

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

GABRIELLA DE ANDRADE BOGA

**ESTUDO COMPARATIVO DE REMOÇÃO DE Cr(VI) EM SOLUÇÃO
POR VERMICULITA TRATADA COM FERRO(II) E SAL DE
FERRO(II)**

Diadema, 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

GABRIELLA DE ANDRADE BOGA

**ESTUDO COMPARATIVO DE REMOÇÃO DE Cr(VI) EM SOLUÇÃO
POR VERMICULITA TRATADA COM FERRO(II) E SAL DE
FERRO(II)**

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos Dirigidos em Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. MIRIAN CHIEKO SHINZATO
Orientadora

Diadema, 2019

Boga, Gabriella de Andrade

Estudo comparativo de remoção de Cr(VI) em solução por vermiculita tratada com Fe(II) e sais de Fe(II)/Gabriella de Andrade

Boga. -- Diadema, 2019.

59 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) –
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2019.

Orientador: Mirian Chieko Shinzato

1.Filossilicato. 2.Oxirredução. 3.Cromo. 4.Tratamento. 5.Efluente.
I.Estudo comparativo de remoção de Cr(VI) em solução por
vermiculita tratada com Fe(II) e sais de Fe(II)

CDD 628.166

Nada é pequeno se feito com amor.

Santa Teresa de Liseux

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por todas as bênçãos que me proporcionou durante toda a minha vida para chegar até aqui. Pelos dons da sabedoria e da fortaleza que foram muito necessários nessa caminhada. À minha mãe do céu, minha Nossa Senhora, por nunca ter me desamparado nenhum momento.

À minha família pelo apoio e amor incondicional. Por todo o esforço feito para que não me faltasse nada em todos os aspectos da minha vida. Em especial à minha mãe Maria Bernardete, ao meu pai Luiz Carlos e ao meu irmão Murillo, por todos os ensinamentos e por serem os melhores exemplos para que eu nunca desistisse de conquistar meus sonhos.

À minha orientadora Mirian Chieko por ter dividido tanto conhecimento comigo e ter me incentivado a concluir esse projeto de forma tão positiva. Obrigada pela paciência e por ser essa grande profissional que é.

À todos os alunos do Laboratório de Ciências Ambientais e Ciências do solo por toda a ajuda e por me ensinarem tudo com tanta paciência, em especial à Maria Isabel Rosa, Ísis Saraiva e Vanessa Maronezi por terem dividido tantos dias de bancada comigo.

Agradeço aos técnicos do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) pelas análises realizadas.

Aos meus amigos que conheci desde o ciclo básico, por terem compartilhado tantos momentos valiosos comigo e que mesmo seguindo nossos caminhos estão sempre prontos para me ajudar e me confortar, sou verdadeiramente muito grata a vocês: Fernanda Buck, Maryana Ambrozio, Bruno Lima e Victor Albertini.

Às minhas queridas amigas do curso de Química, por me apoiarem e estarem presentes nos momentos mais engraçados e também nos momentos de

apreensão, vocês foram essenciais para tornar a vida acadêmica mais leve: Jamile Corrêa, Izabela Mendes e Fernanda Martins.

À minha melhor amiga, Nathalia Moraes, por ter dividido a vida comigo e por ter me ensinado o valor da amizade desde que me entendo por gente.

À minha irmã de coração, Cinthia Fernandez por tantos momentos inesquecíveis e por sempre ter me apoiado em tudo.

Aos meus amigos das Equipes de Jovens de Nossa Senhora, por em tão pouco tempo me permitirem crescer espiritualmente, e por compartilharem tantos ensinamentos valiosos que me fortaleceram para que eu chegasse até aqui.

Obrigada por tudo.

À UNIFESP Diadema por ser muitas vezes abrigo durante esses anos de graduação e por todos os que contribuíram para realização dessa etapa tão importante na minha vida.

RESUMO

O aumento das atividades industriais e o mal gerenciamento de seus efluentes e resíduos vem provocando a contaminação de solos e águas em muitas localidades do país. Dentre os contaminantes, destacam-se os metais pesados, como o cromo (Cr), que em sua forma hexavalente é extremamente tóxico ao homem. Diante dessa problemática o presente estudo teve como objetivo avaliar dois métodos de remoção do Cr(VI): 1) uso o mineral de vermiculita contendo ferro(II) e 2) aplicação de sal de Fe(II) seguido de vermiculita natural. No primeiro caso pretende-se reduzir e reter o Cr na estrutura da vermiculita numa única etapa de trabalho e, no outro, espera-se primeiro reduzir o Cr(VI) à sua forma trivalente e em seguida utilizar a vermiculita natural para reter o cromo na sua estrutura. As amostras de vermiculita pré-tratadas (V-Fe) foram utilizadas nos testes de remoção de Cr(VI) em solução em sistema batelada a fim de analisar as melhores condições (tempo, pH e concentração) para remover o íon pelos dois métodos estudados. Os resultados indicaram que V-Fe conseguiu remover 100% de Cr(VI) de soluções com concentrações entre 5 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ de Cr(VI) em apenas 1h e em todos os pH testados (2 a 10). A análise da solução final dos testes realizados com V-Fe indicou presença de cerca de 50% de Cr(III), revelando que além de todo Cr(VI) ter sido reduzido, essa amostra conseguiu reter cerca de 50% desse íon e ainda manter grande parte de Fe(II) em sua estrutura. Quando comparados com os dos testes utilizando sal de Fe(II), verificou-se que todo ferro é imediatamente oxidado, inclusive o seu excedente gerando um precipitado e dando à solução forte coloração amarelada. Logo, foi possível verificar que a principal vantagem da incorporação de Fe(II) na vermiculita se dá pelo fato da estrutura do mineral conseguir manter o ferro na forma reduzida mesmo após seu uso na remoção de Cr(VI) e gerar menos óxidos de ferro como precipitados. Quanto ao Cr(III) que permaneceu na solução a sua remoção pode ser realizado utilizando apenas a vermiculita natural que possui elevada afinidade por esse cátion. Portanto o uso alternativo de vermiculita no tratamento e remoção de efluentes contendo Cr(VI) pode ser bastante vantajoso, por se um mineral abundante no Brasil e de amplo uso comercial.

Palavras-chave: Filossilicato; Oxirredução; Cromo; Tratamento; Efluente.

ABSTRACT

The increase of the industrial activities and the lack of their wastes management have caused soil and water contamination in many Brazilian areas. Among the contaminants, heavy metals as chromium(VI) stands out for its toxicity. Therefore, the present study aimed to evaluate two methods of Cr(VI) removal process: 1) using vermiculite impregnated with iron(II), and 2) by the directly addition of a salt of Fe(II) and natural vermiculite. In the first case it is intended to reduce and retain Cr(III) in the vermiculite structure - just in a single work step; and in the other method, it is firstly expected to reduce Cr(VI) to Cr(III) and then, add natural vermiculite to retain Cr(III) ions. Samples of vermiculite with Fe(II) (V-Fe) and salt of Fe (FeSO_4) were used in Cr(VI) removal batch tests using synthetic solutions to analyze the best conditions of time, pH and concentration. V-Fe was able to remove 100% Cr(VI) from solutions with concentrations between 5 mg L^{-1} and 100 mg L^{-1} Cr(VI) in 1h and at all values of pH (2 to 10). Analysis of the final solution of the tests performed with V-Fe indicated the presence of about 50% of Cr(III), revealing that in addition to all Cr(VI) being reduced, this sample was able to retain about 50% of this ion in its structure. When compared to the tests using Fe(II) salt, it was found that all iron is immediately oxidized, including its excess, generating a precipitate and giving to the solution a strong yellowish color. Thus, it was possible to verify that the main advantage of the incorporation of Fe(II) in vermiculite is that the mineral structure can keep iron in reduced form, even after its use in Cr(VI) removal and also generate less iron oxides as precipitates. The removal of the Cr(III) ions remained in the solution can be performed using only natural vermiculite, that has high affinity for this cation. Therefore the alternative use of vermiculite in the treatment and removal of effluents containing Cr(VI) can be very advantageous, since it is an abundant mineral in Brazil and of wide commercial use.

Keywords: Phyllosilicate; Oxidation-reduction; Chrome; Treatment; Effluent

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Cromo e meio ambiente.....	3
2.2. Tratamento de efluentes contendo Cr(VI).....	6
2.2.1. Oxirredução.....	7
2.2.2. Precipitação.....	9
2.2.3. Adsorção e troca iônica.....	9
Vermiculita.....	11
3. OBJETIVOS.....	13
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1. Material de estudo	14
4.2. Caracterização do material de estudo	15
4.3. Pré-tratamento	16
4.4. Testes de batelada para remoção de Cr(VI) em solução	17
Efeito do tempo	18
Efeito da concentração inicial de Cr(VI).....	18
Efeito do pH.....	19
4.5. Análise de Cr(III) remanescente nas soluções de batelada e remoção pela vermiculita natural.....	19
4.6. Métodos analíticos e Análise dos resultados.....	20
5. RESULTADOS.....	22
5.1. Pré- tratamento.....	22
5.2. Caracterização	22
5.2.1. Composição mineralógica	22
5.2.2. Composição química.....	23
5.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras naturais e pré-tratadas com Fe(II).....	24
5.2.4. Análise micromorfológica por MEV das amostras de vermiculita naturais e pré-tratadas com Fe(II).....	26

5.2.5. Área superficial específica e distribuição de tamanho de poro.....	27
5.3. Testes em batelada para remoção de Cr(VI) em solução.....	30
5.3.1. Efeito do tempo.....	30
5.3.2. Efeito da concentração inicial de Cr(VI).....	31
5.3.3. Efeito do pH	32
5.4. Análise de Cr(III) remanescente nas soluções de batelada e remoção pela vermiculita natural.....	33
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	34
7. CONCLUSÃO.....	39
8. REFERÊNCIAS.....	40

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de Frost para o elemento cromo.....	4
Figura 2. Diagrama de fases do cromo a 25°C e 1 atm.....	4
Figura 3. Desenho esquemático da estrutura da vermiculita.....	11
Figura 4. Amostras de vermiculita cedida pela Brasil Minério S.A (a) antes e após moagem (b).....	14
Figura 5. Esquema do procedimento experimental realizado no estudo.....	15
Figura 6. Curva padrão para determinação da concentração de Cr(VI).....	20
Figura 7. Curva padrão para determinação da concentração de Fe(II).....	21
Figura 8. Difratoograma de raios X da vermiculita natural. V= vermiculita; T= talco; S= serpentina; Q= quartzo; Hb= hidrobiotita.....	23
Figura 9. Espectro de FTIR das amostras estudadas.....	25
Figura 10. Imagens de MEV da vermiculita natural (a) e tratada com Fe(II) (b)....	26
Figura 11. Distribuição de tamanho de poro da vermiculita natural.....	28
Figura 12. Classificação da isoterma de fisissorção e histerese.....	29
Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção da vermiculita natural.....	30
Figura 14. Eficiência de remoção de Cr(VI) pela vermiculita-Fe em função do tempo de contato.....	31
Figura 15. Eficiência de remoção de Cr(VI) pela vermiculita-Fe (V-Fe) e sal de ferro (Fe) em função da concentração inicial de Cr(VI) em solução.....	31
Figura 16. Efeito do pH na remoção de Cr(VI) pela vermiculita pré-tratada (V-Fe) e pelo sal de ferro (Fe).....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da vermiculita natural, teor em % (massa) dos principais componentes químicos da amostra.....	24
Tabela 2. Atribuições das bandas encontradas no espectro de infravermelho da vermiculita natural e vermiculita com Fe.....	25
Tabela 3. Dados químicos de EDS obtidos nos pontos 1 da imagem de vermiculita natural (a) e vermiculita com Fe (b).....	27
Tabela 4. Teor de Cr(III) na solução final dos testes realizados com V-Fe (50 a 200 mg L ⁻¹ de Cr(VI) e de remoção de Cr(III) pela vermiculita natural.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

atm – Atmosferas

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

OMS – Organização Mundial da Saúde

Cr - Cromo

CTC - Capacidade de troca catiônica

DRX - Difração de Raios X

Eh - Potencial redox

FRX - Fluorescência de Raios X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

g - Grama(s)

h - Hora(s)

ICP OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
(Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional da
Química Pura e Aplicada)

Kg - Quilograma(s)

L- Litro(s)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - Miligrama(s)

mL - Mililitro(s)

mm – milímetro(s)

NIPE - Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino

pH - Potencial Hidrogeniônico

USEPA - United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção
Ambiental dos Estados Unidos)

µg - Micrograma(s)

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais e de mineração podem contribuir para a contaminação de solos e água por metais pesados que, mesmo em pequenas concentrações, podem ser muito nocivos aos seres vivos (Aguiar *et al.*, 2002). Dessa forma, a presença de contaminantes em corpos d'água está relacionada, na maioria das vezes, ao descarte indevido de resíduos industriais e, portanto, estes precisam ser tratados, uma vez que podem causar sérios danos à saúde do homem e ao meio ambiente.

Por exemplo o cromo na forma hexavalente (Cr(VI)) é carcinogênico e bioacumulativo, sendo assim uma ameaça severa para a saúde dos animais e dos seres humanos (Matos *et al.*, 2008). O Cr(VI) é raramente encontrado na natureza, e por ser um metal extremamente resistente à corrosão (Landis & Yo, 2003) é muito utilizado em diversas atividades industriais, como na galvanoplastia, fabricação de ligas, aço inoxidável, em indústrias de corantes, de curtimento de couro, no tratamento da madeira etc. (Bertolo *et al.*, 2009; Toledo *et al.*, 2013).

Por outro lado, o cromo sob a forma trivalente (Cr(III)) e em pequenas concentrações é considerado um importante nutriente para o homem e animais (Leyva-Ramos *et al.*, 2008); podendo ainda estar presente na composição de alguns minerais.

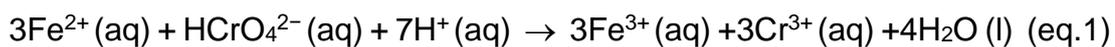
Diante dessa problemática, diversas técnicas estão sendo estudadas para o tratamento de efluentes que contenham cromo na forma hexavalente. Os métodos mais utilizados para a remoção de Cr(VI) são por precipitação química, troca iônica/adsorção, membrana separação, evaporação (Liu *et al.*, 2010). Porém essas técnicas clássicas utilizadas em larga escala não possuem a eficiência almejada no processo operacional de recuperação de efluentes que contenham metais em

baixas concentrações (Spinelli *et al.*, 2005). Assim sendo, sempre há procura por métodos mais eficientes, simples e de baixo custo.

Nesse caso, o uso de materiais alternativos como minerais com elevada superfície específica e capacidade de troca iônica, pode ser uma alternativa mais barata e de fácil manuseio. Isso se deve às propriedades que conferem elevadas superfície específica e capacidade de troca iônica a minerais como do grupo das zeólitas e alguns filossilicatos. No entanto, em alguns casos, o mineral necessita de um pré-tratamento para conseguir realizar a remoção do poluente ou auxiliar outras técnicas.

Um exemplo de mineral que possui elevada capacidade de troca iônica é a vermiculita. A vermiculita é um mineral que possui características bem interessantes relacionadas à sua estrutura cristalina - que confere uma elevada capacidade de troca de cátions - viabilizando, conseqüentemente, seu uso em tratamento de águas contaminadas com metais pesados (Shinzato *et al.*, 1999).

Segundo Liu *et al.* (2010) apesar de serem relativamente baratas e facilmente acessíveis, a vermiculita possui uma eficiência baixa para a adsorção de Cr(VI) devido à menor capacidade de troca aniônica. Para contornar esse problema a vermiculita pode ser submetida à alguns tipos de tratamento para otimizar essa condição. Para contornar esse problema, alguns trabalhos têm investigado o uso de Fe(II) como auxiliador no processo de remoção do Cr(VI), já que o ferro bivalente possui um grande potencial para redução do mesmo, obtendo-se, assim, resultados mais promissores (Sedlak & Chan, 1997; Brigatti *et al.*, 2000). Nesse processo ocorre então a redução do Cr(VI) para sua forma trivalente que é menos tóxica (eq.1), a qual, uma vez na forma de íons de cátions (Cr^{3+}) pode ser facilmente removida por adsorção ou mesmo por precipitação na forma de hidróxidos.



Diante desse contexto, torna-se importante analisar métodos alternativos para tratar efluentes contendo Cr(VI), de forma a viabilizá-lo economicamente, além de aumentar a eficiência do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cromo e meio ambiente

O cromo (Cr) é um elemento químico classificado como um metal de transição, pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, e ao quarto período da mesma. Esse elemento possui número atômico 24 (sendo 24 prótons e 24 elétrons) e massa atômica 52 u, apresentando-se sólido em temperatura ambiente (Atkins & Jones, 2006).

Encontrado principalmente no mineral cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), o cromo pode ser encontrado em solo, água, rochas, fauna, flora e também na poeira vulcânica, sendo muito utilizado nas indústrias de galvanoplastia, na fabricação de ligas como o aço inoxidável, em indústrias de corantes, de curtimento de couro e no tratamento da madeira (Toledo *et al.*, 2013).

O cromo possui diferentes estados de oxidação (+2, +3 e +6). De acordo com o diagrama de Frost de cromo (Figura 1) - que apresenta o campo de estabilidade para os estados de oxidação do cromo pelo potencial padrão de redução (nE) - em meio ácido, o cromo(II) também é estável quando comparado aos seus demais estados, mas apenas em condições anaeróbicas; e além disso, pode ser facilmente convertido a Cr(III) a partir do processo de oxidação (Kotás & Stasicka, 2000).

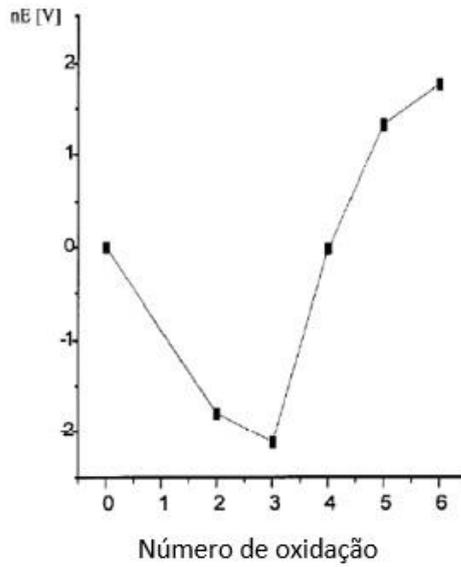


Figura 1. Diagrama de Frost para o elemento cromo. (adaptado de Kotás & Stasicka, 2000).

Outros fatores que influenciam nos estados de oxidação do cromo são o pH e Eh (Figura 2).

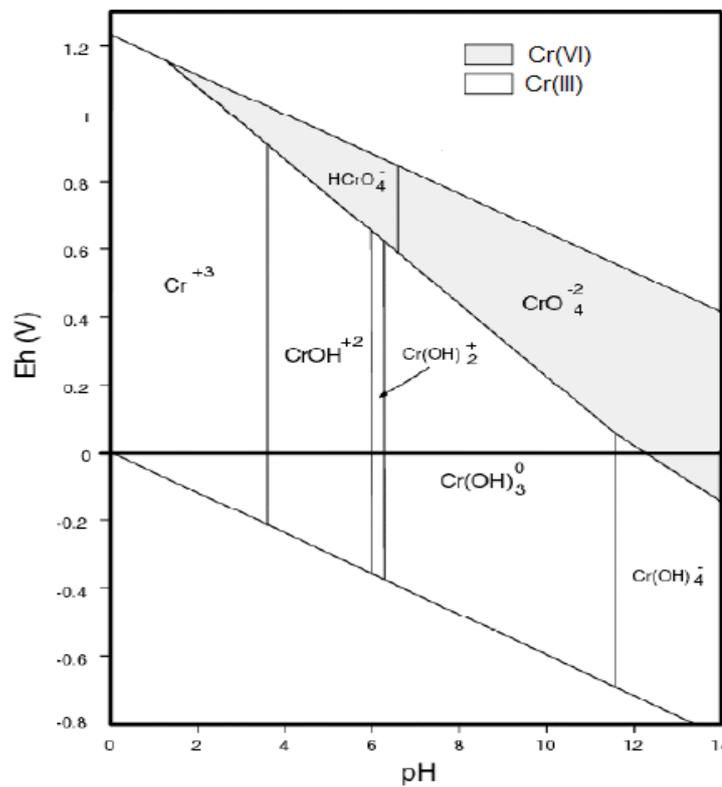


Figura 2. Diagrama de Fases (Pourbax) do cromo a 25°C e 1 atm. (Adaptado de Palmer & Wittbrodt, 1991).

O cromo hexavalente possui maior representatividade em pH acima de 6,5 e em ambientes oxidantes com Eh acima de 0, muito embora já se apresente em pH acima de 2 (Palmer & Wittbrodt, 1991). Já o cromo trivalente é mais presente em ambientes redutores (Eh abaixo de 0), e pode ser encontrado em todas as faixas de pH nas suas diferentes formas.

O Cr(III) é mais estável e pode ser encontrado na estrutura de diversos minerais na natureza. Em sua forma trivalente, o cromo tem sua importância na dieta de animais e humanos quando relacionada ao metabolismo dos mesmos, estando intimamente ligado aos processos bioquímico de proteínas, lipídeos e ao metabolismo da glicose, por exemplo (Matos *et al.*, 2008).

Na sua forma hexavalente o Cr é extremamente tóxico, podendo causar sérios problemas à saúde como, comprometimento no fígado, congestão pulmonar, vômito e diarreia grave (Liu *et al.*, 2010). Quando em hidrólise, o Cr(VI) produz apenas espécies neutras e aniônicas como íons cromato (CrO_4^{2-}), cromato ácido (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

A espécie hexavalente é também a mais móvel, característica advinda da sua maior solubilidade no meio, sendo assim facilmente transportada no ambiente, principalmente quando há o descarte inadequado dos efluentes líquidos e resíduos sólidos carregados pelo metal, largamente utilizado na indústria (Kotas & Stasicka, 2000).

Além do famoso caso da *Pacific Gas And Electric Company* (PG&E), nos Estados Unidos, onde vários problemas de saúde surgiram associados à contaminação do lençol freático por cromo hexavalente, existem muitos outros incidentes desse tipo relatados mundialmente até hoje.

No Brasil, grande parte da contaminação de solo e água por metais pesados, incluindo o Cr (VI) ocorre principalmente nas zonas portuárias. O Porto de Santos, por exemplo, localizado no Estado de São Paulo, é o maior exemplo de degradação ambiental em área costeira, a contaminação foi gerada pelos efluentes das atividades portuárias, associada principalmente à poluição industrial (Romanel *et al.*, 2018).

Também na região metropolitana um caso de contaminação de águas subterrâneas por cromo(VI), ocorreu em Diadema, em 2000. Essa contaminação ocorreu no bairro Eldorado, localizado na Área de Proteção e Recuperação de Mananciais do Reservatório Billings, e foi causada por uma indústria de cromagem instalada nessa região há mais de 40 anos (Santos, 2018).

2.2. Tratamento de efluentes contendo Cr(VI)

A alta toxicidade do cromo(VI) justifica uma legislação exigente com relação às concentrações permitidas, sendo assim, de extrema necessidade o uso de tecnologias para remover e/ou conter o contaminante, evitando-se assim os possíveis riscos que o seu espalhamento no meio ambiente pode ocasionar.

De acordo com a resolução 430 do CONAMA (2011) os valores máximos de lançamento de Cr(VI) e Cr total permitido em água são, respectivamente iguais a 0,1 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹. Para as águas superficiais classes 1, 2 e 3 (que podem ser usadas ao abastecimento para consumo humano) a Resolução 357 do CONAMA (2005) estabeleceu o limite máximo de 0,05 mg L⁻¹ de cromo total. Para as águas subterrâneas, por sua vez, o valor de intervenção para cromo total é de 50 µg L⁻¹ (CETESB 2016). Esses valores corroboram com o limite de cromo total permitido em águas potáveis, estabelecido pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2011) e a WHO (2003) que também é de 0,05 mg L⁻¹.

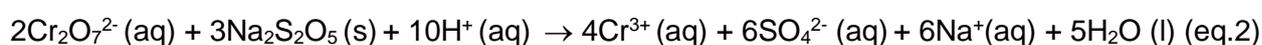
Quanto às concentrações limites de Cr(VI) em solos, esses valores variam de acordo com o seu uso, ou seja, se agrícola ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$), residencial ($3,2 \text{ mg kg}^{-1}$) ou industrial (10 mg kg^{-1}) (CETESB 2016). Quando se considera a concentração de cromo total, esses valores mudam para 150 mg kg^{-1} , 300 mg kg^{-1} e 400 mg kg^{-1} , respectivamente (CETESB 2016).

Diversas tecnologias estão sendo estudadas e desenvolvidas para a remoção desse metal pesado de águas residuais, subterrâneas e também de solos superficiais. Métodos que envolvem mecanismos de oxirredução, adsorção/troca iônica, precipitação, flotação, filtração por membranas, osmose reversa, sedimentação, floculação, quelação, fitoremediação e adsorção são algumas das técnicas utilizadas para a recuperação de áreas contaminadas por cromo (Mohan & Pittman, 2006). A seguir serão descritos alguns mecanismos principais envolvidos no tratamento de efluentes contendo Cr(VI).

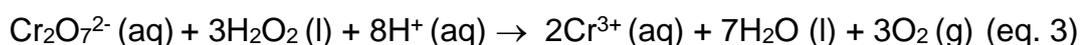
2.2.1. Oxirredução

Atualmente, um tratamento comum utilizado para remover Cr(VI) de efluentes é feito principalmente por meio de reações redox, envolvendo o uso de substâncias redutoras, como o metabissulfito de sódio ($3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (Beukes *et al.*, 1999). Nesse processo, o cromo passa à sua forma trivalente e, mediante uso de uma base, como o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ocorre a precipitação efetiva de Cr(III) (Reis & Teixeira, 2001). Esse precipitado forma um lodo que necessita ser destinado, por sua vez, a aterros industriais (Martins, 2012).

A reação de redução de Cr(VI) por metabisulfito de sódio encontra-se descrita na equação 2.

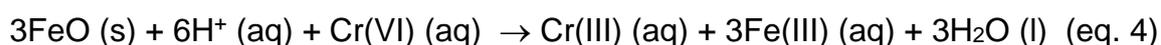


Outro método bastante utilizado é realizado com o uso do peróxido de hidrogénio (H₂O₂), o qual atua como agente redutor em soluções ácidas e, também como agente oxidante em soluções consideradas neutras e básicas (Fournier & Meyer, 1975). O processo de redução do cromo(VI) para cromo(III) em solução aquosa utilizando o peróxido de hidrogênio deve ser realizado preferencialmente em pH < 1 (Reis,2001) e segue a reação da equação 3.



As espécies geradas na hidrólise do Cr(VI) podem ser rapidamente reduzidas para Cr(III) na presença de doadores de elétrons como, por exemplo, a matéria orgânica e compostos inorgânicos, muitos dos quais são bastante frequentes no solo, água e atmosfera (Stollenwerk & Grove, 1985).

Numerosas observações experimentais indicam que o Fe(II) pode ser um importante redutor do cromo hexavalente em efluentes (Schroeder & Lee, 1975). O envolvimento do ferro oriundo de alguns minerais na redução do Cr(VI) acontece pela seguinte reação da equação 4 (Richard & Bourg, 1991).



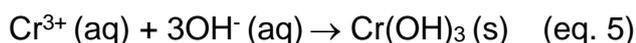
Os íons de Fe(II) presentes na água podem ser gerados pelo lançamento de efluentes industriais, bem como da ação do intemperismo sobre os minerais que possuem ferro bivalente em sua estrutura, como por exemplo os silicatos, óxidos e sulfetos (Palmer & Puls, 1994).

Blowes *et al.* (1997) também cita técnicas que se baseiam na redução de cromo(VI) para cromo(III) utilizando materiais redutores como Fe⁰ e carvão ativado.

2.2.2. Precipitação

A precipitação química é uma técnica muito utilizada para o tratamento de efluentes inorgânicos contendo metais pesados (Kurniawan *et al.*, 2006).

O cromo(III) pode sofrer reações de precipitação, sendo este mecanismo governado pela solubilidade dos compostos formados e por sua cinética de dissolução. Os íons metálicos são convertidos a um sólido insolúvel (eq. 5) a partir da adição de um agente alcalino. Essa técnica é muito utilizada na indústria de curtimento de couro, em que o cromo(III) precipita em forma de hidróxido e, após o emprego de um ácido forte, como ácido sulfúrico, é redissolvido (eq. 6), podendo ser reutilizado para a mesma finalidade (Mella, 2013).



A faixa ótima de pH para promover a precipitação do Cr(III) é entre 8,0 e 9,0, e podem ser utilizados diversos compostos químicos para a formação do precipitado em meio alcalino. Os mais comuns são hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO_3) (Hintermeyer *et al.*, 2008). Dentre esses, o hidróxido de sódio é o mais utilizado por possuir melhor custo e benefício (Baozhen *et al.* 2001).

2.2.3. Adsorção e troca iônica

Adsorção e troca iônica são métodos que exigem o uso de um material adsorvente ou uma resina que contenha íons para troca, e são indicados para remoção de espécies em solução (Clifford *et al.*, 1999). Esse processo acontece devido ao fenômeno físico-químico entre adsorvente e adsorbato, por meio da diferença de concentração entre fluido e superfície do adsorvente e assim gerando

o acúmulo de uma substância (adsorbato) em uma interface ou superfície (adsorvente) (Petroni, 1999).

No método de adsorção têm sido testados adsorventes como, carvão ativado, biossorventes e minerais com elevada propriedade de troca iônica. Leyva et al. (2008) investigou a adsorção de Cr(VI) por organobentonita, avaliando parâmetros como pH e temperatura na capacidade de adsorção desse mineral.

Esse método é considerado bastante promissor, uma vez que se promove a remoção de compostos e traços de materiais orgânicos e inorgânicos em diversos tipos de efluentes, dependendo do adsorvente utilizado (Souza *et al.*, 2009).

A adsorção oferece diversas vantagens que explicam o seu reconhecimento, dentre elas está a possibilidade de ser reversível por meio da regeneração dos adsorventes utilizados. Isso a torna uma técnica de baixo custo que ao mesmo tempo, garante alta eficiência no tratamento dos efluentes (Fu & Wang, 2010).

Sendo assim, fatores como baixo custo, poucas etapas de processamento e disponibilidade no meio ambiente também são levadas em consideração na escolha do adsorvente.

No método de adsorção tem sido testado adsorventes como carvão ativado biossorventes e minerais com elevada propriedade de troca iônica. Os materiais mais utilizados no processo de troca iônica são as resinas impregnadas com espécies aniônicas ou catiônicas - que são trocadas com o do meio em função da afinidade e a concentração das substâncias envolvidas (Clifford, 1999). Leyva-Ramos *et al.* (2008) investigaram a adsorção de Cr(VI) por organobentonita e avaliaram parâmetros como, pH e temperatura na capacidade de adsorção desse mineral, obtendo resultados promissores.

Liu *et al.* (2010) estudaram um tratamento baseado na redução do Cr(VI) e posterior adsorção do Cr(VI) pelo mineral vermiculita, que foi previamente tratada com Fe(II).

- *Vermiculita*

Vermiculita é uma espécie de filossilicato do tipo 2:1 em camadas argila mineral, que é relativamente barato e facilmente disponível (Liu *et al.*, 2010). Sua fórmula estrutural é representada como $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ugarte *et al.*, 2008). Sua estrutura (Figura 3) é formada por camadas constituídas por duas folhas tetraédricas coordenadas por Si^{4+} e Al^{3+} que se ligam à uma folha octaédrica de composição brucítica ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), fazendo com que os espaços interfoliares sejam ocupados por cátions hidratados (Klein & Dutrow, 2007).

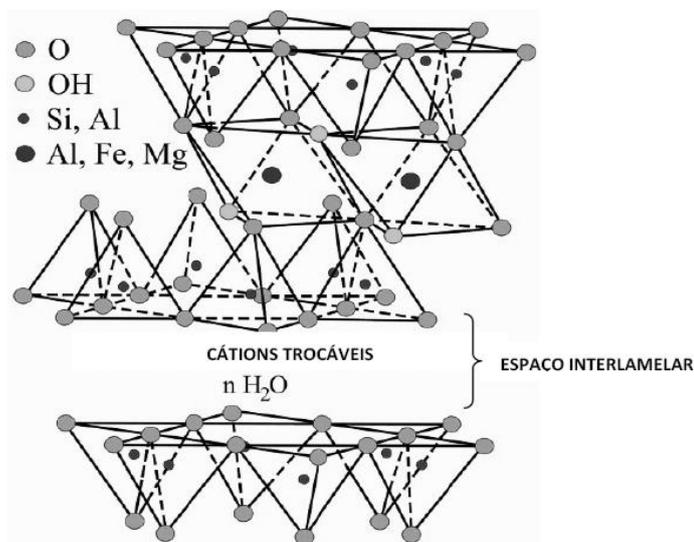


Figura 3. Desenho esquemático da estrutura da vermiculita (modificado de USGS, 2001).

Essa substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} acaba por gerar uma carga negativa de superfície que é compensada pela troca cátions hidratados que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ e H^+ (Zhang *et al.*, 2009). Assim, as principais características observadas nesse mineral são carga negativa permanente, grande

área de superfície com locais de reatividade profunda, e alta capacidade de sorção de cátions.

A vermiculita possui inúmeras aplicações, mas o principal uso é na agricultura, para acondicionamento do solo (para promover o crescimento das plantas), carga de fertilizantes químicos, pesticidas e herbicidas (Klein & Dutrow, 2012). Esse filossilicato também pode ser utilizado como isolante térmico, já que produz um produto expandido de baixo peso quando é rapidamente aquecido (Klein & Dutrow, 2012).

Pelo fato da vermiculita apresentar elevada capacidade de troca catiônica, muitos autores vêm testando seu uso na remoção de metais pesados em solução. Chui (2005), por exemplo, obteve alta eficiência de remoção de Cr(III) em solução utilizando vermiculitas. No entanto, para o Cr(VI) os resultados obtidos por Sumathi *et al.* (2005) não apresentaram alta eficiência de remoção desse contaminante com a vermiculita, devido à carga negativa que esse íon apresenta por se encontrar na forma de cromatos e dicromatos, o que dificulta a sua adsorção pela vermiculita.

Para contornar esse problema, alguns trabalhos têm investigado o uso de Fe(II) como auxiliador no processo de remoção do Cr(VI), já que o ferro bivalente possui um grande potencial para redução do mesmo, obtendo assim resultados promissores (Sedlak & Chan, 1997; Brigatti *et al.*, 2000). Nesse processo ocorre então a redução do Cr(VI) para sua forma trivalente que é menos tóxica, a qual seria removida por precipitação e/ou adsorção.

No entanto, esses tratamentos têm sido testados mais em zeólitas, sendo que com vermiculitas são mais raros. E diante da escassez de jazidas desses minerais e da abundância de jazidas de vermiculita no Brasil, torna-se importante

o estudo de vermiculitas tratadas com Fe(II) para analisar a viabilidade de seu uso no tratamento de efluentes contendo Cr(VI).

A vantagem do uso de vermiculita nesse processo é que o mineral é capaz de reter os cátions em sua estrutura e evitar a formação de lodo. E para evitar a sua disposição em aterros especiais, como um aluminossilicato, ele pode ser incorporado na estrutura de geopolímeros e, conseqüentemente, utilizados como matéria prima de material da construção civil, evitando-se, assim, o seu descarte.

3. OBJETIVOS

- *Geral*

Analisar a eficiência da vermiculita com Fe(II) na redução e retenção de cromo(VI) em solução e comparar com o uso direto de sal de Fe(II) seguido de vermiculita natural para remover Cr(III).

- *Específicos*

- Estudar a capacidade de remoção de cromo (VI) em solução pela vermiculita pré-tratada em sistema de batelada;

- Avaliar o pré-tratamento de vermiculita com ferro(II) e verificar as condições para promover a redução e remoção de Cr(VI) em solução;

- Analisar as condições ideais para reduzir o Cr(VI) com sal de Fe(II) e remover o Cr(III) com a vermiculita natural;

- Comparar a eficiência e vantagens das duas metodologias para remover Cr(VI) em solução.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Material de estudo

Foram utilizadas amostras de vermiculita natural provenientes de jazidas localizadas em Goiânia (GO) e mineradas pela empresa Brasil Minérios S.A.

A amostra de mineral (Figura 4) foi moída em moinho de porcelana com auxílio de um pistilo e passada em peneira de 48 mesh de abertura (0,3mm). Essa amostra foi caracterizada (química e mineralogicamente) e submetida ao pré-tratamento com uma solução de FeSO_4 , antes de ser utilizada nos testes de batelada para a remoção de Cr(VI) .

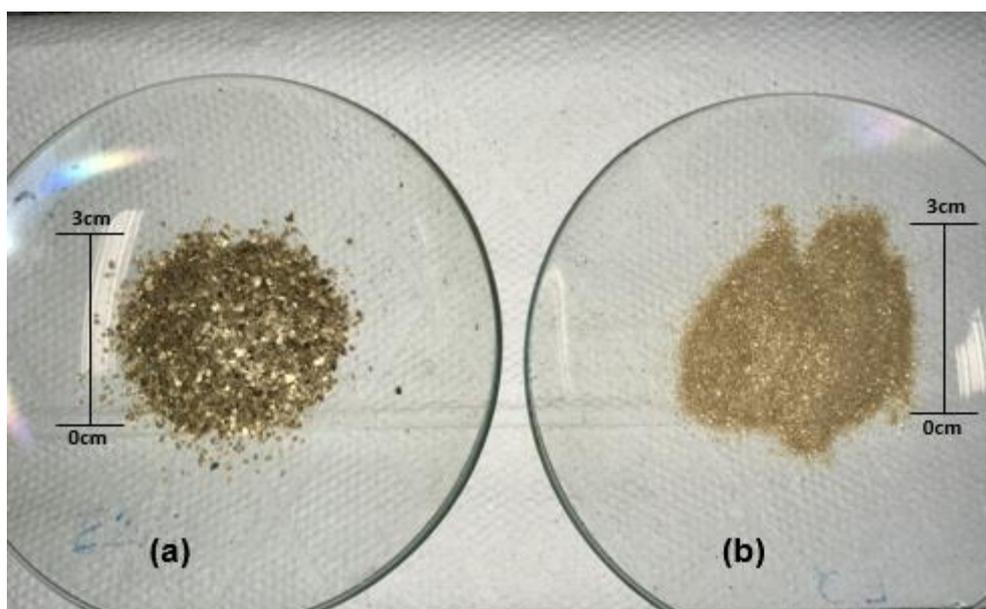


Figura 4. Amostras de vermiculita cedida pela Brasil Minério S.A (a) antes e após moagem (b).

O procedimento experimental utilizado nesse estudo está demonstrado de forma geral no esquema da Figura 5.

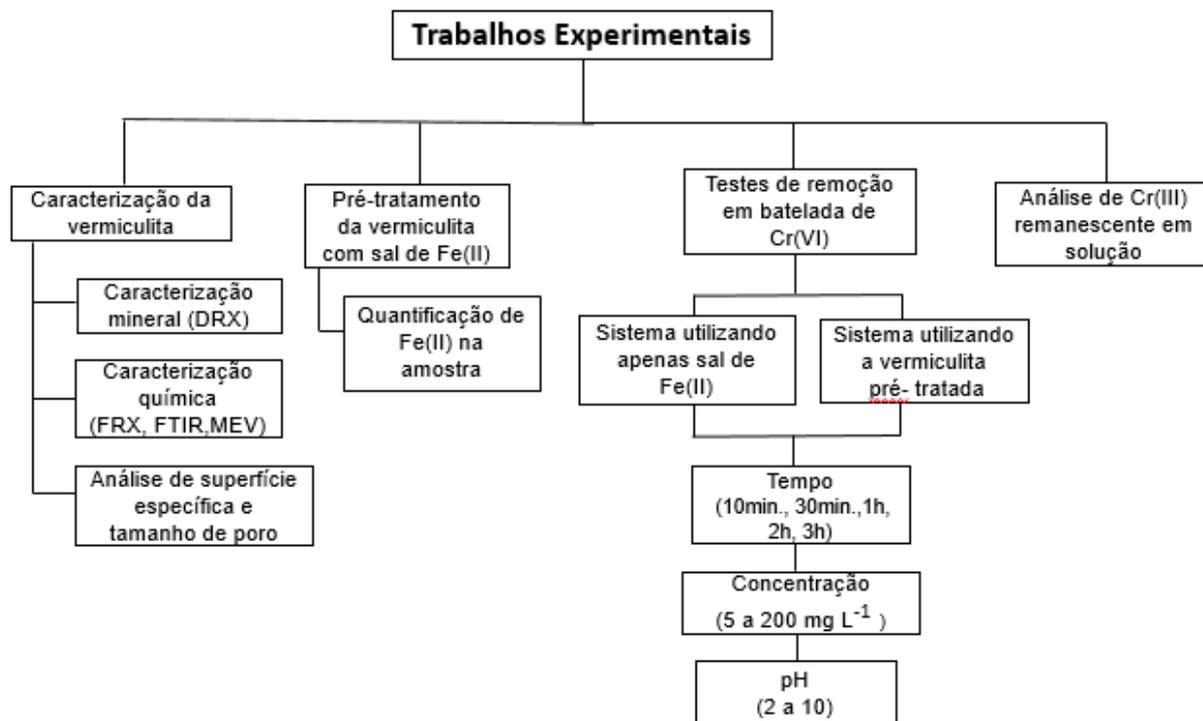


Figura 5. Esquema do procedimento experimental realizado no estudo.

4.2. Caracterização da vermiculita

A caracterização da vermiculita foi realizada utilizando técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O DRX foi realizado apenas com a amostra natural para identificar a composição mineral. As condições utilizadas foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ e λ igual a 1,5405 Å, intervalo angular 2θ de 1° a 70° , com passo de $0,020^\circ$, tempo de contagem de 0,5 s/passos. Essa análise foi realizada no equipamento D8–Advanced/Bruker do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da UNIFESP - Campus Diadema.

O FRX foi usado para definir a composição química da amostra natural e foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Poli/USP no equipamento Axios Advanced da PANanalytical.

A análise por FTIR auxilia na identificação dos principais grupos funcionais existentes no material estudado. Essa análise foi realizada nas amostras naturais e pré-tratadas com Fe(II). Foi realizado pelo modo de porcentagem de absorção preparadas em pastilhas de KBr seco com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 50 espectros (scans). A faixa espectral das análises será de 400 a 4000 cm^{-1} . As medidas foram feitas no aparelho espectrofotômetro Shimadzu modelo IRP restige-21 do NIPE (UNIFESP, Campus Diadema).

Também foi realizada a observação da micromorfologia das amostras por MEV acoplado ao EDS, o qual ajuda a identificar os componentes químicos dentro da estrutura. Para a análise as amostras foram recobertas por carbono no equipamento Denton Vacuum e em seguida lidas no microscópio eletrônico de varredura JEOL Scanning Electron Microscope (JSM-6610LV).

A superfície específica (SBET) foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller) por meio de adsorção física de N_2 a baixas temperaturas, utilizando medidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,2. O volume de poros (V_p) foi calculado pelo método BJH (Barrett; Joyner; Halenda), também a partir da isoterma de adsorção de N_2 .

4.3. Pré-tratamento da vermiculita

A amostra de vermiculita foi tratada com o sal de sulfato de ferro(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com a finalidade de incorporar os íons Fe^{2+} na estrutura do mineral, mais especificamente na região interfoliar, permitindo assim que os cátions ligados nesses sítios de troca sejam usados no processo de redução de Cr(VI) em solução.

Nesse pré-tratamento os minerais foram mantidos em contato com solução de FeSO_4 (1 mol L^{-1}). A proporção utilizada foi 1 g de mineral para 10 mL de solução, no caso foram preparados 15 g de vermiculita com Fe(II). Essa mistura foi mantida sob agitação e aquecimento (aproximadamente 40°C) em uma chapa aquecedora por 24h. Após centrifugação, as amostras foram separadas e secas em estufa a 80°C por 24h e guardadas em dessecador até o seu uso.

As condições escolhidas para o pré-tratamento se basearam em testes prévios realizados pelo grupo de pesquisa, onde foram avaliados diferentes proporções de sólido e solução, de concentrações de Fe(II) e temperatura.

Para verificar a quantidade de Fe(II) incorporado na estrutura do mineral por esse pré-tratamento, as amostras sofreram um processo de lixiviação ácida, baseado no método proposto por Kwat *et al.* (2018). Nessa análise, 1g do mineral pré-tratado com Fe(II) foi colocado em contato com 15 mL de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, e posteriormente agitado por 1h à temperatura ambiente. Dessa forma os íons de Fe^{2+} foram extraídos do interior do mineral e a solução final foi analisada quimicamente.

4.4. Testes de batelada para remoção de Cr(VI)

Esses testes foram realizados somente com a vermiculita pré-tratada (V-Fe), uma vez que ensaios preliminares revelaram que a vermiculita natural (sem tratamento) apresenta uma baixa eficiência de remoção de Cr(VI), ou seja, de 3,6%. Portanto, ela não foi utilizada nesse estudo.

Para comparar a eficiência de remoção de Cr(VI) pela V-Fe realizou-se também testes utilizando o sal de Fe(II) (FeSO_4) direto na solução. No geral, nos testes de batelada foram pesados 0,5 g de V-Fe e transferidos em tubos tipo Falcon

com 25 mL de solução de Cr(VI) - preparadas com sal de grau analítico de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). As misturas foram agitadas (agitador tipo Wagner) à temperatura ambiente em período pré-determinado e, em seguida, centrifugadas (2500 rotação/s por 3 min) a fim de separar a solução sobrenadante e assim analisar o Cr(VI) restante.

As condições dos testes realizados com o sal de $FeSO_4$ foram as mesmas de V-Fe. Nesses testes utilizou-se 0,07 g desse sal, que corresponde à quantidade equivalente de Fe(II) encontrada dentro da estrutura da vermiculita.

Foram avaliados alguns parâmetros interferentes no processo de remoção de Cr(VI) como, os efeitos do tempo, da concentração inicial de Cr(VI) e do pH da solução inicial. Os experimentos foram feitos em triplicata e os resultados obtidos são as médias dessas replicatas.

- *Efeito do tempo*

Para avaliar o efeito do tempo na eficiência de remoção de Cr(VI) foram utilizadas soluções contendo 20 mg L^{-1} de Cr(VI). Os tempos de contato analisados foram: 10min, 30 min, 1h, 2h e 3h.

- *Efeito da concentração inicial de Cr(VI)*

Foram preparadas soluções contendo entre 5, 10, 20, 50, 100 e 200 mg L^{-1} de Cr(VI). As amostras foram mantidas em contato e agitação por 1h, antes de serem analisadas quimicamente.

A fim de verificar se sobrou Fe(II) após tratamento com Cr(VI), realizou-se um novo processo de lixiviação ácida seguindo o método descrito anteriormente para a extração de Fe(II) nas amostras de 50 mg L^{-1} que passaram pelo teste de batelada. Também para essa amostra foi feita a quantificação de Fe(III), obtida pela

redução desse íon a Fe(II) com adição de 2 mL de cloridrato de hidroxilamila. Dessa forma, é possível obter a quantidade de ferro total na amostra, o qual é subtraído do valor encontrado para Fe(II), e assim obtém-se o valor de Fe(III).

- *Efeito do pH*

Nesse teste foram preparadas soluções contendo 50 mg L⁻¹ de Cr(VI) com valores de pH inicial variando de 2, 4, 6, 8 e 10. As amostras foram mantidas em contato e agitação por 1h antes de serem analisados.

4.5 Análise de Cr(III) remanescente nas soluções de batelada e remoção pela vermiculita natural

Para entender o mecanismo de remoção de Cr(VI) da solução, determinou-se o conteúdo de cromo total, a fim de verificar se houve formação de íons de Cr(III) e se eles permaneceram em solução ou foram imobilizados (por adsorção ou precipitação).

Essa análise foi realizada em soluções finais obtidas nos testes de batelada que estudou o efeito de concentração nas soluções com concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹.

Para no caso de ter sobrado Cr(III) em solução foi realizados testes de remoção de Cr(III) utilizando apenas a vermiculita natural, pelo fato desse mineral possui elevada capacidade de troca catiônica, que é o caso dos cátions de Cr(III). Para esse teste foram preparados soluções de Cr(III) com sal de grau analítico de Cr(NO₃)₃ .9H₂O com concentrações de 50, 100 e 200 mg L⁻¹ de Cr(III).

A análise de Cr total foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no aparelho Spectro/Arcos da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP). Os

valores de Cr(III) foram obtidos a partir da diferença dos valores determinados de Cr total e Cr(VI).

4.6. Métodos analíticos e análise dos resultados

A determinação da concentração de Cr(VI) foi realizada no espectrofotômetro de UV-Vis (Thermo Scientific, Genesys 20), segundo o método 7169A da USEPA (1992). Nesse método uma alíquota da solução a ser analisada é transferida para um balão de 100 mL, onde se adiciona 2 mL de difenilcarbazida e 4 gotas de ácido sulfúrico para adquirir a coloração rósea. Espera-se reagir por 20 minutos e então o teor de Cr(VI) de cada amostra é determinado no espectrofotômetro utilizando o comprimento de onda de (λ) 540 nm.

Os valores de absorbância obtidos no equipamento são convertidos em concentração (mg L^{-1}) a partir da curva levantada para o Cr(VI). Essa curva de padrões forneceu a equação da reta ($y = 0,8332 + 0,0147x$) para encontrar o valor de concentração de Cr(VI), onde x é a concentração de cromo hexavalente e y o valor de absorbância medido (figura 6). O limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD) encontrados para o método foram respectivamente 0,008 e 0,002.

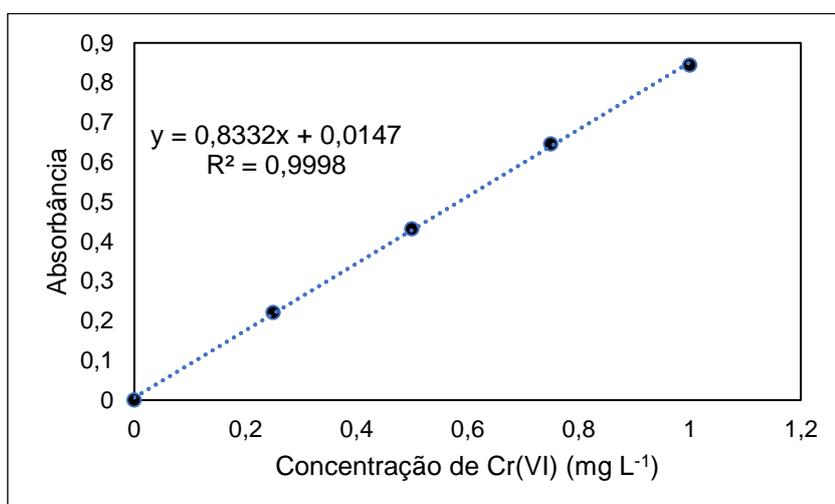


Figura 6. Curva padrão para determinação da concentração de Cr(VI).

O Fe(II) foi determinado pelo método 1,10-fenantrolina (SMWW, 1999), que consiste na formação do complexo Fe(II)-fenantrolina, reagente característico de coloração alaranjada. A concentração de Fe(II) também foi mensurada no espectrômetro UV- Vis (10S/ThermoScientific Genesys) sob comprimento de onda 510 nm.

A curva padrão utilizada para encontrar os valores de concentração de Fe(II) está representado na figura 7 abaixo, com sua respectiva equação da reta e R². O limite de quantificação para o método foi 0,019 e o limite de detecção foi 0,006.

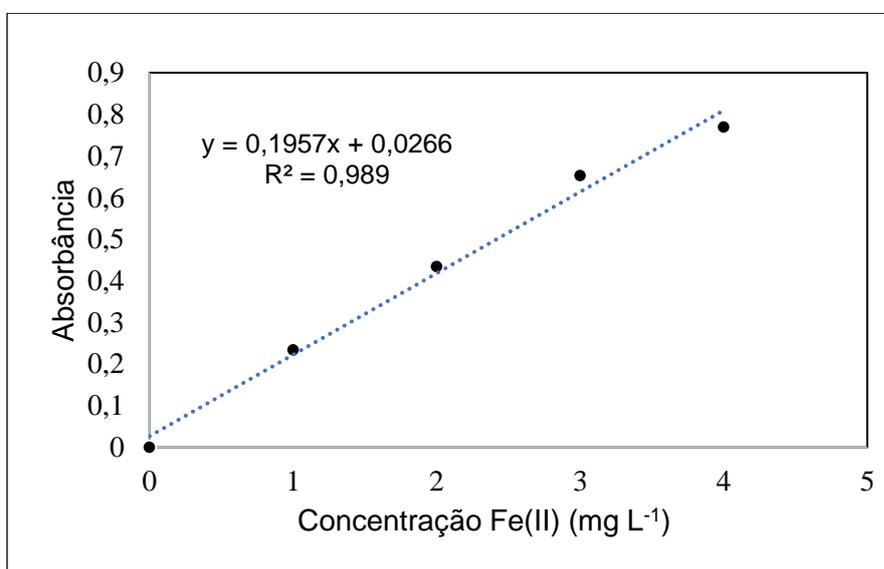


Figura 7. Curva padrão para determinação da concentração de Fe(II).

Os dados obtidos nos testes de batelada foram analisados pela quantidade de Cr removida por grama de amostra (mg g⁻¹), segundo a equação 6.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{eq.6})$$

onde Q_e = igual ao total de Cr removido (mg g⁻¹), C_0 e C_e são as concentrações inicial e em equilíbrio (mg L⁻¹); V é o volume (L) da solução, e m é a massa de do mineral (g).

A eficiência de remoção de cromo(VI) (em %) pelo mineral foi determinada pela equação 7.

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{eq.7})$$

onde E é a eficiência de remoção (%); C_0 e C_e são as concentrações inicial e em equilíbrio (mg L^{-1}).

5. RESULTADOS

5.1. Pré-tratamento

As amostras de vermiculita pré-tratadas com 1 mol L^{-1} de FeSO_4 conseguiram reter em sua estrutura cerca de 38 mg de Fe(II) por grama de amostra, indicando que o mineral é capaz de manter o ferro na forma bivalente, sem risco de oxidação. Esse teste foi repetido várias vezes ao longo do estudo para verificar sua estabilidade dentro da estrutura do mineral, e constatou-se que praticamente esse valor não se altera.

Esse resultado mostra que o íon Fe^{2+} desempenha papel de íon compensador de cargas na estrutura interior da vermiculita, permanecendo estabilizado no interior da mesma, sem sofrer intenso processo de oxidação por longos períodos. Esse dado foi constatado pela análise de amostras preparadas há 8 meses e mantidas estocadas dentro de dessecador à temperatura ambiente.

5.2. Caracterização do material de estudo

5.2.1. Composição mineralógica

A análise do difratograma da vermiculita natural (Figura 8) indicou que a amostra estudada não está totalmente pura, indicando a presença de minerais como talco (T), serpentina (S), quartzo (Q) e hidrobiotita (Hb). Comumente esses

minerais encontram-se associados a vermiculita, principalmente na forma de interestratificados de vermiculita e micas (Ugarte *et al.*, 2008).

O pico de reflexão mais intenso ($2\theta^\circ$ igual a 6) corresponde a vermiculita, que se trata de um argilomineral 2:1. Esse valor corresponde a um espaçamento basal (d001) do mineral igual a 1,43 nm, indicando que o mineral é microporoso (<2nm).

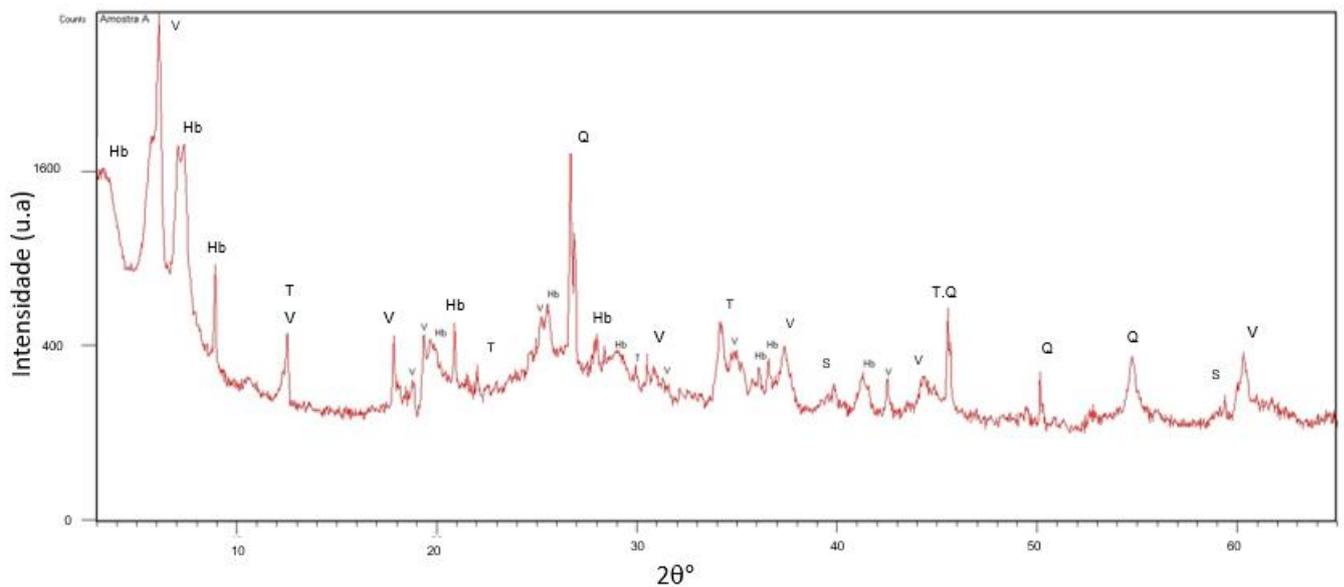


Figura 8. Difratograma de raios X da vermiculita natural. V= vermiculita; T= talco; S= serpentina; Q= quartzo; Hb= hidrobiotita

5.2.2. Composição química

Os resultados da análise química realizadas na vermiculita natural são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da vermiculita natural, teor em % (massa) dos principais componentes químicos da amostra.

Componentes	Resultado (%massa)	Componentes	Resultado (%massa)
SiO ₂	38,91	K ₂ O	0,15
Al ₂ O ₃	11,66	MnO	0,05
Fe ₂ O ₃	7,69	P ₂ O ₅	0,01
MgO	25,13	Cr ₂ O ₃	0,69
CaO	0,61	NiO	0,18
TiO ₂	1,25	Perda ao fogo	13,94
Na ₂ O	< 0,01		

A análise química da vermiculita revelou que a amostra é rica em SiO₂, MgO e Al₂O₃. Essas informações confirmam a descrição estrutural já apresentada para o mineral. Nas camadas tetraédricas destacam-se os íons de Si⁴⁺ e Al³⁺ (classificando-os como aluminossilicatos) e nas octaédricas, Mg²⁺, Fe³⁺ e Ti⁴⁺ (Aguiar *et al.*, 2002). Cabe ressaltar a presença de Cr₂O₃ originalmente na composição da vermiculita, no entanto em pequenas concentrações.

Os possíveis cátions trocáveis (situados na região interlamelar) são o magnésio e cálcio. O potássio (K₂O), por sua vez, indica a presença de micas nas amostras, conforme pode ser confirmado no difratograma de raios X (interestratificados de vermiculita com mica).

5.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da amostra estudada.

Os espectros FTIR da vermiculita estão representados na figura 9 abaixo, juntamente com atribuição correspondente às bandas do espectro (Tabela 2).

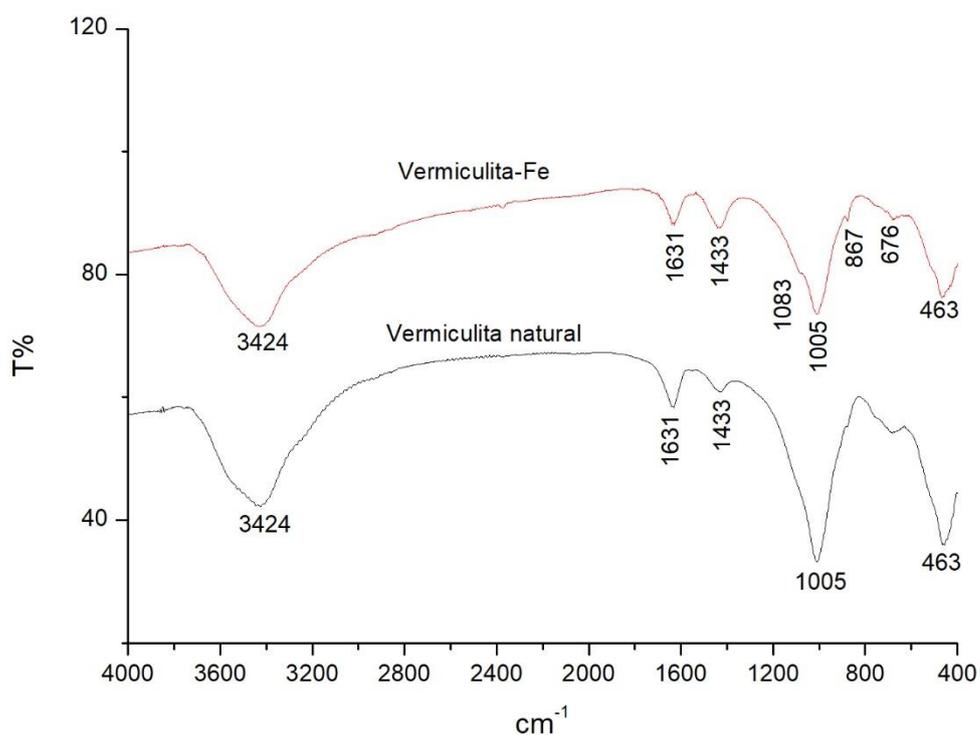


Figura 9. Espectros de FTIR das vermiculitas natural tratada com Fe(II).

Tabela 2. Atribuições das bandas encontradas no espectro de infravermelho da vermiculita natural e vermiculita com Fe.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3424	Vibração de alongamento da água	Zhang <i>et al.</i> (2009)
1631	Deformação da ligação OH	Ruíz-Baltazar <i>et al.</i> (2015)
1433	Alongamento C-O e CaCO ₃	Biricik & Sarier (2014)
1083	Íon sulfato	Camemar <i>et al.</i> (2018)
1005	Vibração de alongamento e vibração de flexão de Si-O-Si	Liu <i>et al.</i> (2010)
867	Deformação angular Fe-O-H	Camemar <i>et al.</i> (2018)
676	Vibração Fe-O	Liu <i>et al.</i> (2010)
463	Vibração de alongamento e vibração de flexão de Si-O-Si	Liu <i>et al.</i> (2010)

Os picos apresentados no FTIR da amostra (figura 9) são compatíveis com os picos apresentados na literatura pelo mineral vermiculita, observando que após o tratamento com ferro as bandas se intensificaram, confirmando a entrada do mesmo na estrutura.

A presença da banda 1083 cm^{-1} na amostra V-Fe é referente ao ânion sulfato Camenar *et al.* (2018), o qual está presente no sal utilizado no pré-tratamento do mineral. Além disso, a banda 867 cm^{-1} , que é característica da deformação angular das ligações Fe-O-H, indica que possivelmente o Fe(II) está ligado ao grupo hidroxila da estrutura do mineral.

Quanto à presença da banda 1433 cm^{-1} pode estar relacionada aos picos de alongamento da ligação C-O, que está presente em carbonatos (CaCO_3) composto associado a estrutura da vermiculita quando em contato com a atmosfera (Biricik & Sarier, 2014).

5.2.4. Análise micromorfológica por MEV das amostras de vermiculita.

As imagens de MEV correspondentes a vermiculita natural e vermiculita tratada com Fe(II) encontra-se na figura 10 e os dados de EDS na tabela 3.

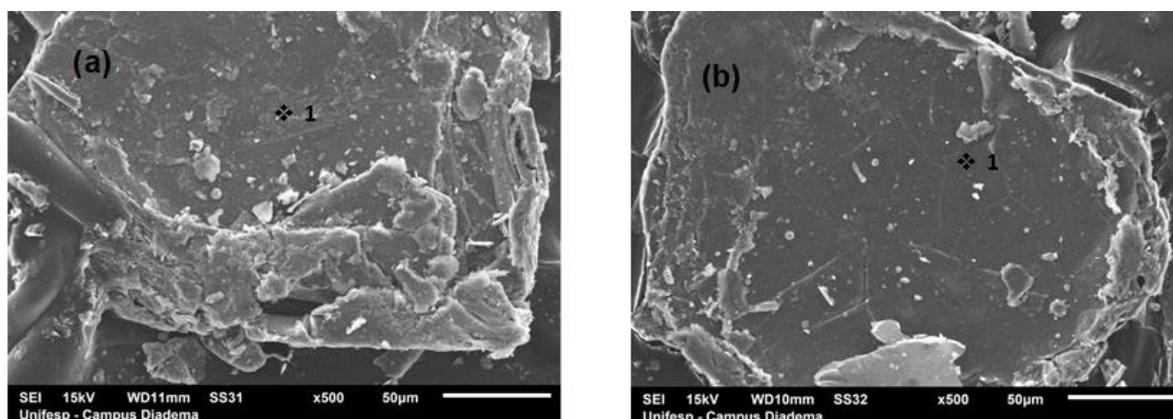


Figura 10. Imagens de MEV da vermiculita natural (a) e tratada com Fe(II) (b).

Tabela 3. Dados químicos de EDS obtidos nos pontos 1 da imagem de vermiculita natural (a) e vermiculita com Fe (b).

Componentes	Resultados (% massa)	
	Vermiculita natural	Vermiculita Fe
O	35,13	35,30
Mg	9,74	6,77
Al	10,89	6,96
Si	24,23	18,84
K	7,25	3,56
Ti	1,34	0,94
Fe	11,41	25,76

Comparando as imagens de MEV da vermiculita natural com a amostra impregnada com Fe(II) observa-se que a sua morfologia não se alterou com a adição de Fe(II), permanecendo com seu aspecto lamelar.

Os dados de EDS obtidos correspondentes à vermiculita natural e a vermiculita tratada com Fe(II) indica maior concentração desse íon nas amostras pré-tratadas, evidenciando que o pré-tratamento foi eficiente. Esses dados corroboram com aqueles obtidos na lixiviação. Porém, pelo fato do EDS fornecer uma análise pontual, os valores podem alterar ponto a ponto dependendo da superfície do grão da amostra analisada.

5.2.5. Área superficial específica e distribuição de tamanho de poro

A vermiculita utilizada no estudo apresenta área superficial específica de 7,6 m² g⁻¹ e volume de poros de 0,013 cm³ g⁻¹ (obtida a partir da análise de curva de adsorção).

Pelo método BJH (curva de adsorção) determinou-se o diâmetro do poro do material estudado que é de 3,64 nm, classificando-o como material mesoporoso (2 nm – 50 nm). No entanto, cabe ressaltar que o equipamento utilizado não é o ideal

para analisar materiais microporosos, podendo ter limitado essa classificação. Esses dados corroboram com o pico mais intenso do gráfico de distribuição de tamanho de poro, representado na Figura 11.

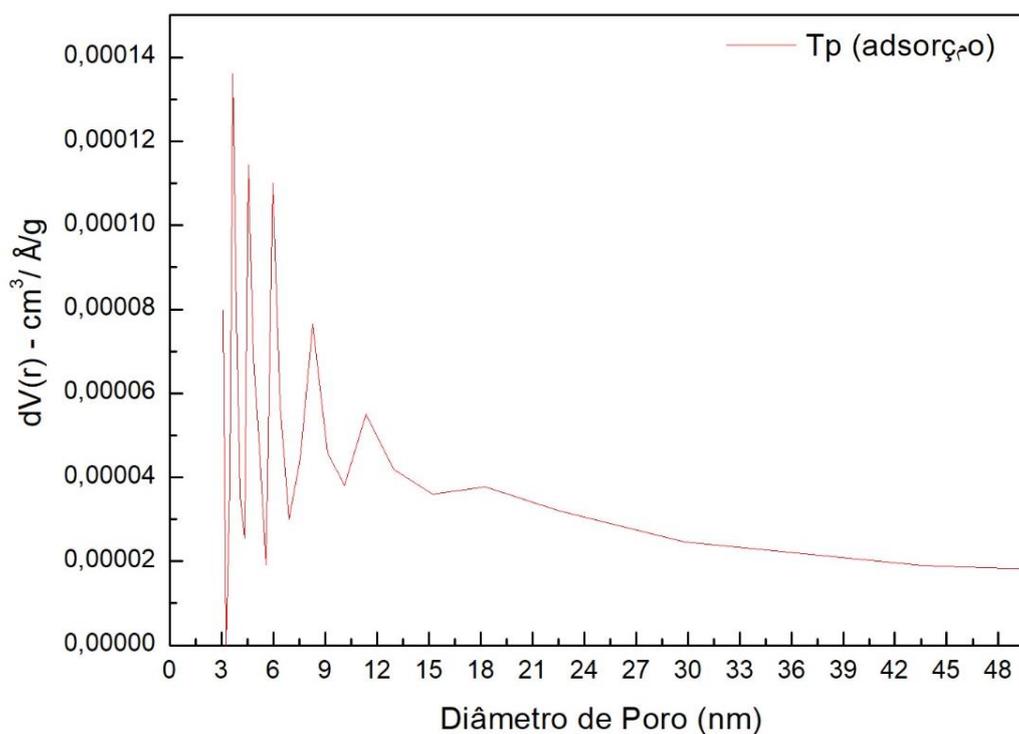


Figura 11. Distribuição de tamanho de poro da vermiculita natural

A partir da isoterma de adsorção/dessorção é possível caracterizar a estrutura do poro do mineral. Essa classificação foi proposta pela IUPAC (2015) e, a partir da análise de isotermas de fisiossorção os poros da estrutura do mineral estudado podem ser classificados do tipo V (Figura 12).

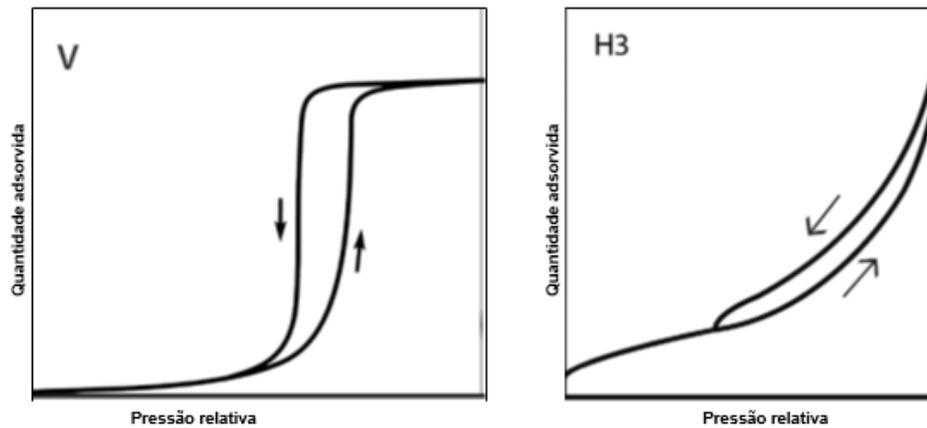


Figura 12. Classificação da isoterma de fisissorção e histerese (Thommes *et al.*, 2015).

A esse tipo de isoterma atribui-se que as interações entre adsorvente-adsorvido são relativamente fracas – característico de materiais adsorventes mesoporosos.

Muitos tipos de histereses foram relatados, mas os principais foram agrupados com base também nas recomendações da IUPAC. Pela figura 14, é possível observar que vermiculita estudada possui histereses que se assemelham com o tipo H3, rotações desse tipo são dados por agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas (Thommes *et al.*, 2015), as quais podem ser atribuídas à estrutura lamelar da vermiculita.

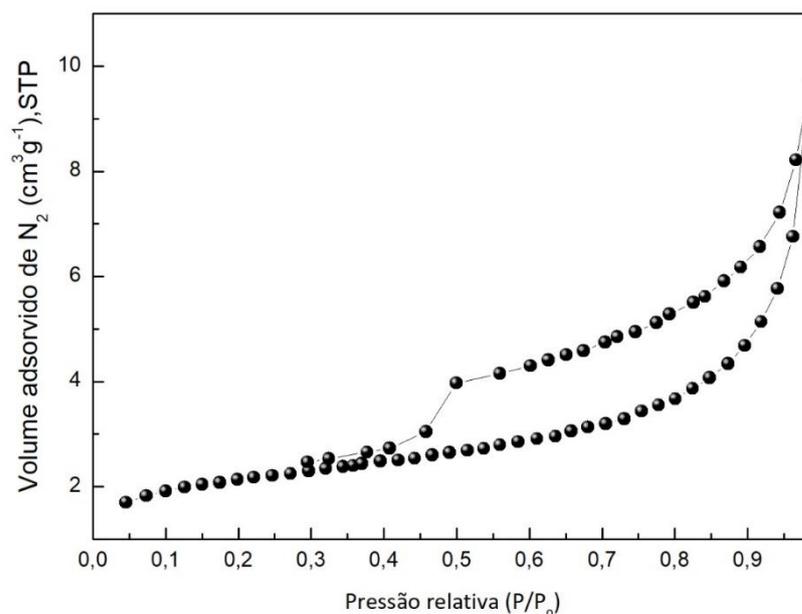


Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção da vermiculita natural.

5.3. Testes de batelada para remoção de Cr(VI)

5.3.1. Efeito do tempo

O teste de eficiência de remoção de Cr(VI) pela vermiculita tratada com Fe(II) em função do tempo indicou que houve uma remoção de quase 100% de Cr(VI) em todos os períodos analisados (Figura 14). A partir de 1h a remoção foi completa, sendo por isso esse tempo utilizado para os demais testes. Os estudos de Liu *et al.* (2010) também mostraram que a remoção de quase todo Cr(VI) (200 mg L^{-1}) ocorreu a partir de 1h de contato.

Esses testes só foram realizados com amostras de vermiculita com Fe(II), uma vez que com o sal de Fe(II) os íons se dissolvem na solução de forma instantânea e, conseqüentemente, as reações de oxirredução com o Cr(VI) também ocorrem rapidamente.

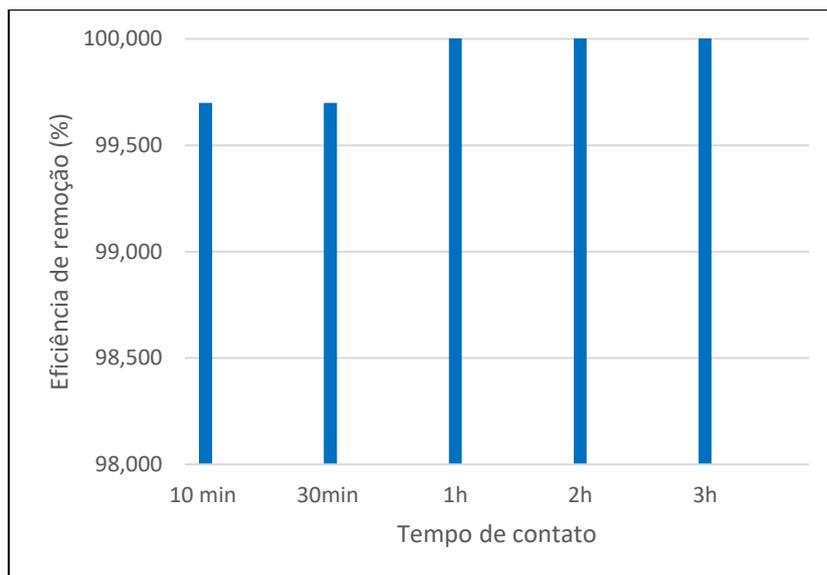


Figura 14. Eficiência de remoção de Cr(VI) pela vermiculita-Fe em função do tempo de contato, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$

5.3.2. Efeito da concentração

Os dados de eficiência (%) de remoção de Cr(VI) pela vermiculita tratada com Fe(II) (V-Fe) e somente o sal de Fe(II) (Fe) em função da concentração inicial de Cr(VI) encontra-se no gráfico da figura 15.

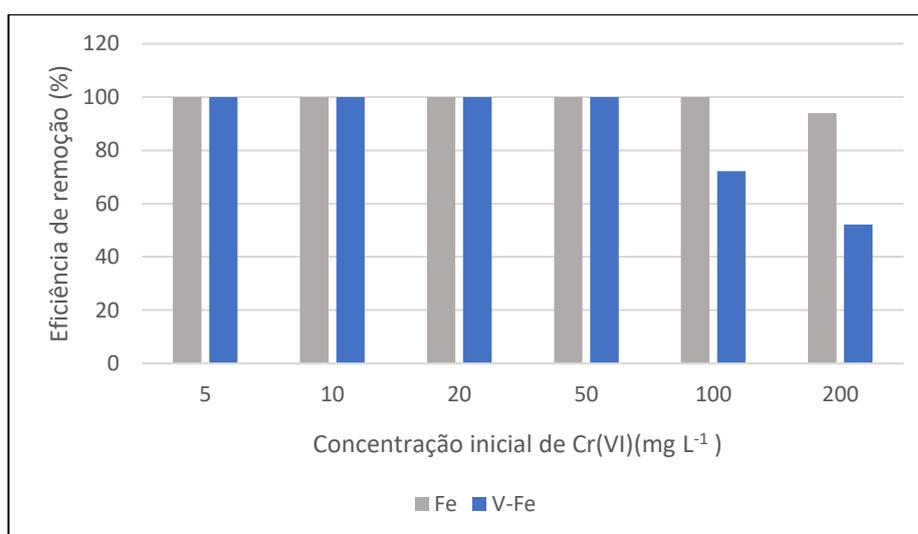


Figura 15. Eficiência de remoção de Cr(VI) pela vermiculita-Fe (V-Fe) e sal de ferro (Fe) em função da concentração inicial de Cr(VI) em solução.

No teste de concentração também houve uma remoção elevada em quase todas as concentrações testadas de Cr(VI) para vermiculita impregnada com ferro. Essa eficiência diminuiu a partir dos 100 mg L⁻¹, indicando que o mineral atingiu o limite de íons que o mesmo é capaz de adsorver, ou seja, a saturação.

Para os testes realizados apenas utilizando o sal de ferro, a eficiência diminuiu apenas em 200 mg L⁻¹, por não existir quantidade suficiente de sal para reduzir todo o Cr(VI).

5.3.3. Efeito do pH

O efeito do pH na remoção de Cr(VI) testada entre 2 a 10 indicou que essa variação não influenciou na eficiência de remoção de Cr(VI) (Figura 16). Em todos os sistemas a eficiência de remoção foi de 100%.

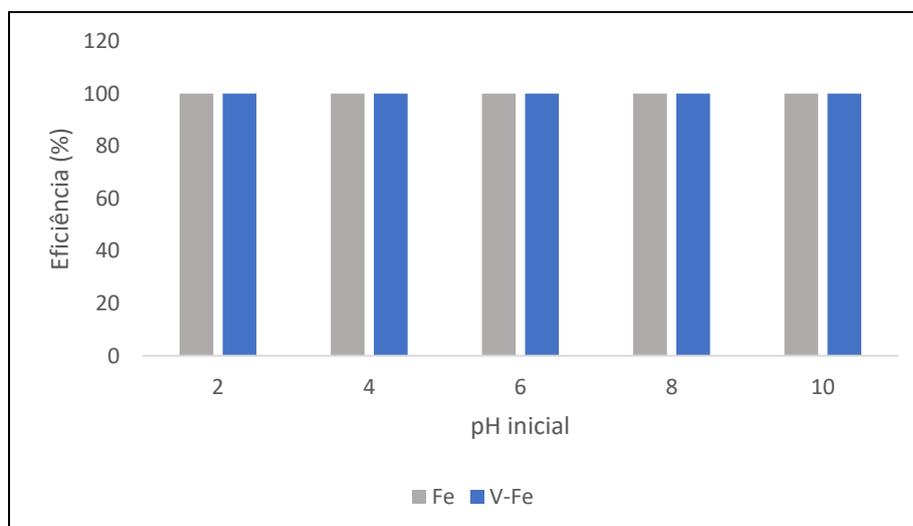


Figura 16. Efeito do pH na remoção de Cr(VI) pela vermiculita pré-tratada (V-Fe) e pelo sal de ferro (Fe), com $C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $t = 1 \text{ h}$.

Para a vermiculita impregnada com ferro, isso pode ser justificado porque as condições encontradas nos sítios de troca da vermiculita são ácidas, fazendo com

que o pH do sistema sempre retornasse a faixa ácida (pH 4 e 5), favorecendo assim as reações de redução do Cr(VI) (eq.4).

Essa equação também explica a formação de precipitados nos dois sistemas, já que quando o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) e o Fe(II) oxidado à Fe(III), o Fe(III) é menos solúvel, precipitando na forma de óxidos de ferro tornando o meio sempre mais ácido e favorável a redução do cromo.

5.4 Análise de Cr(III) remanescente nas soluções de batelada e remoção pela vermiculita natural

A análise de cromo total realizada nas soluções finais dos testes de batelada de efeito da concentração (V-Fe) revelou que parte do cromo reduzido a (III) permaneceu em solução (Tabela 4), e outra parte (cerca de metade) foi removida da solução e, possivelmente retida no interior do mineral (Tabela 4).

Tabela 4. Teor de Cr(III) na solução final dos testes realizados com V-Fe (50 a 200 mg L⁻¹ de Cr(VI) e de remoção de Cr(III) pela vermiculita natural.

Amostras	Cr(III) (mg L⁻¹)
V-Fe – 50 ppm	22,40
V-Fe – 100 ppm	45,87
V-Fe – 200 ppm	128,37
Vermiculita natural – 50 ppm	<LD*
Vermiculita natural – 100 ppm	1,04
Vermiculita natural – 200 ppm	104,91

*LD igual a 0,01 mg L⁻¹

Quanto a capacidade da vermiculita natural em reter o Cr(III) que permaneceu em solução, verificou-se que o mineral conseguiu reter todo o Cr(III) disponível em solução com 50 mg L⁻¹, enquanto que cerca de 99% do Cr(III) fora removida pela vermiculita quando a concentração de Cr(III) foi aumentada para 100 mg L⁻¹. Para a solução contendo 200 mg L⁻¹ de Cr(III) foi observado que cerca de 52% de Cr(III) (104,91 mg L⁻¹) permaneceu em solução.

De forma geral, a partir dessa comparação é possível observar que o Fe(II) da vermiculita pré-tratada pode estar ainda ocupando parte do sítio de troca, uma vez que nesses sistemas parte de Cr(III) ainda permaneceu em solução.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados mostraram que apesar da amostra de vermiculita apresentar outros minerais associados, o seu uso no tratamento de Cr(VI) é bastante vantajoso. Verificou-se que o mineral possui espaços interlamelares onde é possível incorporar o Fe(II) sem alterar sua estrutura. Esses espaços de 1,4 nm classifica esse mineral como microporoso, no entanto os testes realizados com a adsorção de N₂ revelaram que os mesmos são mesoporosos (diâmetro do poro igual 3,6 nm); isso pode ter acontecido devido a entrada do cujo raio iônico nitrogênio (cerca de 0,15 nm) no interior das lamelas da vermiculita - originalmente esse espaço é ocupado pelo magnésio (cujo raio iônico é de 0,078 nm) - fazendo com que a mesma tenha se expandido. Outra explicação poderia estar relacionado ao rápido aumento da temperatura (até 200°C) durante o teste, o que pode causar a abertura do poro do mineral (expansão lamelar) devido à saída de moléculas de água da estrutura do mineral e entrada do N₂.

Verificou-se que o pré-tratamento realizado na vermiculita possibilitou incorporar e manter o Fe(II) na sua estrutura de forma estável, sem provocar a sua oxidação no período analisado. Os testes de extração de Fe(II) da estrutura dos minerais pré-tratados revelou que a quantidade desse íon (34 mg) praticamente se manteve estável ao longo desse estudo (cerca de um ano). E mesmo após seu uso nos testes de remoção de Cr(VI) verificou-se, por meio de nova extração ácida, que ainda havia cerca de 5 mg de Fe(II) na estrutura da vermiculita.

O fato do Fe(II) se encontrar ligado quimicamente com os grupos hidroxilas da vermiculita (para neutralizar o déficit de carga estrutural ocupando a posição interlamelar) deve mantê-lo na sua forma reduzida por determinado período de tempo (Camenar *et al.*, 2018). No entanto, assim como todos os minerais encontrados na crosta da Terra, com o tempo a ação do intemperismo químico deve vir a oxidar o ferro e alterar a estrutura do mineral.

Nessas condições foi possível utilizar amostras de V-Fe nos testes de remoção de Cr(VI) e analisar os principais parâmetros interferentes, bem como comparar com o uso direto de sal de Fe(II). Em resumo a eficiência de remoção de Cr(VI) pela V-Fe e com sal de Fe(II) é muito boa (100% de remoção) em até 50 mg L⁻¹ de concentração inicial de Cr(VI). Em ambos os casos o pH não interferiu na remoção de Cr(VI).

A remoção de Cr(VI) pela vermiculita tratada com Fe(II) ocorreu em todos os períodos analisados, obtendo-se 100% de eficiência a partir de 30 minutos. Quanto ao sistema utilizando somente o sal, a reação de oxirredução de Cr(VI) ocorreu muito rápida (cerca de 1 a 2 minutos). Isso se deve à disponibilidade dos íons Fe(II) na solução que é maior no sal dissolvido em solução que aquela da vermiculita que precisa ser trocada com algum outro íon da solução, levando um pouco mais de

tempo. A eficiência de remoção de Cr(VI) pelo uso de sal direto na solução continuou elevada mesmo em concentrações elevadas e somente a partir de 200 mg L⁻¹ que parte de Cr(VI) começou a sobrar na solução (Figura 15). O caso da amostra de V-Fe a eficiência só começou a baixar a partir da concentração de 100 mg L⁻¹. No entanto, sua eficiência em remover esse íon ainda é muito elevada.

Em condições de pH variando de 2 a 10 a eficiência de remoção continuou elevada mesmo em condições alcalinas. Nesse contexto, supõe-se que os sítios de troca ácidos da V-Fe favorecem a remoção de cromo mesmo em condições alcalinas da solução inicial. Esses sítios de troca presentes no interior da vermiculita (espaçamento interlamelar) são correspondentes aos sítios ácidos do tipo Brønsted, que são gerados devido ao seu alto número de substituições tetraédricas na estrutura (Bezerra et al. 2015).

Esse comportamento representa uma vantagem, pois não haveria necessidade de controlar o pH do meio para promover o tratamento de remoção de Cr(VI). No entanto o uso de sal em diversos valores de pH também revelou elevada remoção de Cr(VI), mostrando que a reação de oxirredução é rápida e eficiente mesmo em condições alcalinas iniciais. Porém com a formação de precipitados de hidróxidos de ferro e cromo o pH final da solução diminuiu para em torno de 4 a 5, devido ao consumo de OH⁻ (equação 6).

A remoção de Cr(VI) na vermiculita tratada com Fe(II) é um processo complexo e vários mecanismos estão envolvidos. De acordo com Liu *et al.* (2010) primeiro ocorre a atração eletrostática na superfície do adsorvente (mecanismo muito comum na adsorção de ânions) e, ao mesmo tempo, acontece a reação de oxirredução, a qual garante a redução do cromo hexavalente para sua forma

trivalente que é menos tóxica. No entanto, nesse trabalho os autores só obtiveram bons resultados em condições de pH muito ácidos (em torno de 1).

Em condições neutras a alcalinas ocorreu maior formação de precipitados em ambos sistemas, provavelmente de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ e $\text{FeOOH}(\text{s})$ - principais produtos da reação devido às suas baixas solubilidade (Rai *et al.*, 1988). Segundo Rai *et al.* (1988) para os efluentes que apresentam valores de pH maior que 4, o Cr(III) precipita na presença de Fe(III) resultando em um composto insolúvel misto de composição nominal $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$. Nas amostras utilizadas nos testes de remoção de Cr(VI) verificou-se, por meio de extração ácida, que havia cerca de 12mg de Fe(III) na estrutura da vermiculita, o que evidencia a ocorrência da reação de oxirredução com formação de precipitado.

Quanto à parcela de Cr imobilizada no interior do mineral, os dados químicos de EDS revelaram a presença de cromo na amostra analisada (0,49% massa) após o teste de remoção de Cr(VI). Logo, além de fornecer Fe(II) para o processo de redução, a vermiculita ainda foi capaz de reter parte do cromo reduzido na sua estrutura.

De fato as concentrações de Cr(III) obtidas nas soluções finais do testes de remoção de Cr(VI) (50, 100 e 200 mg L^{-1}) revelaram que a vermiculita tratada com Fe(II) consegue reter em sua estrutura cerca de 50% do cromo trivalente das respectivas concentrações analisadas. Para remover a outra parcela que permaneceu em solução bastaria dobrar a quantidade de vermiculita utilizada no teste. Outra alternativa para a remoção do Cr(III) da solução seria utilizar o mineral em sua forma natural, já que uma das características predominantes da vermiculita é ser um excelente trocador catiônico.

Sendo assim o uso da V-Fe se torna vantajoso pois consegue reter o Cr(III), diminuindo assim a quantidade de seu precipitado juntamente com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. No processo utilizando o FeSO_4 , por sua vez, há grande geração de precipitados formados tanto de Fe(III) como de Cr(III) podendo até mesmo contaminar o meio ambiente, dependendo da concentração. Além disso, ao manter o Cr(III) dentro da estrutura da vermiculita esta poderia ser reaproveitada como um micronutriente na agricultura ou mesmo na incorporação de geopolímeros utilizados na construção civil, por ser um aluminossilicato.

7. CONCLUSÃO

O método de tratamento com uma solução de Fe(II) é fácil de ser realizado, e o produto obtido (V-Fe) mantém o ferro na sua forma reduzida estável no interior da estrutura do mineral - mais especificamente nos espaços interlamelares por meio de ligações com o grupo hidroxila.

Apesar do uso direto de sal de Fe(II) promover uma reação rápida de oxirredução de Cr(VI), o tempo de remoção de Cr(VI) pela vermiculita com Fe(II) também é relativamente rápido, alcançando quase 100% de eficiência, a partir dos 30 minutos.

A taxa de remoção de Cr(VI) em ambos sistemas estudados foi relativamente alta: em uma solução de 100 mg L^{-1} Cr(VI) foram removidos cerca de 3,5 e de 5 mg g^{-1} de Cr(VI), respectivamente por V-Fe e sal de Fe(II).

O pH da solução não interferiu na remoção de Cr(VI) nos dois sistemas estudados, logo o uso desses dois materiais possui a vantagem de não requerer ajustes de pH no tratamento. No entanto a formação de precipitados de Cr(III) e Fe(III) devido à reação com OH^- é maior nos sistemas com sal de Fe(II).

Logo outra vantagem do uso de V-Fe está na diminuição da quantidade de precipitados, por reter parte de Cr(III) na sua estrutura, bem como de Fe(III).

O principal mecanismo de remoção de Cr(VI) por reação de oxirredução foi favorecido devido à presença de sítios ácidos na vermiculita que permitem que a reação ocorra independente das condições de pH da solução inicial.

Assim sendo, nesse trabalho foi possível verificar que a vermiculita tratada com Fe(II) é capaz de reduzir e, ainda reter parte do Cr(III), pelo mecanismo de troca catiônica. Ao reter o cromo na sua forma trivalente é possível mantê-lo na sua forma menos tóxica, sem causar riscos ao meio ambiente, por longos períodos.

8. REFERÊNCIAS

- Aguiar, M.R.M.P.; Novaes, A.C.; Guarino, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25(6B):1145-1154, 2002.
- Atkins, P.W.; Jones, L. Os elementos: Bloco d. Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. p. 701.
- Baozhen, C.; Shan, C.; Na, L.; Yan, N. Treatment and Recycling of Chrome Tanning Waste Water. XXXI IULTCS Congress Valencia, 2001.
- Bertolo, R. A.; Marcolan, L. N. O.; Bourotte, C. L. M. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Revista do Instituto de Geociências – USP, Série Científica*, 9(2): 47-62, 2009.
- Beukes, J.P.; Pienaar, J.J.; Lachmann, G.; Giesekke, E.W. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. *Water SA*, 25(3): 363-370, 1999.
- Bezerra, F. A.; Figueiredo, A. L.; Araujo, A. S.; Guedes, A. P. M. A. Pirólise catalítica do PEBD usando como catalisador a vermiculita modificada. *Polímeros*, 26(spe): 55-59, 2016.
- Biricik, H.; Sarier, N. Comparative study of the characteristics of nano silica - , silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. *Mat. Res.*,17(3):570-582, 2014.

- Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environmental Science & Technology*, 31(12): 3348 – 3357, 1997.
- Brigatti, M. F.; Lugli, C.; Cibin, G.; Marcelli, A.; Giuli, G.; Paris E.; Mottana, A.; Ziyu Wu. Reduction and sorption of chromium by Fe(II)-bearing phyllosilicates: chemical treatments and X-Ray absorption spectroscopy (XAS). *Clays and Clay Minerals*. 48 (2): 272–281, 2000.
- Camenar, E. L.; Bach, M. A.; Carvalho Jr., R. M. de, Marangoni, R., & Zatta, L.. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe(III):Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. *Cerâmica*, 64(371), 331-340, 2018.
- Clifford, D.A. Ion exchange and inorganic adsorption. In: American Water Works Association. Water Quality and Treatment. USA: McGraw-Hill, Inc, 1999. p. 9.1 – 9.91.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Decisão de Diretoria N° 256/2016, de 22 de novembro de 2016. Diário oficial do Estado de São Paulo- Caderno Executivo I, 126 (219): 55-56, 2016.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 357. Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU de 18/03/2005, 25 p.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 430. Data da legislação: 13/05/2011 - Publicação DOU n° 92, de 16/05/2011, 89 p.
- Chui, Q.S.H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10(1): 58-63, 2005.

- Fournier, L. B. R.; Meyer, R. A. Reduction of hexavalente chromium, U.S.Patent n° 3.896.2009, 1975.
- Fu,F; Wang,Q. Removal of heavy metals ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Manegement*, 92:407-418, 2010.
- Hintermeyer, B.H., Lacour, N.A.; Pérez Padilla, A.; Tavani, E.L. Separation of the Chromium(III) present in tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption. *Latin American Applied Research*, 38:63-71, 2008.
- Klein, C.; Dutrow, B. *Mineral Science* (after James D.Dana). 23rd edition, John Wiley and Sons, Inc, New Jersey, 2007.
- Kotás, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3): 263-283, 2000.
- Kurniawan, T.A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W.; Babel, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118: 83-98, 2006.
- Kwak, S.; Yoo, J.-C.; Moon, D. H.; Baek, K. Role of clay minerals on reduction of Cr(VI). *Geoderma*, 312: 1-5, 2018.
- Landis, W. G.; Yo, M. *Environmental Toxicology*, 3^o ed. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- Leyva-Ramos, R.; Jacobo-Azuara, A.; Torres-Rivera, O. L.; Guerrero-Coronado, R. M.; Berber-Mendoza, M. S.; Alonso-Davila, P. Adsorption of chromium(VI) from water solution onto organobentonite. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(5), 311-317, 2008.

- Liu, Y.; Li, H.; Tan G.; Zhu, X. Fe²⁺-modified Vermiculite for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution. *Separation Science and Technology*. 46(2): 290-299, 2010.
- Martins, H. Tratamento de efluente líquido de galvanoplastia. TAE, 2012.
- Matos, W.O.; Nóbrega, J.A.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*. 31(6): 1450-1454, 2008.
- Mella, B. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- Mohan, D.; Pittman, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*. 137(2):762-811, 2006.
- Palmer, C.D. & Wittbrodt, P.R. Processes affecting the remediation of chromiumcontaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, 92(1), 25-40, 1991.
- Petroni, S.L.G. Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , São Paulo.
- Rai. D., Zachara, J.M., Eary, C.T., Ainsworth, C.C., Amonette, J.E., Cowan, C.E., Szelmeczka, R.W., Resch, C.T., Schmidt, R.L., Girvin, D.C., Smith, S.C. Chromium reactions in geological materials, Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, Palo Alto, CA, 1988.

- Reis, M. X.; Teixeira, L. A. Remoção de cromo de efluente por redução com peróxido de hidrogênio e precipitação de hidróxidos. VI SHMMT I XVIII ENTMME, Brasil, 2001.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, 25(7), 808-816, 1991.
- Romanel, C.; Almeida M. V. G.; Oliveira, R.R.; Melo, S.F.S. O caso da contaminação das áreas do entorno do porto do rio de Janeiro. *R. gest. sust. ambient.* 7(1): 100-117, 2018.
- Ruíz-Baltazar, A.; Esparza, R.; Maykel Gonzalez, M.; Gerardo Rosas, G.; Ramiro Pérez, R. Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 2015.
- Santos, M. M. A.; Shinzato, M. C.; Freitas, J. G. Characterization and evaluation of a tropical peat for the removal of Cr(VI) from solution. *Environmental Earth Sciences*, 77 (515): 1-13, 2018.
- Schroeder D. C. and Lee G. F. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air Soil Pollut.* 4, 355-365, 1975.
- Sedlak, D.L.; Chan, P.G. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61(11): 2185-2192, 1997.
- Shinzato, M.C.; Hypolito, R.; Valarelli, J.V. Utilização de vermiculita na retenção de íons metálicos. *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* 71(3-1): 399-407, 1999.
- Souza, R.; Carvalho, S. M. L.; Garcia, J.; Márcio, R. L.; Sena, R. S. F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazonica.* 39(3): 661-668, 2009.

- Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Kimura, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. *Polímeros*. 15(3):218-223, 2005.
- Stollenwerk, K.G., & Grove, D.B. (1985). Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 14(1), 150-155, 1985.
- Sumathi, K.M.S.; Mahimairaja, S.; Naidu, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 96: 309-316, 2005.
- Thommes, M.; Kaneko K.; Neimark A. V.; Oliver, J. P.; Rodrigues-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface área and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87: 1052-1069, 2015.
- Toledo, T. V.; Belatto, C.R.; Pessoa, K.D.; Fontes, M.P.F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*. 36(3):419-425, 2013.
- Uddin, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308: 438 – 462, 2016.
- Ugarte, J.F.O.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A. Vermiculita. *Rochas e Minerais Industriais – CETEM*, 2 ed.: 865-887, 2008.

Zhang, K.; Xu, J.; Wang, K.Y.; Cheng, L.; WANG, J.; LIU, B. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 2121-2127, 2009.

World Health Organizaion. WHO. Chromium in Drinking-Water. Geneva: World Health Organization, 2003. 8 p.

USGS. Smectite Group. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/monstru.jpg>>. Acesso em: 7 ago. 2019.