

EFETIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS (nZVI) NA DEGRADRAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM SOLO RESIDUAL DE BASALTO

Adriano Ineia

*Universidade de Passo Fundo
adri.ano.ineia@hotmail.com*

Bianca Carvalho Fernandes

*Universidade de Passo Fundo
181596@upf.br*

Francisco Corrêa Neto

*Universidade de Passo Fundo
115373@upf.br*

Dr. Antonio Thomé

*Universidade de Passo Fundo
thome@upf.br*

Eixo 01: Ciências Exatas e da Terra

Resumo: O crescimento acelerado da população e da industrialização, acarretou inúmeros problemas de contaminação de metais pesados como cromo hexavalente. Este estudo, tem por finalidade de avaliar a degradação do cromo hexavalente em um solo residual de basalto. Já no intuito de avaliar a eficiência de degradação, se definiu o emprego de 04 concentrações de (0, 20, 30, 40 e 50 g/kg) de nanoferro, e uma concentração de Cr VI de 100 mg/kg, esses teores serão analisados em 04 tempos distintos (0, 24, 48 e 144 horas). É possível observar que as variáveis tempo e concentração de nanoferro são os principais responsáveis pela redução do cromo hexavalente.

Palavras-chave: Cromo hexavalente. Metais tóxicos. Nanoferro.

Introdução

Sob a perspectiva da conjuntura atual, a busca por soluções para contaminação de áreas degradadas é fundamental para um desenvolvimento seguro e equitativo. O histórico do desenvolvimento antropoceno da população mundial, progresso industrial e atividades antrópicas, deixaram um registro ambiental severo e preocupante em áreas contaminadas por

contaminantes orgânicos e inorgânicos que são nocivos e deletérios a saúde humana e equilíbrio ambiental (LEICHENKO; O'BRIEN, 2020).

Estes impactos ambientais fomentam o investimento na recuperação de áreas degradadas, por parte dos órgãos públicos e governos mundiais. Nos Estados Unidos, segundo os especialistas estima-se que aproximadamente 350.000 áreas estão contaminadas. Esse processo é oneroso e longo, pois são necessários 8,3 bilhões de dólares/ano e mais de 30 anos para efetivar a remediação destes locais (USEPA, 2004).

A perspectiva futura da remediação de solos no Brasil vai se intensificar, pois o mapeamento das áreas contaminadas se encontra em estágio preliminar. Diante disso, a busca por tecnologias que aceleram o processo de descontaminação é promissora e necessária. Dentre as alternativas disponíveis há *ex situ* da qual o material contaminado é removido e tratado em condições controladas. E a *in situ* que trata in loco o impacto ambiental (SHARMA e REDDY, 2004). A modalidade *in situ* tende ganhar cada vez mais espaço e aplicação, devido às suas vantagens técnicas econômicas e ambientais (KARN et al., 2011).

A integração de nanomateriais e biorremediação tem altas perspectivas promissoras e de sustentabilidade. A biorremediação é um método baseado em metabolismo microbiano, do qual apresenta bons resultados na recuperação de áreas impactadas por contaminantes. Essa técnica de remediação é verde e sustentável, porém exige um elevado tempo de monitoramento e em situações de toxicidade excessiva, a sua eficiência é insatisfatória. Diante deste dilema, a integração da nanotecnologia e biorremediação se apresentam como uma potencial alternativa sustentável na compatibilização de recursos econômicos, nanotecnologia e descontaminação acelerada.

Desenvolvimento

Nanoferro (nZVI)

A nZVI vem sendo utilizado em projetos e programas de remediação ambiental, e tem se apresentado como uma técnica eficiente e viável. Por conferir alta reatividade e baixo custo na implementação do processo e ausência de toxicidade, instigando assim a muitos pesquisadores e linhas de pesquisas a se aprofundarem no assunto e nas lacunas ainda não respondidas (YAN, 2013; CECCHIN et al., 2016).

A nano partícula apresenta alta capacidade de redução. No meio aquoso, as nano partículas são suscetíveis à corrosão, sendo transformadas rapidamente para Fe²⁺ e

lentamente para Fe^{3+} . Essas reações também podem ocorrer em ambientes anaeróbios, nesse caso, o oxigênio da água é o elemento oxidante, produzindo hidrogênio na forma molecular (KHARINOV et al., 2012). A reação do ferro metálico para o Fe^{2+} , tem um potencial padrão E^0 de + 440mV, comprovando que o $Fe(0)$ tem alta capacidade de redução dos contaminantes. Os principais processos de redução de contaminantes orgânicos são hidrogenólise e dehalogenação.

Cromo hexavalente

Cromo (Cr) é um dos metais pesados mais abundantes. Tradicional e amplamente difundido na indústria de preservativos de madeira, metalurgia, cromagem, ligas, fabricação de estampanaria, tingimento, manufatura industrial e entre muitos outros setores. Entretanto, essa alta versatilidade desencadeou um processo de descarte incorreto, acarretando problemas ambientais sérios e nocivos à saúde humana e ao ecossistema da região contaminada (LYU et al., 2017; CHENG et al., 2020).

O cromo (Cr) tem vários estados de oxidação em ambiente natural. Dentre eles os mais comuns são o Cr (III) e Cr (VI), sendo este último um dos contaminantes motivos deste estudo. Este metal pesado pode ser solúvel em solução, na fase sólida, ligado a substâncias orgânicas, óxidos ou a minerais similares à argila. Isso tudo, está intrinsecamente ligado à forma química, a biodisponibilidade e toxicidade do Cr (ERTANI et al., 2017; BALMER., 2018).

Remediação de solo contaminado com Cr VI por nZVI

No processo de remediação de solo contaminado por Cr (VI) por nZVI, geralmente se utiliza materiais modificados para estabilizar o nano ferro zero valente. Visando melhorar a eficiência de remediação e prevenção de aglomeração de ferro. O cromo hexavalente é adsorvido em nZVI, através dos poros da superfície e grupos funcionais de oxigênio, desencadeando assim uma reação na superfície que reduzirá o contaminante para Cr (III) (LIU et al., 2020; CHEN et al., 2020).

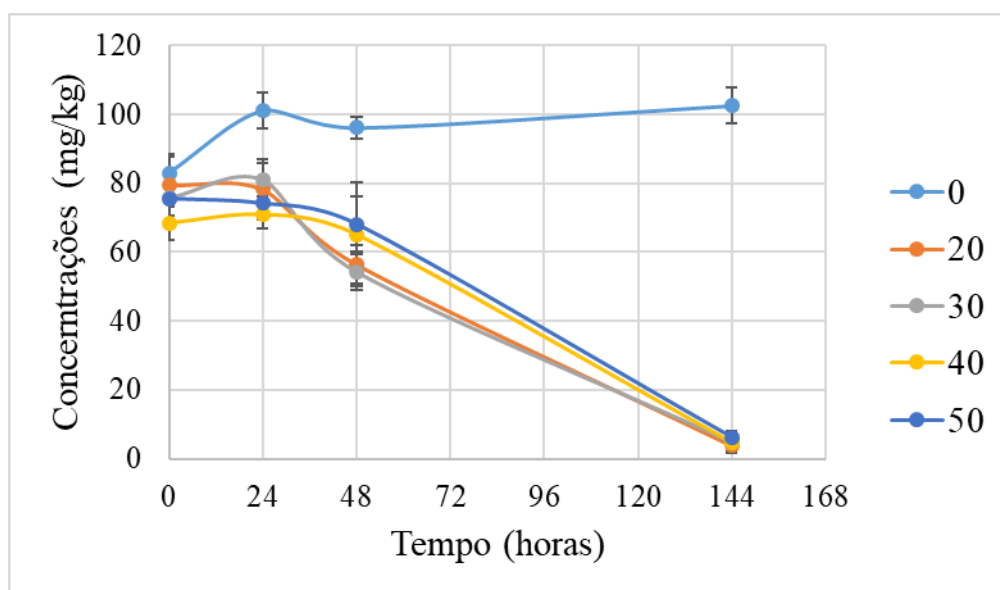
A remediação de solo contaminado com Cr (VI) por nZVI estabilizado por carboximetilcelulose de sódio (CMC), melhora a fluidez e a difusão da nano partícula. Estudos demonstram que experimentos *in vitro* e em plantas da aplicação de CMC associado nZVI, remove o Cr (VI) do solo contaminado, além de contribuir na imobilização do Cr,

convertendo-o de Cr (VI) para Cr (III), e por consequência reduz a biodisponibilidade e lixiviação do solo (ZHANG et al., 2018). Ao final da aplicação da nZVI modificado, o Cr (VI) é adsorvido e fixado pelas partículas de solo, viabilizando a remediação do solo.

Vislumbrou-se avaliar a efetividade de degradação do cromo hexavalente (inorgânico). O delineamento experimental fica pré-definido como ($2^2 \times 4^1$), tendo como variáveis fixas o tipo de solo (residual de basalto), o Nanofer Star, já as variáveis de controle são o nZVI, a concentração de Cr (VI). Outro ponto que será analisado é a reatividade do nano ferro ao longo do tempo, essa constatação será feita em horas. O experimento foi realizado em 3 repetições, visando minorar o ruído do experimento e promovendo maior robustez dos dados. A variável de resposta é o teor de contaminante remanescente no solo.

Decaimento da contaminação mono-espécie – Cromo hexavalente

Figura 01 - Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em contaminação mono-espécie ao longo do tempo.



Fonte: Dos autores (2021).

Observa-se que o teor residual da unidade de controle, ou seja, a sem adição de nZVI, permaneceu constante ao longo do tempo, exceto no tempo zero. Acredita-se que no tempo zero houve um ruído ou erro experimental que deturpou o resultado, nos outros tempos sucessivos ocorreu a constância que é indicativo de baixa interferência do solo.

Já nas unidades experimentais com adição de nZVI, observa-se que existem dois comportamentos pois, as adições de 20 e 30 mg/kg tem um comportamento bem similar, e as

concentrações de 40 e 50 mg/kg também tem o comportamento é bem parecido. No tempo 48 horas as adições de 20 e 30 mg/kg são mais significativos, entretanto, no tempo de 144 horas todas as adições apresentaram eficiência, por apresentar quase 100% de degradação.

Análise estatística da efetividade de descontaminação

Visando uma análise mais robusta e detalhada do comportamento da dispersão das nano partículas, das amostras analisadas, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão. Os resultados de significância de cada fator são especificados na Tabela 01.

Tabela 01 - Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono-espécie

Variáveis	SS	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
Presença de Cr VI	182,5	1	182,5	2,389	0,126137
Teor de Nzvi	42843,3	4	10710,8	140,247	0,000000
Tempo (horas)	64755,1	3	21585,0	282,633	0,000000
Presença de Cr VI vs Teor de Nzvi	1137,4	4	284,3	3,723	0,007875
Presença de Cr VI vs Tempo (horas)	1689,5	3	563,2	7,374	0,000200
Teor de nZVI vs Tempo (horas)	23246,2	12	1937,2	25,365	0,000000
Presença de Cr VI vs Teor de nZVI vs Tempo (horas)	2156,0	12	179,7	2,353	0,012099
Erro	6109,7	80	76,4		

Fonte: Dos autores (2021).

Conclusão ou Considerações Finais

As conclusões deste estudo, demonstram que a pesquisa pode obter resultados promissores e contribuir de forma assertiva ao campo do conhecimento referente a remediação de solos. Referente a descontaminação estatística do cromo hexavalente, é perceptível observar que as variáveis tempo e concentração de nZVI são os principais responsáveis pela variável de resposta. Supostas justificativas para isso é de que o tempo favorece o processo de redução e a concentração de nZVI potencializa a degradação do contaminante.

Referências

BALMER, J. Hexavalent chromium. **Workplace Health Safety**. Current Topics. v. 66(11):564, 2018.

CECCHIN, IZQUIEL ; REDDY, KRISHNA R. ; THOMÉ, ANTÔNIO ; TESSARO, ELOISA FERNANDA ; SCHNAID, FERNANDO . Nanobioremediation: Integration of nanoparticles and bioremediation for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. **International Biodeterioration & Biodegradation** , v. 119, p. 419-428, 2016.

ERTANI, A.; MIETTO, A.; BORIN, M.; NARDI S. Chromium in agricultural soils and crops: a review. *Water Air Soil Pollut.* **Water, Air, & Soil Pollution**, 2017.

KHARINOV, 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, p. 9325-9358, 2012.

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, p. 165-178, 2011.

LEICHENKO, R. O'BRIEN, K. Teaching climate change in the Anthropocene: An integrative approach. **Anthropocene.** v. 30. 2020.

LIU, S.C.; GAO, H.J.; CHENG, R.; WANG, Y.J.; MA, X.L.; PENG, C. Study on influencing factors and mechanism of removal of Cr(vi) from soil suspended liquid by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Science Rep.** v. 10, 2020.

LYU, H.; TANG, J.; HUANG, Y.; GAI, L.; ZENG, E. Y.; LIBER, K.; GONG.; Y. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. **Chemical Engineering Journal**, n. 322, p. 516-524.

SHARMA, H.D.; REDDY, K.R. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment and Emerging Waste Management Technologies.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.

YAN, W.; LIEN, H.-L.; KOEL, B. E.; ZHANG, W.-X.; Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environmental Science Process Impacts** v. 15, p. 63-77. 2013.

ZHANG, R.; ZHANG, N.; FANG, Z. In situ remediation of hexavalent chromium contaminated soil by CMC-stabilized nanoscale zero-valent iron composited with biochar. **Water Sci Technol.** v. 77, 2018. p. 1622–1631.