g/L.....	91
Figura 44: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 7g/L.....	91
Figura 45: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 10 g/L.....	92
Figura 46: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 1g/L	92
Figura 47: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 4g/L	93
Figura 48: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 7g/L	93
Figura 49: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 10 g/L	93
Figura 50: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 1 g/L	94

Figura 51: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 4 g/L	94
Figura 52: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 7 g/L	95
Figura 53: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 10 g/L	95
Figura 54: Sedimentação das nanopartículas durante a realização do ensaio	97
Figura 55: Curva Breakthrough para o nanofer Star (1g/L)	98
Figura 56: Curva Breakthrough para o nanofer Star (4g/L)	99
Figura 57: Curva Breakthrough para o nanofer Star (7g/L)	99
Figura 58: Curva Breakthrough para o nanofer Star (10 g/L)	99
Figura 59: Curva Breakthrough para o nanofer 25S (1g/L)	100
Figura 60: Curva Breakthrough para o nanofer 25S (4g/L)	101
Figura 61: Curva Breakthrough para o nanofer 25S (7g/L)	101
Figura 62: Curva Breakthrough para o nanofer 25S (10g/L)	101
Figura 63: Curva Breakthrough para o nanofer 25 (1g/L)	102
Figura 64: Curva Breakthrough para o nanofer 25 (4g/L)	102
Figura 65: Valores do parâmetro de filtração para os diferentes tipos e concentrações de nano ferro	103
Figura 66: Eficiência na Redução do cromo (VI) no solo.....	105
Figura 67: Análise estatística dos resultados de eficiência	106
Figura 68: Eficiência de redução do cromo hexavalente em água	107
Figura 69: Modelo de eficiência em relação a quantidade de nFeZ.....	109
Figura 70: Eficiência de redução do Cromo (VI) em relação as diferentes pressões testadas	110
Figura 71: ANOVA das eficiências em relação as diferentes pressões utilizadas	111
Figura 72: Valores residuais de cromo em cada camada dos corpos de prova	112
Figura 73: Variação da permeabilidade nos ensaios em função da pressão aplicado	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais técnicas utilizadas para a caracterização das NPs	43
Tabela 2: Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos	46
Tabela 3: Características das suspensões de nano ferro	75
Tabela 4: Características do nano ferro em pó	75
Tabela 5: Características geotécnicas e físicas do solo do solo natural	78
Tabela 6: Influência do surfactante no valor do parâmetro de filtração	103
Tabela 7: Lixiviados totais dos corpos de prova aplicando diferentes pressões	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Histórico da nanotecnologia	18
Quadro 2: Tipos e aplicações dos nanomateriais	30
Quadro 3: Exemplos de contaminantes e concentração de NPs utilizados nos estudos	32
Quadro 4: Exemplos de contaminantes tratados com nanopartículas de ferro	35
Quadro 5: Remoção de contaminantes usando partículas bimetálicas	39
Quadro 6: Toxicidade das nanopartículas de ferro para microrganismos	57
Quadro 7: Valores de qualidade para contaminantes inorgânicos em solos	67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM: American Society for Testing and Materials
CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente
C/C0: Relação entre concentração percolada e concentração inicial
CV: Cloreto de vinila
Cr (VI): Cromo Hexavalente
Cr (III) Cromo Trivalente
DDT: Diclorodifeniltricloroetano
DFC: Difetilcarbazida
DNAPL: Dense non-aqueous phase liquid
Fe(0): Ferro de valência zero
i: Gradiente hidráulico
K: Coeficiente de Permeabilidade
nFeZ: Nanopartículas de ferro de valência Zero
NP: Nanopartículas
NZVI: Nano Zero Valent Iron
PCB: Bifenilas Policloradas
PCP: Pentaclorofenol
Rd: Coeficiente de retardamento
SQR: Soma dos quadrados dos resíduos
TCE: Tricloroetileno
USEPA: United States Environmental Protection Agency
 α : Coeficiente de dispersividade
 λ : Parâmetro de Filtração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.1	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Histórico da Nanotecnologia	18
2.2	Nanotecnologia no Brasil.....	23
2.3	Definições	25
2.4	Técnicas de produção e classificação	28
2.5	Nanopartículas em remediação de solos e águas subterrâneas	30
2.5.1	Tipos e características de nanopartículas.....	32
2.5.1.1	Nanopartículas de ferro.....	32
2.5.1.2	Nanopartículas bimetálicas	37
2.6	Caracterização de Nanomateriais.....	40
2.7	Reatividade de nanopartículas com contaminantes	43
2.8	Uso de estabilizantes em nanopartículas.....	47
2.9	Transporte de nanopartículas em meio poroso	50
2.10	Toxicidade das nanopartículas	56
2.11	Aplicações in situ	60
2.12	Cromo hexavalente e o uso de nano ferro para remediação	62
2.12.1	Características gerais do Cr (VI)	63
2.12.2	Toxicidade do cromo	65
2.12.3	Legislação e a Poluição do solo e águas pelo cromo.....	65
2.12.4	Cromo hexavalente no solo e remediação pelo nFeZ.....	67
2.12.5	Métodos de análise do cromo hexavalente no solo	70
3	METODOLOGIA	72
3.1	Planejamento Experimental	74
3.2	Nanopartículas de ferro.....	75
3.3	Solo	77
3.4	Ensaio de Coluna	80
3.4.1	Medição da condutividade hidráulica.....	82
3.4.2	Análises das amostras de lixiviado na fase 1.....	82
3.4.3	Modelagem da mobilidade do nano ferro (parâmetro de filtração).....	83

3.5	Montagem do experimento em bancada (fase 2)	84
3.5.1	Ensaio de bancada com água contaminada	86
3.5.2	Análises do contaminante no solo e água	86
3.6	Processo de remediação do solo em coluna (fase 3).....	88
3.7	Análise estatística dos dados.....	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
4.1	Resultados Fase 1: Mobilidade das nanopartículas	90
4.1.1	Avaliar a mobilidade das nanopartículas de ferro no solo natural.	90
4.1.2	Modelagem da filtração no solo	98
4.2	Resultados Fase 2: Descontaminação do solo	105
4.2.1	Remediação do solo contaminado com cromo hexavalente em bancada	105
4.3	Resultados Fase 3: Descontaminação do solo em coluna.....	109
5	CONCLUSÕES	115
	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

Solo e água subterrânea contendo contaminante podem ser conceituados como locais que apresentam processo de origem natural ou antrópica caracterizado pela presença de substâncias químicas em concentrações capazes de causar agravos à saúde humana e ao meio ambiente. O problema dos solos contaminados tem gerado grande preocupação dos órgãos ambientais devido à existência de grande quantidade de locais poluídos, principalmente em áreas urbanas e industrializadas (HU et al, 2006).

Nos Estados Unidos, estima-se que existam aproximadamente 350 mil áreas contaminadas e que serão necessários mais de 30 anos para conseguir realizar a remediação destes locais. Os investimentos em remediação necessários para descontaminar estes locais serão de aproximadamente 8,3 bilhões de dólares/ano (USEPA, 2004).

Na Europa, mais de 342 mil áreas contaminadas foram identificadas e estima-se que existam 2,5 milhões de sítios potencialmente contaminados. Para descontaminação das áreas já identificadas, o custo previsto é de, aproximadamente, 6 bilhões de Euros/ano (PANAGOS et al. 2013).

No Brasil, atualmente é desconhecido o número total de áreas contaminadas. Mas esforços vêm sendo realizados pelos órgãos de meio ambiente para obter esse quantitativo. Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas no Estado de SP, registrando a existência de 255 áreas contaminadas. Esse registro vem sendo constantemente atualizado e, em 2013, atingiu o número de 4771 áreas contaminadas (CETESB, 2013). A grande maioria das áreas contaminadas refere-se à contaminação por postos de combustível, mostrando a ação que os órgãos ambientais vêm tendo nesta área. No entanto, com a aprovação da resolução CONAMA 420 de 28 de dezembro de 2009, que entrou em vigor em 2010, a qual dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade de solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por decorrência de atividades antrópicas, acredita-se que o cenário de diagnóstico de áreas contaminadas e a aplicação de técnicas de remediação terão mudanças significativas no Brasil. Pode-se inferir que devido ao tamanho, o nível de urbanização e industrialização do país, o número de áreas contaminadas seja significativamente maior do que relatado atualmente (THOMÉ et al., 2015).

Para a USEPA (2004), os altos custos de remediação irão incentivar o desenvolvimento e a implementação de materiais e tecnologias que resultem em processos de remediação mais

rápidos, econômicos e efetivos, reduzindo significativamente o investimento de recursos financeiros.

Existem muitas tecnologias disponíveis para remediação de solos e águas subterrâneas contaminados, que podem ser tecnologias de aplicação *ex situ*, ou seja, o solo ou água contaminada (ou ambos) deve ser retirado do local e levado para um ponto de tratamento, e tecnologias *in situ*, onde o solo ou água (ou ambos) são tratados diretamente no local (SHARMA E REDDY, 2004). As tecnologias de tratamento *in situ* tendem a ocupar cada vez mais espaço no mercado, devido às grandes vantagens técnicas e econômicas que apresentam em relação às tecnologias *ex situ* (KARN et al. 2011; REDDY, 2013).

Tecnologias que fazem uso de materiais em escala nanométrica para remediação de áreas contaminadas vêm sendo rapidamente desenvolvidas nos últimos anos, principalmente na América do Norte e Europa (USEPA 2012; NANOREM 2013). Os estudos vêm sendo realizados, na sua grande maioria, em escala de bancada. No entanto, alguns nanomateriais (NM) já estão sendo aplicados em escala de campo (KARN et al. 2011; MUELLER et al. 2012).

Karn et al., (2011) afirma que a remediação por nanomateriais tem o potencial de reduzir os custos de projetos de grandes áreas e, através de tratamento *in situ*, reduzir o tempo de descontaminação, dispensar a necessidade de tratamento e disposição de solo contaminado e reduzir a concentração do contaminante a valores próximos a zero.

As pesquisas sobre os NMs buscam conhecer o potencial reativo dos materiais e o comportamento quando aplicado em solos. Em mais de 90 % dos estudos, o material utilizado foi o nano ferro na valência zero (YAN et al., 2013). Este material apresenta como vantagens a baixa toxicidade e menor custo de produção em relação aos demais.

Os estudos de transporte de substâncias em solos geralmente são feitos com substâncias dissolvidas em solução aquosa. Para a representação do comportamento do transporte destas substâncias, são utilizados modelos matemáticos. No caso de ensaios de coluna, são utilizados modelos para fluxo unidimensional. Nestes ensaios, a solução com a substância é percolada por um corpo de prova (CP). Após a percolação, o lixiviado é recolhido e analisado. A concentração da substância neste lixiviado dependerá do tipo de solo, da interação química entre a substância e o solo, do gradiente hidráulico aplicado para a percolação e do tempo decorrido desde o início do ensaio (THOMÉ et al., 2015).

Vários são os tipos de nanomateriais utilizados para remediação ambiental, porém o que é mais estudado e utilizado é o nano ferro puro ou com estabilizantes, devido

principalmente as suas características de não toxicidade e fácil obtenção (ZHANG et al., 2003; SUN et al., 2006 e KLAINÉ et al., 2008). O nano ferro zero valente (nFeZ) é muito utilizado para descontaminação de águas subterrâneas, porém poucos estudos têm sido feitos para reatividade de Nanopartículas de ferro para solos, em que se tem uma grande diferença devido a adsorção e imobilização de compostos químicos recalcitrantes pelos minerais e matéria orgânica.

O comportamento do transporte do nFeZ no solo difere das substâncias dissolvidas, pois a concentração no lixiviado depende de um fator adicional. Quando uma suspensão de nFeZ é aplicada no solo, ocorre um fenômeno de filtração. A mobilidade das nanopartículas pode ser limitada pela filtração mecânica das partículas pelo solo (SALEH et al., 2007), por interações hidrofílicas e hidrofóbicas, heterogeneidade ou interação com o solo (REDDY, 2010).

A principal estratégia que tem sido adotada para aumentar a estabilidade de nFeZ é realizar a modificação das características das NPs, reduzindo a sua reatividade e aumentando sua dispersão. A forma mais comum que tem sido utilizada é através da adição de produtos que “encobrem” as NPs, técnica denominada *coating* (SCHRICK et al. 2004). O estabilizante pode ser adicionado no momento da síntese da partícula de nFeZ, chamado de método pré-síntese (HE E ZHAO 2007; BARNETT et al. 2010; SAKULCHAICHAROEN et al. 2010), ou após, no momento da diluição, chamado de método de pós-síntese (SALEH et al. 2005; TIRAFERRI et al. 2008; CERTIU et al. 2011; CAMESSELE et al. 2013). Para o uso como estabilizante tem se preferido a utilização de compostos que tenham carga negativa, pois assim a reatividade com as partículas do solo (geralmente carregadas negativamente) é reduzida e, também, a aglomeração das partículas diminui devido à repulsão entre elas, garantindo a dispersão (PETOSA et al. 2010).

Vários estudos demonstram que as reações com as nanopartículas funcionam de forma bem diferente se comparado o solo com a água (VARANASI et al. 2007; CHANG et al. 2007). Porém, existe pouco estudo sobre sua aplicação tanto para águas subterrâneas e principalmente para descontaminação de solos.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o transporte e a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente em um solo residual de basalto contaminados com cromo Hexavalente.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar a mobilidade das nanopartículas no solo residual;
- Avaliar o transporte das nanopartículas de ferro com e sem surfactantes para solo argiloso;
- Realizar a modelagem do transporte das nanopartículas e obter parâmetros de retardamento (filtração);
- Avaliar a eficiência da nanoremediação em um solo argiloso contaminados com cromo hexavalente;
- Avaliar a influência da pressão de injeção do nano ferro para remediação do solo contaminado com cromo hexavalente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



2.1 Histórico da Nanotecnologia



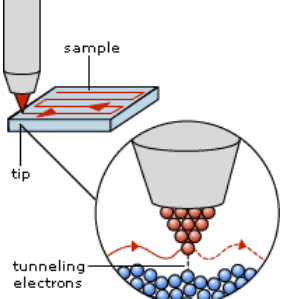


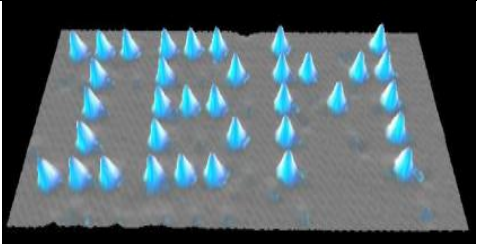
As primeiras nanopartículas que se tem registros são datadas de 10000 anos atrás em núcleos de gelo. Estas partículas foram derivadas de processos naturais de combustão e deposição via atmosfera. Muitos processos geológicos e biológicos são conhecidos por produzirem partículas em tamanha nanométrico (HANDY et al., 2008).

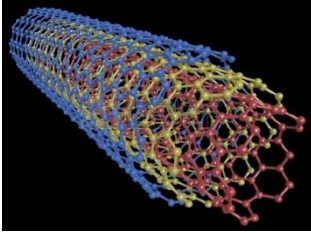
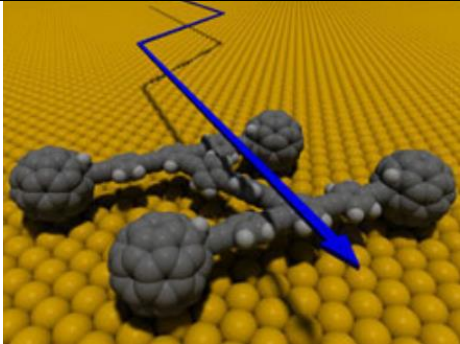
Muitas moléculas biológicas, proteínas, ácidos nucleicos e vírus, possuem tamanho nanométrico. Além disso a própria degradação de matéria biológica produz nanopartículas, como por exemplo os ácidos húmicos e fulvico, presentes na matéria orgânica (BHATT E TRIPATHI, 2011). A ideia de que a matéria é composta por átomos já tem cerca de 2400 anos, quando o filósofo grego Demócrito defendia esta tese. Mas somente no final da década de 50 do século passado é que temos um fato que marca o início da Nanotecnologia em nossos tempos.

Átomos e leis da natureza no mundo atômico foram “pacientemente” descobertos a partir de experimentos especialmente concebidos num processo que levou décadas e envolveu grandes cientistas. A nanotecnologia não é nova, os químicos por exemplo sintetizam polímeros (grandes cadeias de moléculas feitas de minúsculas unidades nanoescalares) há muitas décadas. Nanopartículas ocorrem naturalmente no leite, combustão e cozimento. Só recentemente equipamentos sofisticados foram desenvolvidos para manipular matéria em escala nanométrica. (PUC, 2014). O Quadro 1 apresenta alguns dos principais fatos históricos sobre a nanotecnologia.

Quadro 1: Histórico da nanotecnologia

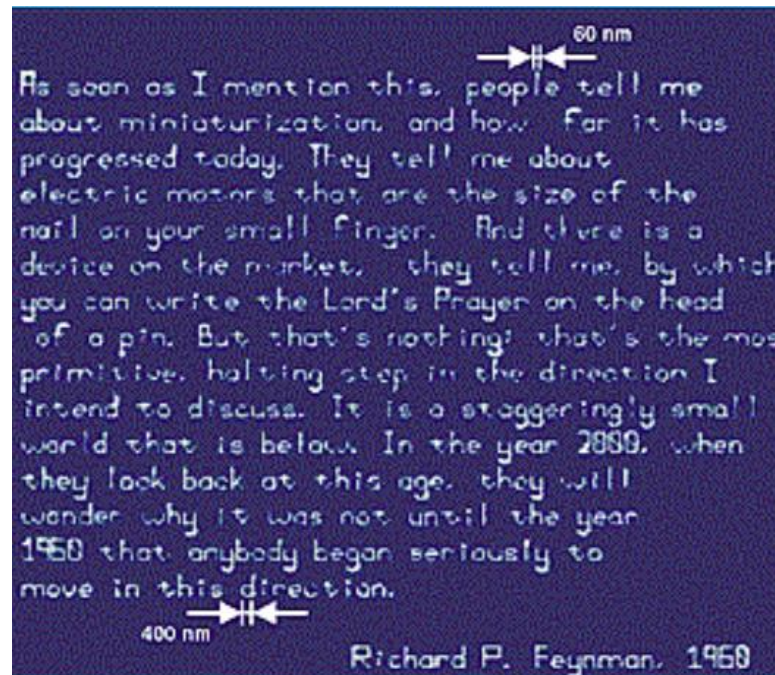
Século 4 a.c.	Cálice de Lycurgus. Feito de vidro e impregnado com nanopartículas de ouro. Verde quando reflete a luz, Vermelho quando transmite a luz	
1905	Albert Einstein publica um artigo onde estima que o diâmetro de uma molécula de açúcar é de cerca de um nanômetro	

1931	Desenvolvido o microscópio eletrônico	
1951	Richard Feynman profere a famosa palestra " There's Plenty of Room at the Bottom ", sobre as perspectivas da miniaturização: a enciclopédia Britânica poderia ser escrita na cabeça de um alfinete	
1974	N. Taniguchi cria a palavra " nanotecnologia " significando máquinas com tolerância de menos de um micrometro	
1981	G. Binnig e H. Rohrer criam o microscópio de tunelamento "Scanning Tunneling Microscope" (STM), que pode mostrar a imagem de átomos individuais, e recebem o Prêmio Nobel de Física em 1986	
1985	Robert F. Curl, Jr., Harold W. Kroto and Richard E. Smalley descobrem os Fullerenos (C60) conhecidos como "que medem um nanômetro de diâmetro e recebem o Prêmio Nobel de Química em 1996	
1986	K. Eric Drexler publica "Engines of Creation", um livro futurístico que populariza a nanotecnologia	
1989	Donald M. Eigler da IBM escreve as letras da companhia numa placa de níquel utilizando átomos de xenônio	

1991	Sumio Iijima da NEC em Tsukuba, Japão, descobre os nanotubos de carbono	
1998	O grupo do pesquisador Cees Dekker da Universidade de Tecnologia Delft na Holanda cria um transistor a partir de um nanotubo de carbono	
2005	A equipe do professor James Tour da Rice University desenvolveu o nanocarro, uma molécula no formato H e com moléculas de fulereno servindo como rodas. O nanocarro foi colocado sobre uma superfície de ouro. O carro se movimenta quando a superfície de ouro atinge 200°C ou quando é empurrado por um STM	

Um discurso proferido pelo físico Richard Feynman em 1959, durante o encontro anual da Sociedade Americana de Física, na Califórnia, tem sido apontado como o marco inicial da nanotecnologia atual. Na palestra “There’s plenty of room at the bottom”, Feynman (ganhador do Prêmio Nobel de Física de 1965) provocou a platéia sobre a possibilidade de se escrever toda a Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete. Sem saber exatamente como se faria isso, o físico estava convencido de que seria possível manipular os átomos individualmente. Embora essa história seja muito repetida, não se pode deixar de assinalar que os químicos dos colóides já trabalhavam com nanomateriais desde o final do século XIX. A Figura 1 demonstra um trecho proferido por Richard Feynman, demonstrando que é possível se trabalhar em escala manométrica.

Figura 1: Trecho da palestra de Richard Feynman escrita em nanoescala, em 1960



Fonte: PUC, 2014

Feynman tem sido apontado por alguns como o pai da nanotecnologia, mas tal afirmação requer certo cuidado. Ao colocar o problema de como escrever a Enciclopédia na cabeça de um alfinete, o físico disse que o desafio consistia basicamente em reduzir textos e figuras 25 mil vezes e sugeriu algumas modificações em instrumentos conhecidos como o microscópio eletrônico para que essa redução fosse possível.

Feynman abordou também a construção de minúsculas máquinas, como automóveis, e propôs que elas fossem construídas da mesma forma que as do mundo visível, só que com componentes e ferramentas diminutos, como tornos minúsculos. Quanto à questão de como obter essas peças diminutas, uma das propostas foi que, num sistema similar aos cordões de marionetes e operado eletricamente, as mãos humanas poderiam produzir mãos menores, que, por sua vez, produziriam mãos ainda menores e assim sucessivamente. Logo, chegar-se-ia a um conjunto de mãos minúsculas capazes de construir peças também minúsculas. (FEYNMAN, 1992)

Nesses aspectos, pode-se suspeitar de que Feynman não seria um precursor da nanotecnologia, pelo menos não como ela é entendida hoje. Alguns trechos do discurso de 1959 transmitem a impressão de que tudo seria uma questão de reduzir a escala, mas a nanotecnologia é muito mais do que diminuir o tamanho ela é, sobretudo, explorar os

fenômenos e as propriedades que a matéria apresenta na nanoescala (FILGUEIRAS E FERNANDES, 2008).

Contudo, não se pode negar que Feynman destacou características peculiares da matéria no nível atômico: “Naturalmente, um pequeno automóvel seria útil apenas para os ácaros passearem, e eu suponho que nossas inclinações de bom samaritano não cheguem a tanto. Entretanto, enfatizamos a possibilidade da fabricação de pequenos elementos para computadores em fábricas totalmente automatizadas, contendo tornos e outras ferramentas em escala muito pequena. O pequeno torno não precisaria ser exatamente como o nosso grande torno. Deixo para sua imaginação os aperfeiçoamentos de design que possam ser mais vantajosos para as propriedades de objetos em pequena escala, e de forma que fique mais fácil dar conta da necessidade de automação”.

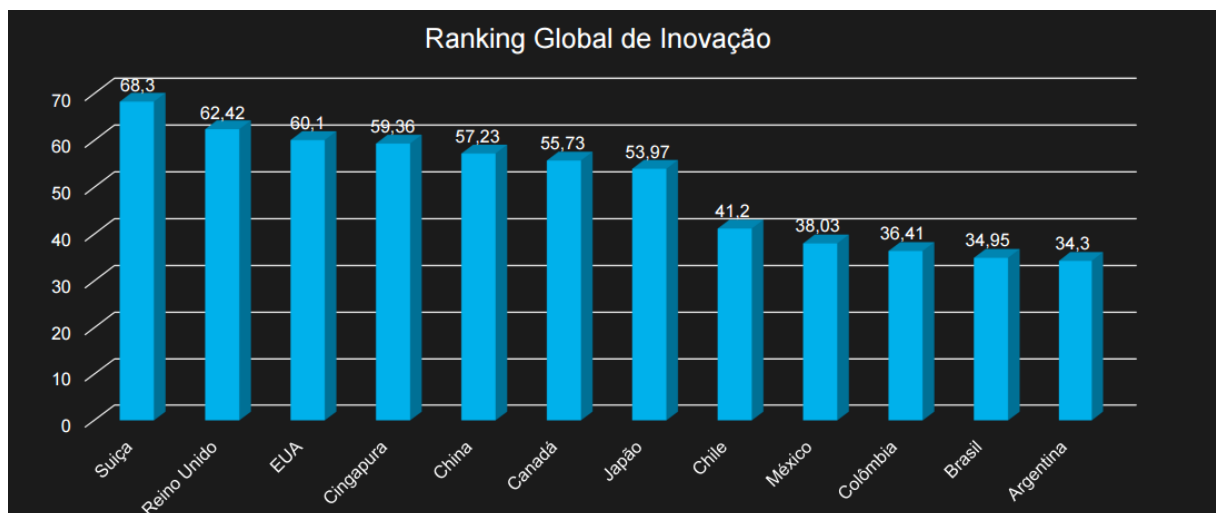
No Brasil, estudos relacionados à nanotecnologia vêm sendo incentivados pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), desde 2001, quando foram criadas 4 redes de pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia, nas seguintes áreas: Materiais nanoestruturados, Interfaces e Nanotecnologia molecular, Nanobiotecnologia e Nanodispositivos semicondutores (SANT’ANNA, et al., 2013). Segundo o Relatório do Ministério de ciência e tecnologia Do Brasil (MCT, 2006), os principais marcos para a evolução no tema no País foram:

- 2001 - Criadas as 4 redes de nanotecnologia CNPq/MCT e apoiados 4 Institutos do Milênio na área;
- 2003 - Criado o Grupo de Trabalho de Nanotecnologia para elaboração do Programa de Nanotecnologia;
- 2003 – Criada a Coordenação-Geral de Políticas e Programas de Nanotecnologia. Atualmente Coordenação de Micro e Nanotecnologias;
- 2004 - Início do Programa Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia no âmbito do PPA 2004 – 2007;
- 2004 - Criado do GT para estudo sobre a implantação do Laboratório Nacional de Micro e nanotecnologia;
- 2004 – Criada a Ação Transversal de Nanotecnologia nos Fundos Setoriais;
- 2004 - Instituída a Rede BrasilNano e seu Comitê Diretor;
- 2005 – Lançado o Programa Nacional de Nanotecnologia (PNN);
- 2005 – Assinado o Protocolo de Intenções entre Brasil e Argentina que criou o
- CBAN- Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia.

2006 – Início de atividades do CBAN

Muitas patentes e investimentos são realizados pelos diversos países do mundo, na área de nanotecnologia. A Figura 2 demonstra o ranking global de inovação na área de nanotecnologia por país em milhões de dólares.

Figura 2: Ranking de investimento em nanotecnologia



Fonte: WIPO, 2015

2.2 Nanotecnologia no Brasil

Nos Estados Unidos, desde 1996, representantes de várias agências discutiam estratégias para a nanotecnologia. O primeiro desenho de um plano norte-americano ficou pronto em 1999. A proposta passou por um processo de avaliação e, então, no orçamento para 2001 da administração Clinton, a nanotecnologia foi colocada como uma iniciativa federal, a National Nanotechnology Initiative (NNI).

Foi mais ou menos nessa época que o Brasil começou a dar destaque à nanotecnologia. No final do ano 2000, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) convocou uma reunião com pesquisadores que já atuavam ou tinham interesse na área. O primeiro edital específico sobre o tema foi lançado em 2001 e resultou na formação de quatro Redes Cooperativas de Pesquisa: Materiais Nanoestruturados, sediada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, sediada na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); Nanobiotecnologia, sediada na Universidade Estadual de Campinas

(Unicamp); e Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados, também sediada na UFPE. (FILGUEIRAS E FERNANDES, 2008). A Figura 3 apresenta as redes de pesquisa instalados no Brasil nas suas mais distintas áreas de pesquisa.

Figura 3: Redes de pesquisa em nanotecnologia no Brasil



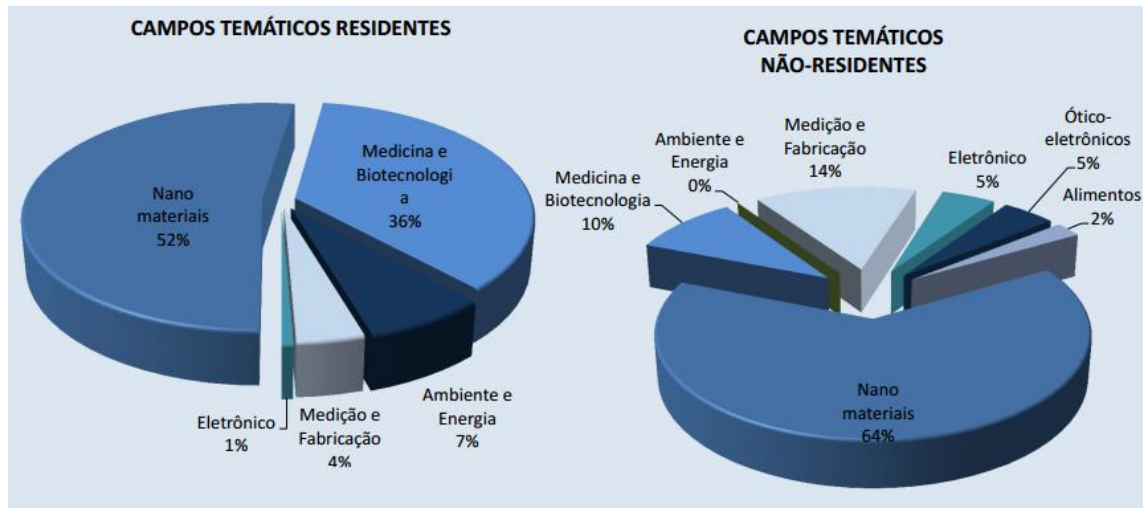
Fonte: MCTI, 2012.

O Plano Plurianual (PPA) 2000-2003 do governo federal já previa uma ação para nanotecnologia. No PPA 2004-2007, essa área ganhou um programa: Programa 1110 – Desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia. Em 2005, contudo, as ações desse programa foram inseridas em um outro programa mais abrangente: Programa 1388 – Ciência, Tecnologia e Inovação para a Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior (PITCE). Nesse mesmo ano, foi lançado o Programa Nacional de Nanotecnologia (PNN), reunindo os recursos do PPA 2004-2007 com os dos Fundos Setoriais e buscando colocar em prática a PITCE no que diz respeito às N&N. Cabe questionar, no entanto, até que ponto o PNN, de 2005, constituiu uma novidade, visto que ele manteve como seu documento-base o mesmo texto do programa de nanotecnologia do PPA 2004-2007. (FILGUEIRAS E FERNANDES, 2008; MCTI, 2012).

A Nanotecnologia, ao lado da biotecnologia e das energias renováveis, é uma das atividades portadoras de futuro no âmbito da PITCE.¹⁹ Isso demonstra o caráter que vem sendo atribuído à nanotecnologia, exaltada por seu potencial de inovação para o desenvolvimento industrial e econômico. E muitos autores já afirmaram que a nanotecnologia representa uma revolução tecnológica. Por outro lado, também não faltam autores segundo os

quais a nanotecnologia é velha conhecida da humanidade. Eles lembram, por exemplo, que as cores de certos vitrais de igrejas medievais são o resultado da absorção diferenciada da luz por nanopartículas de ouro com tamanhos distintos. (FILGUEIRAS E FERNANDES, 2008). A Figura 4 apresenta os principais campos de pesquisa em nanotecnologia no Brasil.

Figura 4: Principais campos de pesquisa em nanotecnologia no Brasil



Fonte: MCTI, 2012

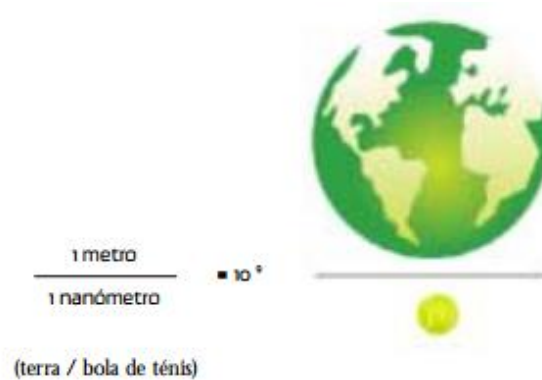
2.3 Definições

Nanociência é “o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais nas escalas atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior, enquanto Nanotecnologias são o design, a caracterização, a produção e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho na escala manométrica (THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004).

A Nanotecnologia pode ser apresentada em duas formas. Na primeira delas, esta tecnologia se caracteriza através de dois aspectos principais. O primeiro deles se refere ao prefixo nano, que é indicador de medida. Um nanometro significa a bilionésima parte de um metro, ou seja, 10^{-9} metros. Portanto, nanotecnologia se refere somente à escala e não a objetos, como por exemplo a biotecnologia, onde o prefixo bios significa vida. O segundo aspecto é que nanotecnologia se refere a uma série de técnicas utilizadas para manipular a matéria na escala de átomos e moléculas que para serem enxergadas requerem microscópios

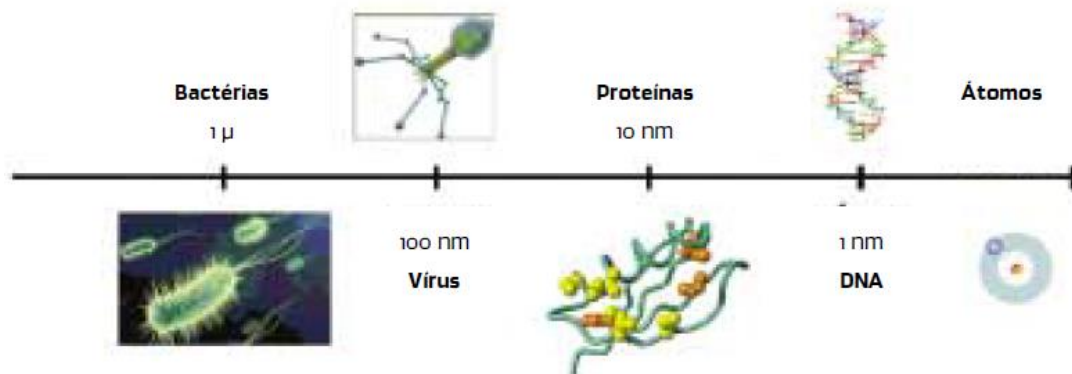
especiais (STM e SPM),(MARTINS 2009). As Figuras 5 e 6 apresentam uma comparação visual de materiais em escala nano.

Figura 5: Comparação de materiais de diferentes escalas



Fonte: Martins, 2009

Figura 6: Escala nanométrica da bactéria a célula



Fonte: National Institute for Nanotechnology (NINT), 2004

A segunda forma de apresentarmos a Nanotecnologia se refere a considerar primeiro a nanociência como o estudo dos princípios fundamentais de moléculas e estruturas com uma dimensão entre 1 a 100 nm (nanômetros). A Nanotecnologia seria então a aplicação destas moléculas e nanoestruturas em dispositivos nanométricos (MARTINS 2009).

A nanotecnologia se fundamenta no desenvolvimento de técnicas e de ferramentas adequadas para posicionar átomos e moléculas em locais previamente estabelecidos, de maneira a obter estruturas e materiais de interesse. Para tanto, estão sendo constantemente desenvolvidos instrumentos adequados para trabalhar nessa escala microscópica.

As partículas nano embora sendo do mesmo elemento químico se comportam de forma distinta em relação às partículas maiores - em termos de cores, propriedades termodinâmicas, condutividade elétrica, etc. Portanto, o tamanho da partícula é de suma importância porque muda a natureza das interações das forças entre as moléculas do material e assim, muda os impactos que estes processos ou produtos nanotecnológicos tem junto ao meio ambiente, a saúde humana e a sociedade como um todo. (RIBOLDI 2009).

Segundo Reddy (2010), as partículas em nanoescala podem ser definidas como aquelas que variam entre 1 a 100 nanômetros (nm) em qualquer dimensão. O tamanho de nanopartículas é várias vezes menor que as células vermelhas do sangue. Os nanomateriais podem ser intencionalmente (engenharia) ou involuntariamente (nanoengenhado) produzidos (REDDY, 2010; USEPA, 2007)

A nanotecnologia pode ser utilizada para diversos fins como dispositivos para o tratamento médico, instalações militares, sensores de detecção de poluição, monitoramento de ecossistemas e química verde (USEPA, 2007).

Segundo Riboldi (2009), pesquisas e desenvolvimento em nanotecnologia estão presentes em várias áreas, tais como a Física, a Química, a Biologia, a Engenharia de Materiais, a Eletrônica e a Medicina.

Na medida que no caso da nanotecnologia o tamanho da partícula importa, pois, um mesmo elemento químico em dimensões macro tem comportamentos (físico, químico, elétrico, etc) distintos quando se encontra em tamanho nano, por isto, aquilo que já sabemos sobre as interações entre um elemento químico e o meio ambiente, não podem ser transpostos mecanicamente para caso das nanopartículas de um elemento químico e suas interações com o meio ambiente. (MARTINS, 2009; SHUMAN, 2002).

Muitos autores destacam que, para ser nanotecnológico, não basta o dispositivo ter dimensões nanométricas: ele deve explorar propriedades diferenciadas associadas à nanoescala. O alumínio pode ser um exemplo. Na nanoescala, exposto ao ar, ele sofre combustão imediata. No macromundo, isso não acontece, porque o alumínio, em contato com o oxigênio, origina um óxido protetor que impede a continuidade da reação. (REDDY, 2010)

Outro exemplo é o carbonato de cálcio, substância que compõe tanto o giz, quebradiço, como as conchas resistentes. A diferença é que o giz é formado por partículas grandes e desorganizadas, enquanto as conchas são constituídas por nanopartículas, bem encaixadas umas nas outras e coladas com proteínas e carboidratos. Isso demonstra como

características no macromundo podem ser determinadas pela estrutura do material na nanoescala (FILGUEIRAS E FERNANDES, 2008).

Os nanomateriais (NM) podem ser classificados como de ocorrência natural, acidental ou propositalmente manufaturados em laboratório. Exemplos de NMs que ocorrem naturalmente são os argilominerais, a matéria orgânica e o óxido de ferro; todos fazem parte da constituição dos solos. Os NMs acidentais são aqueles gerados através de emissões atmosféricas, resíduos sólidos ou líquidos provenientes de instalações de produção de material em nanoescala, operações agrícolas, queima de combustível e intemperismo (KLAINÉ et al. 2008).

2.4 Técnicas de produção e classificação

Nanotecnologia é a tecnologia à escala do muito pequeno, 9 ordens de grandeza menor que o metro. Ela se refere a uma série de técnicas utilizadas para manipular a matéria na escala de átomos e moléculas.

Atualmente existem as três seguintes abordagens distintas para a nanotecnologia:

1. Abordagem “Top-down” (de cima para baixo) e relacionada com a construção de dispositivos por desgaste de materiais macroscópicos, que é utilizada em microeletrônica, para produção de “chips” de computadores.

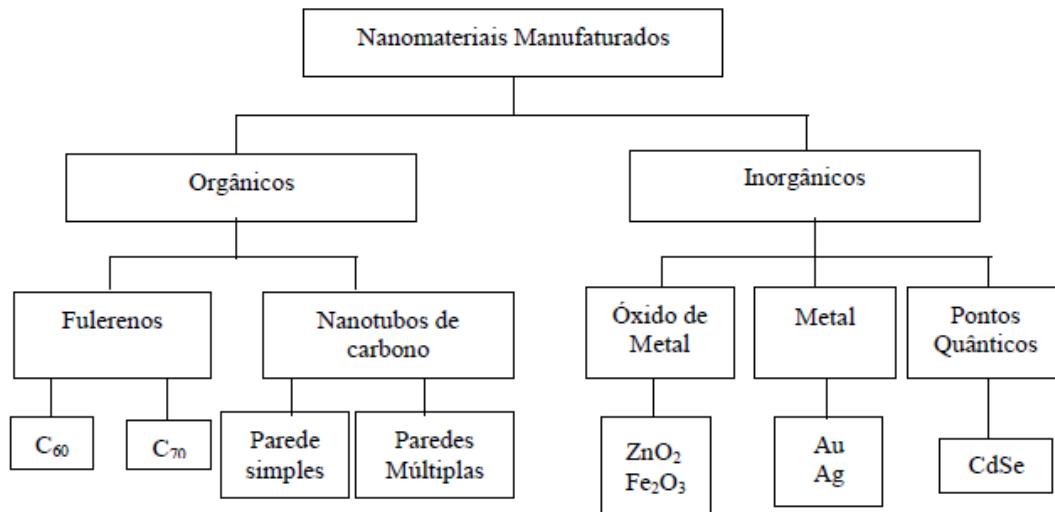
2. Formação espontânea de dispositivos, a partir de seus componentes moleculares, utilizando técnicas tradicionais de Química e de Ciências dos Materiais.

3. “Botton-up” (de baixo para cima) que possibilita a construção de estruturas átomo por átomo ou molécula por molécula, só disponível com avanços e aperfeiçoamentos tecnológicos uma vez que necessita de controle muito rigoroso e fino da matéria. (RIBOLDI, 2009).

A maioria das tecnologias top down envolvem métodos físicos, tais como a moagem, atrito, aquecimento e fotolitografia (GAO, 2004). Tecnologias bottom up envolvem componentes moleculares como matérias-primas ligadas com reações químicas, nucleação e processo de crescimento para promover a formação de clusters mais complexos (GAO 2004; Rottelo 2004). Os NMs manufaturados são projetados com propriedades específicas e podem entrar no meio ambiente através de aplicações industriais ou aplicações ambientais como por exemplo, projetos de remediação de solos e águas subterrâneas (USDHHS 2006; USEPA 2007).

A Figura 7 apresenta a classificação dos NMs em função das suas propriedades físico-químicas.

Figura 7: Classificação das nanopartículas em relação as propriedades físico-químicas



Fonte: Peralta-Videa et al., 2011.

Os NMs diferem de acordo com a formulação físico-química. Eles podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os orgânicos são, na maioria, compostos por átomos de carbono e podem apresentar formas de esferas, elipsoides ou tubos ocos. As de forma de esferas e elipsoides ocas são chamadas de fulerenos, enquanto as com forma de cilindro oco são chamadas de nanotubos. Os nanotubos podem ter paredes simples ou paredes múltiplas. Já os inorgânicos classificam-se como pontos quânticos, metal e óxido do metal. Os pontos quânticos são misturas de dois elementos químicos que ficam com o tamanho de até 10nm e são considerados semicondutores (ex.: CdS, CdSe and CdTe). Os nanometais podem se apresentar na forma de óxidos (óxido de zinco, óxido de ferro, etc.), na forma pura (nanouro, nanoprata, nano ferro) ou na forma bi metálica, que são compostas por um metal corrosivo, tal como ferro (Fe) e zinco (Zn), juntamente com um metal nobre, tais como paládio (Pd), platina (Pt), níquel (Ni), prata (Ag) e cobre (Cu) (BRAR et al. 2010, FAHLMAN 2011, O'CAROLL 2013). O Quadro 2, apresenta alguns tipos de nanomateriais e suas aplicações.

Quadro 2: Tipos e aplicações dos nanomateriais

Tipos de nanomateriais	Exemplo	Propriedades físicas	Propriedades químicas	Usos
Baseados em carbono	Fullerenos (carbono 60, carbono 20), nanotubos, nanofios	Excelente condutividade térmica e elétrica	São estáveis, tem limitada reatividade, são compostos inteiramente de carbono e fortes antioxidantes	Aplicações biomédicas, supercapacitores, sensores fotovoltaicos
Óxidos metálicos	Dióxido de titânio (TiO ₂); óxido de zinco	Propriedades fotovoltaicas e bloqueador de radiação UV	Elevada reatividade e propriedades fotolíticas	Protetor solar, pigmentos, aditivo de óleo diesel, e remediação ambiental
Ferro zero valente	Ferro zero valente (nFeZ), emulsões com ferro zero valente, partículas bimetálicas	Propriedades podem ser controladas variando o tipo redutor e as suas condicionantes	Elevada reatividade superficial	Remediação de águas, sedimentos e solos por reduzir contaminantes dos mais variados tipos
Nanopartículas compósitos	Feito com 2 nanomateriais combinados. Podem também serem combinados com polímeros sintéticos ou resinas	Boas propriedades elétricas, magnéticas mecânicas, térmica e em recursos de imagem	Componentes multifuncionais e características catalíticas	Potencial aplicação em medicina e detecção de câncer, aplicado em materiais com melhores propriedades mecânicas e retardantes de chamas.
Nonoprata	Inclui, prata coloidal, fio de prata, nanoprata e prata polimérica	Composta de muitos átomos de prata na forma de íons de prata	Elevada superfície reativa e forte propriedade antimicrobiana	Aplicações na medicina, purificação de água e biocida. Também usado em vários produtos comerciais

Fonte: USEPA, 2012

2.5 Nanopartículas em remediação de solos e águas subterrâneas

O uso de nanopartículas para descontaminação de águas contaminadas começou na década de 90 sendo, portanto, ainda uma tecnologia muito nova e em fase de desenvolvimento. Gillham (1996) apresentou a ideia de uso de nano ferro em barreiras permeáveis reativas (BPR), baseado na experiência que teve com uso de ferro de valência zero na descontaminação de águas contendo contaminantes do grupo halogenado. Gilham e Hanesin (1994), Wang e Zang (1997) e Zang et al. (1998) apresentaram os primeiros trabalhos usando nanopartículas metálicas para descontaminação de águas subterrâneas contaminadas com organoclorados. Nos seus trabalhos, os autores sintetizaram em laboratório, em escala nano, partículas bimetálicas (Pd/Fe, Pd/Zn, Pt/Fe, Ni/Fe) e as aplicaram, através de teste de bancada, para remediação de diversos poluentes clorados e

alguns organoclorados aromáticos. Os autores observaram que ocorria uma rápida e completa degradação dos poluentes pelo uso das nanopartículas. Foi verificado, pela primeira vez, que dentro dos elementos bimetálicos estudados, os metais Fe e Zn serviam primeiramente como doadores de elétrons, enquanto os metais Pd, Ni e Pt como catalizadores. Também foi observado pela primeira vez que a reatividade das nanopartículas de ferro apresentava-se 100 vezes superior do que partículas de ferro na escala macro. Outra importante conclusão foi que não ocorreu a formação de subprodutos organoclorados quando do uso do ferro em escala nano, fato comum relatado quando do uso do ferro em escala macro. Por fim, concluíram que as nanopartículas ofereciam grande oportunidade de pesquisa e aplicação tecnológica.

Ponder et al. (2000) foram os primeiros a utilizarem unicamente as nanopartículas de ferro na valência zero (nFeZ) para descontaminação de água subterrânea contendo contaminantes metálicos, em escala de bancada. Os contaminantes avaliados pelos autores foram o cromo (Cr (VI)) e o chumbo (Pb (II)) e verificaram que o uso de nFeZ rapidamente transformava o Cr (VI) em Cr (III) e o Pb (II) em Pb (0). Concluíam que este material era adequado para o uso em remediação *in situ*.

Desde 1997 muitos materiais diferentes em nanoescala, têm sido estudados para remediação, tais como: zeólitas, nano óxidos metálicos, nano tubos e fibras de carbono, enzimas e nanopartículas bimetálicas (ELLIOTT E ZANG 2001; SCHICK et al. 2002; HE e ZHAO 2005; YOO et al. 2007; BARNES et al. 2010; SAKULCHAICHAROEN et al. 2010).

No entanto, a aplicação de tecnologia contendo nFeZ dominou as pesquisas de remediação de solos e águas contaminadas. Em mais de 90% dos estudos com NPs para uso em remediação foi utilizado o nFeZ (YAN et al. 2013). Isto ocorreu devido à baixa toxicidade do ferro e ao baixo custo de produção do mesmo em relação às demais NPs.

Vários valores de concentrações foram testados, ficando os valores mais representativos quanto a eficiência e custo entre 1 g/L e 4g/L. No Quadro 3 é apresentado alguns valores mais estudados de nanopartículas de ferro, para degradação de contaminantes.

Quadro 3: Exemplos de contaminantes e concentração de NPs utilizados nos estudos

Contaminante	Valor Nano ferro (g/L)	Referência
Nitrobenzeno	1	Zhang et al., 2013
Arsenio	1	Du et al. 2013
Dinitrotolueno	1, 4, 10, 20, 50, 75 e 100	Darko-Kagya et al., 2010
(Apenas mobilidade)	1 e 4	Reddy et al., 2014
Cr(VI)	3	Shi et al., 2011
Nitrato	2,4	O'Carroll et al., 2013
Pb ²⁺	10	Zhang et al., 2011

Vários artigos de revisão sobre a utilização de nFeZ na remediação de solos e águas subterrânea contaminada foram escritos nos últimos anos. Estes artigos, em conjunto, citaram mais de quatro centenas de trabalhos já publicados nos últimos 16 anos abordando o uso de NPs em remediação de solos e águas subterrâneas. Os principais artigos de revisão são os seguintes: Zhang (2003), Tratnyek e Johnson (2006), Li et al. (2006), Ju-Man e Lead (2008), Cundy et al. (2008), Karn et al. (2009), Reddy (2010), Kharisov et al. (2012), Crane e Scott (2012), Mueller et al. (2012), Tang e Lo (2013), Yan et al. (2013), Fu et al. (2014); Elliott e Zang (2001); Schick et al. (2002); He e Zhao (2005); Yoo et al. (2007); Barnes et al. (2010); Sakulchaicharoen et al. (2010), Stefaniuk et al. (2016); Li et al. (2016). No entanto, a aplicação de tecnologia contendo nFeZ dominou as pesquisas de remediação de solos e águas contaminadas. Em mais de 90% dos estudos com NPs para uso em remediação foi utilizado o nFeZ (YAN et al. 2013). Isto ocorreu devido à baixa toxicidade do ferro e ao baixo custo de produção do mesmo em relação às demais NPs.

A grande quantidade de trabalhos e artigos de revisão mostra que, apesar de ser uma tecnologia recente, muitos esforços têm se dedicado para entender sua aplicação e comportamento com diferentes contaminantes presentes na água subterrânea e em diferentes solos.

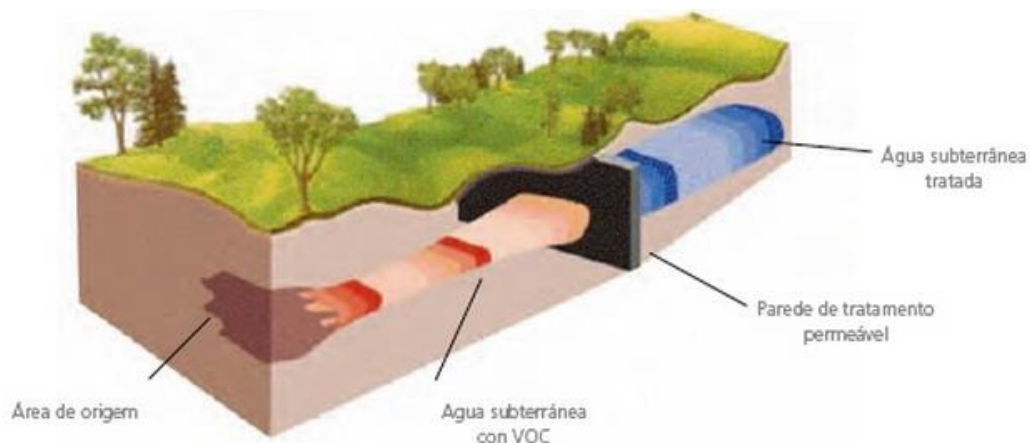
2.5.1 Tipos e características de nanopartículas

2.5.1.1 Nanopartículas de ferro

Ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Ao longo da última década várias pesquisas têm sido realizadas na remoção de contaminantes ambientais pelo ferro zero valente (zero valent iron - ZVI), isso porque é não tóxico, abundante, barato, e fácil de produzir. (FU et al.,2014). Além disso, por possuírem um pequeno tamanho, apresentam uma maior mobilidade, permanecendo em suspensão por um longo período de tempo, dessa forma, estabilizando uma maior zona de tratamento e apresentam uma grande flexibilidade para aplicações in situ e ex situ podendo ser injetadas diretamente em solos contaminados (SACCOCCIO et al., 2010).

È um metal bastante reativo, com potencial de redox de $-0,44$ V. Os primeiros estudos realizados com partículas metálicas focavam na utilização de macro partículas como base para a remediação química. Essas macropartículas apresentavam como vantagem o fato de serem facilmente obtidas e com menores custos de produção. A partir dos resultados apresentados, novos estudos foram realizados centrados na utilização de menores tamanhos de partículas, chegando, atualmente, ao uso de partículas na nanoescala. Um exemplo de aplicação das micropartículas é na construção de barreiras reativas permeáveis (BRPs). Nesse método de tratamento a água atravessa uma barreira constituída de uma mistura de areia e metais (geralmente ferro), saindo tratada pelo outro lado. (SACCOCCIO et al., 2010). A Figura 8 apresenta um exemplo de barreira reativa permeável para tratamento de águas subterrâneas contaminadas.

Figura 8: Esquema representativo de uma Barreira reativa permeavel

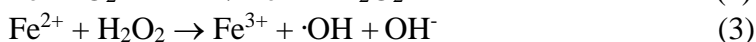
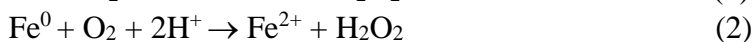
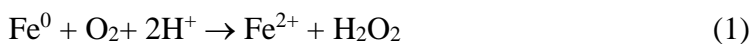


Fonte: Adaptado de Stewart, 2008.

O ferro de valência zero é encontrado em misturas de várias configurações de barreiras reativas permeáveis e aplicado para diversos tipos de contaminantes. Porém, é susceptível de formar uma película de óxido da superfície que, conseqüentemente, reduzir a reactividade na barreira. Na verdade, mesmo em condições de armazenamento adequadas, a reatividade do ferro para o contaminante alvo é reduzida ao longo do tempo. Reatividade de nanopartículas de ferro também varia dependendo da origem ou do fabricante. Esses fatores limitam a aplicabilidade de compostos de ferro valência zero em barreiras reativas permeáveis para tratamento in-situ a longo prazo. (MUCHITSCH et al., 2011).

O desenvolvimento da nanotecnologia abre a possibilidade de utilizar as nanopartículas com propriedades específicas para a remoção de contaminantes selecionados. Baseado no sucesso das barreiras reativas permeáveis com as partículas de zero valência em escala macro ou micro, partículas de ferro zero-valente em nanoescala (nFeZ) têm sido usadas para redução de contaminantes no local com um sucesso significativo (BIGG E JUDD, 2000; TAGHAVY et al., 2010).

O mecanismo de remoção de contaminantes pelo nFeZ ocorre por transferência de elétrons do ZVI para o contaminante, que transforma este em espécies não-tóxicas ou menos tóxicas. O ferro zero valente pode oxidar uma série de compostos orgânicos na presença de oxigênio a partir da transferência de 2 elétrons de O₂ para produzir peróxido de hidrogênio H₂O₂. A produção de H₂O₂ pode ser reduzida para água (H₂O) através da transferência de outros 2 elétrons do ZVI. A combinação de H₂O₂ e Fe²⁺ (reação de Fenton) pode produzir radicais hidroxil ([•]OH), que possui uma forte capacidade oxidativa para vários contaminantes orgânicos (FU et al., 2014). Essas reações são apresentadas abaixo.



Estudos comprovam sua eficácia do nano ferro no tratamento de uma grande variedade de compostos, incluindo os compostos orgânicos halogenados, metais pesados, compostos nitroaromáticos, nitratos e fenóis. (SU et al., 2012; CHOI et al., 2012; YING et al., 2012; QIU et al., 2012).

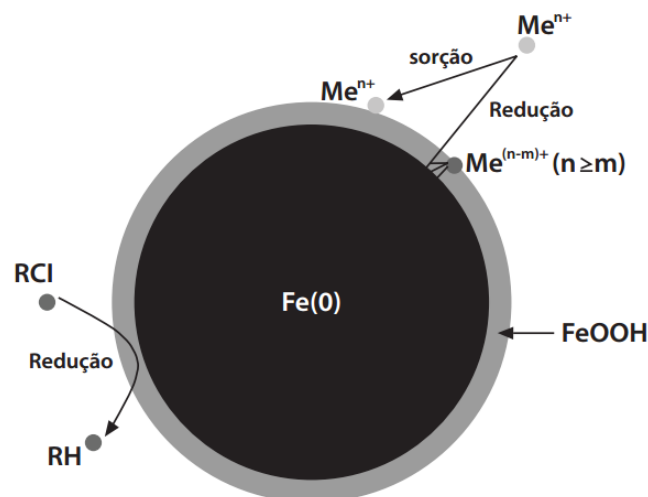
O Quadro 4 apresenta de uma forma geral vários tipos de contaminantes que podem ser tratados por nanopartículas de ferro. A Figura 9 representa um esquema de redução de uma molécula organoclorada por uma nanopartícula de ferro zero valente.

Quadro 4:Exemplos de contaminantes tratados com nanopartículas de ferro

Classe geral de contaminante	Tipos específicos	Classe geral de contaminante	Tipos específicos
Metano clorados	Clorometano Dibromoclorometano Clorofórmio	Trihalometanos	Bromofórmio Dibromoclorometano Diclorobromometano
Benzeno clorados	Hexaclorobenzeno Pentaclorobenzeno Tetraclorobenzeno Triclorometano Diclorometano Clorometano	Etanos Clorados	Tetracloroetano Tricloroetano Cloroeto de vinila
Pesticidas	DDT Lindano	Anions inorgânicos	Perclorato Nitrato Dicromato Arsenato
Corantes orgânicos	Alaranjado II Laranja ácido Vermelho ácido	Metais pesados	Chumbo Cádmio Mercúrio Níquel Cromo

Fonte: Moraes et al., 2014

Figura 9: Esquema de redução de uma molécula organoclorada

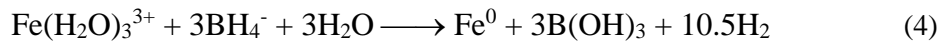


Fonte: Agrawal e Paul, 1996; O'Carroll et al 2013

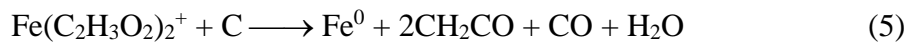
2.5.1.1.1 Síntese de nanopartículas de ferro

Crane e Scott (2012), e Stefaniuk et al., (2016), descreveram que já foram desenvolvidos, vários métodos para obtenção de nFeZ, incluindo a deposição química a vapor, a condensação de gás inerte, a ablação por laser, a geração de carga de ignição, pulverização gás-agregação, decomposição térmica, redução térmica de compostos de óxido, hidrogenação de complexos metálicos, redução aquosa de sais de ferro, ultrassom, método eletroquímico e a síntese verde.

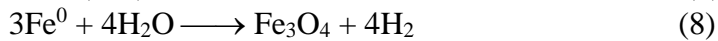
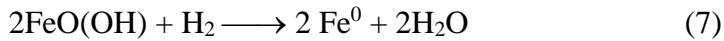
Zang e Wang (1997) foram os primeiros a sintetizarem o nFeZ pela técnica de redução em fase aquosa do Fe^{2+} usando boro hidratado de sódio (NaBH_4), como apresentado na equação 4. No entanto, segundo Yan et al (2013), esta forma de obtenção somente é viável para uso em escala de laboratório, tendo em vista o custo elevado (mais de U\$200 por kg de nFeZ) e a elevada produção de efluentes com a presença de boro. Segundo os autores, este método dificilmente será viabilizado em escala industrial.



A obtenção do nFeZ pela redução do Ferro Penta Carbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em argônio, em NH_3 e em solventes orgânicos, também foi proposta por alguns autores (CHOI et al 2001, KIM et al 2003, KARSSON et al 2005). Mas devido à alta toxicidade do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ esta não é uma técnica viável (YAN et al 2013). Outra proposta muito interessante é o processo de redução termal de compostos de ferro. Nesse método partículas na forma de Fe^{2+} hidratado ou óxidos de ferro, na forma de sal, são reduzidos com energia térmica na presença de gases como, H_2 , CO_2 ou CO . As equações 5 e 6, demonstram o processo de formação (Hoch et al. 2008)

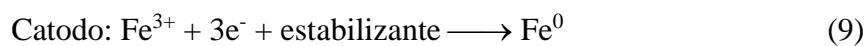


A obtenção em escala industrial utilizando a tecnologia *bottom up* para obtenção do nFeZ é realizada através da redução da Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pelo H_2 em altas temperaturas ou pelo uso da eletrólise ferrosa (Capek 2004; Nurmi et al 2005; Liu et al. 2012). Chun et al. (2010) relataram que em alguns casos um segundo metal pode ser precipitado, ou co-precipitado, na superfície da partícula de nFeZ e este servirá como catalizador. Para Hosseini e Tosco (2013) este segundo metal melhora a estabilidade coloidal do nFeZ. As equações 7 e 8, apresentam um exemplo deste tipo de produção (OKINAKA et al., 2005).



A obtenção de nFeZ a partir do uso de derivados polifenólicos de folhas de chá e extratos de farelo de sorgo (Síntese verde) estão sendo estudados nos últimos anos (HOAG et al. 2009; NJAGI et al. 2011; CHRYSOCHOOU et al., 2012; MACHADO et al. 2013; STEFANIUK et al. (2016). Para Yan et al (2013). Estes “reagentes ecológicos” podem ser injetados diretamente no solo para reagir com o ferro dissolvido em águas subterrâneas que ocorre naturalmente ou com ferro que foi adicionado. Os ions de ferro na presença dos polifenóis são reduzidos para nFeZ. Esta técnica, chamada de amiga do ambiente, e é promissora em solos com grande quantidade de ferro, como é o caso dos solos residuais do Brasil.

O método eletroquímico, de produção de nFeZ, é considerado simples, barato e rápido, utilizando a eletrólise, com uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} , além de sais e os eletrodos cátodos e anodos (CHEN et al., 2004). Os átomos de ferro são constantemente depositados no catodo, porém tem forte tendência a formar aglomerados, assim tem-se a necessidade de utilizar surfactantes catiônicos para estabilizar e conter este fenômeno. Além disso a emissão de ondas ultrassônicas (20kHz) auxilia na rápida remoção das nanopartículas de ferro do catodo. A equação 9 exemplifica o processo.



Um método puramente físico de obtenção de nFeZ é pela moagem de ferro na forma de massa. Esta técnica foi proposta por Li et al. (2009) e é conhecida como uma das técnicas *top down*. Este método não gera efluentes na fabricação e o nFeZ obtido mostrou-se tão reativo com contaminantes quanto aqueles obtidos por técnicas de redução. No entanto, os autores apresentam a preocupação sobre a durabilidade dos equipamentos de moagem e o pouco controle que se tem sobre a distribuição do tamanho e da morfologia das partículas.

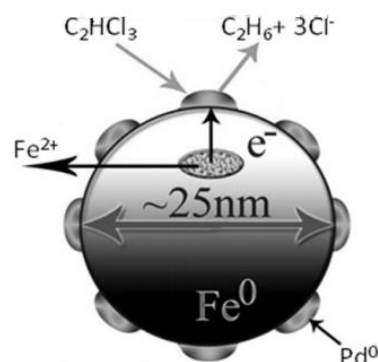
2.5.1.2 Nanopartículas bimetálicas

As nanopartículas de ferro em muitos casos podem gerar subprodutos tóxicos ao longo do tempo. Wang e Zang (1997) estudaram o processo de redução do tetracloreto de carbono por nanopartículas de ferro e observaram que com a perda da capacidade redutora, resultou na produção de diclorometano e cloreto de vinila, ambos com preocupações toxicológicas. Nesse sentido, a utilização de nanopartículas bimetálicas podem facilitar a degradação de alguns poluentes evitando a formação de subprodutos tóxicos.

Muitos estudos apontam que as nanopartículas de ferro zero valentes podem ser utilizadas como substâncias bimetálicas contendo pequenas quantidades de Paládio (Pd) ou níquel. Essas nanopartículas podem degradar pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas (Pcbs), tricloroetilenos, Pentaclorofenol (PCP), atrazina e DDT. (ZHANG, 2003; SCHRICK et al., 2002; ZHANG AND ELLIOTT, 2006; ZHANG et al., 2011).

São várias as combinações de metais que podem ser exploradas para remediação ambiental. O princípio fundamental dessas partículas se baseia principalmente na utilização de um metal “base”, que será consumido para promover a degradação do contaminante, e outro metal associado, que age como "promotor" ou parceiro catalítico, que não é consumido, de forma a maximizar a velocidade e a eficiência da reação. A partir dessas combinações metálicas é possível obter melhores resultados, de forma mais rápida e com a formação de subprodutos menos nocivos (NAGPALA et al., 2010). A Figura 10 apresenta um exemplo de sistema bimetálico de ferro e paládio.

Figura 10: Exemplo de sistema bimetálico de ferro e paládio



Fonte: Nagpala et al., 2010

Entre muitos metais de transição estudados para dehalogenação catalítica, o paládio (Pd) é o mais comumente usado, devido às suas propriedades químicas e estruturais ideais para gerar espécies de hidrogênio e abrir caminho para quebra da cadeia de carbono-halogênio. Dentre as nanopartículas bimetálicas as com maior eficiência e utilizações estão de

ferro e paládio. Estas apresentam elevados valores de degradação para 2,4 diclorofenol, monoclorobenzeno, pentaclorofenol e bifenilas policloradas (FU et al, 2014; HUANG et al., 2013; XU et al., 2013, ZAHRAN et al., 2013). No Quadro 5 são apresentados exemplos de estudos realizados com partículas bimetálicas com concentrações e valores de remoção para vários contaminantes

Quadro 5: Remoção de contaminantes usando partículas bimetálicas

Contaminantes	Concentração Inicial	Bimetal	Relação em massa metal/Fe	Dose (g/L)	Tempo de contato	Eficiência de remoção
P-nitrofenol	500 mg/L	Cu/Fe	47,1%	35	40 min	98%
TCE	50 mg/L	Pd/Fe	1,5%	2,5	60 min	> 99%
Tetraclorobisfenol A	20 μ .M	Pd/Fe	0,044%	5	60 min	100%
Hexaclorobenzeno	2,91 mg/L	Ag/Fe	0,09%	48,5	-	Próximo de 100%
4-Clorofenol	20 mg/L	Ni/Fe	15%	100	90 min	96%
1,2,4-triclorobenzeno	25 mg/L	Fe/Cu	0,5%	1	24h	88%
Compostos explosivos	4,98 a 50 mg/L	Ni/Fe e Cu/Fe	0,99% a 12,66%	10	60 min	Próximo de 100%
Tricloroetano	20 mg/L	Pd/Fe	-	20	15 min	100 %

Fonte: Mansoori et al. 2008; Fu et al., 2014

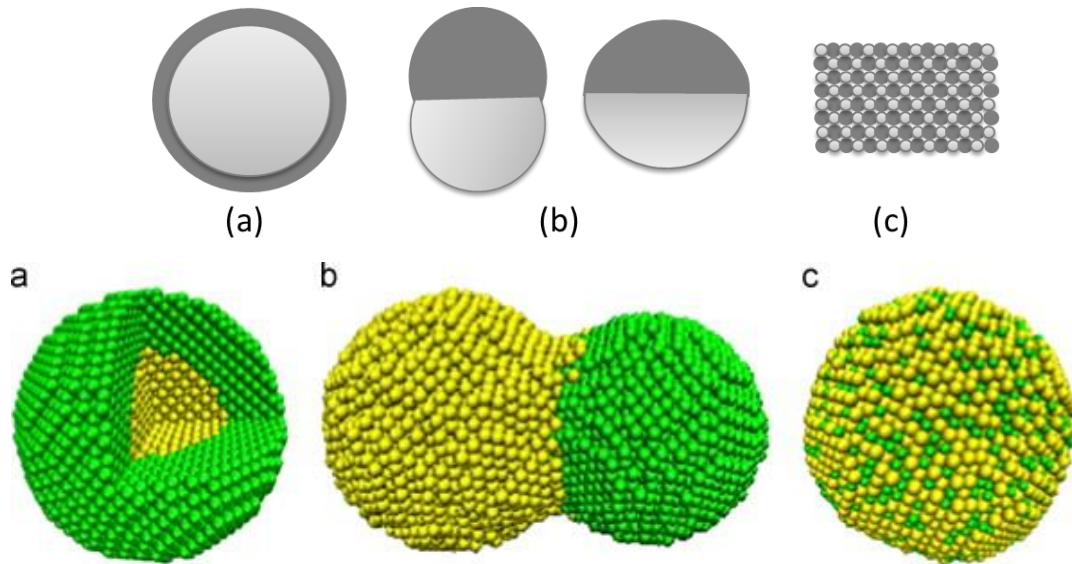
A adição de uma pequena quantidade de um segundo metal na superfície de nFeZ, chamada dopagem, provoca um aumento significativo na reatividade da NP, pois este metal passa a ter a função de catalisador. (ALONSO et al., 2002; WONG et al., 2009).

No entanto, a adição deste segundo metal (espécie bimetálica) encarece o processo e torna a NP mais nociva ao meio ambiente e tem sido menos utilizado na aplicação prática de remediação. Para Yan et al. (2013), a adição do segundo metal faz com que as reações de superfície da NPs ocorram mais rapidamente, acelerando o processo de oxidação do nFeZ e, portanto, deixando a NP inativa em um período mais curto de tempo. Isto tem uma grande influência no transporte do contaminante em meio poroso, pois a efetividade do nFeZ será reduzida em relação à distância, exigindo mais pontos de aplicação no campo.

Os métodos de síntese de nanopartículas bimetálicas envolvem a preparação de uma mistura de dois sais que contém os dois metais. Algumas nanopartículas bimetálicas de Fe com Pd, Pt ou Ni podem ser preparadas a partir de uma mistura de nanopartículas

monometálicas (Abdelsayed et al., 2008). Dependendo do processo de síntese e dos metais envolvidos, as nanopartículas bimetálicas mostram diferentes estruturas: estruturas segregadas com núcleo revestido, estruturas heterogêneas e estruturas ligadas. Estas diferentes estruturas são demonstradas na Figura 11.

Figura 11: Estruturas bimetálicas: a) Núcleo revestido; b) Heterogêneas; c) Estruturas ligadas



Fonte: Abdelsayed et al., 2008

2.6 Caracterização de Nanomateriais

A caracterização adequada do nanomaterial é fundamental, já que a sua atividade biológica pode ser alterada radicalmente com a variação de algumas propriedades físico-químicas. Nesta caracterização, alguns parâmetros, tais como o tamanho médio das partículas, a área e a composição química superficial, são fundamentais. Quanto ao tamanho destas, o principal problema é que raramente uma partícula será encontrada no ambiente em sua forma primária e isolada, mas sim formando aglomerados que podem variar enormemente de tamanho (> 100 nm) pela mudança das condições ambientais como força iônica e pH (WÖRLE-KNIRSCH et al. 2007; PASCHOALINO et al., 2010)

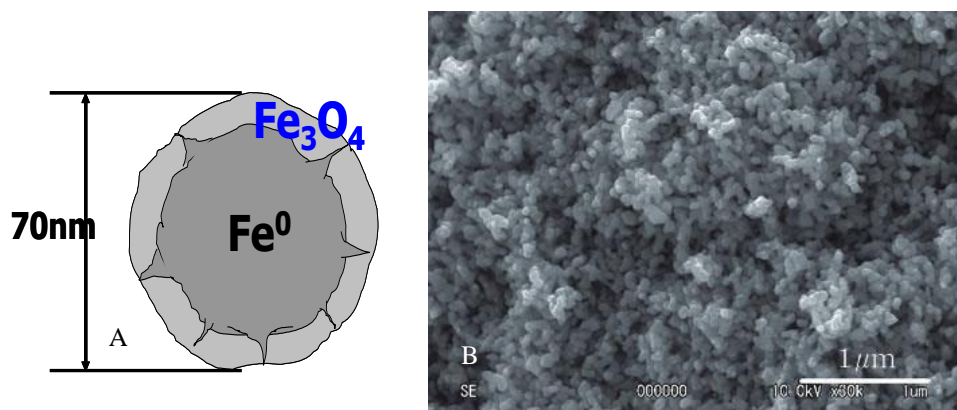
Estes aglomerados são promovidos por forças relativamente fracas, tais como interações hidrofóbicas, mudando radicalmente o modo como são dispersos no ar e em fase aquosa, sendo este estado de dispersão uma das características mais difíceis de quantificar até então. Assim, uma tendência é o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas que

permitam quantificar o tamanho dos agregados depois de dosados nos ensaios em fase aquosa e gasosa.

As principais características que devem ser determinadas em NPs são: morfologia, distribuição granulométrica, área superficial específica, carga superficial (camada zero) e caracterização cristalográfica.

Para determinação da morfologia são utilizados equipamentos de imagem, sendo os mais comuns nos estudos de aplicação de nFeZ para remediação de solo os de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Vários estudos apresentaram características morfológicas de nFeZ (NURMI et al 2005; SUN et al. 2007; TIRAFERRI et al 2008; DARKO-KAGYA et al 2010a; TOSCO et al 2012; EGLAL AND RAMAMURTHY 2014), descrevendo que as partículas de nFeZ são na forma de esferas com superfície lisa. Yan (2013) relata que este tipo de partícula é mais comum em nFeZ obtido pela tecnologia botton up, ou seja, através de redução química com uso de boro hidratado. Já quando as partículas são obtidas da redução da goetita e da hematita pelo H_2 , as mesmas são mais angulares (NURMI et al. 2005). Crane e Scott (2012) apresentaram a morfologia de diversos nFeZ sintetizados de diferentes formas e por diferentes empresas que as comercializam, mostrando a predominância de partículas esféricas. Como o nFeZ é bastante reativo com o oxigênio, uma crosta de óxido de ferro (Fe_2O_4) irá se formar em volta da partícula (Figura 12a). Uma imagem de nFeZ sintetizado pela empresa TODA inc., obtida a partir de microscópio eletrônico, é apresentada na Figura 12 (REDDY 2010b).

Figura 12: nFeZ sintetizado pela empresa TODA inc. (a) Estrutura esquemática (b) microfotografia do nFeZ .



Fonte: Reddy, 2010b

A distribuição do tamanho das nanopartículas é obtida através de técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com obtenção de um histograma de

distribuição do tamanho dos grãos (SUN et al. 2006, SUN et al 2007; PHENRAT et al 2008; MACHADO et al 2013; EGLAL AND RAMAMURTHY 2014). Os valores observados por esta técnica variaram de 10nm a 100nm. Yan et al. (2013) sugerem que quando se está estudando a aplicação na migração das partículas em meios porosos, é mais adequado medir o raio hidrodinâmico do agregado através das técnicas de Espectrometria Acústica (EA) ou Espalhamento de Luz Dinâmica (ELD), tendo em vista que a agregação das NPs influencia significativamente no processo de migração.

Para o cálculo da área superficial específica das nanopartículas tem sido utilizado o analisador *Brunauer–Emmett–Teller* (BET) e o método de isotermas de adsorção de gás. Crane e Scott (2012) apresentam dados de área superficial específica calculada geometricamente a partir da densidade do material e do diâmetro da nanopartícula. Para o cálculo geométrico, os autores levaram em consideração que as nanopartículas estavam totalmente dispersas, sem levar em conta as possíveis alterações da área superficial específica devido à aglomeração/agregação. Os valores de área superficial específica encontrados para nFeZ variam geralmente de 10 a 50 m²/g (NUMI et al. 2005; SUN et al. 2006; WANG et al. 2010). HU et al. (2012) relataram valores elevados de até 600m²/g para nano óxido de ferro amorfo ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

A carga superficial, ou potencial zeta, é obtida através da técnica de mobilidade eletroforética. A técnica consiste em introduzir uma suspensão coloidal diluída em uma cuba com dois eletrodos e aplicar um potencial elétrico à suspensão. Com isso, é possível obter o pH no ponto de carga isoeletrica, cujos valores para o nFeZ variaram de 6,5 a 8,3 (KANEL et al. 2005; SALEH et al. 2007; TIRAFERRI et al. 2008; YAN et al 2013).

A cristalografia do nFeZ é obtida, geralmente, através das técnicas de Difração de Elétrons (DE) e Difração de Raio X (DRX). No entanto, o modo de síntese da partícula tem influência sobre as propriedades cristalográficas (Yan et al. 2013). Estudos apontaram que os principais compostos encontrados formam um núcleo policristalino de Fe (0) e uma crosta de Fe₃O₄ (NURMI et al. 2005; LIU et al. 2005; WANG et al. 2010). Calvin et al. (2003) e Yan et al (2012) apresentaram dados de cristalografia com a técnica de Espectrografia de Absorção de Raio X e concluíram que somente com estas análises é possível observar algumas configurações de ferro amorfo que não são observadas pela técnica de Difração de Raio X. Destacaram, ainda, que a parcela amorfa é importante para explicar muitas vezes a alta reatividade das partículas. A Tabela 1 resume as principais técnicas utilizadas para determinar o tamanho, a área superficial e a composição de nanopartículas, assim como suas características morfológicas.

Tabela 1: Principais técnicas utilizadas para a caracterização das NPs

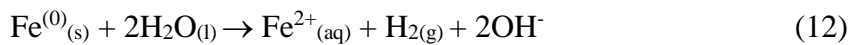
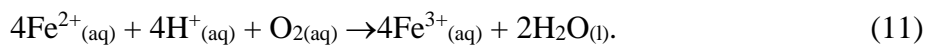
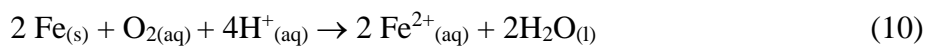
Técnica	Aplicação/Características
Difração de raios-X	Estrutura cristalina, tamanho da partícula
Espalhamento dinâmico de luz	Tamanho de partículas (suspensão), distribuição por tamanhos
Sedimentação por centrifugação	Distribuição dos tamanhos das partículas/complexo
Cromatografia de exclusão por tamanho	Boa resolução, pequeno volume de amostra/lenta
Microscopia de força atômica	Boa resolução/imagem 3D, só analisa a superfície
Área superficial específica (BET)	Tamanho das partículas, área superficial, simples, considera as partículas como esferas nanodispersas
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Morfologia da superfície, tamanho das partículas/ Boa resolução
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Estrutura local e morfologia
Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)	Composição da superfície e mapeamento elementar
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	Análise química da superfície

Fonte: adaptado de Boots et al. 2004; Powers et al. 2006; Paschoalino et al., 2010.

2.7 Reatividade de nanopartículas com contaminantes

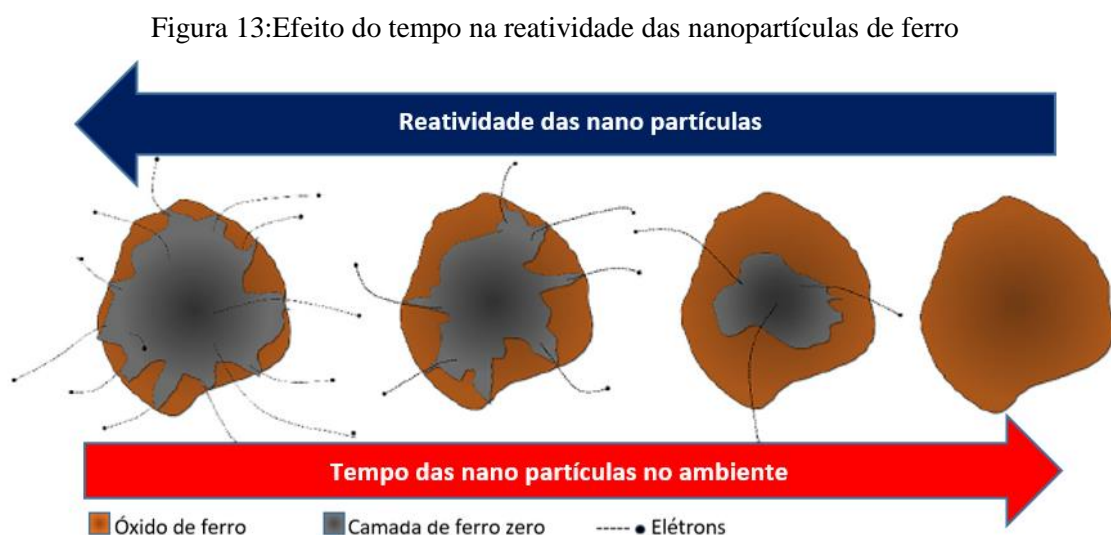
Para Candy et al. (2008), as tecnologias de remediação que utilizam NPs podem ser divididas em dois grupos com base na reação química envolvida: a) tecnologias redutivas que usam as NPs como doador de elétrons para transformar ou converter o contaminante em uma forma menos tóxica e menos móvel; b) tecnologias de estabilização e sorção: usam as NPs como um agente de sorvente, coprecipitante ou imobilizante do contaminante.

Para entender a reação química de redução será utilizado o exemplo no nFeZ, tendo em vista sua predominância na área de remediação de solos e águas subterrâneas. No meio aquoso esta NP é suscetível à corrosão, sendo transformada rapidamente para Fe^{2+} e mais lentamente para Fe^{3+} . Em águas com presença de oxigênio dissolvido (OD) o Fe^0 , utiliza este elemento como oxidante (Equação 10). Seguindo a reação, ele pode transformar-se em Fe^{3+} (Equação 11), precipitando como um composto menos solúvel, o hidróxido de ferro. As reações também podem ocorrer em ambientes anaeróbios. Neste caso, o oxigênio da água é utilizado como elemento oxidante, produzindo hidrogênio na forma molecular (Equação 12) (KHARINOV et al. 2012).



A reação do ferro metálico $\text{Fe}(0)$ para o Fe^{2+} dissolvido tem um potencial padrão E^0 de -440mV , indicando que o $\text{Fe}(0)$ tem grande capacidade de redução de contaminantes. Os processos mais comuns de redução de contaminantes orgânicos pelo Fe^0 são hidrogenólise e dehalogenação (LI E FARREL 2000; ARNOLD E ROBSON 2000).

A reatividade do nano ferro irá diminuir conforme mais ele irá reagir com o contaminante. A oxidação do ferro é dependente do tempo e reatividade das nanopartículas com o ambiente. Essa ideia é representada na Figura 13:

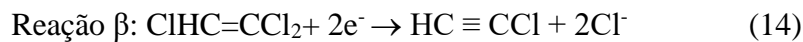


Fonte: Cecchin et al., 2016

A hidrogenólise de compostos clorados, como o tricloroeteno (TCE), por exemplo, envolve a substituição de um átomo de cloro pelo átomo de hidrogênio, requerendo tanto um doador de elétron como um doador de próton (hidrogênio). A equação geral de redução de compostos clorados está apresentada na Equação 13 (MATHESON E TRATNYEK 1994; ORTH E GILHAN 1996).

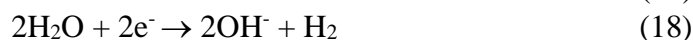


A dehalogenação envolve um processo redutivo de átomos de cloro sem a adição do hidrogênio, com a formação de uma nova ligação C-C, podendo ser ligado com um carbono vizinho (reação β) ou com o mesmo carbono (reação α). Estas reações de dehalogenação estão apresentadas nas equações 14 e 15 (MATHESON E TRATNYEK 1994).



Tem sido relatado que para a área de remediação de solos a cinética de reação de dehalogenação é favorável em relação à hidrogenólise, pois, com esta última, geralmente existe a formação de compostos mais nocivos que o material de origem. Por exemplo, o tricloroeteno (TCE) quando reduzido por hidrogenólise forma o cisdicloroeteno (cDCE), cloreto de vinil (CV) e eteno, compostos bastantes nocivos; enquanto quando for reduzido por reação β de dehalogenação forma o acetileno de cloro e acetileno, compostos muito instáveis que são rapidamente degradados. Estudos com nFeZ tem relatado a predominância da reação β de dehalogenação, com a não formação do CV, tornando este tipo de remediação vantajosa em relação a processos biológicos, onde a hidrogenólise é a reação predominante (CARUCCI et al 2007).

Segundo Choe et al. 2001, as principais reações de degradação que ocorrem com nanopartículas de ferro e nitroaromáticos são (DARKO-KAGYA et al. 2010):



A presença de oxigênio pode afetar as reações com as nanopartículas de ferro com vários contaminantes. O efeito da força iônica na reatividade das nanopartículas é mínima se tiver uma elevada concentração destas (OKINAKA et al. 2005). Outros fatores como pH

temperatura, condições naneróbias ou anaeróbias, assim como a dosagem das nanopartículas afetam a taxa de reação.

Como já mencionado, desde o processo da síntese para obtenção do Fe(0), o mesmo reage com o oxigênio e forma uma fina camada de óxido de ferro em volta da partícula. Portanto, toda partícula de nFeZ é formada por um núcleo de Fe(0) com uma crosta de óxido (Figura 2a), com espessura de aproximadamente de 2 a 3nm (MARTIN et al. 2008; WANG et al. 2009). Quando aplicado na natureza, esta reação continua lentamente e a crosta vai aumentando de espessura, muitas vezes com a camada sendo formada por hidróxido de ferro (FeOOH) (BAER et al. 2010). No entanto, esta fina camada de óxido ainda permite a transferência de elétrons do núcleo do metal, fazendo com que esta NP continue a apresentar capacidade de redução. Mas, pelo fato de ter uma crosta de óxido, a NP passa a ter também a capacidade de reagir com componentes inorgânicos, tais como ânions metálicos e metais. Para Weber (1995), mesmo os contaminantes orgânicos inicialmente serão adsorvidos a partícula para depois passarem para o processo de redução e quebra da cadeia de carbono.

A reação com contaminantes inorgânicos é controlada pelo potencial redox da espécie inorgânica. Se o contaminante tiver um potencial redox maior do que o Fe⁰ o componente é removido por redução e na sequência é precipitado ou coprecipitado. Se o potencial redox for muito menor do que do Fe⁰, a redução não será possível e o composto somente pode adsorvido nas NPs. Existem situações em que ocorrerá tanto a redução quanto a coprecipitação. A Tabela 2 apresenta o mecanismo de reação predominante que atuará nos contaminantes inorgânicos mais comuns (O'CAROL et al., 2013).

Tabela 2: Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos

Reações predominantes	Contaminantes inorgânicos
Redução	Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag
Adsorção	Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba
Oxidação/reoxidação	As, U, Se, Pb
Coprecipitação	Cr, As, Ni, Se
Precipitação	Cu, Pb, Cd, Co, Zn

Fonte: O'carol et al., 2013

Todas as reações que ocorrem com as NPs são fortemente influenciadas por um número grande de fatores, que dependem das características da própria partícula e, principalmente, das condições do local. Em outras palavras, as reações químicas são função das características do local de estudo, não podendo resultados de estudos obtidos em

laboratório ser diretamente transferidos para a escala de campo. A realização de estudos em escala piloto ainda é necessária para se observar o real comportamento reativo da NP com o contaminante *in situ*.

2.8 Uso de estabilizantes em nanopartículas

Vários estudos têm demonstrado o desempenho de diferentes dispersantes para modificação das nanopartículas, incluindo amido de batata, ácido poliacrílico (PAA), metais nobres, tensoativos, polímeros, olginato, emulsificantes e lactato (TIRAFERRI et al. 2008; YANG et al. 2007; SCHRICK et al. 2004, REDDY et al. 2010). Entretanto, nem todos os dispersantes são bons para o meio ambiente, sendo que alguns deles podem até gerar problemas posteriores.

Conforme cita Saleh et al. (2007), sempre que uma nanopartícula é modificada por um dispersante, ocorre mudança na carga da superfície e alterações de estabilidade, o que por sua vez muda o diâmetro hidrodinâmico das partículas. Nanopartículas de ferro modificadas apresentam um coeficiente de atrito baixo por causa da alta capacidade de troca catiônica e de alta densidade de superfície negativa, o que implica na repulsão entre as partículas de argila negativos e partículas negativas dos modificadores.

O nFeZ apresenta alta força de Van der Waals, devido a sua alta Constante de Haymark e, também, apresenta propriedades magnéticas que causam a aglomeração das partículas, reduzindo significativamente a superfície específica. Além disso, as partículas são mais densas que a água, o que naturalmente já faz com que elas sedimentem no meio fluído (REDDY 2010). Estas propriedades tornam as NPs difíceis de se deslocarem a grandes distâncias no subsolo, exigindo a construção de um número maior de pontos de injeção, encarecendo a técnica. Para Yan et al, (2013) a dificuldade de preparar suspensões de nFeZ estáveis e dispersas tem ainda sido um obstáculo para aplicações na prática.

A principal estratégia que tem sido adotada para aumentar a estabilidade das nanopartículas de ferro, é realizar a modificação das características das NPs, reduzindo a sua reatividade e aumentando sua dispersão. A forma mais comum que tem sido utilizada é através da adição de produtos que “cobrem” as NPs, técnica denominada *coating* (SCHRICK et al. 2004). O estabilizante pode ser adicionado no momento da síntese da partícula de nFeZ, chamado de método pré-síntese (HE E ZHAO 2007; BARNETT et al. 2010;

SAKULCHAICHAROEN et al. 2010), ou após, no momento da diluição, chamado de método de pós-síntese (SALEH et al. 2005; TIRAFERRI et al. 2008; CERTIU et al. 2011; CAMESSELE et al. 2013).

O método pós-síntese tem se mostrado eficiente para redução da reatividade das NPs (PHENRAT et al. 2009), enquanto o método pré-síntese tem dispersado as partículas, aumentando a área específica e, por consequência, a sua reatividade NPs (HE E ZHAO 2005). Para o uso como estabilizante tem se preferido a utilização de compostos que tenham carga negativa, pois assim a reatividade com as partículas do solo (geralmente carregadas negativamente) é reduzida e, também, a aglomeração das partículas diminui devido à repulsão entre elas, garantindo a dispersão (PETOSA et al. 2010).

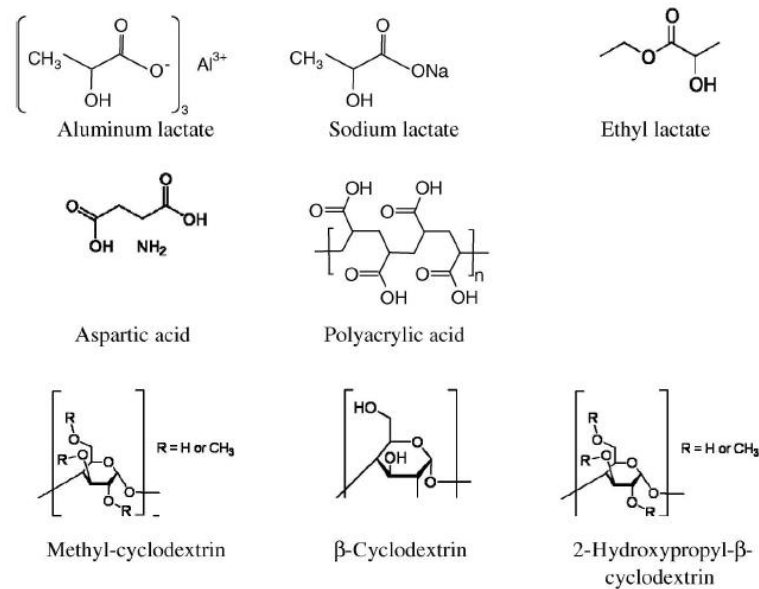
O estabilizante também deve ter características de fácil degradabilidade com baixa (ou nenhuma) toxicidade (KIRSCHLING et al. 2010; BATLEY et al. 2013). Ou seja, o material estabilizante deve ser ambientalmente adequado para evitar que seu uso não seja mais um problema do que uma solução.

Os polímeros sintéticos foram os primeiros a serem utilizados como estabilizantes e demonstraram bons resultados na redução da reatividade do nFeZ (SALEH et al. 2005). Geralmente, são adicionados em concentrações muito baixas, na ordem de alguns miligramas por litro. Existem vários tipos polímeros que estão descritos na literatura, entre eles destacam-se: ácido poliacrílico (SCHRICK et al. 2004; WEI et al. 2010; JIEMVARANGKUL et al. 2011, CAMESSELE et al. 2013), poliestireno sulfonato (PHENRAT et al. 2008; PHENRAT et al. 2009), poliaspartato (PHENRAT et al. 2009) e a mistura de diferentes polieletrólitos (HYDUTSKY et al. 2007; SUN et al. 2007; SIRK et al. 2009).

Camesslle et al., (2013) estudaram oito diferentes dispersantes para modificação de nanopartículas de ferro, sendo três tipos de lactato (Lactato de alumínio, lactato de sódio e lactato de etila), dois tipos de polímeros (ácido poliacrílico e ácido aspártico-ASP), e mais três tipos de ciclodextrin (metil- β -ciclodextrina, β -ciclodextrina- β -CD, hidroxipropil- β -ciclodextrina -HPCD).

Os resultados demonstraram que quando se utilizou as nanopartículas sem o dispersante, se movimentaram muito pouco, ficando em torno de 50% presas ao solo, no início da passagem pelo corpo de prova, sendo que o lactato de alumínio foi o que apresentou os melhores resultados. A Figura 14 apresenta a estrutura química de alguns dos principais dispersantes utilizados junto com os nanomateriais.

Figura 14: Estrutura química de alguns dispersantes



Fonte: Cameselle et al., 2013

Para Yan et al. (2013), o ácido poliacrílico e o poliestireno sulfonato são os polímeros mais atrativos para aplicação devido ao seu elevado peso molecular e alta densidade de grupos funcionais presentes na molécula.

Tosco et al. (2014) descrevem que o uso de polímeros naturais (biopolímeros) tem despertado grande interesse do meio técnico, devido à grande disponibilidade, o baixo valor comercial e a pouca nocividade ao meio ambiente.

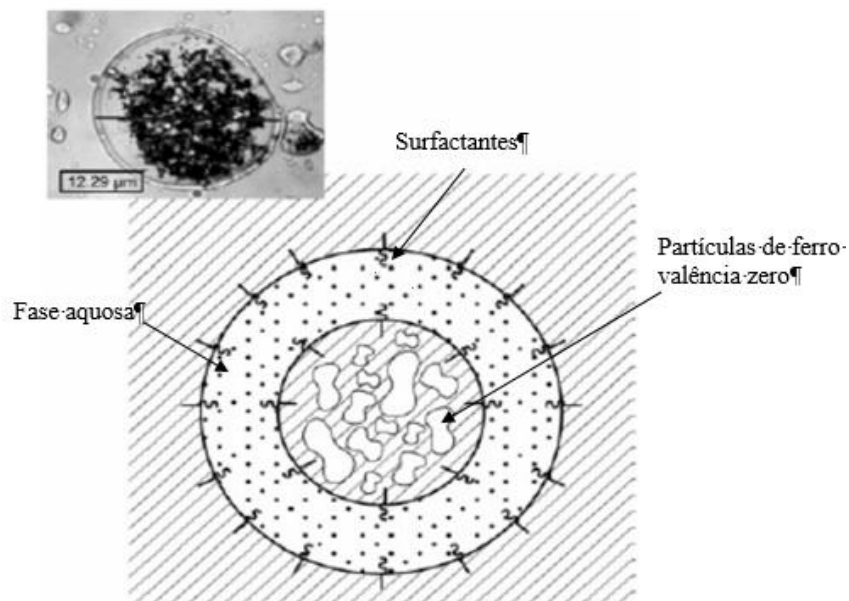
Já foram utilizados os seguintes biopolímeros: Goma Guar (TIEFERRI et al. 2008; VELIMINOVIC et al. 2012; GASTONE et al. 2014), Goma Xanthan (DALLA VECCHIA et al. 2009; COMBA E SETHI 2009), Alginato de Cálcio (BEZBARUAH et al. 2009), Amido (DONG E LO 2013), Carboximetil-celulose (HE E ZHAO 2007; KANEL et al 2008; HE et al. 2010; BENNETT et al. 2012; KROL et al 2013) e extrato de resíduo de seriguela (ARSHAD et al. 2014).

Uma forma alternativa proposta para estabilizar o nFeZ para uso com contaminantes mais pesados que água, chamados DNAPL, foi adicioná-lo em emulsões de água-óleo. Os óleos utilizados são misturados com surfactante e são biodegradáveis, tais como óleo de soja e óleo de milho. A técnica consiste em encapsular partículas de nFeZ em óleo não permitindo, portanto, a sua interação com água subterrânea. Isto permite que o nFeZ encapsulado em uma bolha de óleo chegue a profundidades maiores sem reagir. Estudo realizado em campo, onde foi aplicada esta técnica para reagir com DNAPL, mostrou bons resultados (QUINN et al. 2005; BERGE E RAMSBURG 2009; BERGE E RAMSBURG 2010).

Outra forma de aumentar a estabilidade das NPs é aderindo as mesmas em um substrato sólido, tornando-os materiais compósitos. Os principais substratos estudados foram: sílica (ZHANG et al. 2013), carbonos (ZHU et al. 2009; LING et al. 2012), resinas (SHU et al. 2010; JIANG et al. 2011), bentonita (SHI et al. 2011), caulinita (ZHANG et al. 2011) e zeolite (KIM et al. 2013). Estes estudos foram todos realizados em escala de bancada, sendo necessário estudo em campo para avaliar a eficiência. Para Yan et al. (2013), pesquisas são necessárias para produzir estes compostos em larga escala e com preços competitivos.

A Figura 15 apresenta um exemplo de uma nanopartícula de ferro emulsificada, promovendo então uma maior mobilidade do nanomaterial no local a ser remediado.

Figura 15: Nanopartícula de Ferro com surfactante



Fonte: Mansoori et al., 2008.

2.9 Transporte de nanopartículas em meio poroso

Nanopartículas têm sido estudadas durante os últimos anos devido ao seu potencial de remediação de solo e águas subterrâneas, por diversos tipos de contaminantes. Entretanto, o efeito in situ depende da velocidade de distribuição das nanopartículas no local a ser tratado. No solo o transporte dos nanomateriais é muito limitado. A infiltração desses materiais no solo, pode ser alterada pela atração partícula-partícula e ou ainda atração partícula-solo durante o transporte no solo, tendo dessa forma baixa mobilidade e abrangendo pouca

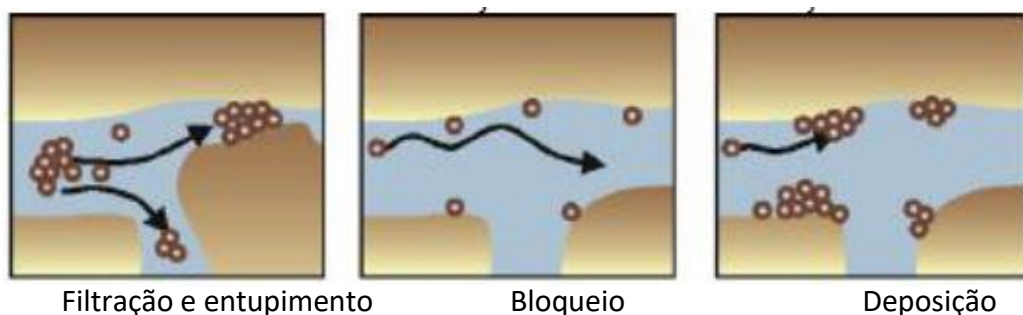
extensão de solo a ser tratado. Um estudo feito por Saleh et al. (2007) mostrou que nanopartículas de ferro exibem mais atração entre partículas em relação à atração com o solo, sendo que o transporte das mesmas no solo não foi adequado sem modificação da superfície das nanopartículas.

Muitos outros estudos estão sendo realizados a fim de entender como as NPs reagem com o contaminante e migram em um meio poroso. Estes estudos estão sendo realizados em laboratório através de ensaios em coluna, os quais são importantes para avaliar como é a interação do contaminante com as NPs e, também, para se ter ideia da mobilidade da NP. No entanto, existem poucos dados obtidos em pesquisas que avaliaram de forma sistemática o transporte de NPs em escala de campo, considerando todas as complexas variáveis envolvidas neste caso (TOSCO et al., 2014).

O transporte das NP é controlado por três fenômenos, difusão, interceptação e sedimentação gravitacional. Partículas menores que 200 nm são principalmente afetados por difusão e partículas maiores por sedimentação gravitacional (HYDUTSKY et al. 2007; TRATNYEK AND JOHNSON 2006).

Ainda segundo Tosco et al. (2014), a mitigação do fluxo de nFeZ no solo pode ser causada por três fenômenos: filtração e entupimento, bloqueio e deposição. A Figura 16 apresenta uma representação conceitual dos mecanismos citados pelos autores.

Figura 16: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos



Fonte: Adaptado de Tosco et al., 2014.

Filtração e entupimento seria quando as energias de interação entre as partículas ou entre as partículas e o coletor (no caso, o solo) são similares. A deposição não é limitada ou afetada pela quantidade de partículas depositadas. Bloqueio, quando as energias de interação entre as partículas são repulsivas. As superfícies das partículas não têm contato superficial e

não se depositam em grupos. Deposição: quando as energias de interação entre as partículas são atrativas. As partículas já depositadas tendem a atrair as partículas em suspensão.

Ensaio de coluna realizado com nFeZ sem ser estabilizado mostrou pequena mobilidade no meio poroso (alguns centímetros), não sendo, portanto, efetiva sua aplicação no solo sem o uso de um estabilizante (SCHRICK et al. 2004; TIRAFERRI E SETHI 2009, JOHNSON et al. 2009; REDDY et al. 2014). A pouca mobilidade destas partículas foi atribuída à filtração mecânica dos agregados de NPs formados devido às forças de atração (Saleh et al. 2007). Para Reddy et al., (2010) o transporte de NPs pode ser impedido, além da componente mecânica, pelas interações hidrofílicas e hidrofóbicas, pela heterogeneidade do meio e pelas reações químicas das NPs com as partículas sólidas dos solos.

O uso de compostos estabilizantes em partículas de nFeZ mostrou-se efetivo em vários estudos de colunas. Partículas que sem tratamento migravam alguns centímetros no meio poroso, após o tratamento conseguiram ser transportadas atravessando toda a coluna (SALEH et al. 2007; HYDUTSKY et al. 2007; TIRAFERRI et al. 2008; KANEL et al. 2008; SHIH et al. 2009; HE et al. 2009; REDDY et al. 2012; REDDY et al. 2014). Resultados interessantes mostram que a matéria orgânica naturalmente encontrada em alguns solos apresenta ação similar aos estabilizantes adicionados a nFeZ, aumentando a mobilidade do nFeZ (JOHNSON et al. 2009).

O'Carroll et al. (2013) reconhece que grandes avanços foram obtidos para entender a migração de contaminantes através de ensaios de coluna, mas destaca que muitos destes estudos foram realizados em condições que não representam a realidade de campo. Principalmente, questões relacionadas com a velocidade de fluxo, onde geralmente foram adotados gradientes hidráulicos muito superiores aos utilizados em injeções no campo.

Outro fato relevante que os autores destacam está relacionado com a questão de concentração de NPs, que é representada na modelagem através da viscosidade do líquido injetado; em muitos estudos foram adotados valores muito abaixo da real necessidade para reagir com o contaminante. Reddy (2010) já havia levantado esta questão e também apontava para a pouca representatividade dos solos reais nos ensaios de coluna, já que o meio avaliado geralmente são areias limpas ou partículas de vidro, com pouca ou nenhuma reatividade com o líquido que está percolando. Além disso, a utilização de água destilada (ou deionizada) como líquido condutor das NPs não reproduz as reações que ocorrerão com a água subterrânea *in situ*.

A migração de NPs no meio poroso vai depender, portanto, de variáveis como velocidade de injeção, distribuição granulométrica do meio, viscosidade da solução injetada (concentração) e reatividade do meio (água subterrânea e partículas de solo).

Reddy et al. (2011) avaliaram o uso da técnica de eletrocinética para melhorar a migração de NPs em meios porosos de baixa permeabilidade (argilas sedimentares). Foram utilizados ensaios em laboratório usando o caulim como meio poroso percolado com nFeZ na forma pura e nFeZ estabilizado com lactato de alumínio. Verificaram que a técnica de eletrocinética melhorou a migração das partículas em meio poroso de baixa permeabilidade, podendo viabilizar o uso da nanoremediação também nestes tipos de materiais.

Os mecanismos envolvidos para retenção de coloides pelo meio poroso são classificados como físicos e físico-químicos (TOSCO et al. 2014). O processo de filtração ou retenção das partículas é um processo predominante físico. A retenção de NPs individuais é pouco provável, uma vez que o tamanho das NPs é muito inferior ao tamanho dos poros que permitem a passagem do líquido (Tosco e Sethi 2010). Apesar disso, são sugeridos tamanhos máximos de NPs variando de 100 a 200nm, a fim de aperfeiçoar o processo de mobilidade em velocidades típicas de águas subterrâneas e reduzir o processo filtração pelas partículas do solo (BAI E TIEN 1996; ELLIOT E ZHANG 2001; TUFENKJI E ELIMELECH 2004). O mecanismo de filtração passa a ser um processo mecânico relacionado à formação de agregados de NP, sendo este um processo irreversível.

As interações físico-químicas entre as NPs e o meio poroso resultam em deposições dinâmicas que podem ser reversíveis. Este processo é transiente, ou seja, varia com o decorrer do tempo, sendo que no início da injeção poucas NPs são depositadas sobre a superfície dos grãos e estas possuem pouca interferência na energia existente entre as NPs que estão passando e o grão. No entanto, com o passar do tempo, um número maior de partículas vai se aderindo aos grãos e acabam reduzindo o tamanho do poro, passando a exercer a função de filtros, ou seja, retendo NPs que vem chegando ao local, além de começar a influenciar o equilíbrio eletroquímico. No final do processo esta interação acaba por colmatar totalmente o poro, reduzindo e, algumas vezes, até evitando o fluxo de líquido pelo local. Portanto, o fluxo e o transporte de NPs são problemas acoplados (TOSCO E SETHI 2010; TORKZABAN et al. 2012).

Esta é a principal diferença no mecanismo de transporte de NPs em meios porosos em relação ao transporte de contaminantes. No caso de transporte de NPs o processo advectivo

acaba sendo influenciado ao longo do tempo, fato que não ocorre no transporte de contaminantes.

Para modelar o transporte de NPs têm sido utilizados modelos baseados na teoria de filtração de coloides proposta por Yao et al. (1971). Esta teoria é incorporada na equação de advecção e dispersão de transporte de contaminantes (equação 20), incluindo um terceiro termo que procura descrever a filtração físico-química que ocorre no meio poroso (REDDY et al. 2014).

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = Dh \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Vp \frac{\partial c}{\partial x} - \lambda C \quad (20)$$

Onde C é a concentração da NP, R é coeficiente de retardamento, t é o tempo, Dh é o coeficiente de dispersão, Vp é a velocidade do fluido, x é o comprimento de fluxo, e λ é constante de primeira ordem que leva em consideração a filtração, ou seja, a razão de quanto as NPs são aderidas ou depositadas no sistema coletor ao passarem por ele. O valor de λ é calculado considerando o efeito acumulativo da difusão (considerando a suspensão com características de líquido newtoniano), interceptação e a ação da gravidade sobre as partículas que passam o filtro.

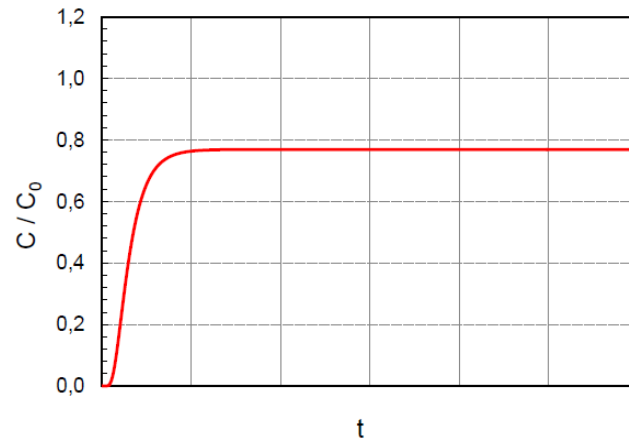
A partir desse modelo o autor desenvolveu a solução demonstrada nas Equações 21 e 22. Na equação, α representa o coeficiente de dispersividade.

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left(\frac{x}{2\alpha}\right) \left[\exp\left(\frac{-x\gamma}{2\alpha}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v_s t \gamma / R_d}{2\sqrt{\alpha v_s t R_d}}\right) + \exp\left(\frac{x\gamma}{2\alpha}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v_s t \gamma / R_d}{2\sqrt{\alpha v_s t R_d}}\right) \right] \quad (21)$$

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha R_d}{v_s}} \quad (22)$$

A Figura 17 apresenta um gráfico com um exemplo de curva *breakthrough* gerada a partir desta solução.

Figura 17: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos



Fonte: Reddy et al. 2014

A curva *breakthrough* resultante é caracterizada por um comportamento padrão da concentração relativa. O valor inicial é zero (de acordo com as condições iniciais) e, com o tempo, ocorre o incremento do valor até a estabilização no máximo teoricamente possível. Diferentemente dos casos sem filtração, este valor máximo pode ser inferior a 1. Menores valores indicam maior influência do fenômeno de filtração. A partir de então, o valor se mantém estável.

O modelo de filtração foi utilizado por diversos pesquisadores para reprodução de resultados de ensaios de coluna com sucesso (DALLA VECHIA et al. 2009; HE et al. 2009; PHENRAT et al. 2010; HOSSEINI E TOSCO 2013, REDDY 2014). Alguns trabalhos usaram estes resultados para estimar a distância que as nanopartículas migrariam em situações *in situ* (YANG et al. 2007; KOCUR et al. 2013; KROL et al. 2013; O'CARROL 2014). No entanto, as concentrações de nFeZ utilizadas em aplicações de campo são superiores às aplicadas nos estudos de coluna, fazendo com que a aplicação direta dos resultados deva ser analisada com precaução (TOSCO et al. 2014).

Alterações no modelo de filtração tem sido propostas, levando em consideração questões relacionadas à interação magnética entre as NPs e as propriedades não newtonianas da suspensão (HENDREN et al. 2013, O'CARROL et al. 2013).

Alguns modelos diferentes do de filtração foram avaliados para serem aplicados no transporte de NPs. Quando não ocorre a colmatção dos poros, ou seja, quando a concentração de NPs é pequena, foi possível a utilização dos modelos HYDRUS (Simunek et al. 2005), STANMOD (VAN, 2012) e MNM1D (TOSCO et al. 2009; TIRAFERRI et al. 2011). O modelo SEAWAT, que leva em consideração a variação da densidade das partículas,

foi utilizado para avaliar transporte em 2D de NPs em areias (KANEL et al. 2008). Tosco e Sethi (2010) propuseram um novo modelo, chamado E-MNM1D, que leva em consideração as propriedades visco-plásticas do fluido de transporte e a progressiva colmatção do meio poroso.

Existe um consenso entre os pesquisadores que trabalham para entender o transporte de NPs que existe a necessidade de ampliar os trabalhos para modelagem de trabalhos em escala real. Ainda é necessário incluir nos modelos várias questões não abordadas até o momento, tais como: as reações entre as NPs, reatividade das NPs com o meio (solo e água subterrânea), reatividade das NPs com os contaminantes e a previsão de concentração residual de NPs no meio ambiente no final do processo (REDDY 2010, O'CARROLL et al. 2013; HENDREN 2013; TOSCO et al 2014).

2.10 Toxicidade das nanopartículas

O conceito de injetar deliberadamente NPs no subsolo, embora seja para destruição e transformação de contaminantes comprovadamente nocivos à saúde humana, tem gerado questionamentos e preocupações da real toxicidade das NPs aos seres vivos (REIJNDERS 2006; NEL et al. 2006; NAVARRO et al. 2008, POSNER 2008; BRAR et al. 2010; GRIEGER 2010, BATLEY et al. 2013). No caso do nFeZ, as mesmas características que o tornam um excelente material para aplicação em descontaminação do solo e água subterrânea, tais como pequeno tamanho e alta capacidade de redução e oxidação, também fazem dele um potencial contaminante do meio ambiente (PERALTA-VIDEA et al. 2011).

Alguns estudos sobre a toxicidade do nFeZ em micro-organismos foram realizados em escala de bancada (XIA et al. 2006; AUFFAN et al. 2008; LEE et al. 2008; DIAO E YAO 2009; KIRSCHLING et al. 2010, KIM et al. 2010; LI et al. 2010; XIU et al 2010a; SEVCU et al. 2011; KIM et al. 2011).

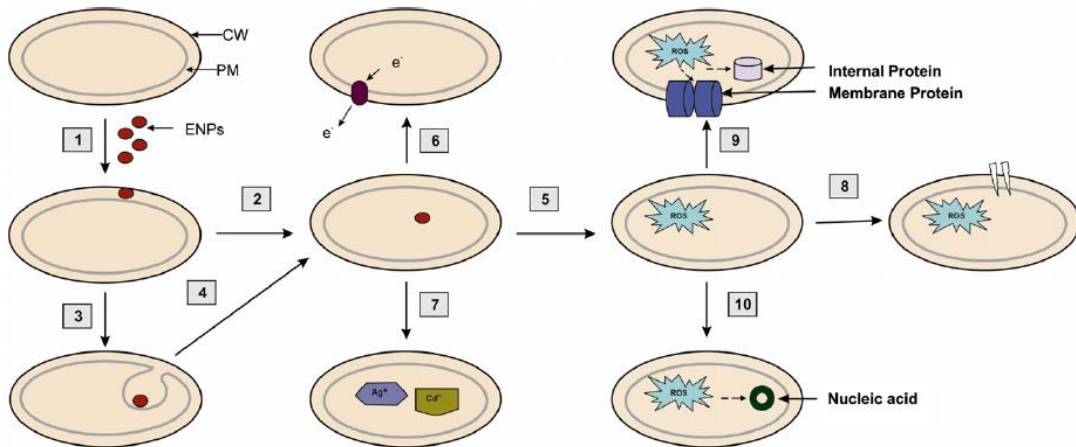
Outros estudos estão resumidos no Quadro 6:

Quadro 6: Toxicidade das nanopartículas de ferro para microrganismos

Microrganismo	Característica do nFeZ	Concentrações testadas (mg/L)	Condições experimentais	Método utilizado	Conclusões	Referência
Pseudomonas; Escherichia coli	TODA: 10 a 70nm	200; 800 e 1000	Entre 5 a 60 min de exposição; aeróbica	Contagem em placas	Maior resistência na fase exponencial e estacionária. Quando ocorre falta de nutrientes a toxicidade acaba sendo mais pronunciada	Chaithawiwat et al., 2016
B.Subtilis Escherichia coli	Sintetizada	1000	1, 2, 24 horas	Espalhamento em placas	Ácido húmido atenua a toxicidade. Elevada toxicidade para ambas as espécies, dependendo do tempo de exposição	Chen et al. (2011)
Klebsiella planticola	NANOFER 25S 50 nm	1000–10,000	0,2 a 24 horas aeróbia	Transmissão eletro microscópica	Sem danos significativos para as células, e para as atividades dos microrganismos	Fajardo et al., 2012
Bacillus Cereus	NANO IRON s.r.o	1000, 5000 e 10000	48 horas	Contagem em placas; Análise de DNA	Toxicidade em todas as concentrações após 10 min e 2 horas. Após 48 horas não houve mais toxicidade observada	Fajardo et al. 2013
P. Fluorescens Bacillus Subtilis Aspergillus Versicolor	TODA 20 a 30 nm	100, 1000 e 10000	5 min com agitação constante Aeróbio/anaeróbio	Contagem em placas	A concentração influenciou na toxicidade, sendo que para o maior valor testado houve completa inativação dos microrganismos. Aspergillus apresentou a maior resistência.	Diao and Yao, 2009
Agrobacterium sp.	Nabond, 36,3 nm	100 e 10000	1 a 6 horas com agitação. Aeróbia	Formação de colônia unitária; Transmissão eletro microscópica	Redução de 11% e 32% para cada concentração após 6 horas. Diminuição parcial das capacidades das células	Le et al., 2014

Estes estudos mostraram que o nFeZ tem um alto potencial biocida quando usado sem estabilizante. No entanto, após o nFeZ tornar-se oxidado, sua influência sobre os microorganismos se inverte, tornando-o um excelente estimulante da atividade microbiológica pela biodisponibilidade do ferro oxidado. Não se sabe ainda se as nanopartículas artificiais podem ser benéficas para o meio ambiente, porém se sabe a ação possível que uma destas partículas em uma célula como demonstrado na Figura 18.

Figura 18: Possível modo de entrada na célula e mecanismo de toxicidade das nanopartículas de ferro



Fonte: Lin et al., 2007.

Conforme se apresenta na Figura 18 as NPs entram na célula através da parede celular semi-permeável (1), anexam a membrana plasmática e entram na célula através de difusão (2) ou a endocitose (3 e 4). Uma vez dentro da célula, eles interrompem a transdução de energia (6), liberam elementos tóxicos no interior da célula (7) ou produzem ROS, alterando e interferindo com as atividades metabólicas de vários organelos (5). O ROS, assim, produzido rompe a membrana celular (8), desestabiliza e oxida proteínas (9) ou danifica os ácidos nucleicos (10).

Para Tosco et al. (2014), este comportamento é favorável ao uso em remediação, pois no início o ferro é utilizado como redutor do contaminante e, após a sua oxidação, ele auxiliará na descontaminação que por acaso persistir, através da bioestimulação. Também foi observado que o uso de nFeZ com estabilizantes orgânicos auxilia no processo de bioremediação, já que o estabilizante atua como um bioestimulante. Por outro lado, Li et al (2010) encontraram que a concentração do nFeZ sem estabilizante para ter efeito biocida era de 5mg/l do nFeZ, enquanto com nFeZ estabilizado a concentração aumentava para 500mg/l,

ou seja, 100 vezes maior. Apesar desta grande diferença, a NP estabilizada ainda apresentou efeito biocida.

Para Crane e Scott (2012) a injeção de nFeZ na água subterrânea *in situ* vai apresentar uma toxicidade menor do que tem apresentado em escala *in vitro*, devido às rápidas reações de oxidação que ocorrem. Para os autores, as chances de ocorrer efeitos tóxicos a seres humanos ou outros mamíferos, proveniente de água subterrânea, é pouco provável uma vez que as reações de oxidação do ferro irão ocorrer muito antes de qualquer possibilidade de contato. A contaminação de nFeZ em humanos pode ocorrer mais provavelmente pelo manuseio (contato com pele) e inalação, antes da injeção no subsolo. Mas esta contaminação é facilmente evitável através de uso de equipamentos de segurança.

Para Karn et al (2011), o óxido de ferro não é tóxico por si só, mas pode transportar contaminantes nocivos aderidos à sua superfície. Citam o exemplo de óxido de ferro com cobre aderido em sua superfície encontrado a vários quilômetros de distância de uma mina de cobre (Hochella et al. 2005). Naturalmente este transporte vai depender de vários fatores relacionados ao meio poroso e água subterrânea.

Karinova et al. (2012) reforçam a hipótese de que a toxicidade do nFeZ em aplicações ambientais ainda não é conhecida. As vantagens da aplicação na descontaminação de produtos altamente nocivos já foram estudadas e comprovam a viabilidade de seu uso. Mas os riscos toxicológicos ainda devem ser alvo de estudo, sendo esta uma nova área de estudo e novas pesquisas neste sentido são altamente desejadas (TOSCO et al., 2014).

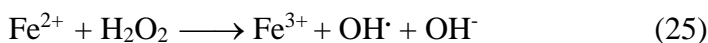
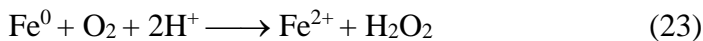
De acordo com Lee et al. (2008), o alto poder redutivo do nFeZ pode desnaturar lipopolissacarídeos, assim como as proteínas de transporte iônico, prejudicando assim a permeabilidade da membrana e facilitando a entrada de Fe^{2+} para dentro da célula. Uma vez dentro da célula, o Fe^{2+} pode reagir com o peróxido de hidrogênio produzido pelas mitocôndrias, formando espécies reativas de oxigênio, promovendo estresse oxidativo e subsequente morte celular.

Outra possível reação que causa toxicidade, é que o nFeZ promove a complexação com ácidos lipoteicóicos (constituintes da parede celular de bactérias Gram positivas) ou estruturas aniônicas das paredes das células bacterianas, podendo estimular a precipitação de óxidos de ferro. Estes processos têm o potencial de bloquear os poros da membrana externa da célula, comprometendo a absorção de nutrientes (CHEN et al., 2011; DIAO E YAO, 2009).

Estudos realizados por Diao e Yao (2009) demonstraram que esses efeitos não são observados na parede celular de fungos, não encontrando modificação estrutural ou crescimento mesmo após a precipitação de ferro sobre os indivíduos. Os autores atribuíram essa resistência à presença de quitina na parede celular, atuando como um escudo para os processos redutores do nFeZ (DIAO E YAO, 2009; OTERO-GONZALEZ et al., 2013).

De acordo com Lefevre et al. (2016), a formação de espécies reativas de oxigênio dentro da célula, promovem danos às macromoléculas e outras estruturas celulares. O estresse oxidativo pode ser causado diretamente por nanopartículas de ferro quando elas penetram na célula, ou indiretamente, quando o nFeZ adsorvido na superfície celular começa a liberar Fe²⁺, aumentando a concentração ao redor da célula e promovendo a migração do íon para o interior da membrana (AUFFAN et al., 2008, FAJARDO et al., 2012, CECHIN et al., 2016).

Segundo Xiu et al. (2010b) e Auffan et al. (2008) as nFeZ, podem penetrar nas células dos microrganismos, afetando a célula, pela inibição da mobilidade dos nutrientes. Além disso um efeito negativo, acontece pela geração de espécies reativas de oxigênio que acaba causando a peroxidação do DNA e da parede celular. As reações de formação estão demonstradas nas equações 23 a 25.



2.11 Aplicações *in situ*

O primeiro uso de NPs em aplicação *in situ* aconteceu no início da década passada (ELLIOTT et al. 2001), poucos anos após a primeira publicação de estudo de laboratório (WANG E ZHANG 1997) sugerindo o uso de NFeZ para descontaminação de águas subterrâneas. No primeiro estudo de campo, por ser do mesmo grupo de pesquisa que publicou o primeiro trabalho de laboratório, foi injetado no terreno uma solução de NPs bimetálicas de nFeZ/Pd, na concentração de 1mg/L, a fim de descontaminar uma região com a presença predominante de TCE (na concentração que variava de 445 a 800µg/L) e outros contaminantes organoclorados. Os autores observaram que apesar de ter ocorrido redução significativa na concentração do contaminante no ponto de aplicação, a mobilidade do nFeZ/Pa foi reduzida.

Hoje já se sabe que a aplicação de NPs não estabilizadas tem baixa mobilidade e o uso de estabilizantes melhora a mobilidade também em aplicações *in situ* (HENN et al 2006; BENNETT et al. 2010; HE et al. 2010, JOHNSON et al, 2013; KOCUR et al. 2014). Mas, apesar de alguns trabalhos relatarem sucesso com o uso da técnica, este ainda é um desafio a ser vencido, pois mesmo partículas estabilizadas não propagam mais do que poucos metros na água subterrânea (O'CARROL et al. 2013).

Karn et al., (2011) e Mueller et al. (2012) apresentaram artigos de revisão sobre aplicações *in situ* de NPs nos EUA e Europa, respectivamente. Detalhes dos locais também podem ser encontrados nas páginas da internet que abordam os projetos sobre nanotecnologias emergentes (KUIKEN, 2010, USEPA 2014). Foram relatados 58 locais em que a tecnologia já foi empregada, tanto em estudos pilotos como em aplicações em escala real. Destes, 17 foram na Europa, um na China e todos os demais na América do Norte (dois no Canadá e 37 em 12 estados americanos). Nestes locais, os compostos contendo o nFeZ foram utilizados em 98% dos casos. Em 2% dos casos foram utilizados óxidos de metais (KARN et al 2011), agindo principalmente com a função de adsorção de contaminantes metálicos.

Quanto aos contaminantes, predominante foram tratados locais com presença de organoclorados com destaque para PCE, TCE e PCB. Em alguns locais também foram relatados outros contaminantes, tais como Cr, Ni e Nitratos. Em um único local (Hannover, na Alemanha) foi relatado o tratamento de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos do grupo Btex. Nem todos publicaram a eficiência da técnica, mas aqueles que disponibilizaram os valores, estes variaram de 40% a 99%, com predominância de valores acima de 90%. A concentração de nFeZ utilizada variou de, no mínimo 1g/L até o máximo de 30g/L, predominando valores até 10g/L (COOK 2009; BARDOS et al. 2011; MUELLER et al. 2012; YAN et al. 2013; USEPA, 2014). A República Checa foi um dos últimos países da Europa que utilizaram nanopartículas de ferro para remediação, em áreas de aproximadamente 7 e 22km², através de 82 poços de injeção e mais de 300 Kg de nFeZ, com eficiência de 60% a 90% (STEFANIUK ET AL.2016.)

Nos trabalhos *in situ* podem ser utilizados diferentes métodos para injeção das nanopartículas no meio, dependendo basicamente da permeabilidade do mesmo. Nos locais onde os materiais são permeáveis e existe pequeno volume de solo contaminado, a injeção pode ocorrer através da infiltração por poços escavados no local (piezômetros) ou hastes cravadas no terreno (*direct push*). Neste caso, a pressão de injeção é aquela da coluna de

líquido no sistema. Para materiais que tem permeabilidade mais baixa e onde é necessário aumentar a distância de distribuição, deve-se utilizar a injeção sob pressão, que pode ou não gerar o fraturamento do meio, dependendo da pressão adotada (CRISTIANSE et al., 2010; ROSANSKY et al 2013). Para solos de baixa permeabilidade geralmente são adotadas pressões elevadas a fim de ocorrer o fraturamento do meio, facilitando a percolação.

Ainda não existem procedimentos padrões para elaboração de projeto a fim de definir o número de poços de injeção, a pressão que deve ser utilizada, a distância de cada poço, a concentração de NPs e a distância e tempo de percolação da mistura. Todos estes elementos são específicos de cada local a ser tratado, não sendo possível utilizar dados de bibliografias para realização de projetos.

O recomendado é a realização de ensaios de laboratório com solo e água do local a fim de obter parâmetros para tomada de decisões de projetos e, após, realizar estudos em escala piloto. Com os dados destes estudos em escalar menor é possível avaliar o real comportamento da técnica *in situ* e verificar se as variáveis adotadas no projeto foram corretas ou necessitam de alterações (WEI et al. 2010; CRANE E SCOTT 2012; YAN et al 2013).

O custo da aplicação da Nanotecnologia na remediação de solos depende de diversos fatores, como custo da matéria-prima, injeção e monitoramento. O custo da matéria-prima (nFeZ) vem reduzindo devido ao aumento da produção e do número de fornecedores. Valores do ano 2004 relatavam custos de aproximadamente \$200,00/kg de nFeZ (CRANE et al 2012).

Os custos de injeção e monitoramento são específicos de cada local, dependendo da complexidade da geologia, da profundidade do contaminante, do tamanho da área tratada e do tempo necessário de monitoramento após a aplicação da técnica. Nas 58 aplicações *in situ*, poucos foram os trabalhos que relatam o valor médio por unidade de volume tratado. Os valores apresentados na literatura variaram de \$130,00 a \$320,00/m³ de solo contaminado (COOK 2009). Karn et al. (2011) relatam que a aplicação da nanotecnologia em águas subterrâneas contaminadas, em substituição à técnica de bombear e tratar (*pump and treat*) que normalmente é adotada, reduzirá os custos do tratamento de 80 a 90%. Relatam, também, que somente nos EUA a economia pela substituição da técnica seria de aproximadamente 90 bilhões de dólares nos próximos 30 anos.

2.12 Cromo hexavalente e o uso de nano ferro para remediação

2.12.1 Características gerais do Cr (VI)

Cromo é o vigésimo quarto elemento da tabela periódica. Está situado entre o vanádio e o manganês e tem peso atômico 52. É o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre com concentração de aproximadamente 100 mg kg^{-1} . O elemento cromo na sua forma metálica não ocorre na natureza, sendo sua principal fonte o mineral Cromita (FeOCr_2O_3). A produção de cromo envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício seguido de purificação (MATOS, 2006). Embora o cromo exista em diversos estados de oxidação, somente o cromo trivalente-Cr(III) e o cromo hexavalente-Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente.

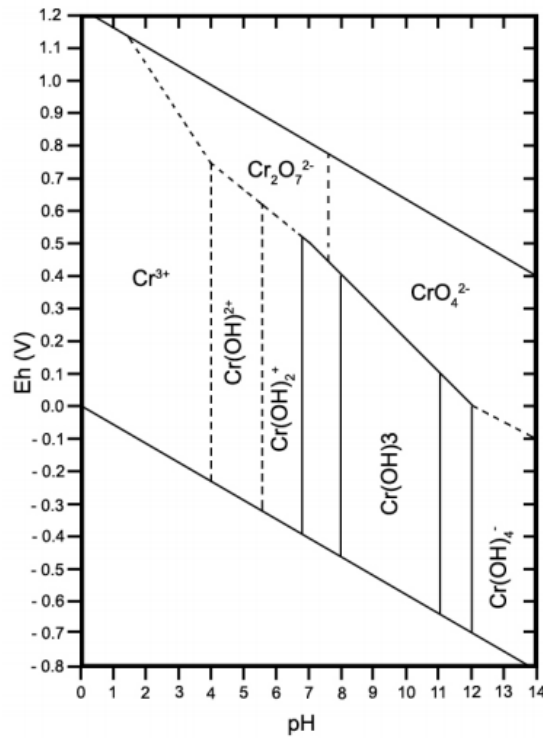
O cromo hexavalente é menos estável que o cromo trivalente. O seu óxido apresenta caráter ácido e dele deriva o ácido crômico, H_2CrO_4 , conhecido apenas em solução. Por condensação com eliminação de água, o ácido crômico origina os ácidos policrômicos: ácidos dicrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ácido tricrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$) e ácido tetracrômico ($\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$).

Os sais correspondentes, especialmente os cromatos e dicromatos, são bastante estáveis. Os compostos de cromo ainda incluem halocromatos, derivados do íon cromilo, CrO_2^{2+} e peroxocompostos. O óxido de cromo (VI), CrO_3 , absorve umidade do ar, sendo também bastante solúvel em água. A solução, que apresenta coloração amarela, contém ácido crômico e dicrômico, conhecido apenas em solução. Há um equilíbrio entre os íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A diluição desloca o equilíbrio na direção de formação de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . A acidificação da solução faz predominar o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (CALDER, 1988; DEUTCH, 1997; ARRUDA E SUSSULINE, 2006).

O diagrama de Pourbaix demonstrado na Figura 19, permite prever que as espécies de cromo em ambientes naturais são predominantes oxigenadas, havendo um domínio de Cr(III) em condições redutoras e de Cr(VI) no topo do diagrama, ou seja, em condições oxidantes. Em baixos valores de pH ocorre o predomínio da espécie cromato de hidrogênio (HCrO_4^-). No entanto, quando a concentração de HCrO_4^{2-} é alta verifica-se sua dimerização, sendo esta espécie convertida em dicromato ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou HCr_2O_7^-).

Verifica-se que a forma mais comum do Cr dissolvido em águas naturais, dentro de uma faixa ambientalmente encontrada de pH, são os íons CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Kotas e Stasicka, 2000; Sreeram 2 Ramasami, 2001), os quais podem ser rapidamente reduzidos para Cr(III) na presença de doadores de elétrons como, por exemplo, a matéria orgânica e compostos inorgânicos, muitos dos quais são bastante comuns no solo, água e atmosfera.

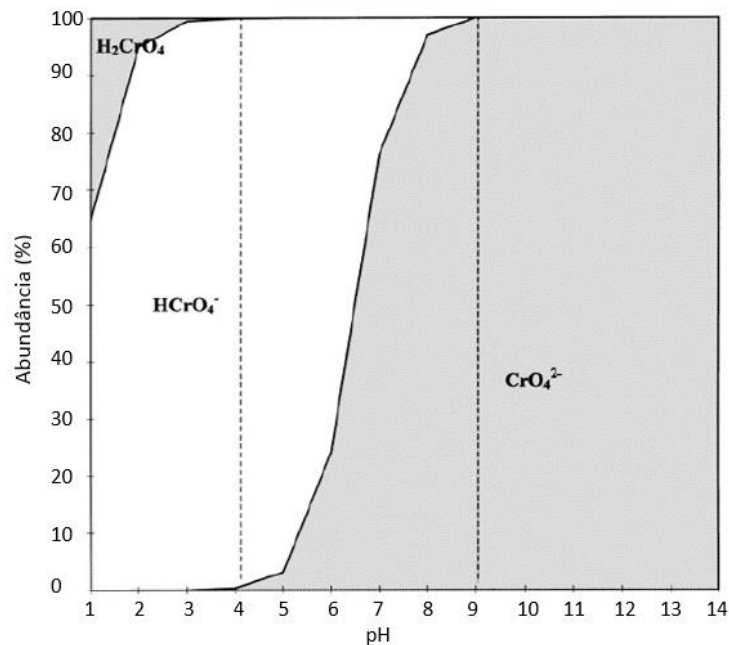
Figura 19: Diagrama de pourbaix para o cromo em função do pH



Fonte: Deutch, 1997; Bertolo et al. 2008

As várias formas do cromo (VI), são dependentes principalmente do pH e da concentração total das moléculas de cromo (KOTÁS E STASICKA, 2000). A Figura 20 demonstra a relação entre o pH e as espécies de cromo (VI).

Figura 20: Formas do cromo hexavalente em função do pH do meio



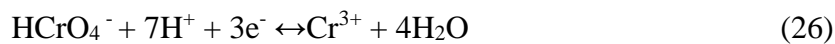
Fonte: Kotas e Stasicka, 2000

2.12.2 Toxicidade do cromo

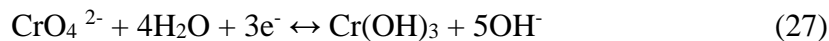
O Cr (III) é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido por via oral, pois é um nutriente essencial, estando envolvido com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas.

Por outro lado, Cr (VI) é tóxico para homens, animais e plantas, por isso está relacionado a diversos danos clínicos tais como câncer no pulmão, irritação e ulceração nasal, reações de hiper-sensibilidade e dermatite por contato. As propriedades tóxicas do Cr (VI) resultam da livre difusão de compostos dessa espécie de cromo através da membrana celular. Por atuar com um forte poder oxidante, Cr (VI) é reduzido a Cr(III) dentro da célula tendo Cr (V) e Cr (IV) como intermediários da reação. Essa redução acontece, provavelmente, pela reação com a função SH de peptídeos como glutadiona para produzir GS-CrO₃⁻. Os intermediários da reação podem coordenar com fosfatos de DNA causando danos a essas moléculas. (COTTON e WILKINSON, 1999, MATOS, 2006).

O Cr(VI) em solução ácida apresenta potencial de redução alto, sendo um forte agente oxidante e instável na presença de doadores de elétrons. Na equação 26, a redução do Cr (VI) no HCrO₄⁻ (hidrogeno cromato) ocorre devido a presença de H⁺ ;(FROIS 2010).



Em meio contendo H⁺ e na presença de doadores de elétrons, HCrO₄⁻ tende a ser reduzido à Cr (III), já em soluções alcalinas (equação 27), o Cr (VI) tem menor poder oxidante, diminuindo os riscos da redução de Cr (VI) à Cr (III) durante extrações alcalinas.



2.12.3 Legislação e a Poluição do solo e águas pelo cromo

A poluição do solo e águas por metais pesados, cresceu muito devido à rápida industrialização, e acaba se tornando uma séria ameaça ao meio ambiente e todas as formas de vida. Os metais tóxicos são emitidos para o ambiente a partir de várias atividades industriais, em quantidade tal que representem um risco para a saúde humana.

A maior parte do cromo produzido é utilizado na sua forma metálica para a produção de aço. Produtos químicos a base de cromo (VI) corresponde a aproximadamente 10 a 15% do

cromo utilizado, sendo que o dicromato e o óxido ou ácido crômico estão entre os compostos de cromo mais importantes economicamente. As aplicações encontram-se principalmente em galvanoplastias (que utilizam $H_2Cr_2O_7$), indústrias para produção de tintas e corantes e no tratamento de couro. Outros processos industriais que utilizam cromo podem ainda ser citados, tais como o processo de produção de circuitos impressos, o processo de preservação da madeira e em indústrias de alvejantes e detergentes (RUOTOLO, 2003; WENJUN et al., 2013; PADMAVATHY et al. 2016).

No Brasil, pode-se dar destaque para a indústrias de couros, em que, segundo Risa (2017), são 310 curtumes legalizados espalhados pelas cinco regiões do Brasil, com destaque para o Sul, que concentra 149 unidades, e em particular para o estado de Santa Catarina, responsável por 2,9%, do total das vendas de couro no país.

Para controle dos contaminantes no solo, o conselho Nacional de Meio Ambiente, promulgou a resolução 420 de 28 de dezembro de 2009, na qual estabelece valores orientativos para qualidade dos solos e estabelece diretrizes para o adequado gerenciamento ambiental das áreas contaminadas pela ação antrópica. Essa legislação foi a primeira que enfatiza a ideia de qualidade do solo no Brasil, e a partir das classes do solo, estabelece a obrigatoriedade de remediação das áreas contaminadas.

No anexo 2 da referida legislação são definidos os valores permitidos, para as áreas de referência de qualidade, prevenção e investigação (agrícola, residencial e industrial), que representam:

- Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

- Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais do solo

- Valor de Investigação-VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Esta se divide ainda em função do uso do solo, tendo valores diferentes para uso agrícola, residencial ou industrial.

Alguns valores para contaminantes inorgânicos estão demonstrados no Quadro 7.

Quadro 7: Valores de qualidade para contaminantes inorgânicos em solos

Substância	Referência de qualidade	Prevenção	Investigação Agrícola	Investigação Residencial	Investigação Industrial
Cádmio	E	1,3	3	8	20
Chumbo	E	72	180	300	900
Cromo	E	75	150	300	400
Arsênio	E	15	35	55	150
Mercúrio	E	0,5	12	36	70

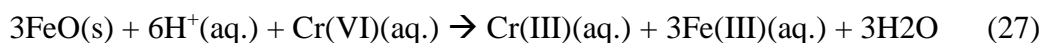
*Todos os valores em mg/Kg em peso seco de solo

* E= A ser definido por cada estado.

2.12.4 Cromo hexavalente no solo e remediação pelo nFeZ

O Cr (VI) pode ser transportado a grandes distâncias pela água subterrânea devido sua alta solubilidade. Caso este penetre numa região da matriz sólida porosa com valores de Eh relativamente baixos este pode ser reduzido a Cr (III) podendo ocorrer a precipitação. De forma natural o Cr (VI) pode ser reduzido rapidamente para Cr (III) na presença de matéria orgânica, Fe (II) e sulfetos dissolvidos, especialmente em locais com baixos valores de pH (MATOS, 2006; VIELA, 2008).

O envolvimento do Fe (II) na redução do Cr (VI), onde o Fe (II), na espécie FeO, é oriundo da hematita e/ou biotita, é representado na equação 27:

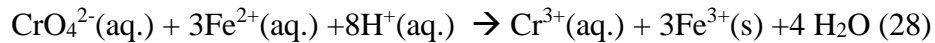


Na ausência de sólidos que controlam a solubilidade do cromato, constata-se que a concentração das espécies de Cr (VI) em condições ácidas e levemente alcalinas (pH 2 a 8) são controladas principalmente pelos processos de sorção/dessorção (RUOTOLO,2003).

O Cr (VI) é normalmente sorvido por minerais que possuem grupamentos hidroxilas (OH^-) superficiais, principalmente os óxidos de ferro, de alumínio e o mineral caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Para as espécies mencionadas, verifica-se que a sorção do Cr (VI) aumenta com a diminuição do pH devido ao processo de protonação resultar na formação do complexo superficial $\equiv\text{S}-\text{OH}^{2+}$ (RAI et al., 1989)

Estudos experimentais revelam que dentre as diferentes espécies minerais ubíquas ao meio ambiente terrestre o óxido de ferro hidratado, $\text{FeOOH}_{(s)}$, é a que apresenta a maior capacidade específica para a absorção da espécie CrO_4^{2-} .

A espécie Fe (II) reage com o Cr (VI), sendo este processo redox descrito pela equação 28. Esta reação é favorecida em valores de pH inferiores a 10; acima de pH 10 a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio dissolvido é maior do que a velocidade de oxidação dos íons ferrosos pelo CrO_4^{2-} . (RAI et al., 1989; VIELA, 2008)



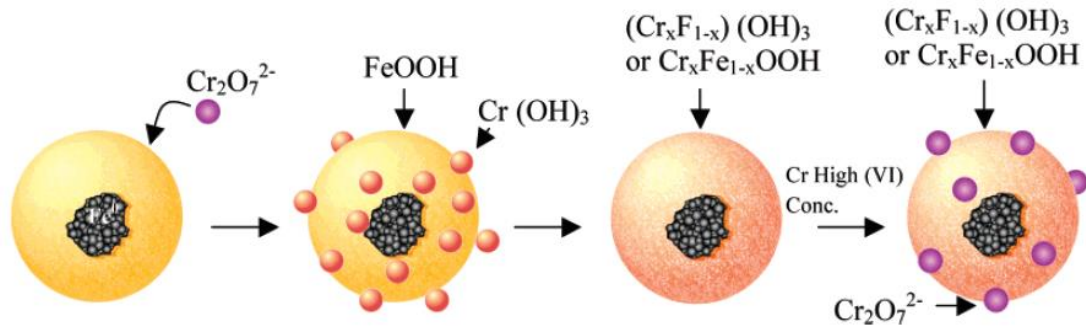
Os processos de redução do cromo (VI) pelo nFeZ é semelhante ao que ocorre com o Fe (II), porém com uma intensidade e velocidade maiores, em função da maior reatividade do Fe (0). Uma das reações mais comuns de ocorrer está demonstrada na equação 29. (ZHU et al., 2016; GUEYE et al., 2015).



Com o passar do tempo as reações do nano ferro vão diminuindo, em função de que O $\text{Cr}(\text{OH})_3$ reduzido é incorporado na camada de FeOOH na superfície e forma uma camada passiva de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$. Isso reduz gradualmente a taxa de redução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pelo Fe^0 , e permite a adsorção de cromato e dicromato. Na água, as nanopartículas de ferro têm uma estrutura núcleo-casca. O núcleo é feito de ferro metálico Fe (0), enquanto a concha consiste principalmente em oxi-hidróxido de ferro.

Deste modo, as nanopartículas de ferro exibem características tanto de oxi-hidróxido de ferro (como sorvente) como de ferro metálico (como um redutor). Para remoção de Cr (VI), Nano ferro atua principalmente como um redutor. O Cr (III) reduzido, pode ser incorporado na carcaça de oxi-hidróxido de ferro e formar $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ na superfície. Uma elevada concentração inicial de cromo pode formar uma camada passiva que pode impedir uma redução adicional de Cr (VI), como demonstrado na Figura 21. (ZHU et al., 2016; LI et al., 2017)

Figura 21: Redução de cromo hexavalente, com formação de camada de oxi-hidróxido de ferro



Fonte: ZHU et al., 2016

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos para remoção de cromo hexavalente de solos e águas, fazendo uso do nano ferro. Gueye et al., (2015), realizaram testes de bancada, usando três relações de nFeZ e contaminante sendo 15, 20 e 25 vezes a concentração estequiométrica do Cr (VI). Tendo valores de redução de 70.3 %, 86.6 %, 91.1 %.

Li et al., (2017), testaram o uso do nano ferro de valência zero para tratamento de efluente contaminado com metais em solução multi espécie com 12 elementos (Fe, As, Cu, Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Sb, Se, Au, Ti). A capacidade de remoção do nFeZ foi de 226 e 245 mg/g para os metais Cu e As, sendo que no geral se obteve uma taxa de remoção maior que 500 mg do metal por g de nFeZ. A porcentagem de redução mais baixa foram dos metais Cr, Ni, Pb and Zn, que ficaram na faixa de 0,1 a 1%.

Dias et al., (2017), testaram a utilização de nFeZ, para remediação de 2 solos, sendo que um tinha características mais ácidas e argilosa (5,49) e o outro com características mais silteosas e pH básico (8,23). Ambos os solos foram contaminados com solução mono-espécies e multiespécies com os metais As, Cd, Cr, Pb, e Zn. Os solos foram tratados com diferentes porcentagens de nano ferro zero valente (Nanofer 25 S), 0, 1, 5 e 10% (massa/massa). O solo mais ácido teve melhor eficiência na imobilização dos metais cromo e arsênio, enquanto que o solo mais básico teve maior imobilização dos metais cádmio, chumbo e zinco. Observou-se uma forte influência na eficiência para a solução multiespécie, devido a competição entre os metais, em que no geral para as soluções monoespécie, com exceção do cádmio todos os metais apresentaram bons resultados.

Os melhores valores encontrados de eficiência, foram para o arsênio, cromo e chumbo, chegando a valores de 82% de imobilização, utilizando uma relação de 10% de nFeZ. Ainda para o cromo a extração sequencial demonstrou que em torno de 70% do cromo se encontra na forma de óxido, demonstrando que o nano ferro atua como um bom agente redutor do

cromo. O pH influencia muito no processo de imobilização do cromo por duas principais razões. A redução do cromo (VI), assim como a oxidação do Fe (0) são favoráveis em valores de pH baixos. Também, como o Cr (VI) é um anion e sua sorção no solo mais ácido é maior, devido a superfície hidratada ser mais carregada positivamente, e como o Cr (VI) existe em espécies aniônicas, (HCrO_4^- e CrO_4^{2-}), que são sorvidos em adsorventes com carga positiva, são mais favorecidos em pH baixo, devido ao efeito de protonação. (LI et al., 2008; CHOPPALA et al., 2013)

2.12.5 Métodos de análise do cromo hexavalente no solo

Para a análise de solos e resíduos o cromo hexavalente tem que ser extraído em solução, para posterior análise. No geral os métodos de extração em meio alcalino demonstram eficácia na extração, quando comparada com a extração com soluções ácidas, isso ocorre devido à estabilidade do cromo hexavalente em pH elevado, o que diminui os riscos de redução a Cr (III). Porém, a presença de agentes redutores nas amostras leva a baixas recuperações de Cr (VI) (MATOS, 2006; GUEYE et al., 2015).

Um dos principais métodos de extração do cromo hexavalente de solos e resíduos contaminados é o USEPA 3060A, em que neste método 2,5 g da amostra é colocada em um frasco de digestão de 250 mL, adiciona-se 50 mL de solução extratora ($0,28 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ - $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) seguido por 400 mg de MgCl_2 e 0,5 mL de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ / $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$). A adição de Mg^{2+} em tampão fosfato à solução extratora previne riscos de oxidação de Cr(III), que pode conduzir a erros na quantificação de Cr(VI), particularmente em amostras com elevada razão Cr(III)/Cr(VI). (SILVA 2002; GUEYE et al., 2015; USEPA 2017).

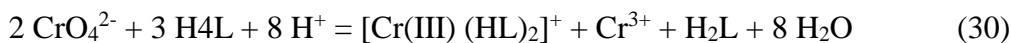
A técnica de espectrofotometria de absorção na região do visível é um método muito utilizado, para a análise quantitativa de metais em solução, principalmente o cromo hexavalente em solução, devido à boa sensibilidade, reprodutibilidade e fácil operação. (MATOS, 2006; SUSSULINE e ARRUDA, 2006; THACHER et al., 2015; PADMAVATHY et al., 2016).

Um aspecto relevante, quando comparado com outras técnicas, é a seletividade para diferentes estados de oxidação de um elemento. Entretanto, a aplicabilidade pode ser limitada quando não se dispõe de reagentes cromogênicos que gerem compostos com alta absorvidade molar (MATOS, 2006)

Um reagente cromogênico ideal é aquele considerado seletivo, ou seja, que reage com um limitado número de metais e produz a coloração adequada, idealmente com somente um único elemento, quando estabelecidas as condições requeridas à reação.

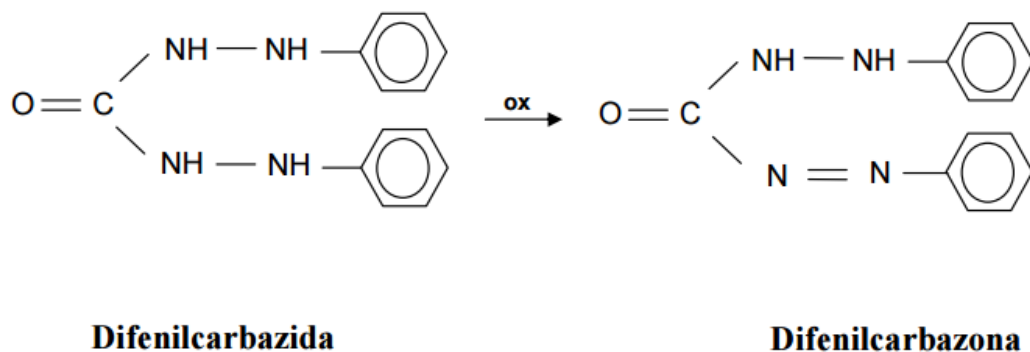
Cromo (VI) é determinado com boa sensibilidade (limite de detecção, LOD = 10 µg/L¹) e seletividade pelo método da difenilcarbazida (DFC) com detecção por espectrofotometria de absorção no visível (MATOS, 2006).

O método baseia-se na reação do reagente difenilcarbazida (Sym -difenilcarbazida, 1,5 - difenilcarbazida e 1,5 - difenilcarbohidrazida) em meio ácido no qual o cromo está na forma de cromato e, assim, o cromo (VI) é reduzido e complexado pela Difenilcarbazida (H₄L), resultando na formação de um quelato de coloração violeta intensa ([Cr(HL)₂]⁺). Esse quelato é constituído em cromo (III) e 1,5-difenilcarbazona (H₂L) (SUSSULINE e ARRUDA, 2006). A reação é representada pela equação 30.



A reação é rápida, seletiva e o ligante, sob condições ácidas, reage com poucos outros metais. Além disso, outros elementos que são complexados por difenilcarbazida têm coloração diferente da apresentada pelo complexo de Cr (VI), isso minimiza os riscos de interferência durante a determinação colorimétrica. A Figura 22 apresenta a estrutura química da difenilcarbazida e da difenilcarbazona.

Figura 22: Estrutura do reagente colorimétrico usado para determinar o Cr (VI)



3 METODOLOGIA

A metodologia da pesquisa procurou avaliar através de três fases, o processo de mobilidade e transporte das nanopartículas no solo, com retirada de parâmetros, a aplicação do nano ferro de valência zero para remediação de um solo contaminado com cromo (VI). Foram determinandas as melhores relações entre o agente redutor e o contaminante, e por fim o processo de aplicação deste agente redutor no solo contaminado através do ensaio de coluna, testando a influência de diferentes pressões de injeção. As três fases da pesquisa estão resumidamente demonstradas nas Figuras 23 a 25.

Figura 23: Fluxograma da primeira fase da pesquisa

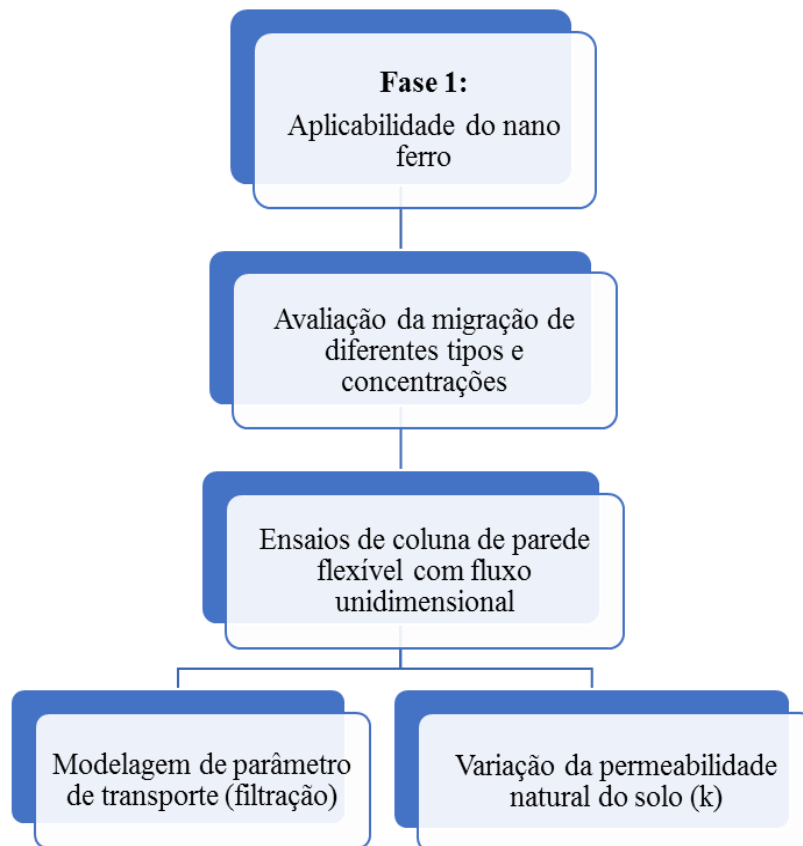


Figura 24: Fluxograma da segunda fase da pesquisa

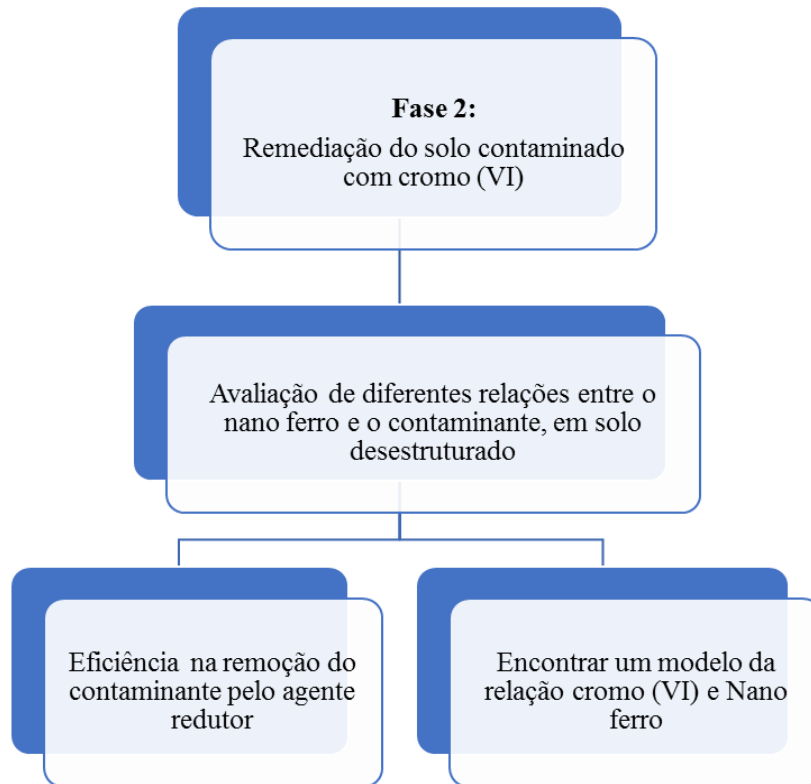
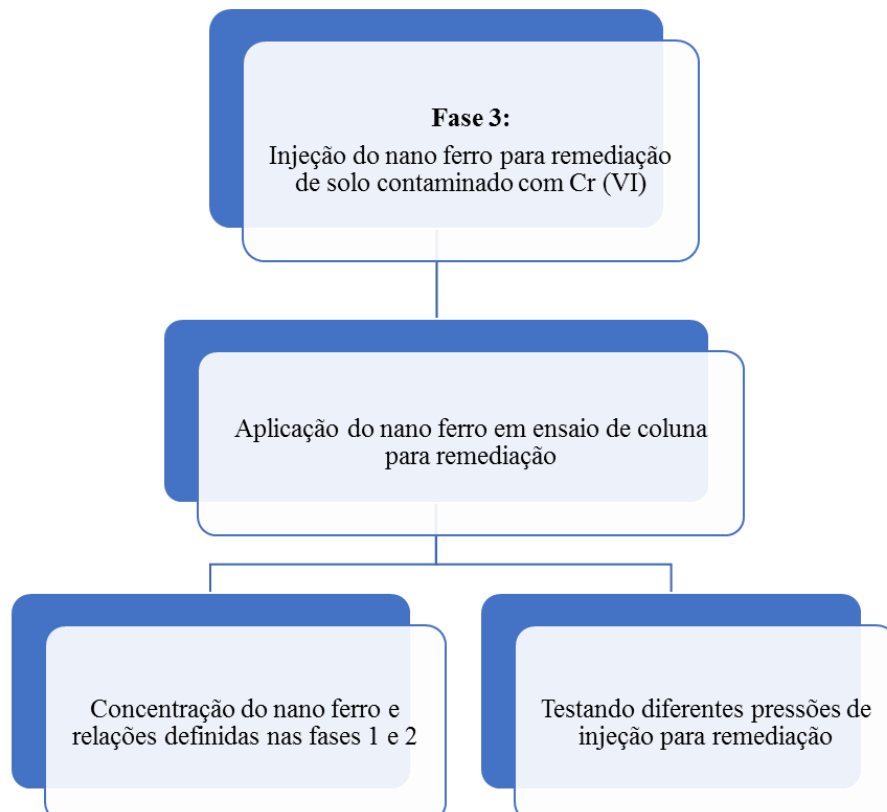


Figura 25: Fluxograma da terceira fase da pesquisa



3.1 Planejamento Experimental

Nas três fases do trabalho foram definidas variáveis de controle e variáveis de resposta para cada um dos objetivos, sendo estes demonstrados no Quadro 8.

Quadro 8: Variáveis de controle e de resposta para os experimentos

Objetivo	Como	Váriáveis controle	Váriáveis de resposta
-Determinar os parâmetros de transporte	-Ensaio de coluna de parede flexível com fluxo unidimensional -Modelagem para retirada de parâmetros	-Tipo de nanomaterial (3 tipos de nano ferro) -Carga hidráulica no ensaio (20) -Concentração de nanopartículas (1g/L, 4g/L, 7g/L e 10 g/L) -Tipo de solo (argiloso) -Estrutura do solo (deformado e indeformado) -pH da suspensão de nano ferro (básica)	-Condutividade hidráulica -Curva Breakthrough (C/C0) -Influência do parâmetro de filtração
-Remediação de solo contaminado	-Ensaio de bancada com solo deformado	-Tipo de nanomaterial (1 tipo) -Contaminante (Cromo VI) -Concentração do contaminante (2 vezes valores de intervenção da CONAMA 420/2009 para área industrial) -Concentração de nanopartículas (relação do agente redutor com o contaminante -1000mg/11 mg, 1000mg/23 mg, 1000mg/35 mg, 1000mg/70mg e 1000mg/140mg) -Tipo de solo (argiloso) -Estrutura do solo (deformado)	-Eficiência de remoção - Melhor relação nFeZ para Cr(VI)
-Injeção do nano ferro através de ensaio de coluna	-Ensaio de coluna de parede flexível	-Tipo de solo (argiloso) -Concentração das nanopartículas (melhores valores definidos na fase 2) -Pressão de injeção (10 kPa, 30 Kpa e 100kPa) -Estrutura do solo (deformada)	-Eficiência de redução; - Variação nas características do solo -Lixiviação do contaminante

No Quadro 9, é apresentado o número de ensaios que serão realizadas ao longo da pesquisa para cada fase. Todos os ensaios de retirada de parâmetros e remediação foram realizados em triplicata para obtenção de resultados mais significativos.

Quadro 9: Número de experimentos realizados na pesquisa

Etapas da pesquisa	Tipo de ensaio	Número de Análises/experimentos	Total
Fase 1	Ensaio de coluna	12	36
	Modelagem	12	36
Fase 2	Ensaio de bancada	5	15
Fase 3	Ensaio de coluna	3	9

3.2 Nanopartículas de ferro

Para os ensaios foram utilizadas 2 suspensões de nanopartículas de ferro comerciais, doadas pela empresa NANO IRON, s.r.o. e um nano ferro em pó adquirido com recursos de projeto de pesquisa, da mesma empresa citada anteriormente. Os três tipos de nano ferro utilizados tem os nomes comerciais de Nanofer 25, Nanofer 25S e Nanofer star, respectivamente sem e com estabilizantes.

A Tabela 3 apresenta as características das suspensões de nanopartículas e a Tabela 4 as características do nano ferro em pó. A Figura 26 apresenta uma imagem da estrutura e morfologia das diferentes suspensões de nanopartículas e a Figura 27 a morfologia das nanopartículas Nanofer Star, todas obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 3: Características das suspensões de nano ferro

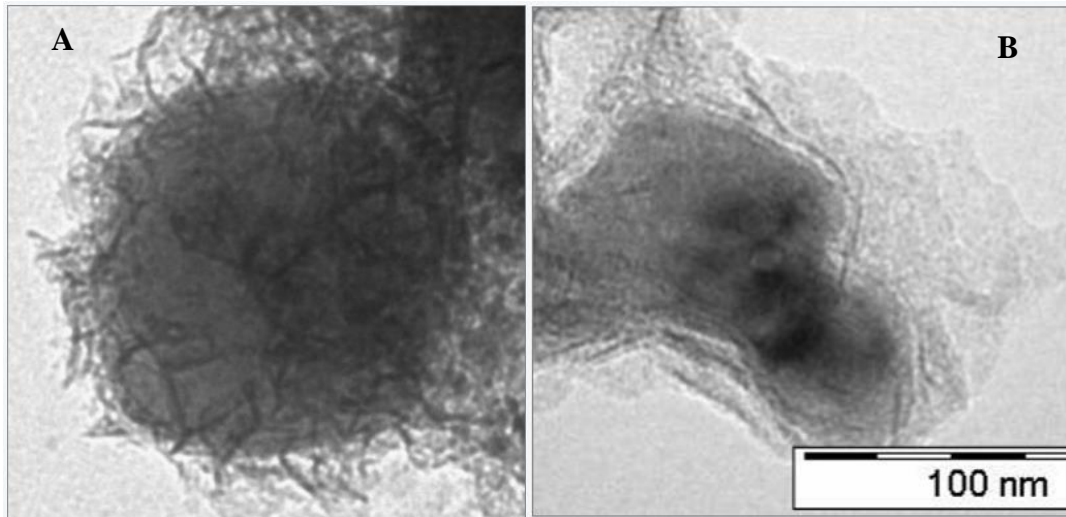
Nonofer 25		Nanofer 25S	
Nome	Conteúdo em massa (%)	Nome	Conteúdo em massa (%)
Ferro (Fe)	14 a 18	Ferro (Fe)	14 a 18
Magnetita(Fe₃O₄)	2 a 6	Magnetita(Fe ₃ O ₄)	2 a 6
Carbono (C)	0 a 1	Carbono (C)	0 a 1
Água (H₂O)	80	Água (H ₂ O)	77
Estabilizante	0	Estabilizante	3

Tabela 4:Características do nano ferro em pó

Nanofer Star	
Nome	Conteúdo em massa (%)
Ferro (Fe)	65 a 80
Magnetita (Fe₃O₄) e óxido de ferro	20 a 30

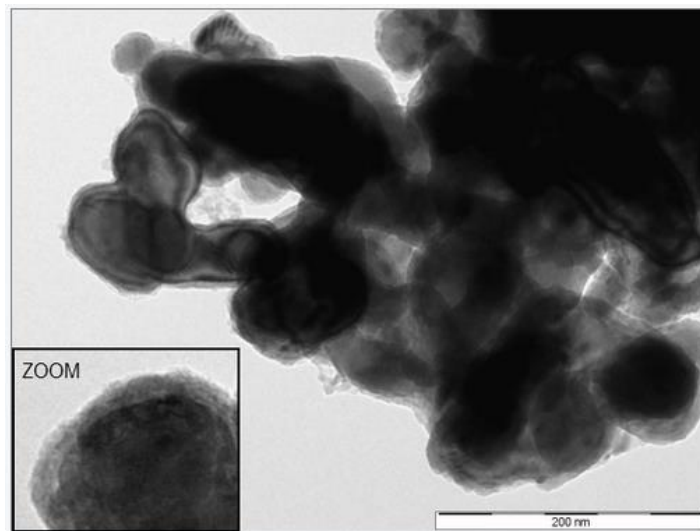
As soluções que foram utilizadas, possuem um pH básico entre 11 e 12, e a amostra em pó, após diluída, apresenta o mesmo pH. Para realização dos ensaios foi mantido o pH característico, tendo variações conforme as diluições, ficando entre 9 e 11.

Figura 26: Imagem das nanopartículas 25 (A) e 25S (B)



Fonte: NANOIRON s.r.o, 2014

Figura 27: Imagem das nanopartículas Nanofer Star



Fonte: NANOIRON s.r.o, 2014

Foram testados 4 valores de concentrações de nanopartículas tanto para as suspensões quanto para o nano ferro em pó. Para as suspensões foram realizadas as diluições a partir da suspensão comercial com composição de 20 g/L de ferro zero valente, ou a partir do valor em massa no nano ferro em pó. Os valores estudados foram de 1 g/L, 4g/L, 7g/L e 10 g/L, tanto para as amostras com emulsificantes, como para as amostras sem a cobertura

Para o nano ferro em pó, seguindo as orientações do fabricante, o mesmo foi ativado, batendo em um dispersor com alta rotação (liquidificador industrial 800W) utilizando uma relação de 100g de nano ferro para 400 ml/L por 10 min, formando assim uma suspensão com 250 g/L. A partir do nano ferro ativado, foram realizadas as diluições necessárias e posteriormente os ensaios. A Figura 28 apresenta o equipamento utilizado para a ativação das nanopartículas e a suspensão pronta para uso, após a ativação.

Figura 28: Equipamento utilizado para ativação e a suspensão pronta



3.3 Solo

A pesquisa foi executada no Laboratório de Geotecnia Ambiental, junto ao Centro de Tecnologia (CETEC) na Universidade de Passo Fundo, na cidade de Passo fundo, RS.

Para montagem dos experimentos foi utilizado um solo argiloso, proveniente do campus experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo (coordenadas 28°13'35.72"S e 52° 23' 13.04"O). A caracterização geotécnica e física do solo está apresentada na Tabela 5, e na Figura 29 é apresentada a curva granulométrica característica do material de estudo.

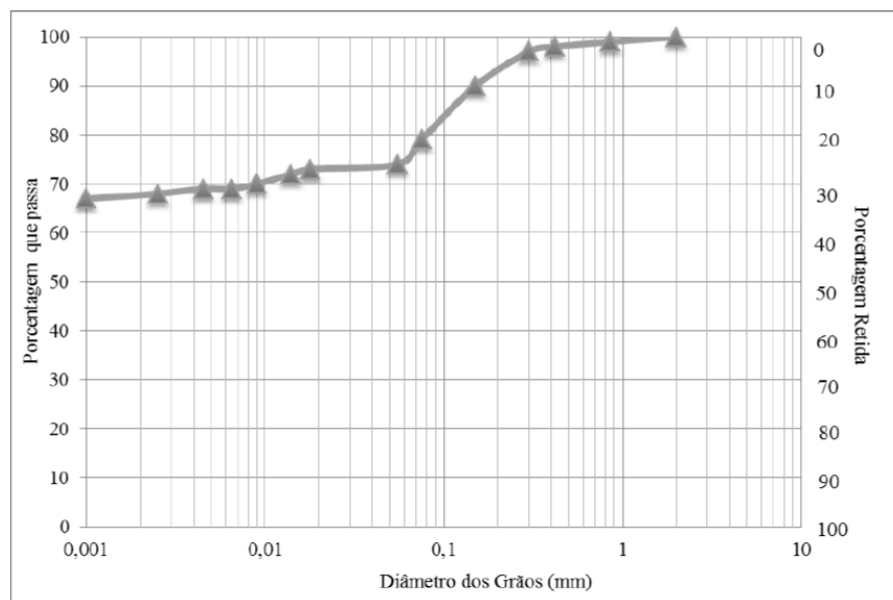
As amostras foram coletadas do horizonte B do solo, através de uma vala aberta no campo experimental de geotecnia. Para a primeira fase da pesquisa utilizou-se um solo

argiloso, coletado de forma indeformada para que a influência das nanopartículas, fossem mais representativas da condição de campo. Para as fases 2 e 3 foram utilizadas amostras de solo coletadas do mesmo local, porém com estrutura deformada, para melhor controle da concentração do contaminante nos ensaios.

Tabela 5: Características geotécnicas e físicas do solo do solo natural

Parâmetro	Valor
Argila (%)	68
Silte (%)	5
Areia (%)	27
Limite de Liquidez (%)	53,0
Limite de Plasticidade (%)	42,0
Peso específico real dos grãos (kN/m ³)	26,7
Umidade Natural (%)	34
Peso específico natural (kN/m ³)	16,3
Índice de Vazios	1,19
Grau de Saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,4
Matéria Orgânica (%)	< 0,8
Condutividade hidráulica (cm/s)	1,39x10 ⁻³

Figura 29: Perfil granulométrico do solo de estudo



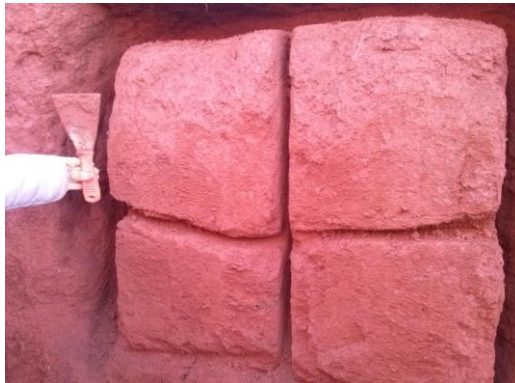
A Figura 30 apresenta o local em que foi realizada a coleta do solo, e a Figura 31, demonstra os blocos indeformados de solo. Os corpos de prova indeformados e deformados possuem 5 cm de altura por 5 cm de diâmetro. Esse tamanho escolhido foi devido a melhor adaptação no equipamento de coluna e também ao grupo de pesquisa em geotecnia, já

trabalhar com esse tamanho de corpo de prova, o que auxiliou a retirada de alguns parâmetros para a modelagem do parâmetro de filtração.

Figura 30: Local de coleta do solo



Figura 31: Blocos de solo coletados de forma indeformada



A Figura 32 apresenta os corpos de prova moldados Indeformados (esquerda) e deformados (direita).

Figura 32: Corpos de prova deformados e indeformados utilizados nos experimentos



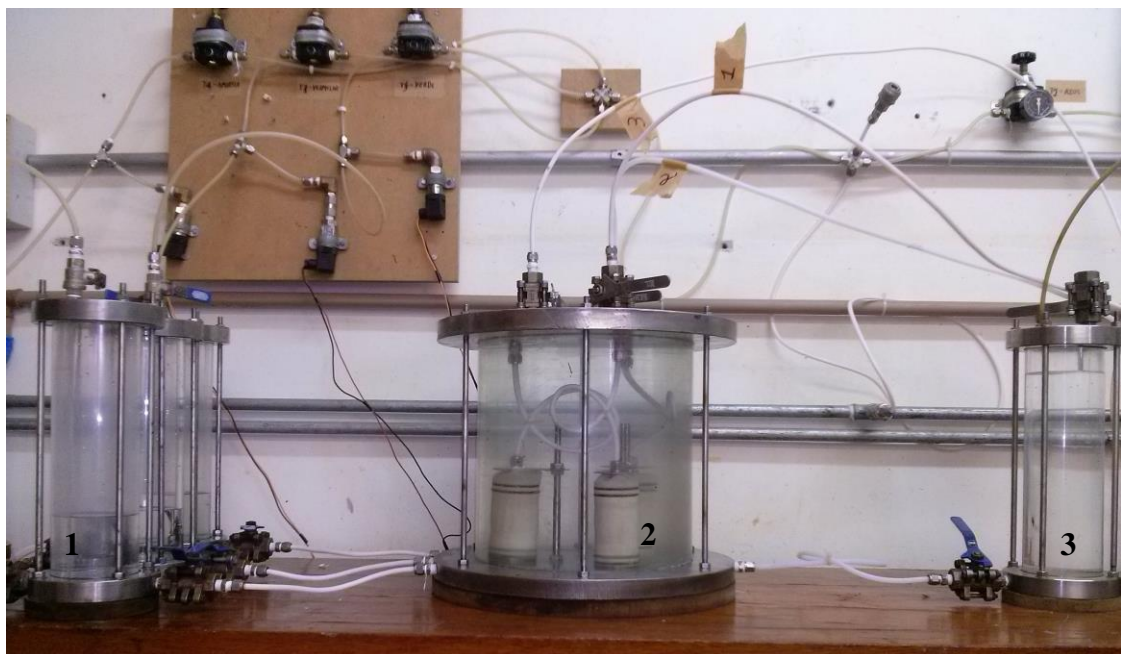
Os corpos de prova deformados, foram aqueles em se desestruturou o solo natural e se moldou corpos de prova, com as mesmas características de campo. A moldagem foi realizada, compactando de forma estática o solo, com o auxílio de um moldador de PVC. A moldagem foi feita em 5 camadas de 1 cm, para se ter um corpo de prova mais homogêneo.

3.4 Ensaio de Coluna

Objetivando estudar a mobilidade das nanopartículas de ferro no solo, assim como a eficiência na redução de contaminantes, foram realizados ensaios de coluna de parede flexível com fluxo unidimensional.

O equipamento utilizado nos ensaios foi produzido de acordo com a norma D 4874, ASTM (1995). A Figura 33 apresenta uma ilustração que representa o equipamento utilizado.

Figura 33: Ilustração de equipamento de coluna padronizado



Na Figura 33, o objeto “1” representa as colunas, nas quais a solução contaminante ou no caso a solução de nano ferro é inserida. O equipamento contém três destas colunas, sendo que cada uma está ligada a um dos corpos de prova ensaiados. O objeto “2” representa a câmara na qual os corpos de prova são inseridos. A câmara é pressurizada com água, a fim de confinar os corpos de prova. O objeto “3” representa a coluna de água na qual é aplicada a

pressão confinante. Os corpos de prova são envoltos por uma membrana flexível, a fim de poderem receber a pressão de confinamento e ao mesmo tempo evitar contato da água da câmara com a solução de passagem, como demonstrados na Figura 34.

Figura 34: Detalhe da fixação dos corpos de prova na camara principal do equipamento.



Todas as bases das colunas são de aço inox, as mangueiras para passagem da solução de nano ferro de teflon e os cilindros de todas as colunas de acrílico, para assim evitar interferências do equipamento nos ensaios.

Para os experimentos da fase 1, foram utilizadas as pressões de 30 kPa externa e 10 kPa interna para a passagem da solução, gerando assim um gradiente hidráulico de 20 em todos os ensaios. Realizou-se a saturação dos corpos de prova, com água destilada, até fluxo constante e posteriormente passou-se pelo corpo de prova a solução com as nanopartículas.

Os corpos de prova moldados indeformados, assim como os deformados, de 5 cm de altura por 5 cm de diâmetro, possuíam um volume de vazios em torno de 55 cm³. A Figura 35 apresenta alguns corpos de prova indeformados moldados para os ensaios.

Figura 35: Corpos de prova indeformados



3.4.1 Medição da condutividade hidráulica

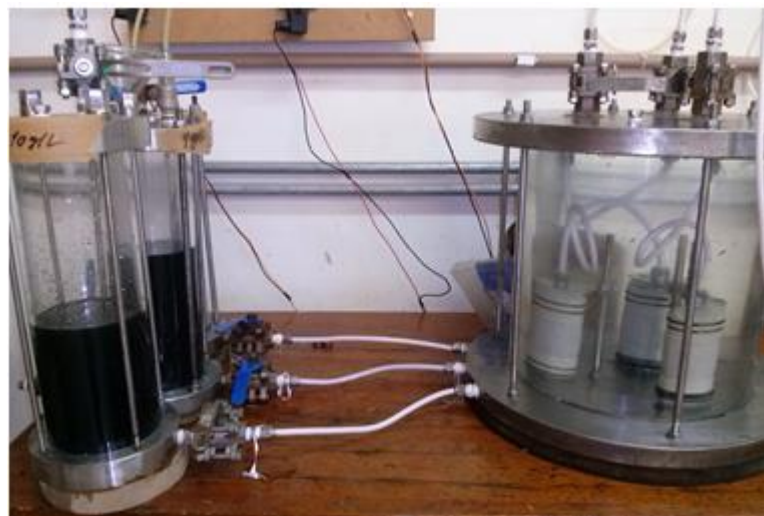
Para a análise da variação da condutividade hidráulica para cada concentração de nanopartículas, testada na fase 1, foi medida a quantidade de solução percolada pelo corpo de prova em função do tempo.

Após a saturação e fluxo constante de percolado nos corpos de prova, retirou-se a água das colunas e foi adicionado a solução de NPs, para passarem pelos corpos de prova. Para cada ensaio foi utilizado 1L de solução em cada coluna, deixando passar um volume correspondente a 15 volumes de vazios. Apenas quando ocorreu a redução da condutividade, se coletou quantidades menores, tendo o ensaio uma duração máxima de 5 horas.

3.4.2 Análises das amostras de lixiviado na fase 1

A cada 50 ou 100 ml de solução passada, se coletava em um snap cap e se guardava para análise. No decorrer dos ensaios se faz a leitura de pressão, volume e tempo de cada coleta. A Figura 36 apresenta as colunas com as soluções de nano ferro.

Figura 36: Ensaio de coluna com as soluções de nanopartículas



As análises da concentração de nano ferro que lixiviou pelos corpos de prova, foram realizadas através da análise de absorção atômica, no laboratório de solos da Universidade de Passo Fundo. O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer AA200, como apresentado na Figura 37.

Figura 37: Equipamento de absorção atômica



As amostras percoladas pelo solo, foram acidificadas para pH 1,5, para que todas as partículas de ferro fiquem em solução, para ser possível realizar a análise de absorção, com maior representatividade.

3.4.3 Modelagem da mobilidade do nano ferro (parâmetro de filtração)

Com o objetivo de modelar o transporte do nFeZ no solo residual de Passo Fundo / RS, com a estrutura indeformada (fase 1), foi feita a aplicação da solução analítica proposta por Reddy et al. (2014) com os resultados dos ensaios de coluna (equações 21 e 22). Os cálculos com base nessa solução foram feitos com a utilização do software MS Excel.

Os resultados de ensaios de coluna proporcionam o tempo de coleta (t) e o valor de concentração relativa (C / C_0) de nFeZ para cada amostra. Os resultados foram então inseridos em gráficos, sendo um gráfico para cada CP.

A solução analítica foi então aplicada para todos os valores de tempo das amostras de ensaios, possibilitando a obtenção de um valor teórico de C / C_0 para cada amostra. A aplicação da solução foi feita nas seguintes condições:

→ O valor de x corresponde ao comprimento da trajetória de fluxo, ou seja, o comprimento do CP ensaiado;

→ O valor de α para os dados provindos dos ensaios com o solo de Passo Fundo foi obtido pelo próprio grupo (SCHMIDT et al., 2014);

→ Foi desconsiderada a interação química (adsorção) do nFeZ no solo. Para tal, o valor de R_d foi estabelecido como 1;

→ Para os dados provindos dos ensaios com o solo de Passo Fundo, os valores de v_s puderam ser calculados, em função da disponibilidade de dados;

→ Foi utilizado um valor inicial aleatório para λ ;

Foram determinados os resíduos entre os pontos experimentais e os pontos teóricos. Isto é, a diferença entre os valores de C / C_0 das amostras dos ensaios e os valores de C / C_0 resultantes da aplicação da solução analítica. Foram determinados os quadrados dos resíduos e, então, a soma dos quadrados dos resíduos (SQR). A variação da constante causou a variação dos valores de C / C_0 teóricos e, conseqüentemente, da SQR. A constante foi variada até que o valor da SQR fosse minimizado.

Na modelagem realizada, foram utilizados alguns parâmetros constantes, sendo estes: Coeficiente de dispersividade (α) de 0,0081, porosidade do corpo de prova indeformado de 0,55, além disso, a carga hidráulica (10Kpa) e o tamanho dos corpos de prova (5 cm) foram sempre os mesmos, gerando assim um gradiente hidráulico de 20 para todos os ensaios

3.5 Montagem do experimento em bancada (fase 2)

Após definidos os valores de nano ferro a serem utilizados e suas respectivas concentrações, foram realizados os ensaios de remediação do solo residual de basalto em escala de bancada, para posterior aplicação em coluna com o corpo de prova moldado.

O contaminante utilizado o foi cromo hexavalente (Cr VI), em função da sua grande toxicidade e mobilidade no meio. O solo foi contaminado em escala de bancada, com um valor de contaminação de 2 vezes o valor de intervenção para áreas industriais da resolução 420 CONAMA (2009), que corresponde ao valor de 800 mg/Kg.

Foram testadas diferentes concentrações de nano ferro, para se chegar a eficiência mínima de 150 mg/Kg que é o valor máximo permitido para solos de uso agrícola, conforme também a resolução 420 CONAMA (2009). As relações de nano ferro utilizadas foram baseadas inicialmente em trabalhos que avaliaram o seu uso para escórias e solos. (ZHANG et al. 2006). Nessa etapa, os ensaios foram realizados com o solo desestruturado, para maior homogeneização do contaminante e do agente redutor, pois a redução ocorre por uma reação de contato entre eles. As relações testadas de nano ferro para cromo hexavalente foram de:

- 1000mg de nFeZ para cada 11 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 23 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 35 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 70 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 140 mg de cromo;

Desta forma temos relações adimensionais testadas respectivamente de: 90,90; 43,48; 28,57; 14,28; 7,14.

Inicialmente o solo foi contaminado a partir de uma solução comercial padronizada de 10000 mg/L, com 800 mg/Kg. Essa solução foi encomendada para o fabricante em função do alto valor adicionado no solo. Após 24 horas da contaminação, adicionou-se as diferentes relações de nano ferro. Após bem homogeneizado o solo, deixou-se parado por mais 24 horas para realizar as análises do contaminante residual ainda no solo.

Na Figura 38 está demonstrado o ensaio, com o corpo de prova desestruturado, realizado em beckers de 250 mL e na Figura 39 está demonstrada a solução comercial utilizada nos experimentos.

Todos os ensaios, foram realizadas com 100 g de solo, com a umidade natural de 34%. Todas as relações foram realizadas em triplicata, para melhor confiabilidade nos resultados. Nessa fase e na seguinte (fase 1 e fase 2), foi utilizado apenas o nano ferro em pó, já descrito no item 3.2, sendo este mais estável e com melhor controle das relações utilizadas.

Figura 38: Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado



Figura 39: Solução contaminante utilizada nos ensaios



3.5.1 Ensaios de bancada com água contaminada

Para comparação da influência do solo, um experimento paralelo com três relações de nano ferro e o cromo hexavalente foi realizado. A água foi contaminada com uma concentração de 1000 vezes o limite estabelecido pela CONAMA 420/2009 para águas subterrâneas que é de 0,05mg/L. As relações utilizadas no experimento foram também baseadas em ZHANG et al. (2006). Foram utilizadas as seguintes relações

- 1000mg de nFeZ para cada 48 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 96 mg de cromo;
- 1000mg de nFeZ para cada 192 mg de cromo;

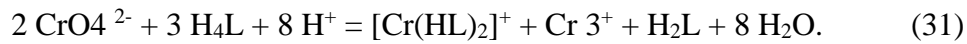
3.5.2 Análises do contaminante no solo e água

As análises da quantidade de cromo hexavalente nas amostras foram realizadas, através do processo de extração do solo e posterior análise colorimétrica do líquido por absorção visível através da difenilcarbazida ($C_{13}H_{14}N_4O$), também chamada DFC.

A extração do contaminante no solo seguiu a norma USEPA 3060a (1996), em que, se realiza uma digestão básica do solo, para extrair o cromo hexavalente e evitar que ele se reduza em função do pH da solução, e assim preparar a solução para a análise colorimétrica.

Na análise colorimétrica do cromo (VI), foram seguidos os procedimentos descritos pela USEPA 7196a (1992) e a NBR 13738 (1996). Nessa análise, ocorre a reação entre o cromato ou o dicromato e a DFC (H_4L), resulta na formação de um quelato de coloração

violeta intensa ($[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$). Esse quelato é constituído em cromo (III) e 1,5-difenilcarbazona (H_2L). A reação é representada pela equação 31.



Essa reação ocorre em meio ácido, no qual o cromo está na forma de cromato e, assim, o cromo (VI) é reduzido e complexado pela DFC. Após a reação e geração da coloração foi realizada a leitura em espectrofotômetro visível com comprimento de onda de 540 nm. Os valores de absorbância lidos, foram então jogados em uma curva padrão previamente lida, para se chegar aos valores de concentração do Cromo hexavalente nas amostras. A curva foi montada com a mesma solução contaminante utilizada nos demais ensaios, sendo representativa a mesma com significância de 99%.

A Figura 40 apresenta as amostras, finalizadas prontas para análise por absorção visível.

Figura 40:Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado



As diferentes tonalidades de cores indicam valores diferentes de concentração do cromo. Sempre que as amostras passaram do valor de absorbância da curva padrão, foram diluídas novamente. Vale ressaltar que a diluição das amostras só pode ocorrer antes da adição da difenilcarbazona, pois após a reação com o cromo, a coloração resultante da diluição não é a mesma.

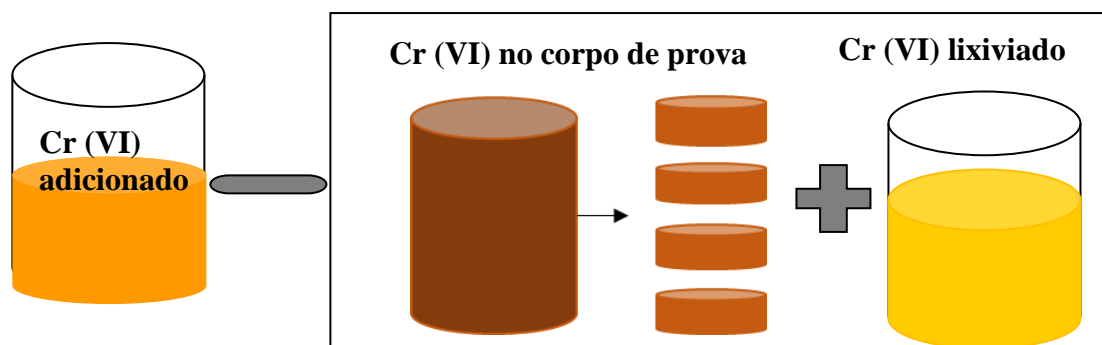
3.6 Processo de remediação do solo em coluna (fase 3)

Finalizado o processo de transporte e definindo as melhores concentrações para remediação do cromo, foi realizada a etapa final de injeção do nano ferro no solo contaminado através do ensaio de coluna, utilizando corpos de prova contaminados. O solo foi contaminado com a mesma concentração já utilizado no item 3.5, que foi de 800 mg/Kg. Os corpos de prova foram moldados de forma deformada com o solo já descrito (item 3.4), para melhor homogeneização do contaminante. Após a moldagem foi utilizada a melhor relação de nano ferro e contaminante definida na fase anterior em bancada, para aplicação por injeção no solo. Foi utilizada a relação que conseguiu atingir no mínimo o valor de 150 mg/Kg, conforme preconiza a resolução Conama 420/2009, para uma área agrícola.

O ensaio de remediação foi realizado no equipamento de coluna, como já descrito no item 3.2. Foram testadas diferentes pressões de injeção do nano ferro pelo corpo de prova, 10Kpa, 30Kpa e 100Kpa, para testar a influência da velocidade de percolação na eficiência da descontaminação do solo e tentar diminuir assim o possível efeito da filtração.

Após a realização do ensaio o corpo de prova foi seccionado em 4 partes iguais de 1,25 cm, e foi realizada a análise segundo já descrito no item 3.5.1, seguindo as normas USEPA 3060A (1996) e a NBR 13738 (1996). Além das análises da quantidade de cromo hexavalente no solo, também foi realizada a análise do lixiviado de cada corpo de prova, para depois ser realizado um balanço de massa, se ocorresse a saída do contaminante dos corpos de prova quando ocorresse a passagem da suspensão de nano ferro. Assim foi possível se estabelecer com maior precisão qual a real eficiência da redução do Cromo (VI). Dessa forma a eficiência foi calculada, se observando o valor em massa de cromo hexavalente em cada camada do corpo de prova e mais do lixiviado, em relação ao valor total de cromo adicionado no corpo de prova, como representado na Figura 41.

Figura 41:Ensaio de redução de cromo (VI), com o solo deformado



3.7 Análise estatística dos dados

Para melhor validação dos dados de todos os ensaios e mais confiabilidade nos resultados, fez-se a análise estatística dos mesmos. Os resultados foram analisados a partir da análise de variância (ANOVA) e pelo teste t de Tukey, com nível de confiança de 95% ($P < 0,05$), para comparar as médias entre os tratamentos, sendo utilizado o software Statistica 5.5.

Também se utilizou das ferramentas básicas do Microsoft excel, para cálculo de médias, desvio padrão e coeficiente de variação dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados aqui apresentados foram divididos conforme cada fase da pesquisa, para melhor entendimento e discussão dos mesmos.

4.1 Resultados Fase 1: Mobilidade das nanopartículas

4.1.1 Avaliar a mobilidade das nanopartículas de ferro no solo natural.

Nesta etapa foi avaliado a influência da concentração das nanopartículas na mudança da condutividade hidráulica natural do solo. Esse parâmetro nos diz, qual o valor de concentração do agente redutor é possível de ser utilizado, e que efetivamente se mova no solo, sem colmatação ou modificação das características naturais do solo.

Foram testados 3 diferentes tipos de nanopartículas, para verificar se a forma comercial, já em solução ou as nanopartículas em pó, influenciavam na mobilidade. Isso porque as nanopartículas em pó precisam ser ativadas, ou seja, separadas, pois pela sua própria reatividade, acabam se aglomerando, e apenas a diluição em água não é suficiente para quebrar essa aglomeração. Além disso, foi verificado se ocorre diferença na mobilidade das nanopartículas no solo, com a presença de um surfactante no meio, que tem a função de diminuir a reatividade inicial das nanopartículas e aumentar a sua mobilidade.

Nas Figuras que representam a variação da permeabilidade natural de cada corpo de prova indeformado ao longo do tempo, cada ponto representa um volume de vazios do corpo de prova percolado (55 cm³).

As Figuras 42 a 45 apresentam os resultados de condutividade hidráulica para o nano ferro em pó (nanofeostar).

Figura 42: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 1g/L

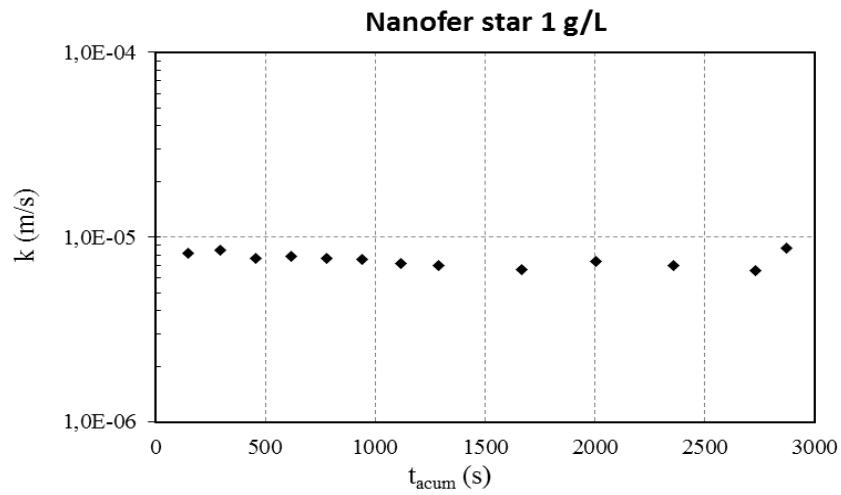


Figura 43: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 4g/L

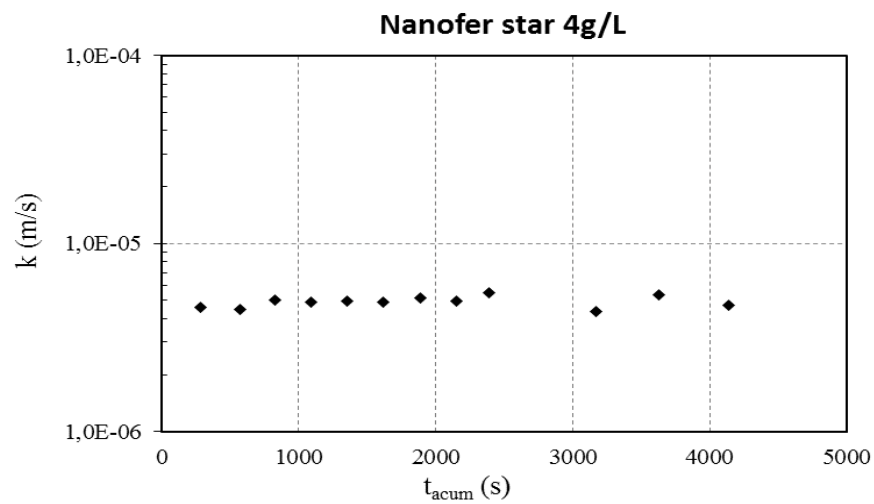


Figura 44: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 7g/L

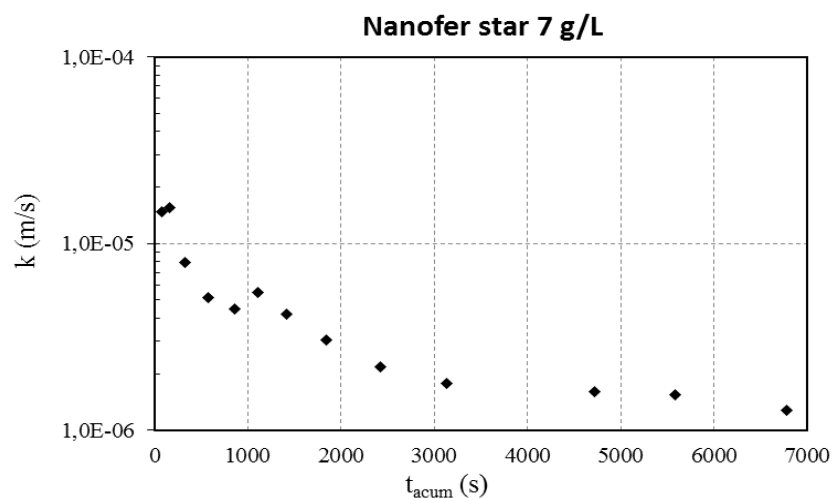
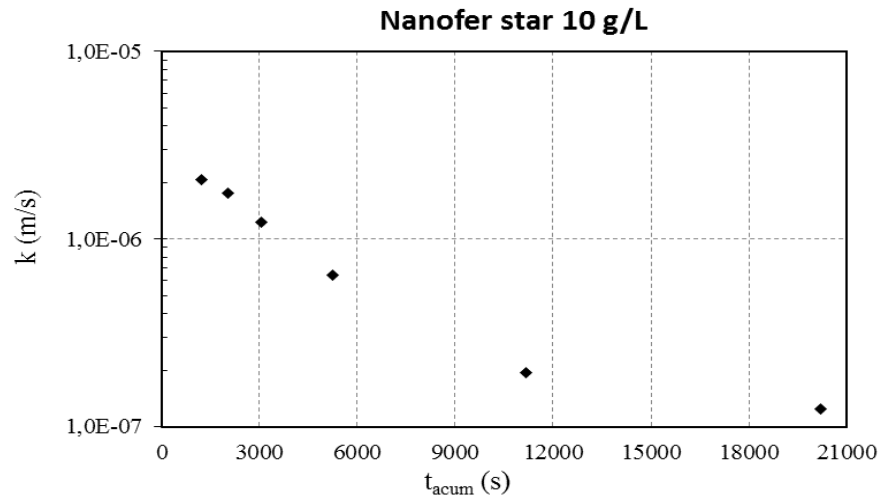


Figura 45: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ Star 10 g/L



Se observa que para o nano ferro em pó ativado (nanofer Star), a condutividade hidráulica diminui em função do aumento na concentração do nano ferro. Essa redução foi bem mais pronunciada para os experimentos com 7 e 10 g/L, reduzindo em torno de uma ordem de grandeza a condutividade natural do solo (10^{-6} m/s). Para esse tipo de nanopartículas valores até 4 g/L, seria o indicado para serem utilizados sem modificação dessa característica natural do solo.

As Figuras 46 a 49 apresentam os resultados para a solução comercial com surfactante nano 25S, com a presença de surfactante na composição.

Figura 46: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 1g/L

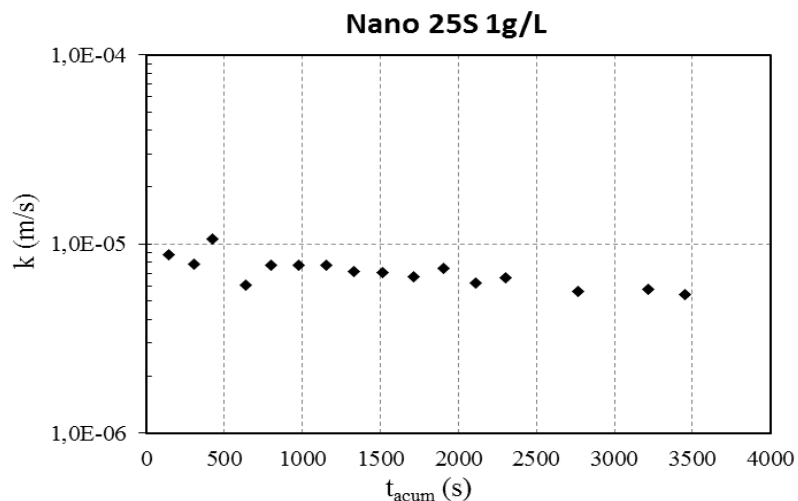


Figura 47: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 4g/L

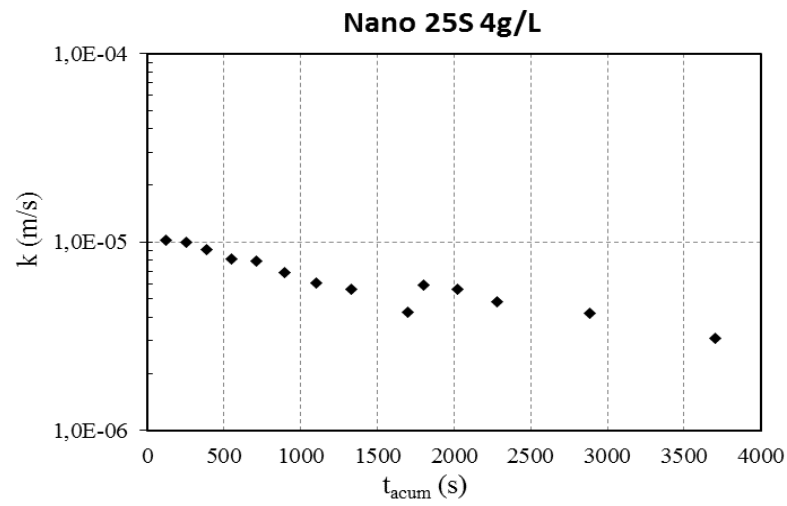


Figura 48: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 7g/L

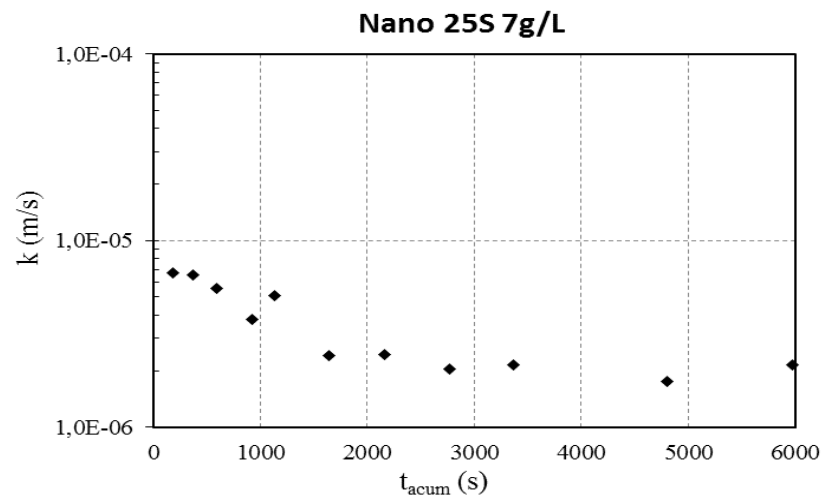
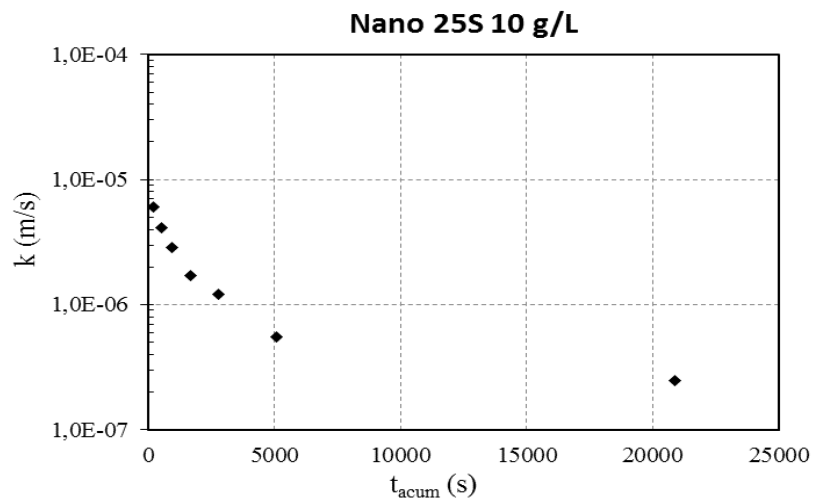


Figura 49: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25S 10 g/L



As Figuras 50 a 53, apresentam os resultados para os ensaios de coluna com o nano ferro na forma de suspensão pronta, sem surfactantes, com o nome comercial nanofer 25.

Figura 50: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 1 g/L

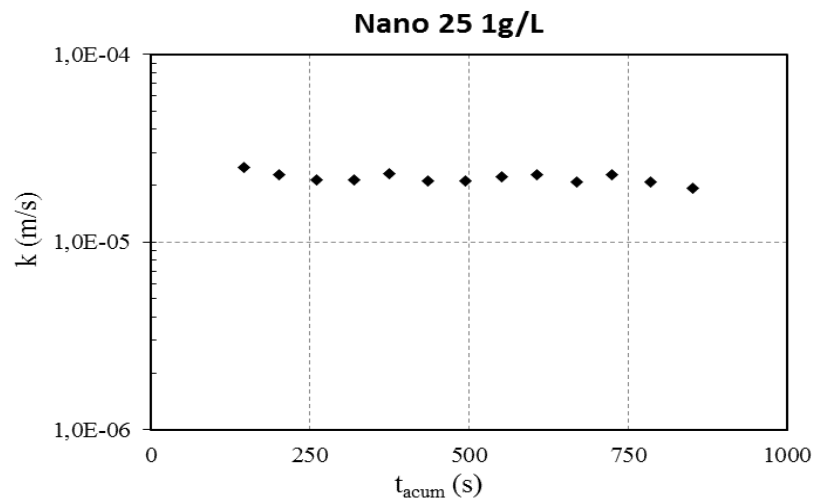


Figura 51: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 4 g/L

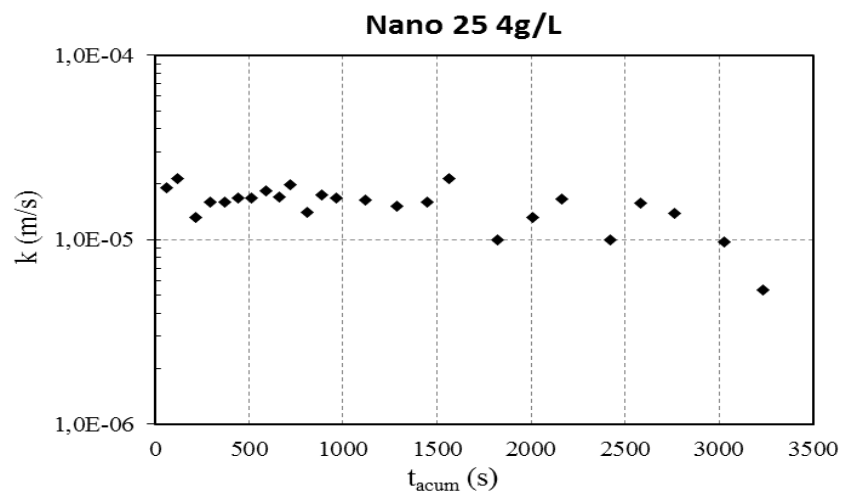


Figura 52: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 7 g/L

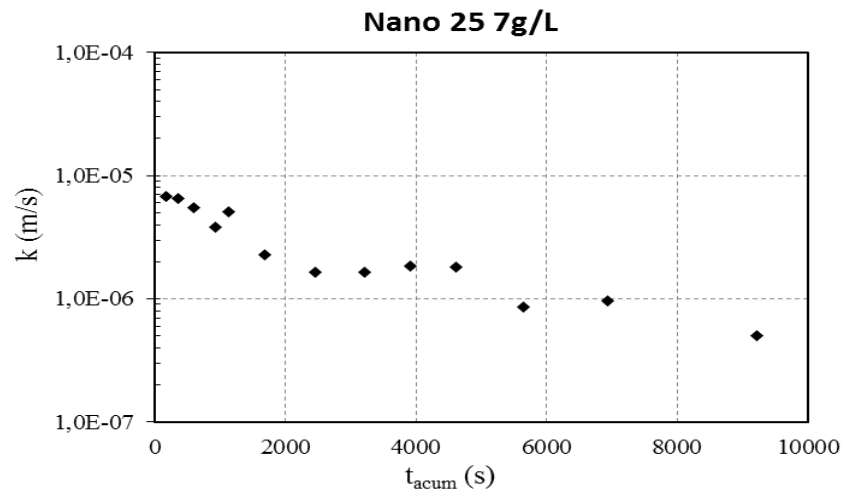
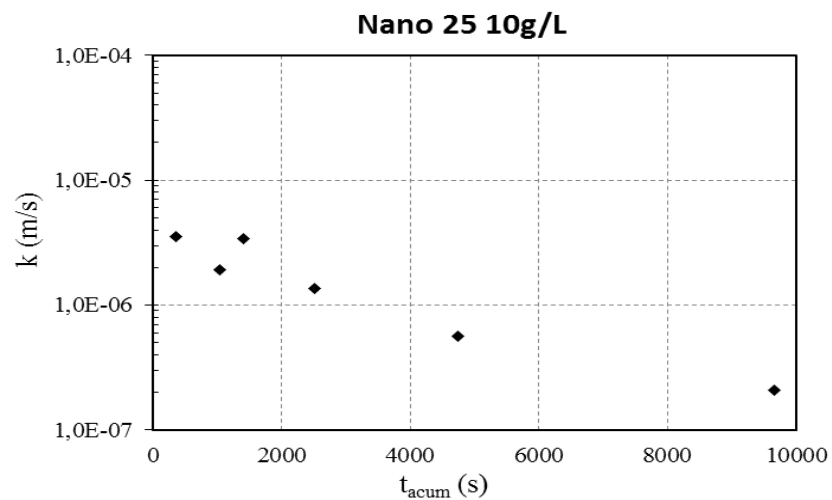


Figura 53: Condutividade hidráulica do solo com percolação de nFeZ 25 10 g/L



Para os dois tipos de nanopartículas em suspensão comercial pronta, no geral tiveram um comportamento semelhante, diminuindo a permeabilidade, conforme se aumentou a concentração do agente redutor. O nano ferro sem surfactante em solução (nano 25), foi o que apresentou as maiores dispersões dos valores medidos ao longo do tempo, além de apresentar os menores valores de permeabilidade e um tempo maior para passar pelos corpos de prova, evidenciando uma menor mobilidade, que o nano 25S

O principal problema das suspensões comerciais, caso das testadas é a curta vida útil desse material, que é de 30 dias. Após este prazo conforme especifica o fabricante, perde reatividade, o que limita a sua aplicação. Já as nanopartículas em pó, caso do nanofer Star, se bem armazenado e evitando contato com o ar e umidade, tem sua vida útil indeterminada, facilitando o seu uso.

Para as duas soluções também 4 g/L seria indicado para ser aplicado no solo sem que houvesse mudança na característica natural de permeabilidade do meio. Como se observou a passagem de concentrações maiores aumenta o grau de contato entre as próprias partículas, o que acaba aumentando a colmatação dos vazos dos corpos de prova. Além disso pode se observar que para nenhum corpo de prova com 10g/L foi possível passar mais que 6 volumes de vazios, devido a alta redução na permeabilidade, quando comparado as demais concentrações.

Conforme cita Tosco et al., (2014), três fenômenos podem fazer com a mobilidade das nanopartículas seja dificultado em meios porosos, filtração e entupimento seria quando as energias de interação entre as partículas ou entre as partículas e o solo são similares. O bloqueio, quando as energias de interação entre as partículas são repulsivas ficando nas paredes dos vazios do solo, sendo que superfícies das partículas não têm contato superficial e não se depositam em grupos. A deposição também influencia muito, pois ocorre a interação entre as próprias partículas, aumentando o seu tamanho e ficando depositadas no caminho do fluxo. As partículas já depositadas tendem a atrair as partículas em suspensão, limitando cada vez a movimentação. Trabalhar com pressões maiores podem evitar um pouco da deposição das nanopartículas, porém pode também limitar o contato do agente redutor com o contaminante, limitando a sua eficiência.

As interações físico-químicas entre as NPs e o meio poroso resultam em deposições dinâmicas que podem ser reversíveis. Este processo é transiente, ou seja, varia com o decorrer do tempo, sendo que no início da injeção poucas NPs são depositadas sobre a superfície dos grãos e estas possuem pouca interferência na energia existente entre as NPs que estão passando e o grão. No entanto, com o passar do tempo, um número maior de partículas vai se aderindo aos grãos e acabam reduzindo o tamanho do poro, passando a exercer a função de filtros, ou seja, retendo NPs que vem chegando ao local, além de começar a influenciar o equilíbrio eletroquímico. No final do processo esta interação acaba por colmatar totalmente o poro, reduzindo e, algumas vezes, até evitando o fluxo de líquido pelo local. Portanto, o fluxo e o transporte de NPs são problemas acoplados.

Strutz et al., (2016), também estudaram o efeito da colmatação do solo e redução da permeabilidade utilizado a suspensão comercial nano 25S, a mesma utilizada nesta pesquisa. Os autores evidenciaram que mesmo para um solo arenoso ocorre a deposição das nanopartículas, causando uma modificação na distribuição, e redução da permeabilidade do meio, em função da concentração aplicada. Os autores sugerem que trabalhar com diferentes

pressões na injeção podem melhorar a mobilidade das nanopartículas, melhorando sua distribuição no solo.

Outro fato que pode-se destacar é que durante a realização do ensaio de coluna ocorria a própria sedimentação das nanopartículas no fundo da coluna, como se pode observar na Figura 54.

Figura 54: Sedimentação das nanopartículas durante a realização do ensaio



Para que essa sedimentação, não influenciasse nos resultados, as colunas eram agitadas manualmente a cada 10 minutos, até que as nanopartículas se dispersassem novamente na solução, sem para o ensaio. Outro dado observado é que as nanopartículas com surfactantes ficavam muito mais estáveis em solução ao longo do ensaio. Isso se deve a alta reatividade das nanopartículas, que acabam formando aglomerados na solução e precipitando, e o surfactante auxilia na maior estabilidade, diminuindo as cargas de superfície reativas. (REDDY et al., 2014).

Para se verificar realmente quanto de nanopartículas, passaram pelo solo, e se poder modelar e definir valores para esse entupimento (como um parâmetro) a análise do lixiviado do solo se fez necessário. Os resultados das análises pelo modelo analítico estão demonstrados no item seguinte.

4.1.2 Modelagem da filtração no solo

A modelagem da mobilidade, das nanopartículas de ferro foram feitas, para verificar efetivamente quanto das nanopartículas passavam pelo solo e também se conseguir quantificar o valor do parâmetro de filtração, que é um fenômeno que influencia na mobilidade do agente redutor no solo. A partir do modelo proposto por Reddy et al., (2014) já demonstradas nas equações 21 e 22 (página 54), e a partir dos resultados dos lixiviados do ensaio de coluna foram obtidas as curvas breakthrough.

Para a suspensão **Nanofer 25**, não foi possível realizar todos os ensaios com 7g/L e com 10g/L, devido a pouca quantidade de amostra recebida pela empresa por doação, além do vencimento também da amostra, que como já mencionado possui uma vida útil de no máximo 45 dias, sendo que após 30 dias já começa a perder a reatividade. Nos ensaios de permeabilidade realizados com esse tipo de nano ferro, não foi possível ler as concentrações para se montar as curvas.

Foram realizadas pelo menos triplicata de cada concentração, porém os dados variaram muito, devido a heterogeneidade dos corpos de prova, sendo assim estão apresentados os dados para os ensaios que tiveram o menor valor da soma dos quadrados dos resíduos, em que se obteve o melhor valor do ajuste dos dados simulados aos dados experimentais. Nas Figuras 55 a 58 são demonstradas as curvas *breakthrough*, para o nanofer Star. Vale destacar que as escalas em ambos os eixos de todos os gráficos, não são as mesmas, para melhor visualização do comportamento dos dados.

Figura 55: Curva Breakthrough para o nanofer Star (1g/L)

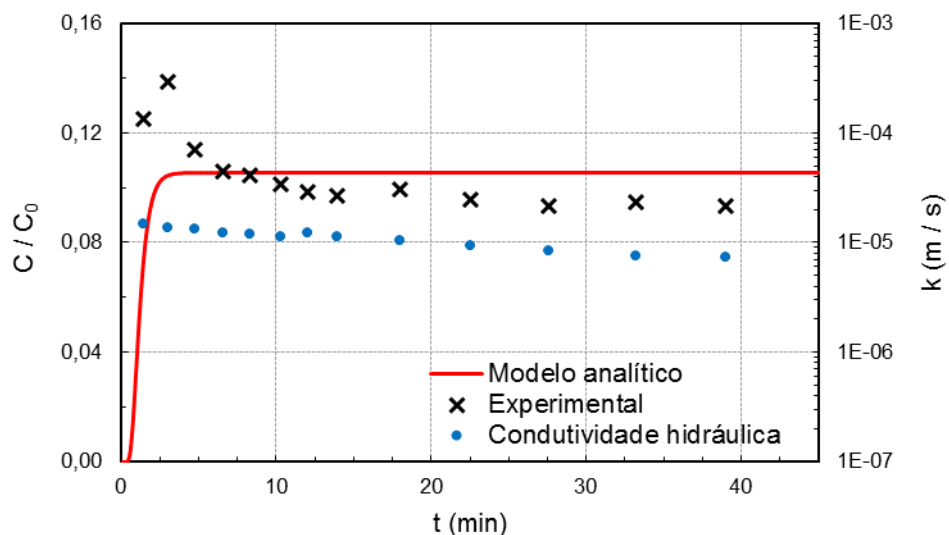


Figura 56: Curva Breakthrough para o nanofe Star (4g/L)

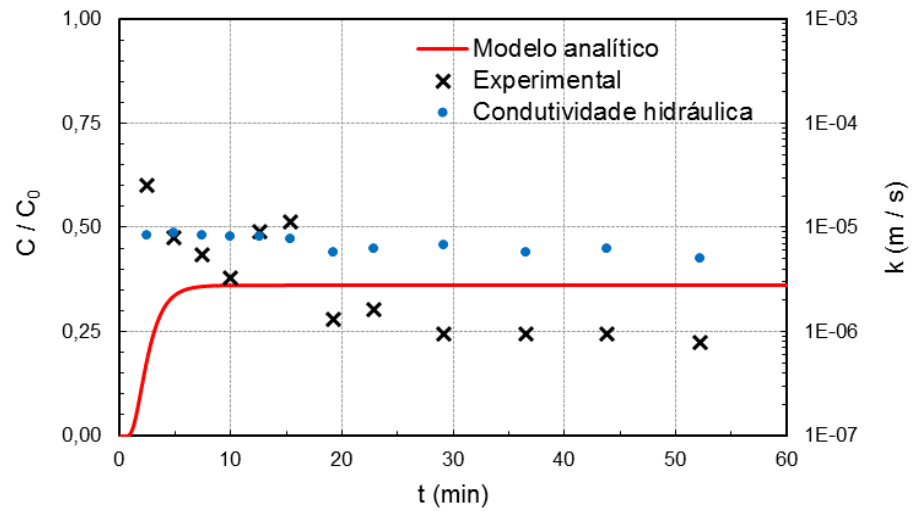


Figura 57: Curva Breakthrough para o nanofe Star (7g/L)

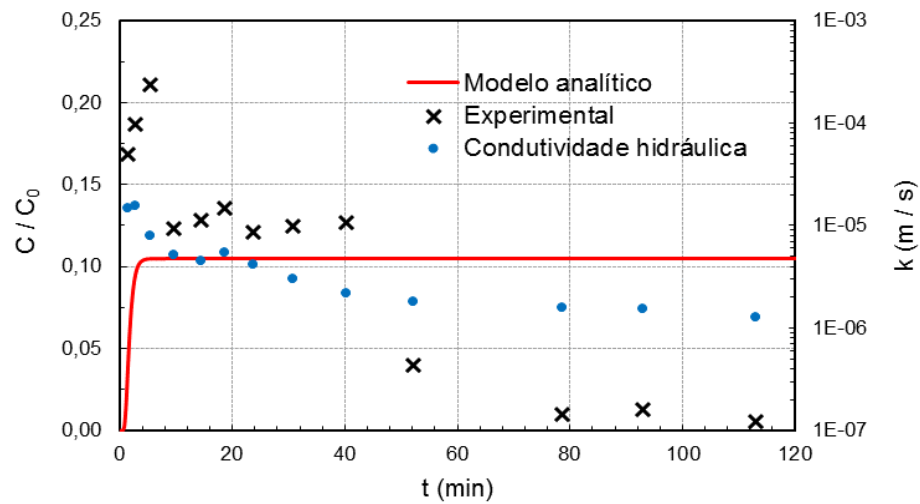
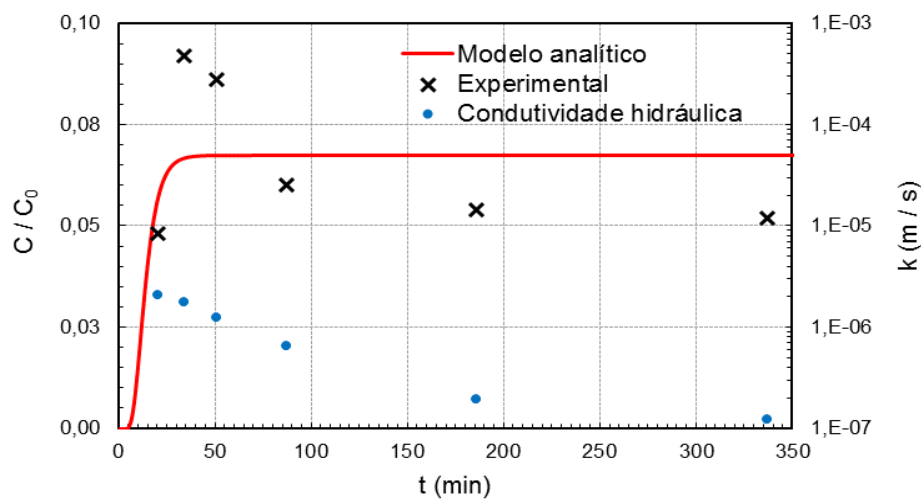


Figura 58: Curva Breakthrough para o nanofe Star (10 g/L)



Se observa que para o nanofer Star não houve um bom ajuste do modelo, pelo fato de ter uma passagem inicial maior das nanopartículas pelo corpo de prova, e uma rápida diminuição ao longo do tempo, sem uma total estabilização até o fim do ensaio, ou seja, ocorreu uma rápida colmatação dos vazios do solo, em que em tempos maiores não teríamos passando nenhuma nanopartícula. Isso ocorreu de forma mais pronunciada, quanto maior foi a concentração utilizada no experimento.

Os melhores valores de C/C_0 foram verificados para a concentração de 4g/L chegando a valores de 0,6, ou seja, passou pelo corpo de prova 60% do valor inicial aplicado no experimento. Se observa também que para as concentrações de 7 g/L e 10g/L houve um considerável aumento do tempo para percolação de 15 volumes de vazios do corpo de prova, sendo para a última concentração testada, não foi possível passar esse valor da suspensão no solo.

Nas Figuras 59 a 62 estão demonstradas as curvas breakthrough para as suspensões Nanofer 25S, com a presença de surfactante na composição.

Figura 59: Curva Breakthrough para o nanofer 25S (1g/L)

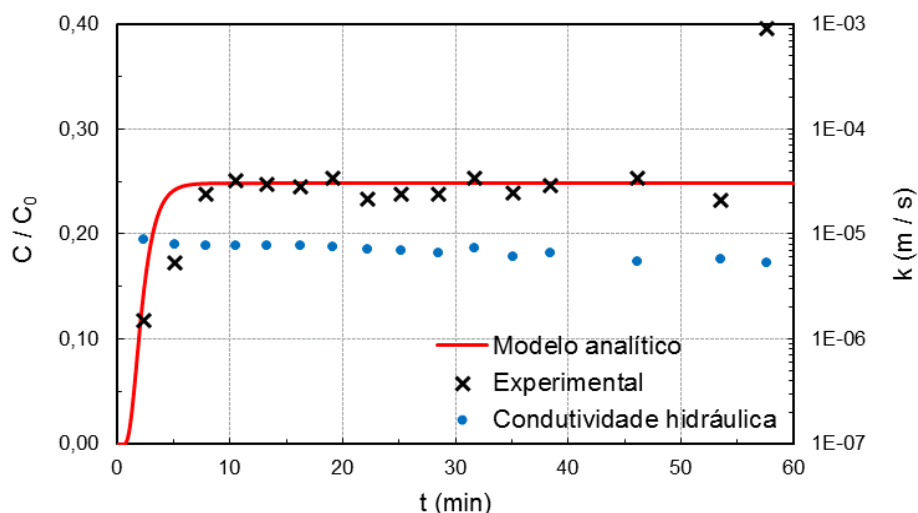


Figura 60: Curva Breakthrough para o nanofe 25S (4g/L)

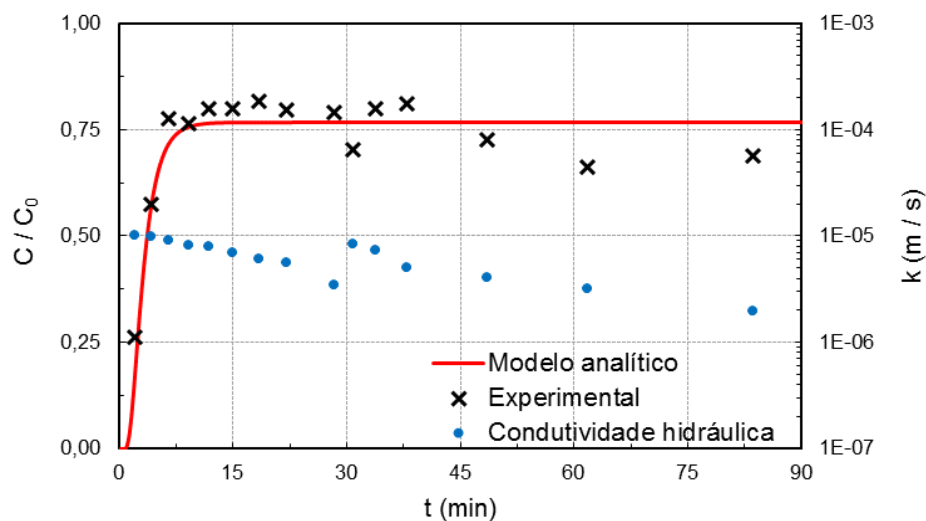


Figura 61: Curva Breakthrough para o nanofe 25S (7g/L)

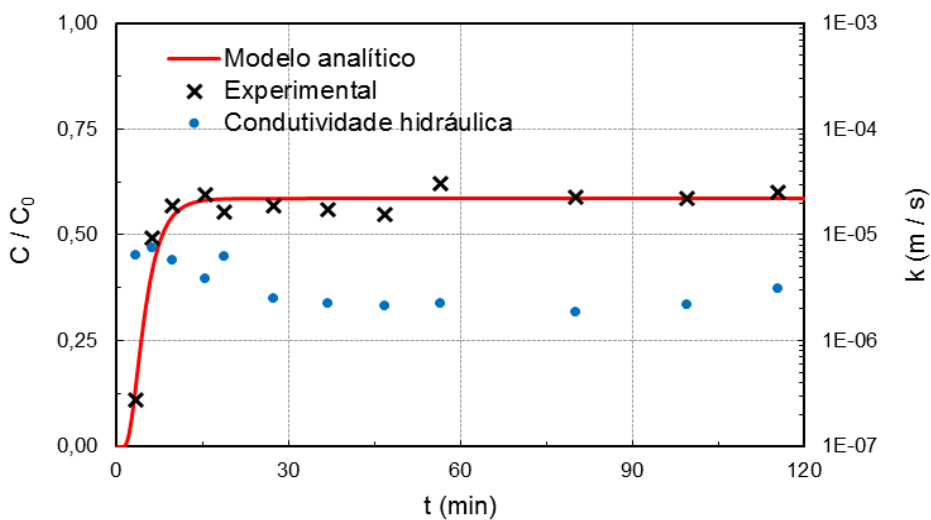
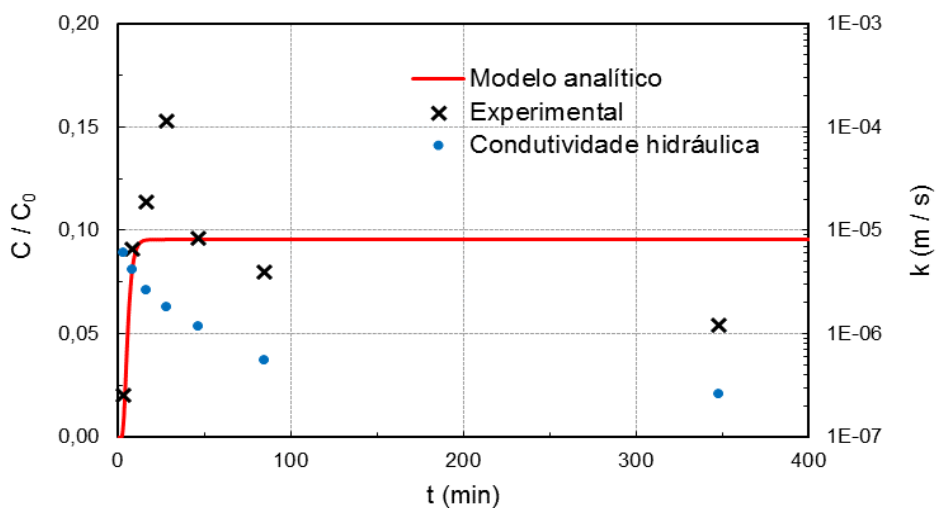


Figura 62: Curva Breakthrough para o nanofe 25S (10g/L)



Para as nanopartículas em solução comercial pronta (nanofer 25S), se observou um melhor ajuste do modelo em relação ao nanofer Star, também maiores valores de C/C_0 em relação ao nanofer Star, que também apresenta surfactante na sua composição, chegando a valores de 0,76, ou seja 76% da concentração inicial passou pelo corpo de prova. Em relação a estes dois tipos de nano ferro testados, com características semelhantes, o que faz com que tenha-se valores consideravelmente diferentes nos resultados, é a questão da ativação, em que provavelmente, não está conseguindo realizar a adequada separação das nanopartículas que já estavam aglomeradas, diminuindo a sua passagem pelo solo. Mas o uso do nano ferro em pó, ainda tem a vantagem de possuir uma vida útil indeterminada, se bem armazenado.

Nas Figuras 63 e 64, estão apresentados os resultados para as suspensões Nanofer 25, sem a presença do surfactante na composição, nas concentrações de 1g/L e 4g/L

Figura 63: Curva Breakthrough para o nanofer 25 (1g/L)

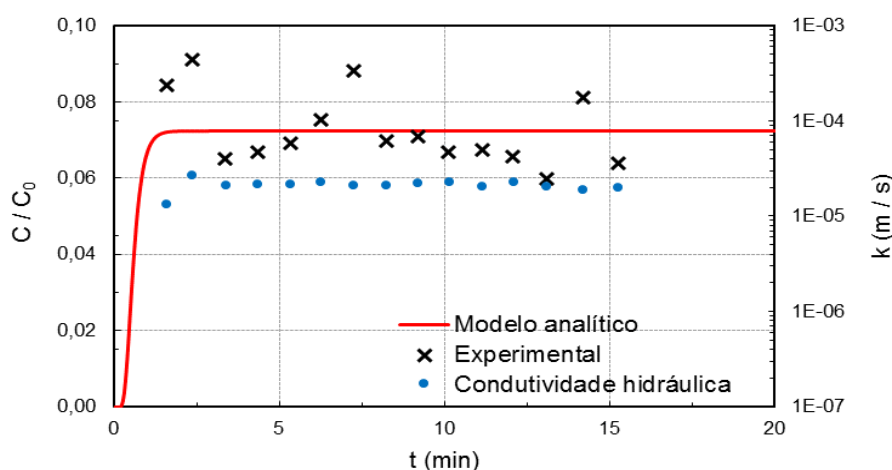
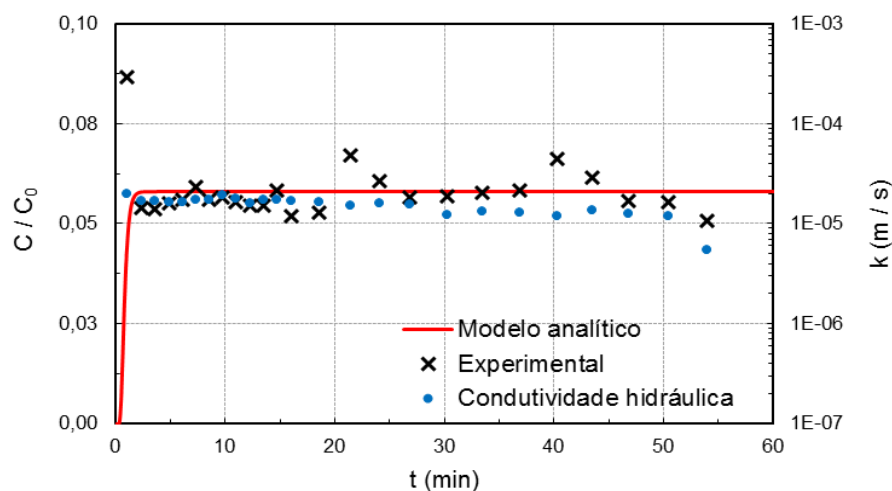


Figura 64: Curva Breakthrough para o nanofer 25 (4g/L)



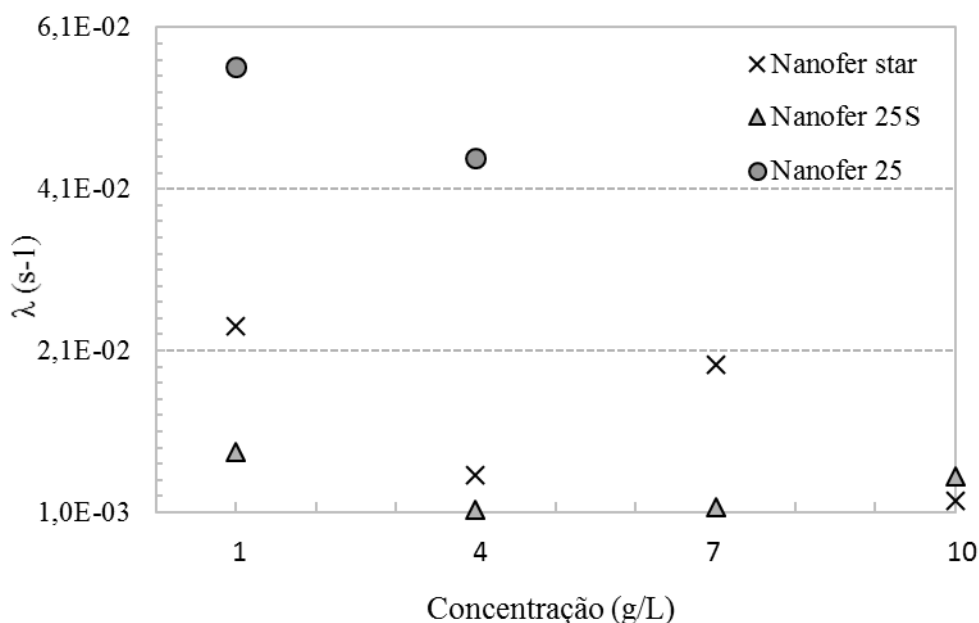
Para as duas concentrações testadas das nanopartículas sem a presença de surfactante, se observa uma grande diferença nos valores de C/C_0 em relação as demais tipos de nanopartículas testadas, mesmo para baixas concentrações. Valores estes que ficaram abaixo de 0,1, ou seja valores menos que 10% das quantidades iniciais de nano ferro passaram pelo corpo de prova. Isso demonstra que temos um maior efeito da filtração, ou seja uma maior aglomeração da partículas, que acabam impedindo a sua mobilidade no solo para as nanopartículas sem a presença do surfactante na composição.

A partir do modelo analítico proposto por Reddy et al. (2014), e dos dados experimentais se determinou o valor para o parâmetro de filtração para todos os tipos e concentrações de nano ferro testadas, como apresentado na Tabela 6 e na Figura 65.

Tabela 6: Influência do surfactante no valor do parâmetro de filtração

Amostra	Concentração (g/L)	Presença de surfactante	λ (s ⁻¹)	$\lambda_{\text{média}}$ (s ⁻¹)
Nano 25	1	Não	5,62E-02	5,05E-02
Nano 25	4	Não	4,49E-02	
Nanofer star	1	Sim	2,40E-02	1,28E-02
Nanofer star	4	Sim	5,51E-03	
Nanofer star	7	Sim	1,93E-02	
Nanofer star	10	Sim	2,34E-03	
Nano 25S	1	Sim	8,46E-03	4,17E-03
Nano 25S	4	Sim	1,25E-03	
Nano 25S	7	Sim	1,56E-03	
Nano 25S	10	Sim	5,42E-03	

Figura 65: Valores do parâmetro de filtração para os diferentes tipos e concentrações de nano ferro



Observa-se que os valores do parâmetro de filtração λ (s^{-1}) foram expressivamente superiores para os corpos de prova ensaiados sem estabilizante quando comparados aos com estabilizante, tanto nas suspensões como no nano ferro em pó ativado.

As maiores diferenças encontradas foram para a suspensão comercial Nanofer 25S em que apresentaram em média uma ordem de grandeza menor quando comparadas as suspensões sem o surfactante. As nanopartículas Nanofer Star ativadas apresentaram também valores menores, porém, não para todas as concentrações, isto se deve novamente a ativação não totalmente adequada, além de possíveis influências de tamanhos de vazios dos corpos de prova.

Os valores obtidos por Reddy et al. (2014) variaram na faixa entre 9×10^{-3} até $5 \times 10^{-2} s^{-1}$, sendo que o autor utilizou diferentes solos arenosos e diferentes tipos de nFeZ (com ou sem estabilizante). Os valores encontrados nos ensaios desta pesquisa, ficaram na faixa de valores encontrados pelo referido autor. Vale destacar que como cita Dalla Vecchia et al., (2009), a influência da presença dos surfactantes é maior até 6g/L, após esse valor temos uma considerável influência da quantidade de nanopartículas que estão passando pelo meio poroso. Nesse sentido que para as concentrações de 10 g/L mesmo com o surfactante, não foi possível passar muitos volumes de vazios do corpo de prova e também condiz com os dados já apresentados de considerável redução na própria condutividade hidráulica do solo.

O uso dos surfactantes nas nanopartículas é uma estratégia que deve ser utilizada, visando uma menor reatividade inicial e conseqüente maior mobilidade das partículas no meio. O agente estabilizante envolve as nanopartículas, semelhante a um emcapsulamento, diminuindo as cargas de superfície, fornecendo assim uma estabilidade estérica e eletrostática.

No solo argiloso objeto deste estudo em que temos predominância de cargas negativas, o agente estabilizante das nanopartículas deixa as mesmas negativamente carregadas gerando assim uma menor reação entre elas, e também com o solo, diminuindo assim, o efeito de filtração.

Deste modo na fase 1 da pesquisa, foi verificado que para uma aplicação no solo argiloso das nanopartículas de ferro de valência zero, uma suspensão com até 4g/L pode ser aplicada no solo, sem que altere as características naturais do meio. Além disso o uso de nanopartículas com estabilizante, melhora a movimentação do agente redutor no meio, tendo assim menores valores para o parâmetro de filtração.

Novas formas de ativação testando maior tempo, ou equipamentos de maior rotação devem ser testados para avaliar melhora na ativação, ou seja o que indica o fabricante das

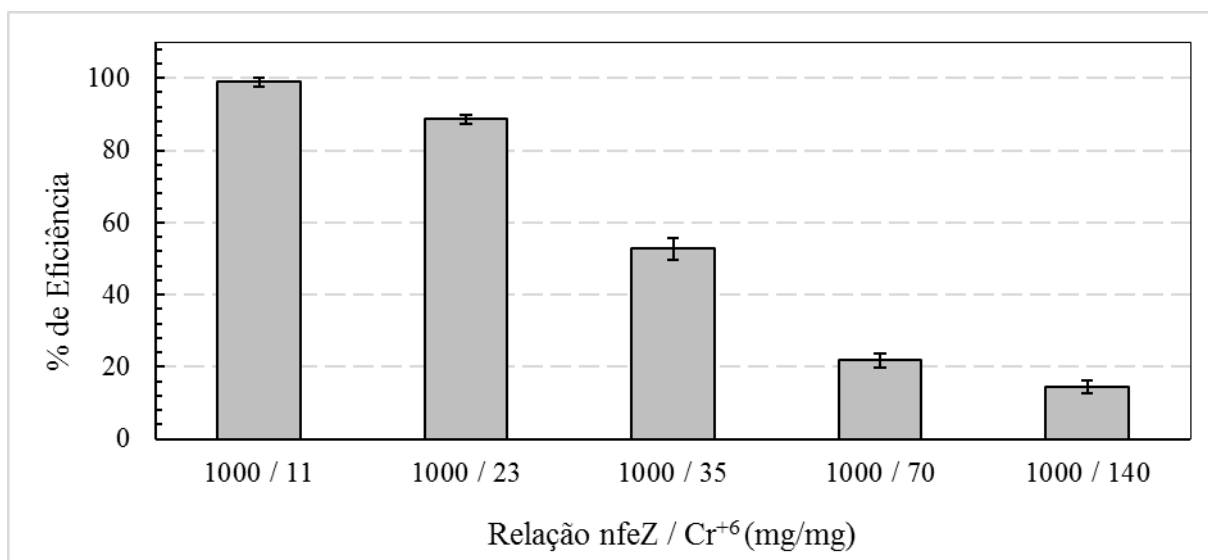
nanopartículas em relação ao tempo, valores de concentração da solução e velocidade de rotação, não aparentam ser as mais indicadas para a adequada ativação das nanopartículas.

4.2 Resultados Fase 2: Descontaminação do solo

4.2.1 Remediação do solo contaminado com cromo hexavalente em bancada

Inicialmente foram realizados os ensaios testando diferentes relações de nano ferro e contaminante, visando atingir os valores propostos pela CONAMA 420/ 2009, para uma área agrícola, para o contaminante cromo. Os resultados da eficiência de remoção do cromo (VI), estão demonstrados na Figura 66.

Figura 66:Eficiência na Redução do cromo (VI) no solo

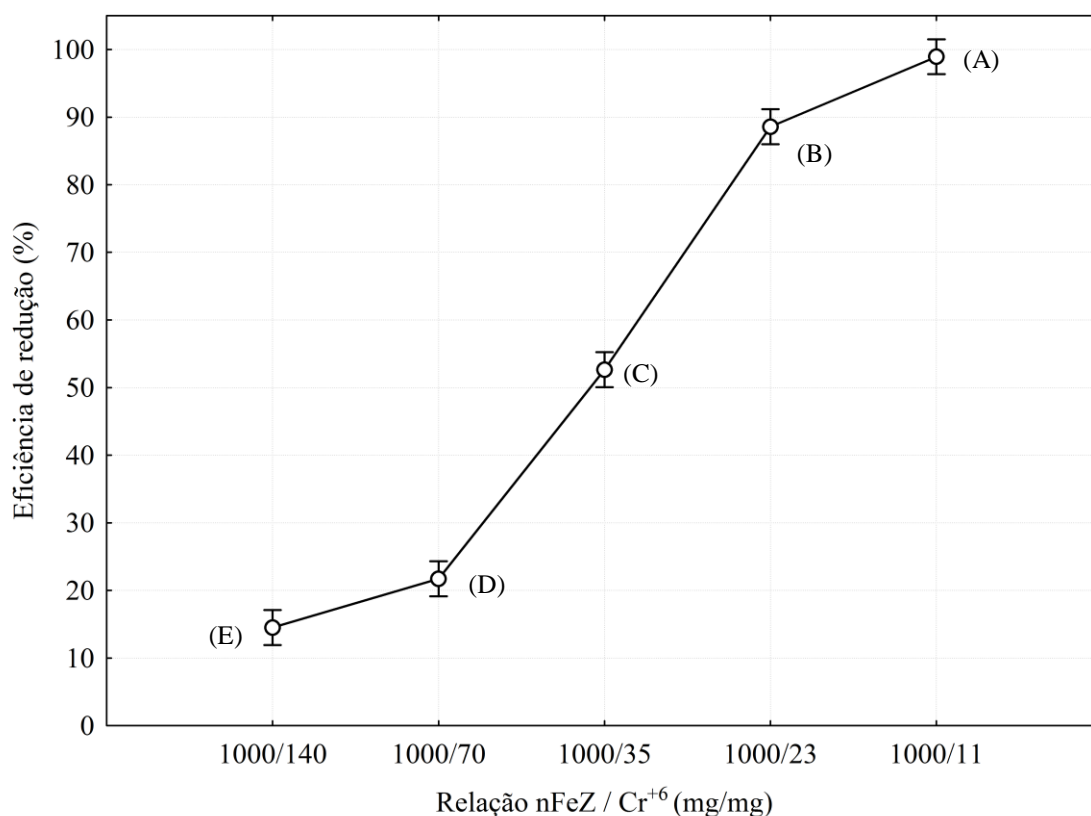


Pode-se observar que a redução do contaminante, teve relação direta com a quantidade de nanopartículas de ferro adicionadas no meio, decrescendo quanto menor esse valor. Na relação mais alta de nano ferro (1000 mg/11 mg), o valor da redução chegou a 98% .Na relação de 43,5 (100/23), já se consegue reduzir o contaminante ficando dentro do que estabelece a resolução Conama 420, para uma área agrícola que é de 150 mg/Kg, chegando a uma eficiência de 87%.

A análise de variância dos resultados, com 95% de certeza, demonstra que existe diferença estatística entre os valores encontrados a partir de um valor $P < 10^{-6}$, sendo assim se comprova, que a quantidade de nanopartículas no meio é totalmente influente nos resultados encontrados de redução do contaminante.

Na Figura 67 estão apresentados os resultados da análise de variância dos dados. Se observa que além de um baixa dispersão nos valores, todas as relações utilizadas apresentam diferenças entre si. Como no ensaio de bancada houve a completa homogeneização do solo contaminado com o agente redutor, o contato entre os dois foi facilitado, o que se justifica nos valores encontrados.

Figura 67: Análise estatística dos resultados de eficiência



Os resultados do pH do solo após a realização dos ensaios, apresentaram valores em variando entre 4,5 e 5,2. Os resultados também são favorecidos pelo pH do meio, visto que o solo é ácido, ele favorece as reações de redução do cromo VI e as reações de oxidação do Fe⁰.

Além disso como cromo hevalente é um anion, sua sorção é favorecida em pH mais baixo devido a superfície hidratada ser mais carregada positivamente, isto é o cromo existe em espécies anionicas HCrO₄⁻ e CrO₄²⁻, que são sorvidos em adsorventes com carga positiva, mais favorecidos a pH baixo devido ao efeito de protonação. O cromo (III), pode precipitar como hidróxidos de Cr (III) e/ou oxihidróxidos de Fe (III)/Cr (III), que são incorporados na concha de nFeZ reduzido. Estes produtos da reação do contaminante com as nanopartículas de

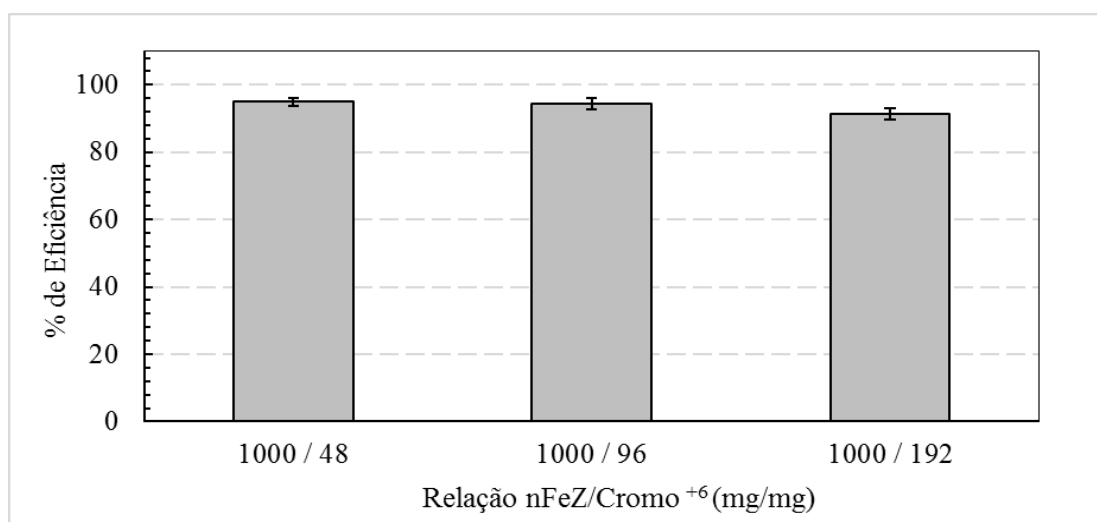
ferro, são extremamente estáveis em uma faixa de pH entre 4,8 e 13,5 (LI et al, 2017), funcionando como bom agente redutor e imobilizador do Cromo Hexavalente.

Di palma et al., (2015), utilizaram uma relação estequiométrica para a remediação do solo contaminado com cromo (VI) de 3 partes para 1 ($3\text{Fe}^0 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 8\text{OH}^-$), porém resultados de redução entre 86 e 91% só foram obtidos utilizando uma relação 25 vezes maior que a estequiométrica, isto devido também a ter excesso do agente redutor para conseguir ter o contato entre o contaminante e o nano ferro.

Dias et al., (2017), avaliou a redução de cromo VI em diferentes solos, sendo que em um solo mais básico, o valor de redução foi significativamente menor quando comparado ao solo mais ácido. Bons resultados de eficiência também foram encontrados por outros autores, chegando a valores de 95% de eficiência, para redução de Cr(VI) em diferentes solos (SINGH et al., 2011; SINGH et al., 2012; DI PALMA et al., 2015)

A redução do cromo (VI) para Cromo III ocorre a partir do contato com as nanopartículas, sendo que no solo se faz necessário uma alta relação para se conseguir bons resultados. Isso no solo difere do que se apresenta na água, em que devido a uma maior contato entre as nanopartículas e o contaminante, a eficiência naturalmente é maior. Para comprovar isso, foi realizado um ensaio considerando três relações de nano ferro para o cromo hexavalente em água para demonstrar a influência do solo no processo de redução do contaminante. Os resultados estão apresentados na Figura 68.

Figura 68: Eficiência de redução do cromo hexavalente em água



Se observa que para a água, mesmo utilizando uma relação maior que oito vezes a melhor encontrada para o solo (1000/192), se conseguiu uma eficiência próxima de 95%,

sendo que todos as relações testadas, apresentaram valores muito próximos. Assim se evidencia, que sem o solo, as reações do nano ferro com o contaminante são facilitadas, necessitando valores do agente redutor menores para se conseguir chegar a eficiência desejada.

Segundo estudos de Wang et al.,(2014), a concentração de cromo hexavalente no solo também influência na eficiência da remediação. Quanto maior for o valor de concentração do contaminante no solo, maior serão os pontos de contato necessários para que ocorra a reação, porém conforme o Fe^0 vai sendo oxidado e causando a redução do contaminante, maior vai ser a crosta de óxido formada, o que vai diminuir a eficiência da nanopartícula. Além disso o próprio cromo (VI) pode ser adsorvido na crosta de oxyhidróxido formado pelo Cr(III) e o Fe (III), aumentando a crosta sobre a nanopartícula e diminuindo a eficiência (O'CARROL et al., 2013).

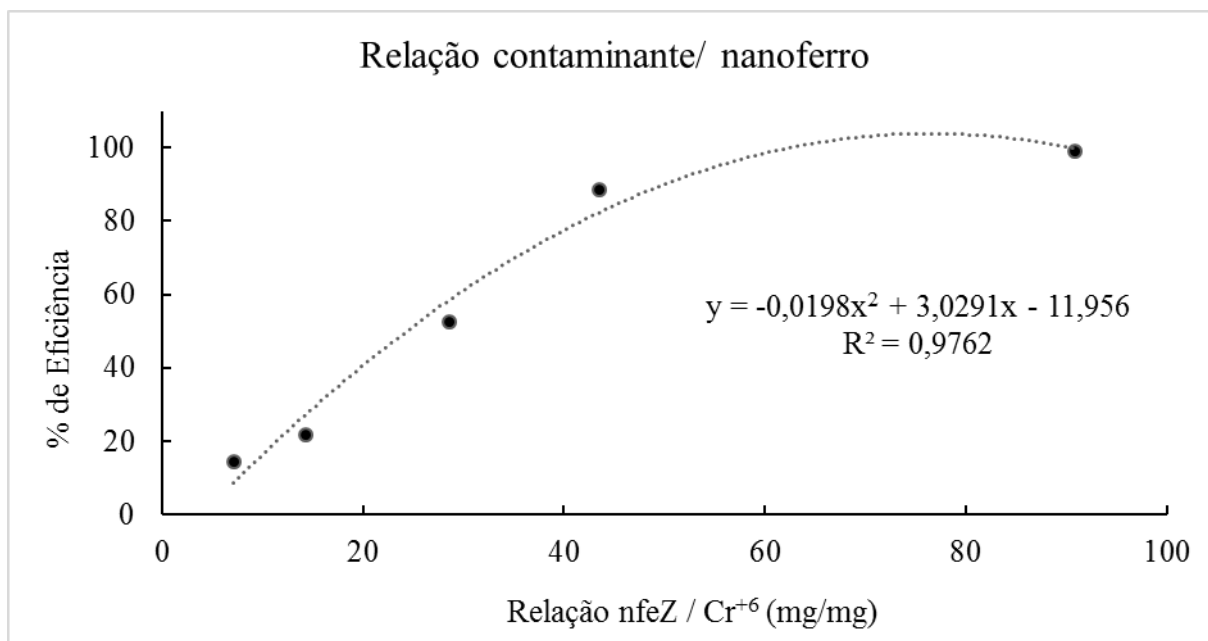
Resultados encontrados pelo referido autor mostram que para uma eficiência próxima de 50% foi necessário ser utilizado uma relação de 1000 mg de nano ferro para 160 mg de Cr(VI), ou seja uma relação de 6,25 (1000mg/160mg), valor desta, menor que todas as demonstradas nesta tese. Porém vale destacar que o solo utilizado pelos autores ficou 24h sendo agitado, o que facilitou o contato das nanopartículas com o contaminante, diferente da metodologia proposta neste trabalho em que só ocorreu a homogeneização após a colocação da suspensão de nano ferro, ficando em repouso por 24 horas, sendo este um processo mais real, pensando em uma possível aplicação em situ.

A partir dos resultados de degradação, em relação as diferentes relações utilizadas, foi realizado uma regressão dos valores para se obter um modelo para se calcular outros valores de eficiência que se deseja obter em função da relação de nFeZ e o contaminante Cr (VI).

A Figura 69 demonstra o modelo de regressão em função dos dados obtidos nos ensaios. Os valores do eixo x representam o valor numérico das relações de nano ferro em relação ao contaminante, por exemplo a relação de 1000 mg de nFeZ para 11mg de Cr (VI) é 90,9.

A partir do modelo de regressão, é possível estabelecer outras relações entre o agente redutor e o contaminante (800 mg/Kg para 150 mg/Kg), para qualquer faixa de valores de contaminante em relação a eficiência desejada e com isso auxiliar na determinação da quantidade de nanopartículas que deverão ser adicionadas no meio, para remediar uma área contaminada com o cromo hexavalente

Figura 69: Modelo de eficiência em relação a quantidade de nFeZ



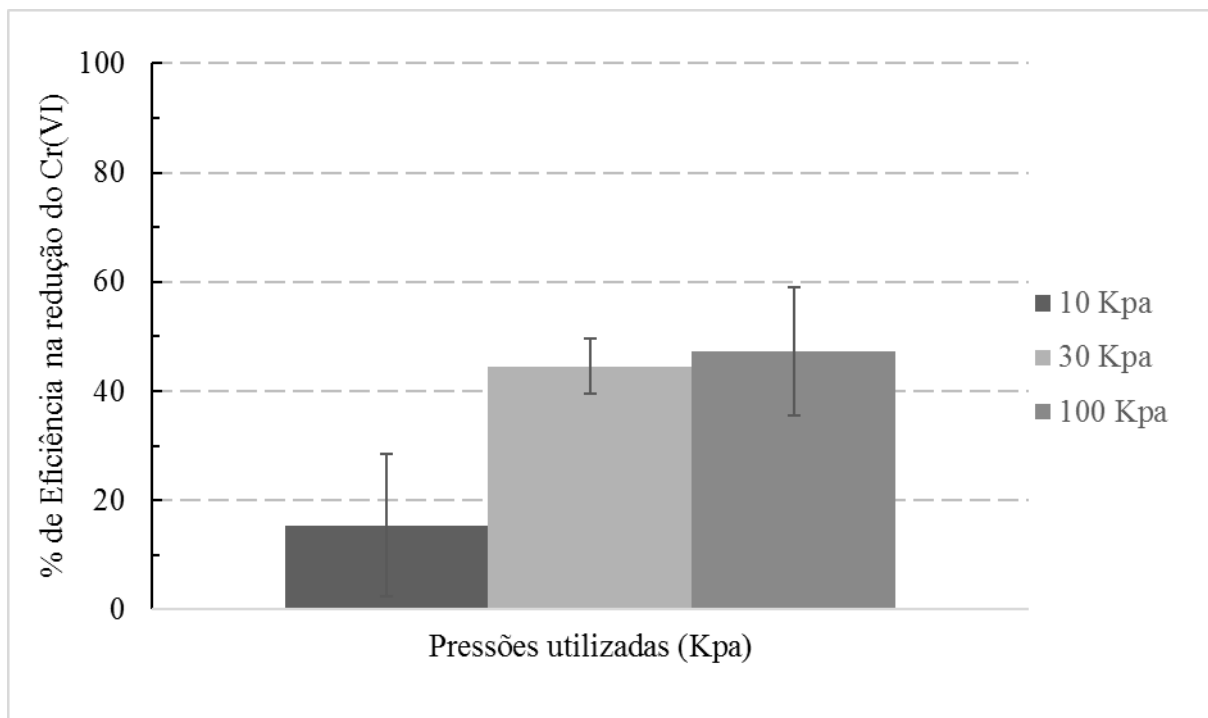
4.3 Resultados Fase 3: Descontaminação do solo em coluna

Na fase 3 foram englobados os resultados das fases 1 e 2. Na primeira fase, se definiu a máxima concentração a ser utilizada para os experimentos de remediação, que foi 4g/L, sendo que este valor não altera a permeabilidade natural do solo. Os resultados da fase 2 mostraram qual seria a melhor relação entre o agente redutor e o contaminante, que ficou em 1000 mg de nano ferro, para cada 23 mg do cromo hexavalente, com uma eficiência média de 87%.

Com estes dados foi possível estabelecer que para cada corpo de prova de 5x5 cm, com 114 g de massa seca, teríamos para uma contaminação de 800 mg/kg, um valor de 91,2 mg de cromo hexavalente em cada corpo de prova. Dessa forma para cada corpo de prova foi necessário se utilizar um valor de 3965 mg de nFeZ, ou seja, foi utilizado um litro de suspensão com 4g/L para cada corpo de prova.

Como se observa na Figura 70, houve um aumento na redução do contaminante, conforme se aumentou a pressão de injeção, porém esses melhores valores para 30 Kpa e 100 Kpa, não apresentaram grandes diferenças.

Figura 70: Eficiência de redução do Cromo (VI) em relação as diferentes pressões testadas

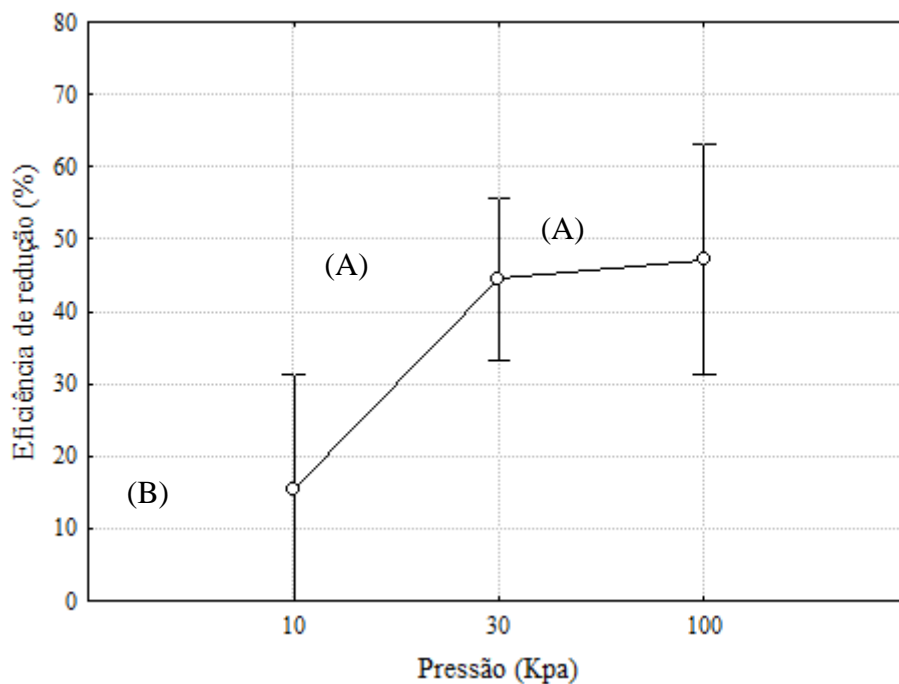


Os valores baixos de redução do contaminante, demonstram que uma maior pressão influencia na eficiência da redução do contaminante. Além disso utilizando os valores ótimos da relação entre o nano ferro e o contaminante, encontrados em bancada, com o solo totalmente deformado, não se observou a mesma eficiência, mesmo utilizando altos valores de pressão para injeção.

A alta dispersão entre os valores encontrados, pode ser devido ao processo de moldagem dos corpos de prova, gerando diferentes tamanhos e distribuição dos vazios no solo, causando assim, uma distribuição dos nanopartículas diferente entre os corpos de prova moldados.

A Figura 71 apresenta a análise estatística das eficiências em função das diferentes pressões.

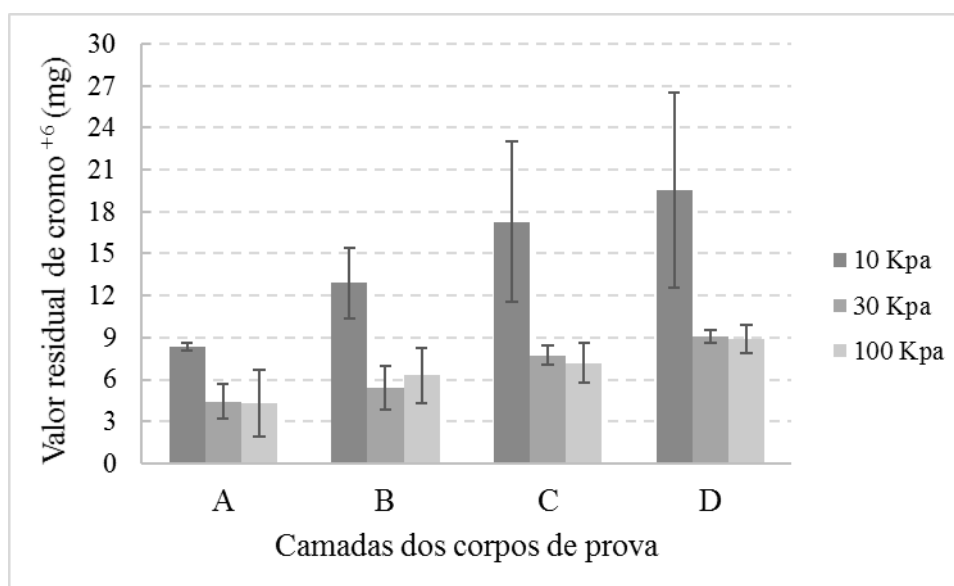
Figura 71: ANOVA das eficiências em relação as diferentes pressões utilizadas



A análise de variância dos dados indica que existe diferença estatística entre as eficiências, em função da pressão, com um fator P de 0,022841. As letras diferentes mostradas na Figura 71 demonstram médias de eficiência diferentes. Assim, as pressões de 30 Kpa e 100 Kpa apresentam valores estatisticamente iguais, mas diferentes dos resultados para a pressão de 10 Kpa.

Analisando os dados dos corpos de prova e lixiviado, se observou que nas primeiras camadas do corpo de prova, que recebia primeiro o nano ferro (camada A até a D, com espessuras iguais de 1,25 cm) e que sofria menos efeito da filtração, os valores encontrados do contaminante foram menores, quando comparados as demais camadas. Isso aconteceu independentemente da pressão que se utilizava. Porém os valores encontrados nessas camadas foram menores para os corpos de prova submetidos a maiores valores de pressão, como está apresentado na Figura 72.

Figura 72: Valores residuais de cromo em cada camada dos corpos de prova



Em relação ao lixiviado, se observou que os valores totais lixiviados após passar 1 Litro de solução de nano ferro (relação 1000/23 com 4g/L), se apresentaram semelhantes. Um pequeno aumento do valor lixiviado foi observado com o aumento da pressão de injeção, porém com o uso da análise de variância dos dados os valores demonstram que não existem diferenças estatísticas entre os valores lixiviados, apresentando um valor P de 0,59925. Os valores dos lixiviados estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7: Lixiviados totais dos corpos de prova aplicando diferentes pressões

Amostra	Pressão utilizada	Valor total lixiviado (mg)	Valor médio (mg)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
CP. 1	10 Kpa	25,66			
CP. 2	10 Kpa	21,26	21,98	3,38	15,37
CP. 3	10 Kpa	19,02			
CP. 4	30 Kpa	25,66			
CP. 5	30 Kpa	21,26	24,83	3,24	13,05
CP. 6	30 Kpa	27,58			
CP. 7	100 Kpa	37,09			
CP. 8	100 Kpa	23,18	26,96	8,87	32,90
CP. 9	100 Kpa	20,60			

Com o passar do tempo as reações do nano ferro vão diminuindo, em função de que o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ reduzido é incorporado na camada de FeOOH na superfície e forma uma camada

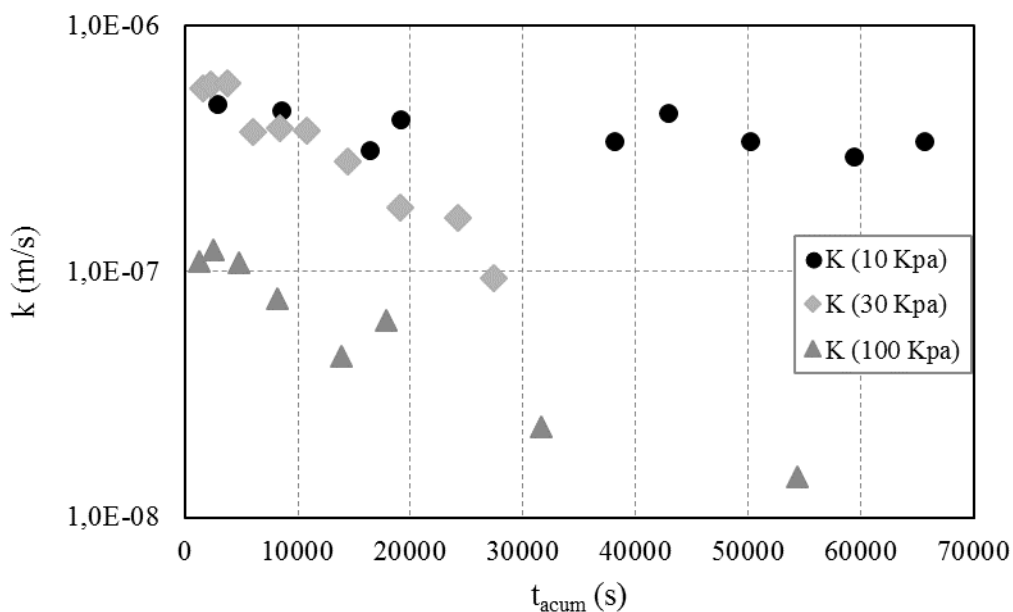
passiva de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$. Isso reduz gradualmente a taxa de redução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pelo Fe^0 .

Isto pode ser devido ao Cr(III) reduzido, que pode ser incorporado na carcaça de oxi-hidróxido de ferro (FeOOH) e formar $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ na superfície. Com a formação de uma camada passiva de cromo reduzido, as nanopartículas de ferro acabam perdendo eficiência, visto que essa camada impede que todo o nano ferro seja oxidado e assim reduzir o contaminante. Nesse sentido, também se justifica porque o uso de uma relação estequiométrica não funciona, visto que pouco nano ferro acaba entrando em contato com o contaminante. Além disso, a formação de oxi-hidróxidos de cromo reduzido acaba causando uma maior colmatação dos vazios do solo, o que limita cada vez mais a passagem das nanopartículas para todo o solo. Desse forma o efeito de filtração das nanopartículas acaba sendo cada vez maior conforme ocorre a redução do cromo hexavalente.

Outro problema que ocorre é que com o surgimento da camada de oxi-hidróxido de ferro e um aumento da filtração, observou-se que grande parte do contaminante acabou lixiviando dos corpos de prova, causando um maior espalhamento da pluma de contaminação, se fosse aplicado em campo.

Com o aumento da pressão também foram observados uma pequena diminuição da permeabilidade dos corpos de prova, como apresentado na Figura 73.

Figura 73: Variação da permeabilidade nos ensaios em função da pressão aplicado



Se observa que para a pressão de 10 KPa não houve redução da permeabilidade dos corpos de prova. Já para as pressões de 30 Kpa e 100 Kpa se observa uma redução gradativa de permeabilidade evidenciando um maior efeito da filtração e também uma relação direta com a formação de oxihidróxido de cromo (III), auxiliando na colmatação do corpo de prova. Isso se explica também por valores mais altos de redução do cromo hexavalente para as pressões maiores.

5 CONCLUSÕES

→ O nano ferro de valência zero pode ser utilizado para remediação do solo residual argiloso. Utilizando concentrações de nano ferro menores que 4g/L, não ocorre modificação da condutividade hidráulica do solo natural, pela passagem das nanopartículas.

→ As nanopartículas com a presença de surfactante na composição tem uma melhor mobilidade no solo, pois ocorre uma menor reação direta entre as próprias partículas e com o solo, diminuindo também o efeito da filtração no solo.

→ Foi possível utilizando o modelo proposto por Reddy et al., (2014), realizar a modelagem dos dados do ensaio de coluna e se chegar ao valor do parâmetro de filtração das nanopartículas no solo.

→ As nanopartículas de ferro com a presença do surfactante apresentaram um melhor comportamento em relação a modelagem dos dados, e um menor valor para o parâmetro de filtração. Se observou uma diferença de até 10 vezes entre o parâmetro modelado com ou sem a presença do surfactante.

→ O nano ferro de valência zero, consegue reduzir o cromo hexavalente que é altamente tóxico para o cromo trivalente, que é mais estável e muito menos tóxico. Porém para realizar a redução do cromo (VI), foi necessário em bancada, altas concentrações do agente redutor, ou seja, para se atingir os valores propostos pela legislação, (85% de eficiência), foi necessário utilizar uma relação entre o agente redutor e o contaminante de 1000 mg de Fe^0 para cada 23 mg de Cr (VI), ou seja, uma relação de 43 para 1.

→ Na remediação em coluna do cromo hexavalente, a pressão influência na mobilidade das nanopartículas e conseqüentemente na remediação do solo. Porém os valores de eficiência mesmo para a maior pressão utilizada (100Kpa), chegou a valores muito menores de eficiência, que no solo desestruturado, feito em bancada. Foram obtidos valores máximos de 50% de redução do contaminante.

→ Além disso, se observou uma alteração na permeabilidade do solo ao longo do tempo, e isso ocorreu de forma mais pronunciada em função do aumento da pressão utilizada nos ensaios. Isso ocorreu devido a formação de oxi-hidroxidos de ferro oxidado e cromo reduzido, o que acaba limitando a mobilidade das nanopartículas no meio, aumentando assim o efeito da filtração.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalização deste trabalho se evidenciou que muitas das análises devem ser complementadas para conclusões mais precisas sobre o tema, desta forma é colocado neste item algumas recomendações para a continuidade do trabalho:

- ➔ Modificar a forma de ativação das nanopartículas de ferro, com outros tipos de equipamentos com maior ou menor potência, para verificar a influência do sistema de ativação;
- ➔ Aplicar as melhores concentrações e relações entre o agente redutor e o contaminante em maior escala ou escala de campo, para comprovação dos resultados;
- ➔ Testar a mobilidade e aplicação do nano ferro para remediação em diferentes tipos de solos;
- ➔ Testar o uso das nanopartículas em solos com contaminantes orgânicos;
- ➔ Fazer a aplicação do parâmetro de filtração em modelo de transporte de partículas ou de contaminantes em solos;
- ➔ Testar a influência da movimentação do contaminante (cromo hexavalente) no solo com a aplicação de diferentes pressões, que podem levar a um aumento da pluma de contaminação;
- ➔ Avaliar a mobilidade e aplicação do nano ferro para descontaminação de água subterrânea;

REFERÊNCIAS

- ABDELSAYED, V.; GLASPELL G.; NGUYEN, M.; HOWE J.M.; EL-SHALL, M.S. Laser synthesis of bimetallic nanoalloys in the vapor and liquid phases and the magnetic properties of PdM and PtM nanoparticles (M=Fe, Co and Ni). **Faraday Discussions**, 138, 2008. p. 163–180.
- AGRAWAL, A.; PAUL G. T. Reduction of Nitro Aromatic Compound by Zero-Valent Iron Metal. **Environ. Sci. Technology**. v.30, 1996.p.153- 160.
- ALMEELBI, T.; BEZBARUAH, A. Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron. **J Nanopartarticles Research** (14):900. 2012.
- ALONSO, F.; BELETSKAYA, I. P.; YUS, M. Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. **Chem. Rev.** (102), 2012. p. 4009-4091.
- AMBASHTA, R.D.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under influence of static magnetic field. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, 2011. p. 11771-11777.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Designation D4646: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments**. Philadelphia, 2008
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard Test Method for leaching solid material in a Column: D4874**. Philadelphia: Apparatus, 1995.
- ARNOLD, W.A.; ROBERTS, A.L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. **Environ Sci Technol.** v. 34, 2000. p. 1794–1805.
- ARSHAD, M.; SOLEYMANZADEH, M.; SALVACION, J.W.L.; SALIMIVAHID,F. Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) supported on sinoguelaswaste for Pb(II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 426, n.2, 2014. p. 241-251.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. NBR 13738: **Água - Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida**. Rio de Janeiro, 1996.
- AUFFAN, M.; ACHOUAK, W.; ROSE, J.; RONCATO, M.-A.; CHANEAC, C.; WAITE, D.T.; MASON, A.; WOICIK, J.C.; WIESNER, M.R.; BOTTERO, J.-V. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward Escherichia coli, **Environ. Sci. Technol.** n. 42, 2008. p. 6730-6735.
- BAER, D. R.; GASPAR, D. J.; NACHIMUTHU, P.; TECHANE; S. D.; CASTNER, D. G. Application of Surface Chemical Analysis Tools for Characterization of Nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 396, n. 3, 2010. p. 983-1002.

BAI, R.; TIEN, C. A new correlation for the initial filter coefficient under unfavorable surface interactions. **J Colloid Interface Sci.** v. 179, 1996. p. 631–634.

BARDOS, P.; BONE, B.; ELLIOTT, D.; HARTOG, N.; JOHN H.; PAUL, N. **A Risk/Benefit Approach to the Application of Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites in the Environment.** Defra Research Project Final Report. (2011).

Disponível em:

<<http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=None&Completed=0&ProjectID=17502>>. Acesso em 29 Jul. 2014.

BARNES, R.J.; RIBA, O.; GARDNER, M.N.; SCOTT, T.B.; JACKMAN, S.A.; Thompson I.P. Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions. **Chemosphere.** v. 79, 2010. p. 448–540.

BARNETT, B.R.; EVANS, A.L.; ROBERTS, C.C.; FRITSCH, J.M. Batch reactor kinetic studies on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphyrin cobalt. **Chemosphere.** v. 82, 2010. p. 592–596.

BATLEY, G.E.; KIRBY, J. K.; MCLAUGHLIN, M.J. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. **Accounts of Chemical Research.** v. 46, n.3, 2013. p.854-862.

BENNETT, P.; HE F.; ZHAO, D.Y.; AIKEN, B.; FELDMAN, L. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology.** V. 116, n. 1-4, 2010. p. 35-46.

BERGE, N.D.; RAMSBURG, C.A. Iron-mediated trichloroethene reduction within nonaqueous phase liquid. **J Contam Hydrol.** v.118, 2010. p. 105-116.

BERGE, N.D.; RAMSBURG, C.A. Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, n.13, 2009. p. 5060-5066.

BEZBARUAH, A.N.; KRAJANGPAN, S., CHISHOLM, B.J.; KHAN, E.; BERMUDEZ, J.J. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. **J Hazardous Material.** v.166 n. 2-3, 2009. p. 1339-1343.

BHATT, I.; TRIPATHI, B. N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. **Chemosphere 82.** 2011. p. 308–317.

BOOTZ, A.; VOGEL, V.; SCHUBERT, D.; KREUTER, J. Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles. **Eur J Pharm Biopharm.** v. 57, n. 2, 2004. p.369-375.

BRAR,S.K.; VERMA, M.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI R.Y. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – evidence and impacts. **Waste Manag.** v.30, 2010. p. 504–520.

BURGHARDT, D.; SIMON, E.; KNÖLLER, K.; KASSAHUN, A. Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction. **J. Contam. Hydrol.** n. 94, 2007. p. 305-314.

CALDER, L. M. Chromium in Groundwater. **In: NRIAGU, J., Nierboer, E. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology.** Ontario, John Wiley & Sons, 1988, 31 p.

CALVIN, S.; CARPENTER, E. E.; HARRIS, V. G. Characterization of passivated iron nanoparticles by x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B.** v.68, n 3, 2003.

CAMESELLE, C.; REDDY, K. R. R.; DARKO-KAGYA, K.; KHODADOUST, A. Effect of Dispersant on Transport of Nanoscale Iron Particles in Soils: Zeta Potential Measurements and Column Experiments. **Journal of Environmental Engineering (ASCE).** v. 139, n 1, 2013. p. 23-33.

CAMESELLE, C.; K. DARKO-KAGYA, A.P.; KHODADOUST, K.R. REDDY. Influence of type and concentration of dispersants on the zeta potential of reactive nanoiron particles, in: Proceedings of the International Environmental Nanotechnology Conference, USEPA, Chicago (USA), 2008.

CAO, J.; ZHANG, WEI-X. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. **Journal of Hazardous Materials,** V. B132, 2006, p. 213–219.

CAPEK, J. T. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 110, n. 1–2, 2004. p. 49-74.

CARUCCI, A.; MANCONI, I.; MANIGAS, L. Use of membrane bioreactors for the bioremediation of chlorinated compounds polluted groundwater. **Water Sci. Technol.** v. 55, 2007. p. 209-216.

CECCHIN, I.; REDDY, K.R.; THOMÉ, A. TESSARO, E.F., FERNANDO SCHNAID, F. Nanobioremediation: Integration of nanoparticles and bioremediation. for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. **International Biodeterioration & Biodegradation,** V. 119, 2017, P. 419–428.

CELEBI, O.; ÜZÜM, C.; SHAHWAN, T.; ERTEN, H.N. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. **J. Hazardous Materials.** v. 148, 2007. p. 761-767.

CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de SP.** (2013). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf>>. Acessado em: 30 Mai. 2014.

CHAITHAWIWAT, K.; VANGNAI, A.; MCEVOY, J.M.; PRUESS, B.; KRAJANGPAN, S.; KHAN, E. Impact of nanoscale zero valent iron on bacteria is growth phase dependent. **Chemosphere,** V.144, 2016, p.352-359.

- CHENG, R.; WANG, J. L.; ZHANG, W.X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nanosized Fe⁰, **J. Hazardous Material** . v. 144, 2007. p. 334-339.
- CHEN, S.-S.; HSU, H.D.; LI, C.W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, **J. Nanopart. Res.** v. 6, 2004. p. 639-647.
- CHEN, P.-J.; SU, C.-H.; TSENG, C.-Y.; TAN, S.-W.; CHENG, C.-H. Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (*Oryzias latipes*) fish. **Mar. Pollut. Bulletin**. V. 63, 2011, p. 339-346.
- CHOE, S.; CHANG, Y.Y.; HWANG, K.Y.; KHIM, J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. **Chemosphere**. v. 41, 2000. p. 1307-1311.
- CHOE, S.; LEE, S.H.; CHANG, Y.Y.; HWANG, K.Y.; KHIM, J. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰. **Chemosphere**. v. 42, 2001. p. 367-372.
- CHOI, C. J.; DONG, X. L.; KIM, B.-K. Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. **Mater. Transact.** v. 42, n. 10, 2001. p. 2046-2049.
- CHOI, K., LEE, W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). **J. Hazard. Mater.** n. 211–212, 2012. p. 146-153.
- CHOPPALA, G.; N. BOLAN, J.H. PARK, Chromium contamination and its risk management in complex environmental settings. **Adv. Agron.** V. 120, 2013, p. 129–172.
- CHRISTIANSEN, C.M.; DAMGAARD, I; BROHOLM, M.; KESSLER, T.; KLINT, K.E.; NILSSON, B.; BJERG, P.L. Comparison of delivery methods for enhanced in situ remediation in clay till. **Groundwater Monitoring & Remediation**. v. 30, n. 4, 2010. p. 107-122.
- CHRYSOCHOOU, M.; MCGUIREA, M.; DAHA, G. Transport Characteristics of Green-Tea Nano-scale Zero Valent Iron as a Function of Soil Mineralogy. **Chemical Engineering Transactions**. v. 28, 2012. p. 121-126.
- CHUN, C.L.; BAER, D.R.; MATSON, D.W.; AMONETTE, J.E.; PENN, R.L. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, n. 13, 2010. p. 5079-5085.
- CIRTIU, C.M.; RAYCHOUDHURY, T.; GHOSHAL, S.; MOORES, A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. **Colloid Surface A**. v. 390, 2011. p. 95-104.
- COOK, S. M. **Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites.** (2009). Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/studentpapers/Zero-Valent-Iron-Cook.pdf>>. Acesso em 29 Jul. 2014.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **CONAMA Nº 420 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** - Data da legislação: 28/12/2009 - Publicação DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84.

CRANE, R.A.; SCOTT, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**. n. 211– 212, 2012. p. 112-125.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 6ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1999.

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

DALLA VECCHIA, E.; LUNA, M.; SETHI, R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro- and nanoparticles in the presence of xanthan gum. **Environ Sci Technol**. v. 43, n. 23, 2009. p. 8942-8947.

DARAB, J.G.; AMONETTE, A.B.; BURKE, D.S.D.; ORR, R.D. Removal of pertechnetate from simulated nuclear waste streams using supported zerovalent iron. **Chem. Mater**. v. 19, 2007. p. 5703-5713.
(2007)

DARKO-KAGYA, K.; KHODADOUST, A.P.; REDDY, K.R. Reactivity of Aluminum Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles with pentachlorophenol in Soils. **Environmental Engineering Science**. v. 27, n. 10, 2010. p. 861-869.

DARKO-KAGYA, K.; KHODADOUST, A.P.; REDDY, K.R. Reactivity of lactate-modified nanoscale iron particles with 2,4-dinitrotoluene in soils. **Journal of Hazardous Materials**. v. 182, 2010. p. 177-183.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to contamination**. Lewis Publishers, 1997, 221 p.

DIAO, M.; YAO, M. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbe. **Water Research**. v. 43, 2009. p. 5243-5251.

DICKINSON, M.; SCOTT, T.B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. **J. Hazardous. Material**. v. 178, 2010. p. 171-179.

DI PALMA, L. M. T.; GUEYE, E. PETRUCCI. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: a comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron, **J. Hazard. Mater**. V. 281, 2015, p. 70–76.

- DONG, H.; LO, I.M.C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron. **Water Research**. v. 47, n. 1, 2013. p. 419-427.
- DU, Q.; ZHANG, S.; PAN, B.; LV, L.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Bifunctional resin-ZVI composites for effective removal of arsenite through simultaneous adsorption and oxidation. **Water Research**. v. 47, 2013. p. 6064-6074. .
- EGLAL, M. M.; RAMAMURTHY, A.S. Nanoferrite ZVI: Morphology, Particle Characteristics, Kinetics, and Applications. **Journal of Nanomaterials**. v. 2014, 2014. Article ID 152824. p. 11.
- ELLIOTT, D.W.; ZHANG W-X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. **Environmental Science Technol.** v. 35, n. 4922, 2001. p. 6.
- ELLIOTT, D.W.; LIEN, H.L.; ZHANG, W.-X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles. **J. Environmental. Engineering**. v. 135, 2009. p. 317-325.
- EL-TEMSAH, Y. S.; JONER, E. J. Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. **Chemosphere**. v. 92, 2013. p.131–137.
- EUROPEAN COMMISSION. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure - BCR-701. **Report EUR 19775 EN**. 2001. 77p.
- FAHLMAN. B. D. MATERIAL Chemistry. **Springer**. v. 2, 2011. p. 748.
- FAJARDO, C.; ORTÍZ, L.T.; RODRÍGUEZ-M, M. L.; NANDE, M.; LOBO, M. C.; MARTIN, M. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: a molecular approach. **Chemosphere**, V. 86, p.802–808, 2012.
- FAJARDO, C.; SACCÀ, M. L.; MARTINEZ-G, M.; COSTA, G.; NANDE, M.; MARTIN, M. Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium *Bacillus cereus* to nanosized zero-valent iron (nZVI) particles. **Chemosphere** V. 93, p. 1077–1083, 2013.
- FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **J. Hazardous. Materials**. v. 166, 2009. p. 904-910.
- FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**. v. 268, 2011. p. 60-67.
- FERNANDES, M.F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. . Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Química Nova**. v. 31, n. 8, 2008. p. 2205-2213.
- FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. **Journal of microelectromechanical systems**. v. 1, 1992. p. 60-66.

FEYNMAN, R. P. **Há mais espaços lá embaixo**. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm>>. Acesso 25 Jun. 2006.

FROIS, SÉRGIO R. **Utilização De Fases Mineraias Direcionadas Para a concentração E Especificação De Íons Cr (III) E Cr (VI)**. Dissertação (programa de pós-graduação em química). Universidade federal do Paraná, Curitiba-PR, 2010.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 267, 2014. p. 194-205.

GAO G. Nanostructures and nanomaterials. **Synthesis, Properties & Applications**. London: Imperial College Press. (2004)

GASTONE, F.; TOSCO, T.; SETHI, R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 421, 2014. p. 33-43.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H.A. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental Pollution**. v. 157, 2009. p. 1626–1635.

GILLHAM R.W.; O'HANNESIN, S.F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. **Ground Water**. v. 32, 1994. p. 958–967.

GILLHAM, R.W; ARAL M.M. Recent Advances in Ground-Water Pollution Control and Remediation. **Kluwer Academic Publishers**. 1996. p. 249.

GONZALEZ, O. L.; GARCÍA-SAUCEDO, C.; FIELD, J.A.; SIERRA-ALVAREZ, R. Toxicity of TiO₂, ZrO₂, Fe₀, Fe₂O₃, and Mn₂O₃ nanoparticles to the yeast, *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemosphere**, V. 93, 2013, p.1201-1206.

GRIEGER, K. D.; FJORDBOGE, A.; HARTMANN, N. B.; ERIKSSON, E.; BJERG P. L.; BAUN, A. Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles, (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off?. **J. Contam. Hydrol**. v.118, n. 3-4, 2010. p. 165-183.

GUEYE, M. T.; ELISABETTA, P.; LUCA, D. P. Chemical Reduction of Hexavalent Chromium (VI) in Soil Slurry by Nano Zero Valent Iron. **Chemical engineering transactions**, V.43, 2015, p.655-660.

HANDY, R.D.; OWEN, R.; VALSAMI-JONES, E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. **Ecotoxicology**. v. 17, 2008. p. 315–325.

HASSELLOV, M.; READMAN, J.W.; RANVILLE, J.F., TIEDE, K. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. **Ecotoxicology**. v. 17, 2008. p. 344–361.

HE, F.; ZHAO, D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. **Environ Sci Technol.** v. 41, 2007. p. 6216–6221.

HE, F.; ZHAO, D.; PAUL, C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. **Water Research.** v. 44, 2010. p. 2360-2370.

HE, F.; ZHAO, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. **Environmental Science Technol.** v. 39, 2005. p.3314-3320.

HE, F.; ZHANG, M.; QIAN, T.; ZHAO, D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. **J. Colloid Interface Sci.** v. 334. n. 1, 2009. p. 96-102.

HENDREN, C.O.; LOWRY, M.; GRIEGER, K.D.; MONEY, E.S.; JOHNSTON, J.M.; WIESNER, M.R.; BEAULIEU, S.M. Modeling approaches for characterizing and evaluating environmental exposure to engineered nanomaterials in support of risk-based decision making. **Environ. Sci. Technol.** v. 47, n. 3, 2013. p. 1190-1205.

HENN, K.W.; WADDILL, D.W. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation—a case study. **Remediation Journal.** v.16, n.2, 2006. p. 57-76.

HOAG G.E.; COLLINS J.B.; HOLCOMB J.L.; HOAG J.R.; NADAGOUDA M.N.; VARMA R.S. Degradation of bromothymol blue by ‘greener’ nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. **Journal Material Chemistry.** v. 19, 2009. p. 8671-8677.

HOCH, L.B.; MACK, E.J.; HYDUTSKY, B.W.; HERSHMAN, J.M.; SKLUZACEK, J.M.; MALLOUK, T.E. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, **Environ. Sci. Technol.** v.42, 2008, p. 2600-2605.

HOCELLA, M.F. JR; MOORE, J.N.; PUTNIS, C.V.; PUTNIS, A.; KASAMA, T.; EBERL, D.D. Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: implications for metal transport and bioavailability. **Geochim Cosmochim Acta.** v. 69, n. 7, 2005. p. 1651-1663.

HOSSEINI, S.M.;TOSCO, T. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. **Water Research.** v. 47, n. 1, 2013. p. 326-338.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.;, ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials.** n. 211– 212, 2012. p. 317-331

HUANG, Q.; LIU, W.; PENG, P.; HUANG, W. Reductive dechlorination of tetrachlorobisphenol A by Pd/Fe bimetallic catalysts. **Journal. Hazard. Mater.** v. 262, 2013. p. 634-641

HU, N.; LI, Z.; HUANG, P.; TAO, C. Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 28, 2006. p. 19-26.

HWANG, Y.H.; KIM, D.G.; SHIN, H.S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. **J Hazard Mater**. v. 185, 2011. p. 1513–1521.

HYDUTSKY, B., MACK, E. J., BECKERMAN, B. B., SKLUZACEH, J., AND MALLOUK, T. Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, n. 18, 2007. p.6418-6424.

JAMEI, M. R.; KHOSRAVI, M. R.; ANVARIPOUR, B. Degradation of oil from soil using nano zero valent iron. **Science international**. v. 25, n. 4, 2013. p. 851-855.

JIANG, Z.M.; LV, L.; ZHANG, W.M.; DU, Q.; PAN, B.C.; YANG, L.; ZHANG, Q.X. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups. **Water Research**. v. 45, 2011. p. 2191-2198.

JIEMVARANGKUL, P.; ZHANG, W.-X.; LIEN, H.-L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. **Chemical Engineering Journal**. v. 170, n. 2-3, 2011. p. 482-491.

JOHNSON, R.L.; JOHNSON, G.O.; NURMI, J.T.; TRATNYEK, P.G. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, 2009. p. 5455-5460.

JOHNSON, R.L.; NURMI, J.T.; O'BRIEN JOHNSON, G.S.; FAN, D.; O'BRIEN JOHNSON, R.L.; SHI, Z.; SALTER-BLANC, A.J.; TRATNYEK, P.G.; LOWRY, G.V. Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose- stabilized nano zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 47, n. 3, 2013. p. 1573-1580.

JOO, S.H.; ZHAO, D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: effects of catalyst and stabilizer. **Chemosphere**. v. 70, 2008. p. 418-425.

JU-NAM, Y.; LEAD, J.R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. **Science of the Total Environment**. v. 400, 2008. p. 396–414.

KANEL, S. R.; GOSWAMI, R. R.; CLEMENT, T. P.; BARNETT, M. O.; ZHAO; D. Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media **Environmental Science Technology**. v. 42, 2008. p. 896-900.

KANEL, S. R.; GRENECHE, J. M.; CHOI, H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. **Environmental Science Technology**. v. 40, 2006. p. 2045-2050.

KANEL, S. R.; MANNING, B.; CHARLET L.; CHOI H. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. **Environ. Sci. Technol.** v.39, 2005. p. 1291–1298.

- KANEL, S. R.; MANNING, B.; CHARLET L.; CHOI H. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. **J. Nanopart. Research**. v. 9,2007. p. 725-735.
- KARABELLI, D.; UZUM, C.; SHAHWAN, T.; EROGLU, A.E.; LIEBERWIRTH, I.; SCOTT, T.B.; HALLAM, K.R. Batch removal of aqueous Cu²⁺ ions using nanoparticles of zero-valent iron: a study of the capacity and mechanism of uptake. **Ind. Eng. Chem. Res.** V.47, 2008. p. 4758-4764.
- KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. **Ciência & Saúde Coletiva**. v. 16, n.1, 2011. p. 165-178.
- KENNETH DARKO-KAGYA, AMID P. KHODADOUST, KRISHNA R. REDDY. Reactivity of lactate-modified nanoscale iron particles with 2,4-dinitrotoluene in soils. **Journal of Hazardous Materials**. v.182, 2010. p. 177–183.
- KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V.; JIMENEZ-PEREZ, V. M.; PEREZ, B. O.; FLORES, B. M. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. **RSC Adv**. v. 2,2012. p. 9325-9358.
- KIM Y.U.; WANG, M.C. Effect of ultrasound on oil removal from soils. **Ultrasonics**. v. 41, n. 7, 2003. p. 539-542.
- KIM, J.Y.; LEE, C.; LOVE; D.C.; SEDLAK, D.L.; YOON, J.; NELSON,K.L. Inactivation of MS2 coliphage by ferrous ion and zero-valent iron nanoparticles. **Environ. Sci. Technol.**v.45, n. 16, 2011. p. 6978-6984.
- KIM, J.Y.; PARK, H.J.; LEE, C.; NELSON, K.L.; SEDLAK, D.L.; YOON, J. Inactivation of Escherichia coli by nanoparticulate zerovalent iron and ferrous iron. **Applied & Environ. Microbiology**. v. 76, n. 22, 2010. p. 7668-7670.
- KIRSCHLING, T.L; GREGORY, K.B.; MINKLEY E.G.; LOWRY, G.V., TILTON, R.D. Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. **Environ Sci Technol**. v. 44, 2010. p. 3474-3480.
- KIM, S.A.; KAMALA-KANNAN, S.; LEE, K.J.; PARK, Y.J.; SHEA, P.J.; LEE, W.H.; KIM, H.M.; OH, B.T. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite. **Chemical Engineering J**. v. 217, 2011. p.54-60.
- KIM, T.S.; SUN, W.; CHOI, C.J.; LEE, B.T. Microstructure of Fe nanoparticles fabricated by chemical vapor condensation. **Rev. Adv. Mater. Sci**. v.5, n.5, 2003. p. 481-486
- KLAINE, S.J.; ALVAREZ P.J.J.; BATLEY, G.E.; FERNANDES, T. E.; HANDY R.D.; LYON D.Y.; MAHENDRA S. ; MCLAUGHLIN M.J.; LEAD J.R. Nanoparticles in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 27, n. 9, 2008. p. 1825-1851.

KLIMKOVA, S.; CERNIK, M.; LACINOVA, L.; FILIP, J.; JANCIK, D.; ZBORIL, R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, **Chemosphere**. v. 82, 2011. p. 1178-1184.

KOCUR, C. M.; CHOWDHURY, A. I.; SAKULCHAICHAROEN, N.; BOPARAI, H. K.; WEBER, K. P.; SHARMA, P.; KROL, M. M.; AUSTRINS, L.; PEACE, C.; SLEEP, B. E.; O'CARROLL, D.M. Characterization of nZVI Mobility in a Field Scale Test. **Environ. Sci. Technol.** v. 48, n.5, 2014. p. 2862–2869.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, V.107, 2000, p. 263-283.

KROL, M. M.; OLENIUK, A.J.; KOCUR, C.M.; SLEEP, B.E.; BENNETT; XIONG, P.Z.; O'CARROLL, D.M. A Field-Validated Model for In Situ Transport of Polymer-Stabilized nZVI and Implications for Subsurface Injection. **Environ. Sci. Technol.** v. 47, 2014. p. 7332–7340.

KUIKEN, T. Cleaning up contaminated waste sites: Is nanotechnology the answer? **Nano Today**. v.5, 2010. p. 6-8.

LEFEVRE, E.; BOSSA, N.; WIESNER, M.; GUNSCH, C. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. **Sci. Total Environ.** V. 15, 2016, p. 889-901.

LEE, C.; KIM, J.; LEE, W.; NELSON, K.; YOON, J.; SEDLAK, D. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on Escherichia coli, **Environ. Sci. Technol.** v. 42, 2008. p. 4927-4933.

LE, T.T.; MURUGESAN, K.; KIM, E.-J.; CHANG, Y.-S. Effects of inorganic nanoparticles on viability and catabolic activities of Agrobacterium sp. PH-08 during biodegradation of dibenzofuran. **Biodegradation**, V.25, 2014, p. 655–668.

LI, A.; TAI, C.; ZHAO, Z.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; JIANG, G.; HU, J. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles, **Environ. Sci. Technol.** v. 41, 2007. p. 6841-6846.

LIEN, H.; ZHANG, W. Reactions of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions. **J. Environ. Eng.** v.125, n. 11, 1999. p. 1042–1047.

LI, S.; WEI, W.; FEIPENG, L.; WEI-XIAN, Z. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. **Journal of Hazardous Materials**, V.322, 2017, p. 163–171.

LI, S. L.; YAN, W. L.; ZHANG, W. X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. **Green Chemistry**. v. 11, 2009. p. 1618-1626.

LI, T.; FARRELL, J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes. **Environ Sci Technol.** v. 34, 2000. p. 173-179.

- LI, X.-Q.; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W.-X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**. v. 31, n. 4, 2006. p. 111-122.
- LI, X.; J. CAO, W. ZHANG. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): a study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 47, 2008, p. 2131–2139.
- LI, X.-Q.; ZHANG, W.-X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). **J. Phys. Chem.** v. 111, 2007. p. 6939-6946.
- LI, Y.; WANYU, W.; LIQIANG, Z.; YUANYUAN, L.; ZAKARIA, A. M.; XIANG, L. Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized iron sulfide particles. **Chemosphere**, V.169, 2017, p. 131-138.
- LI, Z.; GREDEN, K.; ALVAREZ, P.J.J.; GREGORY, K.B.; LOWRY, G.V. Adsorbed Polymer and NOM Limits Adhesion and Toxicity of Nano Scale Zerovalent Iron to *E. coli*. **Environmental Science & Technology**. v.44, n. 9, 2010. p. 3462-3467.
- LIN, S.; KESKAR, D.; WU, Y.; WANG, X.; MOUNT, A.S.; KLAINÉ, S.J.; MORE, J.M.; RAO, A.M.; KE, P.C. Detection of phospholipid–carbon nanotube translocation using fluorescence energy transfer. **Appl. Phys.** 2010. Lett. 89, 143118.
- LIN, Y.; WENG, C.; CHEN, F. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. **Separation and Purification Technology**. v. 64, 2008. p. 26-30.
- LING, X.F.; LI, J.S.; ZHU, W.; ZHU, Y.Y.; SUN, X.Y.; SHEN, J.Y.; HAN, W.Q.; WANG, L.J. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. **Chemosphere**. v. 87, 2012. p. 655-660.
- LIU, H. B.; CHEN, T.H.; CHANG, D.Y.; CHEN, D.; LIU, Y.; HE, H.P.; YUAN, P.; FROST, R. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite, **Mater. Chem. Phys.** v. 133, 2012. p. 205–211.
- LIU, Y. Q.; MAJETICH, S. A.; TILTON, R. D.; SHOLL, D. S.; LOWRY, G. V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. **Environ. Sci. Technol.** v.39, n. 5, 2005. p. 1338-1345.
- LIU, Z.G.; ZHANG, F.S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs. **Bioresource Technol.** v. 101, 2010. p. 2562–2564.
- MACHADO, S.; PINTO, S.L.; GROSSO J.P.; NOUWS, H.P.A.; ALBERGARIA, J.T.; DELERUE-MATOS C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. **Sci Total Environmental**. v. 1, n. 8, 2013. p. 445–446.
- MARTIN, J.E; HERZING, A.A.; YAN, W. L.; LI, X. Q.; KOEL, B. E.; KIELY, C. J; ZHANG, W. X. Determination of the Oxide Layer Thickness in Core–Shell Zerovalent Iron Nanoparticles. **Langmuir**. v. 24, 2008. p. 4329-4334.

MARTINS, P. Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. **Estudios Sociales**.v. 17, n. 34, 2009. p. 293-309.

MATHESON, L.J; TRATNYEK, P.G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. **Environ Sci. Technol.** v. 28, 1994. p. 2045-2045.

MCTI-MINISTÉRIO DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. Programa de nanotecnologia 2012. Disponível em <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1336677327.pdf>. Acesso em 31 jul.2013

MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. 1. ed. Ver. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. BNDES, 2014. -- (Publicação IPT ; 4374)

MUELLER, N.C.; BRAUN, J.; BRUNS, J.; CERNÍK, M.; RISSING, P.; RICKERBY, D.; NOWACK, B. Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe. **Environ. Sci. Pollut.** v. 19, 2012. p. 550-558.

MANSOORI, G. A. ROHANI, T. B.; AHMADPOUR, A. Z.; ESHAGHI. Environmental application of nanotechnology. **Annual Review of Nano Research**. v.2, Cap.2, 2008.

MASCIANGIOLI T.; ZHANG W. Environmental nanotechnology: Potential and pitfalls. **Environ Sci. Technol.** v. 37, 2003. p. 102-108.

MATOS, WLADIANA O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras Sólidas**. Dissertação (programa de pós-graduação em química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2006.

NAGPALA, V.; ALOK, D. B.; RAJEEV, C. C.; CHANDRASHEKHAR, V. R.; KISHORE, M. P. Reductive dechlorination of -hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic Nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 175, 2010. p. 680-687.

NAJA, G.; HALASZ, A.; THIBOUTOT, S.; AMPLEMAN, G.; HAWARI, J. Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles, **Environ. Sci. Technol.** v. 42, 2008. p. 4364-4370.

NANOIRON s.r.o. **Nanoiron, Future technology**. Disponível em <<http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s>>. Acesso em 25. Jul. 2014.

NANOREM. **Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment**. (2013). Disponível em : <<http://www.nanorem.eu/index.aspx>>. Acesso em 31 Jul. 2014.

NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N.; FILSER, J.; MIAO, A.; QUIGG, A.; NEAL, A. What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? **Ecotoxicology**. v. 17, 2008. p. 362-371.

NEL, A.; XIA, T.; MADLER, L.; LI, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. **Science**. v.3, n. 311, 2006. p. 622-627.

NIEMEYER C. M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. **Angew Chem Int**. v. 40, n. 22, 2001. p. 4128–4158.

NJAGI, E. C.; HUANG, H.; STAFFORD, L.; GENUINO, H.; GALINDO, H. M.; COLLINS, J. B.; HOAG, G. E.; SUIB S. L. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. **Langmuir**. v. 27, 2011. p. 264-271.

NURMI, J.T.; TRATNYEK, P.G.; SARATHY, V.; BAER, D.R.; AMONETTE, J.E.; PECHER, K.; WANG, C.M.; LINEHAN, J.C.; MATSON, D.W.; PENN, R.L.; DRIESSEN, M.D. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* v. 39, n. 5, 2005. p. 1221-1230.

NUTT, M.O.; HUGHES, J.B.; WONG, M.S. Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, n. 5, 2005. p.1346-1353.

O'CARROLL, D. M. Nanotechnology Applications for Clean Water Solutions for Improving Water Quality. **A volume in Micro and Nano Technologies**. 2014. p. 441-456.

O'CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C. Nanoscale zero valentiron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Adv. Water Resour.** v. 51, n. 0, 2013. p. 104-122.

OLEGARIO, J.T.; YEE, N; MILLER, M.; SCZEPANIAK, J.; MANNING, B. Reduction of Se(VI) to Se(II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. **J. Nanopart. Res.** v. 12, 2010. p. 2057-2068.

ORTH, W.S.; GILLHAM, R.W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe–O. *Environ. Sci. Technol.* v. 30, 1996. p. 66–71.

OKINAKA, K.; JAZDANIAN A.D.; NAKANO J.; KAKUYA K.; UEGAMI M.; OKITA T. Removal of arsenic, chromium and lead from simulated groundwater with reactive nanoscale iron particles, **in: Proceedings of Environmental Nanotechnology**. Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society Washington, DC, 2005.

PADMAVATHY, K. S., MADHUB, G., HASEENA, P.V. study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. **Procedia Technology**. V.24, 2016, p. 585 – 594.

PANAGOS, P.; LIEDEKERKE, M. V.; YIGINI, Y.; MONTANARELLA, L. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. **Journal of Environmental and Public Health**. v. 2013, Article ID 158764, 11 pages.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**. V. 33, n.2, 2010. p. 421-430.

PERALTA-VIDEA, J. R.; ZHAO, L.; LOPEZ-MORENO, M. L.; DE LA ROSA, G.; HONG, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. **Journal of Hazardous Materials**. v.186, 2011. p. 1–15.

PETOSA, R.; JAISI, D. P.; QUEVEDO, I. R.; ELIMELECH, M.; TUFENKJI, N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, 2010. p. 6532-6549.

PHENRAT, T.; KIM, H.-J.; FAGERLUND, F.; ILLANGASEKARE; T.; LOWRY, G. V. Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe₀nanoparticle at high particle concentration in saturated sand. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 118, n. 3-4, 2010. p. 152–164.

PHENRAT, T.; LIU, Y.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe₀ nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms. **Environ Sci. Technol.** v. 43, 2009. p. 1507–1514.

PHENRAT, T.; SALEH, N.; SIRK, K.; KIM, H.-J.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Stabilization of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions by Anionic Polyelectrolytes: Adsorbed Anionic Polyelectrolyte Properties and their Effect on Aggregation and Sedimentation. **J. Nanopart. Res.** v. 10, 2008. p. 795-814.

PONDER, S.M.; DARAB, J.G.; BUCHER, J.; CAULDER, D.; CRAIG, I.; DAVIS, L.; EDELSTEIN, N.; LUKENS, W.; NITSCHKE, H.; RAO, L.F.; SHUH, D.K.; MALLOUK, T.E. Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. **Chem. Mater.** v. 13, 2001. p. 479-486.

PONDER, S.M.; DARAB, J.G.; MALLOUK, T.E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, 2000. p. 2564–2569.

POSNER, J.D. Engineered nanomaterials: where they go,nobody knows. **Nano Today**. v. 4, 2009. p. 114-115.

POWERS, K. W.; BROWN, S. C.; KRISHNA, V. B.; WASDO, S. C. MOUDGIL, B. M.; ROBERTS, S. M. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials. Part VI. Characterization of Nanoscale Particles for Toxicological Evaluation. **Toxicological sciences**. V. 90, n.2, 2006. p.296–303.

PUC RIO. Nanotecnologia. Disponível em: <<http://nanotech.ica.ele.puc-rio.br/>>. Acesso em 06 Fev. 2014.

QIU, X.; FANG, Z.; YAN, X.; GU, F.; JANGI, F. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation. **Chem. Eng. J.** v.193 n. 194, 2012. p. 358-365.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Quim. Nova.** v. 27, n. 6, 2004. p. 1028-1029.

QUINN, J.; GEIGER, C.; CLAUSEN, C.; BROOKS, K.; COON, C.; O'HARA, S.; KRUG, T.; MAJOR, D.; YOON, W. S.; GAVASKAR, A.; HOLDSWORTH T. Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, 2005. p. 1209-1218.

REDDY, K. R.; KARRI, M. Removal and Degradation of Pentachlorophenol in Clayey Soil Using Nanoscale Iron Particles. **GeoCongress**, 2008. p. 463-470.

REDDY, K.R.; KARRI, M.R. Removal and degradation of pentachlorophenol in clayey soil using nanoscale iron particles. *Geotechnics of waste management and remediation*, **Geotech. Spec. Publ.** v. 177, 2008. p. 463-469.

REDDY, K. R; DARNAULT, C.; DARKO-KAGYA, K. Transport of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles in Porous Media. **J. Geotechnical and Geoenvironmental Eng.** v. 140, n. 2, 2014.

REDDY, K. R.; DARKO-KAGYA, K.; CAMESELLE, C. Electrokinetic-enhanced transport of lactate-modified nanoscale iron particles for degradation of dinitrotoluene in clayey soils. **Separation and Purification Technology.** v. 79, 2011. p. 230-237.

REDDY, K. R. Evolution of geoenvironmental engineering. **Environmental Geotechnics.** v.1, n.3, 2013. p. 136 –141.

REDDY, K. R.; KHODADOUST, A.P.; DARKO-KAGYA, K. Transport and Reactivity of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles in PCP-Contaminated Soils. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste.** v. 16, n. 1, 2012. p. 68-74.

REDDY, K. R. (2010) Nanotechnology for Site Remediation: Dehalogenation of Organic Pollutants in Soils and Groundwater by Nanoscale Iron Particles. In: *Proceedings of the 6th International Congress on Environmental Geotechnics*. New Delhi. India. 1:163-180.

REIJNDERS, L. (2006). Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles. *J. Clean. Prod.* v. 14 (2):124-133.

RIBA, O.; SCOTT, T.B.; RAGNARSDOTTIR, K.V.; ALLEN, G.C. (2008). Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles, *Geochim. Cosmochim. Acta* (72):4047-4057.

RIBOLDI, B. M. **Nanotecnologia: fundamentos e aplicações.** UNESP, 2009.

RISA. **Fique por dentro do atual mercado do couro no Brasil. Disponível em:**

<<http://www.risanet.com.br/revista-risa-calcados/revista-risa-maquinas-e-componentes/o-mercado-couro/>>. Acesso em 27 Jan. 2017.

ROSANSKY, S.; CONDIT, W.; SIRABIAN, R. (2013). **Best Practices for Injection and Distribution of Amendments.** Technical Report (2013). Disponível em:

<<http://www.clu-in.org/remediation/>>. Acesso em 29 Jul.2014.

ROTELLO V. M. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. **New York: Springer**, v. 1, 2004. p. 248.

RUOTOLO, Luís A.M. **Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polímeros condutores como materiais eletródicos**. Tese (programa de pós-graduação em engenharia química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2003.

ZHANG R.; LI J.; LIU C.; SHEN J.; SUN X.; HAN W.; WANG L. Reduction of nitrobenzene using nanoscale zero-valent iron confined in channels of ordered mesoporous silica. **Colloids Surf. A**. v. 425, 2013. p. 108–114.

SACCOCCIO, E. M.; CAMILA P. M. Z.; SANDRA L. M. Nanotecnologia e o meio ambiente: Nanopartículas metálicas no tratamento de águas e solos contaminados por organoclorados. **In: II Simpósio Paulista de Nanotecnologia**, Bauru, SP, 2010.

SAKULCHAICHAROEN, N.; O'CARROLL D.M., HERRERA JE. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. **J Contam Hydrol**. v. 118, 2010. p.117–27.

SALEH, N.; PHENRAT, T.; SIRK, K.; DUFOUR, B.; OK, J.; SARBU, T., MATYJASZEWSKI, K.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. **Nano Letters**. v. 5, 2005. p. 2489–2494.

SALEH, N.; SIRK, K.; LIU, Y.; PHENRAT, T.; DUFOUR, B.; MATYJASZEWSKI, K.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 1, 2007. p. 45-57.

SANT'ANNA, L. S.; ALENCAR, M. S. M.; FERREIRA, A. P. Patenteamento em nanotecnologia no Brasil: desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde humana. **Quím. Nova [online]**. v. 36, n. 2, 2013. p. 348-353.

SARATHY, V.; SALTER, A.J.; NURMI J.T.; JOHNSON G.O.; JOHNSON, R.L.; TRATNYEK P.G. Degradation of 1,2,3-trichloropropane (TCP): hydrolysis, elimination, and reduction by iron and zinc. **Environ Sci Technol**. v. 44, 2010. p. 787–793.

SATAPANAJARU, T.; ANURAKPONGSATORN, P.; PENGTHAMKEERATI, P.; BOPARAI, H. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. **Water Air Soil Pollution**. v. 192, 2008. p. 349-359.

SCHMIDT, G. O.; THOMÉ, A.; KORF, E. P. Avaliação de Metodologias de Variação do Gradiente Hidráulico para a Determinação da Dispersividade. **XXIV Mostra de Iniciação Científica da Universidade de Passo Fundo**, 2014.

SCHRICK, B.; BLOUGH, J.L.; JONES, A.D.; MALLOUK, T.E. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. **Chem. Mater**. v. 14, 2002. p. 5140–5147.

SCHRICK, B., HYDUTSKY, B. W., BLOUGH, J. L., AND MALLOUK, T. E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. **Chem. Mater.** v. 16, n. 11, 2004. p 2187–2193.

SCOTT, T.B.; POPESCU, I.C.; CRANE, R.A.; NOUBACTEP, C. Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants. **J. Hazardous Materials.** v. 186, 2011. p. 280-287.

SEVCU, A.; EL-TEMSAH, Y. S.; JONER, E. J.; CERNIK, M. Oxidative stress induced in microorganisms by zero-valent iron nanoparticles. **Microb. Environ.** v. 26, 2011. p. 271-281.

SHEN, X.; ZHAO, L.; DING, Y.; LIU, B.; ZENG, H.; ZHONG, L.; LI, X. (2011). Foam, a promising vehicle to deliver nanoparticles for vadose zone remediation. **Journal of Hazardous Materials.** v. 186, 2011. p.1773-1780.

SHIH, Y.; CHEN, Y.; CHEN, M.; TAI, Y; TSO, C. Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles. **Colloids Surf.** v. 332, n. 2-3, 2009. p. 84-89.

SHIH, Y.H.; TAI, Y.T. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. **Chemosphere.** v. 78, 2010. p. 1200-1206.

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

SHU, H.Y.; CHANG, M.C.; CHEN, C.C.; CHEN, P.E. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. **J. Hazardous Material.** v. 184, 2010. p. 499-505.

SIMUNEK, J.; JACQUES, D.; VAN GENUCHTEN, M.TH.; MALLANTS, D. Multicomponent geochemical transport modeling using the HYDRUS computer software packages. **J. Am. Water Resour. Assoc.** v. 42, 2006. p. 1537-1547.

SINGH, R.; V. MISRA; R.P. SINGH. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. **J. Nanopart. Res.** V.13, 2011, p. 4063–4073.

SINGH, R.; V. MISRA, R.P. SINGH. Removal of Cr(VI) by Nanoscale zero-valent iron (nZVI) from soil contaminated with tannery wastes. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** V. 88, 2012, p.210–214.

SIRK, K.M.; SALEH, N.B.; PHENRAT, T.; KIM, H.J.; DUFOUR, B.; OK, J., GOLAS; P.L., MATYJASZEWSK, K.; LOWRY, G.V.; TILTON, R.D. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, n. 10, 2009. p. 3803-3808.

STEWART, R. Environmental science in the 21st century. **Groundwater Remediation.**, (2008). Disponível em:
<<http://oceanworld.tamu.edu/resources/environmentbook/groundwaterremediation.html>>
Acesso em 14 Abr. 2014.

STEFANIUK, M.; PATRYK, O.; YONG, S. O. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. **Chemical Engineering Journal**. v. 287, 2016.p. 618-632

SUCHMAN, M.C. Social Science and Nanotechnology, en Nanotechnology: Revolutionary Opportunities & Societal Implications. EC-NSF. **In 3rd Join Workshop on Nanotechnology**. Lecce, Italy, 31 January - 1 February. 2002.

SUN, Y.-P.; LI, X.-Q; CAO, J.; ZHANG, W.-X.; WANG, H.P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 308, 2007. p. 60–66.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré- concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v.31, número 1, 2006.

STRUTZ, T. J.; GÖTZ H.; ANDREAS. D.; RALF, K. Effect of injection velocity and particle concentration on transport of nanoscale zero-valent iron and hydraulic conductivity in saturated porous media. **Journal of Contaminant Hydrology**, V. 191, 2016, p. 54–65.

SU, C.; PULS R.W.; KRUG T. A.; WATLING M. T.; O'HARA S. K.; QUINN, J. W.; RUIZ N. E. A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles. **Water Res**. v. 46, 2012. p. 5071-5084.

TANG, S.C.N.; LO. I.M.C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**. v. 47, 2013. p. 2613-2632.
The Royal Society & The Royal Academy of Engineering: London. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**, (2004). Disponível em: <<http://www.raeng.org.uk/policy/reports/nanoscience.htm>>. Acessado em 10 jul.2014.

THACHER, R.; LEWIS, H.; VARADARAJAN, R.; KENNETH, H. N.; MASSOUD, P. Modeling the transport and bioreduction of hexavalent chromium in aquifers: Influence of natural organic matter. **Chemical Engineering Science**. V.138 ,2015, p.552–565.

THOMÉ, A.; REDDY, K. R.; REGINATTO, C. CECCHIN, I. Review of Nanotechnology for Soil and Groundwater Remediation: Brazilian Perspectives. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226(4), 2015. doi:10.1007/s11270-014-2243-z .

TIAN, H.; LI, J.; MU, Z.; LI, L. Z.H. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. **Sep. Purif. Technol**. v. 66, 2009. p. 84-89.

TIRAFERRI, A.; CHEN, K.L.; SETHI, R. ELIMELECH, M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 324, n. 1, 2008. p. 71-79.

TIRAFERRI, A.; SETHI, R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles insaturated porous media by guar gum. **J. Nanopart. Res**. v. 11, n. 3, 2009. p. 635-645.

TORKZABAN, S.; WAN, J., TOKUNAGA, T.K.; BRADFORD, S.A. Impacts of bridging complexation on the transport of surface-modified nanoparticles in saturated sand. **J. Contam. Hydrol.**v. 136e137, 2012. p. 86-95.

TOSCO, T.; COISSON, M.; XUE, D.; SETHI, R. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation: surface and magnetic properties, colloidal stability, and perspectives for field application. In: Chiolerio, A., A.P. (Eds.), **Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering**. Research Signpost, Kerala, 2012. p. 201-223.

TOSCO, T.; PAPINI, M.P.; VIGGI C. C., SETHI, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. **Journal of Cleaner Production**; v.1, n. 12, 2014. p. 10-21.

TOSCO, T.; SETHI, R. MNM1D: A numerical code for colloid transport in porous media: implementation and validation. **Am. J. Environ. Sci.** v. 5, n. 4, 2009. p. 517-525.

TOSCO, T.; SETHI, R. Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: a modeling approach. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, n. 23, 2010. p. 9062-9068.

TRATNYEK, P.G.; JOHNSON, R.L. Nanotechnology for environmental clean up. **Nanotoday.** v. 1, n. 2, 2006. p. 44-48.

TUFENKJI, N.; ELIMELECH, M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. **ENVIRON. Sci. Technol.** v. 38, 2004. p. 529-536.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3550C: Ultrasonic Extraction** (2007). Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3550c.pdf>> Acesso em: 16/12/2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA **.Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils.** (1996). Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 20. Jul. 2014.

U. S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (USDHHS). **Centers for Disease Control and Prevention. Approaches to Safe Nanotechnology: An Information Exchange with NIOSH.** (2006). Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/>>. Acesso em 31.Mar.2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (2012). **Emerging Contaminants - Nanomaterials Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response.** EPA 505-F-11-009.. Disponível em: <http://www.epa.gov/fedfac/pdf/emerging_contaminants_nanomaterials.pdf>. Acesso em 25. Mar.2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation. Disponível em: <http://www.cluin.org/techfocus/default.focus/sec/Nanotechnology:_Applications_for_Environmental_Remediation/cat/Application/#3>. Acesso em 06.Dez. 2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA (2004). **EPA's Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends** (2004 Edition). Disponível: <<http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/30years.htm>>. Acesso em 26.Jul.2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (2007) Science Policy Council. 2007. **Nanotechnology White Paper**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ncer/nano/publications/whitepaper12022005.pdf>>. Acesso em 31. Mar.2014

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (2014). **Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation**. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/remediation/nano-site-list.pdf>>. Acesso em 29.Mai.2014.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **IRIS Toxicological Review of Hexavalent Chromium** (2010 External Review draft). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-10/004A, 2010.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **IRIS Toxicological Review of Hexavalent Chromium Part 2: Human, Toxicokinetic, and Mechanistic Studies (Preliminary Assessment Materials)**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-14/218, 2014.

ÜZÜM, C.; SHAHWAN, T.A.; ERO GLU, E.; LIEBERWIRTH, I.; SCOTT, T.B.; HALLAM, K.R. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co²⁺ ions under various experimental conditions. **Chem. Eng. J.** v. 144, 2008. p. 213-220.

VAN, G.; M. TH.; SIMUNEK, J.; LEIJ, F. J.; TORIDE, N.; SEJNA, M. **STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation**. Transactions of the ASAE. American Society of Agricultural Engineers (55), 2012. p.1353-1366.

VARANASI, P.; FULLANA, A.; SIDHU, S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. **Chemosphere** v. 66, 2007. p. 1031-1038.

VELIMIROVIC, M.; CHEN, H.; SIMONS, Q.; BASTIAENS, L. Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing. **J. Contam.Hydrol.** v. 1, n. 10. p. 142-143.

XIA, T.; KOVOCHICH, M.; BRANT, J.; HOTZE, M.; SEMPFF, J.; OBERLEY, T.; SIOUTAS, C.; YEH, J.; WIESNER, M.; NEL, A. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. **Nano Lett.** v. 6, 2006. p. 1794-1807.

XIONG, Z.; ZHAO, D.; PAN, G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. **Water Research.** v. 41, 2007. p. 3497-3505.

XIU, Z-M; GREGORY, K.B.; LOWRY, G.V.; ALVAREZ P.J.J. Effect of bare and coated nano-scale zero-valent iron on tceA and vcrA gene expression in *Dehalococcoides* spp. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, 2010a. p. 7647-7651.

XIU, Z. M.; JIN, Z.H.; T.-L. LI, S. MAHENDRA, G.V. LOWRY, P.J.J. ALVAREZ. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene, **Bioresour. Technol.** v.101, 2010b. p. 1141–1146.

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

XU, J.; L. TAN; S.A., BAIG; D. WU; LV, X.; XU, X. Dechlorination of 2,4-dichlorophenol by nanoscale magnetic Pd/Fe particles: effects of pH, temperature, common dissolved ions and humic acid. **Chem. Eng. J.** v. 231, 2013. p. 26–35.

WANG, C-B.; ZHANG, W.X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. **Environ. Sci. Technol.** v. 31, 1997. p. 2154–2156.

WANG, C. M.; BAER, D. R.; AMONETTE, J. E.; ENGELHARD, M. H.; ANTONY, J.; QIANG, Y.J. Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles. **J. American Chemical Society.** v. 131, n. 25, 2009. p. 8824-8832.

WANG, Q.; LEE, S.; CHOI, H. Aging study on the structure of Fe⁰-nanoparticles: stabilization, characterization, and reactivity. **The Journal of Physical Chemistry C.** v. 114, n. 5, 2010. p. 2027-2033.

WANG, W.; JIN, Z.H.; LI, T.L.; ZHANG, H.; GAO, S. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. **Chemosphere.** v. 65, 2006. p. 1396-1404.

WEBER, E. J. Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, 1995. p. 716-719

WEI, Y.T.; WU, S.C.; CHOU; C.M.; CHE, CH; TSAI, S.M.; LIEN, H.L. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: a field case study. **Water Research.** v. 44, 2010. p. 131-40.

WENJUN, J.; MIGUEL, P.; DIONYSIOS, D. D.; MOHAMMED, H. E.; DIMITRA, T.; KEVIN, O. S. Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engg. Journal.** V.222, 2013, p. 527-533.

WONG, M. S.; ALVAREZ, P. J. J.; FANG, Y.; AKCIN, I. N.; NUTT, M. O.; MILLER, J. T.; HECK, K. N. Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v. 84, 2009. p. 158-166.

WÖRLE-KNIRSCH, J. M.; KERN, K.; SCHLEH, C.; ADELHELM, C.; FELDMANN, C.; KRUG, H. F. Nanoparticulate Vanadium Oxide Potentiated Vanadium Toxicity in Human Lung Cells. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, n. 1, 2007. p. 331–336..

- W. YIN; J. WU; P. LI; X. WANG; N. ZHU; P. WU; B. YANG. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. **Chem. Eng. J.** v. 184, 2012. p. 198–204.
- YANG, G. C. C.; TU, H.; HUNG, C. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment. **Sep. Purif. Technol.** v. 58, n.1, 2007. p. 166–172.
- YANG, G.C.C.; LEE H. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. **Water Research.** v. 39, 2005. p. 884-894. .
- YAN, W.; LIEN, H-L.; KOEL B.E.; ZHANG, W-X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environ. Sci.: Processes Impacts.** v. 15, 2013. p. 63–77.
- YAN, W. L.; RAMOS, M. A. V.; KOEL, B. E.; ZHANG, W. X. AS(III). Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C.** v. 116, 2012. p. 5303-5311.
- YAO, K.M.; HABIBIAN, M.T.; O'MELIA, C.R. Water and waste water filtration. Concepts and applications. **Environ. Sci. Technol.** v. 5, n. 11, 1971. p. 1105-1112.
- YOO, B. Y.; HERNANDEZ, S.C.; KOO, B., RHEEM, Y.; MYUNG, N.V. Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron–nickel, and iron–palladium nanowires for environmental remediation applications. **Water Sci Technol.** v. 55, 2007. p. 149–56.
- Y.P. SUN; X. LI, J. CAO; W. ZHANG; H.P. WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 120, 2006. p. 47–56.
- ZAHRAN, E.M.; D. BHATTACHARYYA; L.G. BACHAS. Reactivity of Pd/Fe bimetallic nanotubes in dechlorination of coplanar polychlorinated biphenyls. **Chemosphere.** v. 91, 2013. p. 165–171.
- ZHANG, R.; LI, J.; LIU, C.; SHEN, J.; SUN, X.; HAN, W.; WANG, L. Reduction of nitrobenzene using nanoscale zero-valent iron confined in channels of ordered mesoporous silica. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.** v. 425, 2013. p. 108-114.
- ZHANG, X.; LIN, S.; CHEN, Z.L.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. **Water Research.** V.45, 2011.p. 3481-3488.
- ZHANG, X.; LIN, Y.; CHEN, Z. 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. **J. Hazard. Mater.** v. 165, 2009. p. 923-927.
- ZHANG, X.; LIN, Y.; SHAN, X.Q.; CHEN, Z. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. **Chem. Eng. J.** v. 158, 2010. p. 566–570.

ZHANG, W.X.; ELLIOTT, D.W. Application of iron nanoparticles for groundwater remediation. **Remediation**. v. 16, 2006. p. 7–21.

ZHANG, W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 5, 2003. p. 323–332.

ZHANG, W.; WANG, C.; LIEN, H. Catalytic reduction of chlorinated hydrocarbons by bimetallic particles. **Catal. Today**. v. 40, n. 4. p. 387–395.

ZHANG, Y., LI, Y.M., ZHENG, X.M. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. **Sci. Total Environ**. v. 409, 2011. p. 625–630.

ZHU, F.; LUWEI L.; SHAOYUN M.; ZHIFENG, S. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. **Chemical Engineering Journal** V. 302, 2016, p.663–669.

ZHU, H.J.; JIA, Y.F.; WU, X.; WANG, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. **J. Hazardous. Material**. v. 172, 2009. p. 1591–1596.