

## HIERRO ELEMENTAL PARA REMOCIÓN DE NÍQUEL, COMÚNMENTE ENCONTRADO EN DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

### REMOVAL OF NICKEL WITH ELEMENTAL IRON, WHICH IS COMMONLY FOUND IN ACID MINE DRAINAGE

**Maria A. Liendo, Carlos H. Sampaio y Gelsa E. Navarro**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Centro de Tecnologia, LAPROM,  
Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15021, 91501-970 Porto Alegre - Brasil  
(e-mail: alejandra.liendo@ufrgs.br)

*Recibido: 07/12/2010 - Evaluado: 21/01/2011 - Aceptado: 22/02/2011*

#### RESUMEN

El objetivo de este estudio fue evaluar la remoción del  $\text{Ni}^{2+}$  con partículas de hierro comercial, pues este catión se encuentra frecuentemente en los drenajes ácidos de minas (DAM), que es uno de los problemas ambientales más serios en la industria minera que afecta fuentes de aguas naturales. Fueron realizados ensayos en laboratorio con hierro comercial y soluciones sintéticas que contienen  $\text{Ni}^{2+}$ , para observar tanto la cinética de remoción como los datos de equilibrio. Los resultados, mostraron que estos siguen el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir y que los datos cinéticos se ajustaron con la ecuación del modelo de adsorción de pseudo segundo orden. Se concluye del presente estudio que la remoción de níquel con hierro en estado elemental (HEE) es posible y ocurre de manera rápida.

#### ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the  $\text{Ni}^{2+}$  removal with commercial iron particles. That cation is often found in acid mine drainage (AMD), which is one of the most serious environmental problems in the mining industry that affects natural waters sources. Laboratory tests were performed with commercial iron and synthetic solutions containing  $\text{Ni}^{2+}$ , to observe not only the kinetic of the removal but the equilibrium data as well. The obtained data showed that these followed the Langmuir adsorption isotherm model while kinetic data were fitted with the pseudo second order equation of the adsorption model. This study concludes that the nickel removal with zero valent iron (ZVI) is possible and occurs quickly.

Palabras clave: remoción; adsorción; níquel; hierro  
Keywords: removal; adsorption; nickel; iron

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (DAM) se genera cuando minerales sulfurados, que originalmente se encuentran bajo tierra, son expuestos a la intemperie (en contacto con oxígeno y agua), resultando en aguas con bajo pH y alto contenido de metales disueltos. El DAM puede afectar en su paso a aguas superficiales y subterráneas. La exposición de estos minerales es causada mayormente por una deficiente gestión de residuos provenientes de la industria minera. Solo en el estado de Santa Catarina - Brasil, existen más de 1000 minas abandonadas y algunas de las que se encuentran activas, no han realizado el tratamiento adecuado de sus efluentes generando DAM, y por lo tanto, los ríos de la región sufren de serios problemas en su ecosistema (Lattuada et al., 2009).

Por otro lado, el hierro en estado elemental (HEE) está siendo ampliamente estudiado con el fin de ser utilizado como material en barreras permeables reactivas (BPR), las cuales son un método alternativo para remediar aguas subterráneas (Di Natale et al., 2008). El hierro se encuentra presente en la naturaleza en forma de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arseno-pirita ( $\text{FeAsS}$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), pero también en forma de óxidos como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y en forma de oxihidróxidos e hidróxidos como lepidocrocita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), goetita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) y ferrihidrita (Schwertmann y Cornell, 2000; Cotton y Wilkinson, 1978; Mahan, 1987). Podría esperarse por lo tanto que la introducción de hierro metálico y de sus productos de oxidación, en forma de BPR, en el medio ambiente no constituya una agresión al mismo. Se ha encontrado en la literatura, trabajos exitosos de aplicaciones de HEE para fines de remediación, por ejemplo, en los últimos diez años ha sido comprobada la eficacia de HEE en BPR para remover diversos contaminantes encontrados en aguas subterráneas. En estos trabajos, se evaluaron de forma exitosa, aguas contaminadas con  $\text{UO}_2$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ; siendo que, el mayor número de trabajos ha sido dirigido a la remediación de compuestos organo-clorados (Farrell et al., 2001; Puls et al., 1999; Johnson y Hallberg, 2005; Sasaki et al., 2008) y pocos fueron enfocados a la remoción de metales. Estos estudios fueron realizados en laboratorio, ya sea con soluciones sintéticas o con muestras de aguas contaminadas y en ellos se comprobó que el HEE puede actuar en la remoción de iones metálicos mediante diversos mecanismos, entre ellos, reacción electroquímica, adsorción o co-precipitación (Blowes et al., 2000; Wilkin y McNeil, 2003; Shokes y Möller, 1999; Shelp et al., 1995; Sasaki et al., 2008; Komnitsas et al., 2007; Cantrell et al., 1995). Por ejemplo; Ponder et al. (2001), afirman que el HEE sufre reacciones redox con agua y oxígeno disuelto, y que en el caso de una solución acuosa que contiene iones metálicos, otras reacciones electroquímicas con HEE podrían ocurrir. De esta afirmación puede suponerse que, si existen iones  $\text{Ni}^{2+}$  en el medio se deberían considerar las reacciones siguientes:



El HEE consecuentemente podría comportarse de forma diferente según el potencial de reducción del ion disuelto. Es decir, frente a metales con potencial estándar de reducción más negativos que el hierro -o muy cercano de este- no existe reducción del ion metálico en la superficie del hierro, y el mecanismo de remoción principal podría ser la adsorción o la formación de complejo. En el caso de metales con el potencial estándar de reducción más positivo que el del HEE, el mecanismo predominante es el de reducción. Sin embargo, para metales como el níquel, cuyo potencial estándar de reducción es levemente más positivo que el del hierro, según lo indicado por Li y Zhang (2007), no existiría un único mecanismo predominante de remoción. Por otro lado, debería considerarse que el hierro metálico en solución se oxida formando productos de corrosión, es decir óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos. Los óxidos posibles de formarse durante el ensayo deben ser considerados, principalmente, por la capacidad de adsorción que algunos poseen (Schwertmann y Cornell, 2000). Cabe agregar que existe la posibilidad de que el  $\text{Ni}^{2+}$  sea adsorbido sobre los productos de corrosión formados en la superficie de las partículas de hierro. Este hecho estaría de acuerdo con trabajos previos, donde fue demostrado que la remoción de cationes metálicos se ajustó a modelos de adsorción de Langmuir o de Freundlich (Sen et al., 2002; Huang et al., 2007; Kwon et al., 2010).

En trabajos anteriores ya se ha empleado el tratamiento de DAM utilizando HEE (Blowes et al., 2000), y pueden citarse los ensayos con HEE para evaluar tanto soluciones de laboratorio (simulando una DAM) como para tratar muestras reales de DAM. Wilkin y Mcneil (2003), analizaron soluciones de laboratorio conteniendo Al, Hg, As, Cd, Ni, Zn y un pH inicial promedio de 3,5 alcanzado luego del contacto con HEE el valor promedio de 9,4. Entre los estudios realizados con muestras reales de DAM se encuentra el de Shokes y Möller (1999), en donde fueron encontrados los cationes Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y un pH inicial de 2,3 el cual al final del ensayo presentó el valor de 7,2 y las concentraciones de iones metálicos disminuyeron. Un enfoque diferente, fue realizado en el trabajo de Shelp et al. (1995), al usar una muestra de DAM como solución electrolítica en una celda electroquímica. Los electrodos estaban compuestos por un bloque de pirita como cátodo y virutas de hierro como ánodo de sacrificio. Las virutas de hierro fueron consideradas, por estos autores, como hierro elemental. En este trabajo mencionado el HEE demostró capacidad para remover Cu, Al, Ni y Cd verificándose además que el pH aumentó de 3 para 5,6.

Los objetivos del presente trabajo fueron: verificar si es posible la remoción  $\text{Ni}^{2+}$  mediante partículas de HEE, identificar qué tipo de óxidos se forman sobre la superficie de las partículas usadas y sugerir el mecanismo, si es posible, por el cual este catión es removido.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico. El agua utilizada tanto para la preparación de la solución iónica, como para el lavado de los materiales de vidrio era desionizada con un desionizador marca Permuton. Además de agua desionizada, fue usado  $\text{HNO}_3$  adquirido de QUIMEX (0,1M) para el lavado de los materiales de vidrio, que presentaban mayor dificultad de limpieza debido a los productos de oxidación del hierro. Para preparar las soluciones se utilizó sulfato de Níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) adquirido de LABSYNTH y éstas fueron usadas inmediatamente después de su preparación. Los ensayos fueron realizados con partículas de hierro comercial granulado marca LAFAN. La distribución de diámetros de las partículas fue obtenida con un equipo a laser marca CILAS modelo 1064. Las masas usadas en los ensayos fueron pesadas usando una balanza analítica (Marca Sartorius Basic, modelo BA210S). Para las medidas de pH se usó un electrodo marca Quimis modelo SC09 y un pHmetro marca Digimed modelo DM-2. Las muestras fueron filtradas con Membranas Millex Millipore-cx 0,45  $\mu\text{m}$ . Fue usado un agitador orbital Tecnal TE-420 para los ensayos de adsorción.

### Ensayo cinético

Los ensayos fueron realizados sin agitación, en matraces beaker, donde primero fue dispuesto el HEE y luego 200 mL de la solución conteniendo el catión metálico de interés, en esta ocasión el  $\text{Ni}^{2+}$  y fueron realizados en duplicado. La solución poseía inicialmente una concentración de 226 mg/L, y un pH de 5,4; fue utilizada una masa de HEE de 0,2 g. Las muestras (~5 ml), eran retiradas a diferentes intervalos de tiempo con una jeringa provista de un filtro, después eran sometidas a medición de pH, posteriormente eran acidificadas para evitar precipitación y almacenadas a  $-4^\circ\text{C}$ . Al término del ensayo todas las muestras fueron enviadas para análisis de concentración al laboratorio de suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. La determinación de las concentraciones fue realizada mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Para caracterizar químicamente las muestras de hierro comercial fueron realizados espectros de difracción con rayos X (DRX) en el Instituto de Geociencias de la UFRGS, antes y después del ensayo. Para este fin, se utilizó un difractómetro Siemens-Bruker-AXS modelo D-5000 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , con barradura que comenzaba con  $2^\circ$  e finalizaba con  $72^\circ$ , y con velocidad de barradura de  $0.02^\circ \text{s}^{-1}$ . Para el método analítico fue definida la densidad de remoción  $q$  (mg/g) como la masa de  $\text{Ni}^{2+}$  (mg) removido por unidad de HEE (g). El cálculo de  $q$  fue realizado mediante la resta entre la concentración inicial ( $C_0$ ) y la concentración en el tiempo  $t$  ( $C_t$ ) de  $\text{Ni}^{2+}$  en mg/L. Este resultado fue dividido por la concentración de las partículas de HEE adicionado, en g/l. Se graficaron los valores de  $q$  vs  $C_t$ .

### Ensayo de equilibrio

Para los ensayos de adsorción fueron preparadas soluciones, a partir de una solución madre, para dar concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  con valores de 240, 175, 100, 65, 30 y 10 mg/L y con pH promedio de 6. Luego en cada erlenmeyer fue adicionada una masa de 0,2 g de partículas de hierro y posteriormente fueron agregadas las soluciones. Los erlenmeyers tapados, fueron enseguida dispuestos en un agitador con temperatura controlada de 25 °C y con una velocidad de rotación de 110 rpm. Un período de dos horas fue considerado suficiente para que el sistema alcance el equilibrio, a diferencia del ensayo cinético, las muestras fueron retiradas en un solo momento, es decir, en el tiempo correspondiente al equilibrio. Estas fueron retiradas con una jeringa que contenía un filtro de membrana Millipore de 0,45. En cada muestra fue medido el pH y luego estas fueron enviadas para analizar la concentración catiónica. Este ensayo también fue realizado en duplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las partículas de HEE

La distribución de diámetros de las partículas de HEE mostró un diámetro medio de 80  $\mu\text{m}$  (datos no mostrados). En las Figuras 1 y 2, pueden verse los espectros DRX para las partículas antes de su uso y luego del contacto con la solución, respectivamente. En el espectro XDR de las partículas de hierro comercial, tal como fueron recibidas, se observan los picos característicos del hierro (Figura 1) sin embargo, en la Figura 2 correspondiente a las partículas luego de ser usadas en el ensayo, además de identificarse los picos del hierro, fueron identificados algunos óxidos del mismo, estos fueron la lepidocrocita y la goethita. Como puede apreciarse en la Figura 2 no se observaron picos correspondientes al níquel.

Según Schwertmann y Cornell (2000), la formación de goethita es posible en amplios intervalos de pH pero a valores menores que 8, y esta formación ocurre mediante procesos de disolución y precipitación, lo que indicaría que el HEE podría haberse disuelto durante el ensayo formando productos de oxidación, entre los cuales se encuentran los oxihidroxidos goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

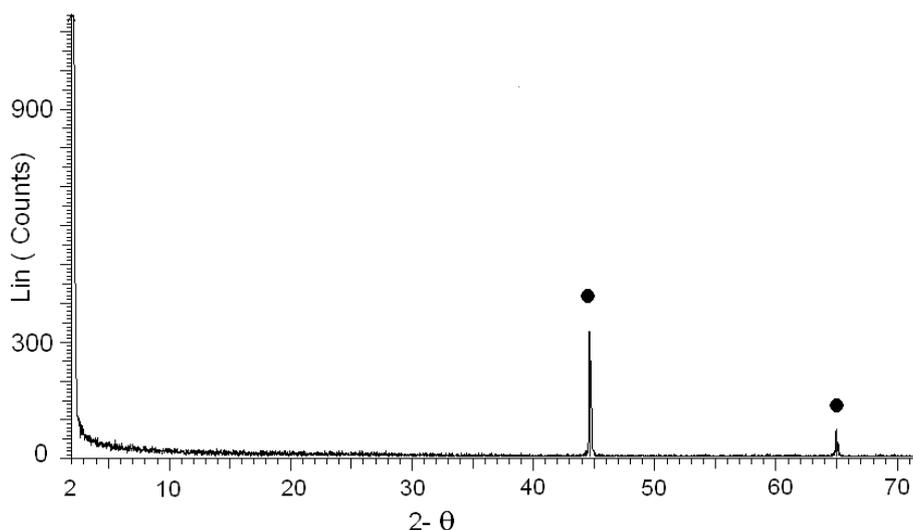


Fig. 1: Espectro XRD de HEE comercial antes de su uso. ●Hierro.

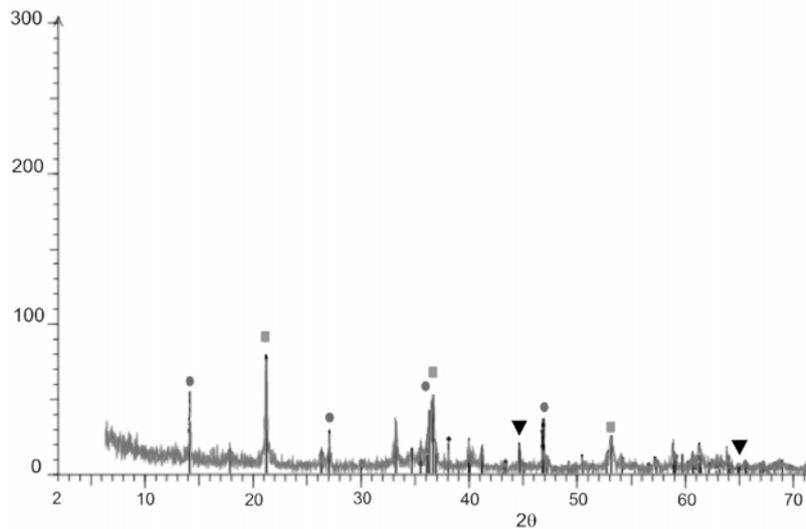


Fig. 2: Espectro XRD de las partículas después de su uso. ▼ Fe<sup>0</sup>, ● lepidocrocita, ■ goethita

Existe también evidencia de que pueden formarse productos de oxidación amorfos cuando el hierro se oxida rápidamente en solución. Se ha sugerido que entre estos productos de oxidación, se encuentra la ferrihidrita y en especial una de sus fases llamada óxido de hierro amorfo o HFO, por sus siglas en inglés. Este óxido de hierro amorfo posee una gran capacidad para adsorber Ni<sup>2+</sup> (Xu et al., 2007). Por otro lado, según lo mencionado por otros autores, debido a la alta velocidad de oxidación en la cual se forma la ferrihidrita, esta es poco cristalina y con tamaño de partículas muy pequeño resultando en una área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g, lo cual le confiere un importante rol como sorbente natural debido a encontrarse frecuentemente en ambientes naturales (Furukawa et al., 2002; Wilkin y Mcneil, 2003). La ferrihidrita también puede ser precursora de la lepidocrocita, cuya presencia podría explicarse debido a que ésta fase es cinéticamente favorecida en relación a la goethita. La ausencia de picos correspondientes al níquel podría deberse a su bajo porcentaje en peso en relación a la muestra analizada. En adición a esto se ha sugerido en la literatura especializada que, el Fe<sup>3+</sup> puede ser parcialmente substituido por otros cationes metálicos en la estructura cristalina de los óxidos. Cationes como el Ni<sup>2+</sup> pueden ser incorporados, en la estructura de óxidos de hierro, como ser en la ferrihidrita, para luego transformarse, mediante procesos de disolución/precipitación, en una estructura más estable (Schwertmann y Cornell, 2000). También hay evidencias de la incorporación del Ni<sup>2+</sup> en la síntesis de la magnetita, a partir de Fe<sup>2+</sup> en condiciones oxidantes y en pH en torno de 4,5 (Sidhu et al., 1978). Este hecho debe ser tenido en cuenta puesto que las mediciones de pH en este ensayo indicaron que éste permaneció oscilando en el valor de 4,7; lo que favorecería la ocurrencia de este fenómeno de sustitución en los óxidos de hierro identificados.

#### Densidad de remoción del HEE

Considerando ahora el aspecto termodinámico, según el potencial redox de las medias reacciones (1) y (2), en el equilibrio se tendría la siguiente reacción:



El potencial redox de esta reacción indica un valor de constante de equilibrio (K) del orden de  $2 \cdot 10^6$  y la razón entre las concentraciones estaría dada por la Ec. (4):

$$K = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}] \quad (4)$$

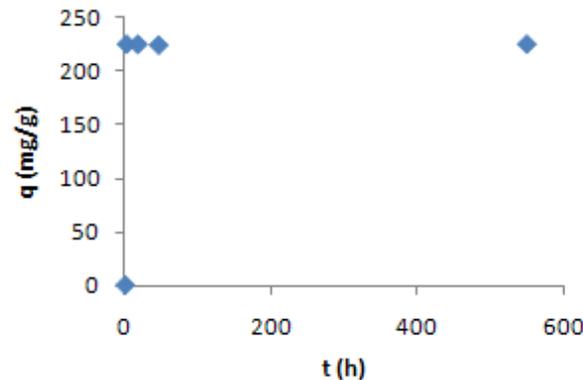


Fig. 3: Densidad de adsorción del HEE (q) en función del tiempo, para el Ni<sup>2+</sup>

Recordando que la concentración inicial de Ni<sup>2+</sup> es del orden 4. 10<sup>-3</sup>M (226 mg/L), si el mecanismo de remoción de Ni<sup>2+</sup> mediante Fe<sup>0</sup> fuese íntegramente redox debería esperarse una disolución de hierro del orden de 1.10<sup>4</sup> M. Sin embargo, la concentración final medida de hierro fue de solo 30 mg /L (~5.10<sup>-4</sup> M), lo que indica que otro mecanismo interfiere en la remoción de los cationes, lo cual coincide con lo afirmado por Li y Zhang (2007), quienes consideran que en la remoción de Ni<sup>2+</sup> con HEE no existe un único mecanismo. Además de lo mencionado, fue constatado que la concentración de Ni<sup>2+</sup> decreció a medida que el tiempo de contacto aumentó, alcanzando a los 23 días de ensayo un valor 0,002 mg/L.

La Figura 3, representa para este ensayo, la densidad de adsorción del HEE en función del tiempo. Es decir la tendencia de la cantidad masa de Ni<sup>2+</sup> removida por gramo de partículas de hierro, con el tiempo. De esta forma, las ordenadas corresponden a la densidad de adsorción q en mg/g y las abscisas corresponden al tiempo t en horas. Puede verse en el gráfico que la densidad de adsorción, es decir la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, en función del tiempo, indica una rápida -casi instantánea- adsorción de los cationes de níquel posiblemente sobre la superficie. La cantidad adicionada llegó a ser removida en los primeros minutos de ensayo puesto que se observó que el 99,98 % de Ni<sup>2+</sup> fue removido en las primeras 2 horas.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} - \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

Los datos de la densidad de adsorción en función del tiempo, mostrados en la Figura 3, se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden, correspondiente a la Ecuación 5, donde k es la constante de velocidad en (1/h), q<sub>t</sub> y q<sub>e</sub> son las densidades de adsorción en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente. De esta forma se obtuvo la constante de adsorción de pseudo-segundo orden (k) y la densidad de adsorción teórica en el equilibrio (q<sub>e</sub>), a partir de la pendiente y la intercepción de la regresión lineal de t / q frente a t. Los resultados de la regresión se resumen en la Tabla 1. Como puede observarse, el valor del coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) para este modelo fue la unidad y los valores de q teóricos y experimentales muestran un muy buen acuerdo. Este resultado sugiere que la adsorción de Ni<sup>2+</sup> sobre las partículas de hierro usadas en este ensayo está controlada por una cinética de adsorción de segundo orden. Así, el modelo de pseudo-segundo orden sugiere que el proceso que limita la velocidad de remoción es la adsorción química.

Tabla 1: Parámetros de la cinética de adsorción el níquel sobre HEE.

Modelo	Pseudo-segundo orden			
Sistema	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (1/h)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	q <sub>exp</sub> (mg/g)
Sistema Ni-Fe Comercial	1	0,273	250	225

Los datos de equilibrio fueron ajustados mediante los modelos de Freundlich y Langmuir. La Ecuación 6 representa la ecuación de Freundlich linealizada en donde  $k_f$  y  $n$  son constantes de Freundlich relativas a la densidad de adsorción y a la intensidad de adsorción respectivamente (Huang et al., 2007). La Ecuación 7 representa la ecuación de Langmuir linealizada, donde  $k_L$  es una constante,  $q_m$  y  $q_e$  son las densidades de adsorción máxima de la monocapa y de la de equilibrio respectivamente. Sus correspondientes parámetros y factores de correlación son mostrados en la Tabla 2. El análisis de los coeficientes de regresión muestra un mejor ajuste con el modelo de Langmuir, sugiriendo también que la remoción puede haberse dado mediante adsorción química. Cabe agregar que, de acuerdo con Hall et al. (1996) la principal característica de la isoterma de Langmuir puede ser expresada en términos de la constante adimensional  $k_a$ , la cual está definida como  $(1+k_L C_0)^{-1}$ . Donde  $C_0$  es la concentración inicial del catión en mg/L y  $k_L$  es la constante de Langmuir. El valor del parámetro  $k_a$  obtenido se encuentra entre cero y la unidad, lo cual indica que en este sistema la adsorción es favorable. Estos resultados que demuestran que el  $Ni^{2+}$  puede ser adsorbido sobre la superficie que contiene óxidos de hierros están de acuerdo con Sen et al. (2002), quienes sugieren que el  $Ni^{2+}$  puede adsorberse específicamente sobre óxidos de hierro ya sea mediante fuerzas de atracción química o mediante fuerzas electrostáticas.

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

A pesar de que, en este trabajo fue estudiado un único ion en la solución, la eficiente remoción de  $Ni^{2+}$  utilizando HEE coincide con los resultados de trabajos previos, de otros autores, en los que las soluciones de estudio contenían varios cationes. Pueden ser citados, por ejemplo, el trabajo de Wilkin y Mc Neil (2003), cuya solución sintética simulaba una DAM, la cual poseía un pH y una concentración inicial de 3,5 y 4,6 mg/L respectivamente, alcanzando los valores finales de pH 9,4 y 0,01 mg/L. De la misma manera puede ser citado el trabajo de Shokes y Möller (1999), quienes evaluaron el comportamiento de una DAM real con un valor de pH de 2,3 y una concentración de cationes de 1,3 mg/L, los autores encontraron al final del ensayo un pH 7,2 y una remoción total de los iones de níquel. Por otro lado Shelp et al. (1995), al estudiar una muestra de DAM con 0,120 mg/L de iones de níquel y pH 3, verificaron a los 25 días de ensayo 0,08 mg/L de  $Ni^{2+}$  y un pH de 5,6.

Tabla 2: Parámetros de las isotermas de Freundlich y Langmuir en la adsorción de  $Ni^{2+}$  sobre HEE

Sistema	Freundlich			Langmuir			
	$K_f$	$n$	$R^2$	$Q_m$	$k_L$	$k_a$	$R^2$
Ni-FePA	0,111	2,353	0,803	0,809	0,095	0,149	0,992

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio se puede decir que la remoción de níquel con HEE es posible y ocurre de manera rápida. En concordancia con lo encontrado en trabajos previos, los resultados del presente estudio indican que el níquel no es removido con HEE mediante un único mecanismo, debiendo ser considerados los fenómenos redox juntamente con otros mecanismos.

La formación de productos derivados de la oxidación del hierro, es decir; óxidos, oxihidróxidos e/o hidróxidos tienen influencia también en el mecanismo de remoción debido a sus densidades de adsorción y a la posible tendencia de incorporar cationes en sus estructuras cristalinas. Los datos cinéticos se ajustaron al modelo de adsorción de pseudo segundo orden y los resultados obtenidos del ensayo de adsorción se ajustaron mejor con la isoterma de Langmuir.

**AGRADECIMIENTOS**

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq, por el apoyo financiero

**REFERENCIAS**

Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Benner, S.G.; Mcrae, C.W.T.; Bennett, T.A.; Puls, R.W. (2000); *Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers*. Journal of Contaminant Hydrology: 45, 123-137.

Cantrell, K.J.; Kaplan, D.I.; Wietsma, T.W. (1995); *Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater*. Journal of Hazardous Materials: 42, 201-212.

Cotton, F.A.; Wilkinson, G. (1978). *Química Inorgánica*. Traducido por Horacio Macedo. John Wiley and Sons. New York. Libros Técnicos e Científicos. pp 418-422.

Di Natale, F.; Di Natale, M.; Greco, R.; Lancia, A.; Laudante, C.; Musmarra, D. (2008); *Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers*. Journal of Hazardous Material: 160, 428-434.

Farrell, J.; Wang, J.; O'Day, P.; Conklin, M. (2001); *Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media*. Environ Sci. Technol.: 35, 2026-2032.

Furukawa, Y.; Kim, J.; Watkins, J.; Wilkin, R.T. (2002); *Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron*. Environ. Sci. Technol.: 36, 5469-5475.

Johnson, D.B.; Hallberg, K.B. (2005); *Acid mine drainage remediation options: a review*. Science of the Total Environment: 338, 3-14.

Hall, K.R.; Eagleyon, L.C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T. (1996); *Pore and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern conditions*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamental: 5, 212-232.

Huang, Y.; Hsueh, C.; Cheng, H.; Su, L.; Chen C. (2007); *Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide*. Journal of Hazardous Materials: 144, 406-411.

Komnitsas, K.; Bartzas, G.; Fytas, K.; Paspaliaris, I. (2007); *Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions*. Minerals Engineering: 20, 1200-1209.

Kwon, J.; Yun S.; Lee, J.; Kim, S.; Jo, H. (2010); *Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption*. Journal of Hazardous Materials: 174, 307-13.

Lattuada, R.M.; Menezes, C.T.B.; Pavei, P.T.; Peralba, M.C.R.; Dos Santos, J.H.Z. (2009); *Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil*. Journal of Hazardous Materials: 163, 531-537.

Li, X.; Zhang, W. (2007); *Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles -A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)*. J. Phys. Chem. C: 111, 6939-694.

Mahan, B.H. (1987); *Química (Curso Universitario)*. Addison-Wesley, 3ra. Edición. Fondo Educativo Interamericano S.A. México, pp. 673-675.

Ponder, S.M.; Darab, J.G.; Caulder, D.; Craig, I.; Davis, L.; Edelstein, N.; Lukens, W.; Nitsche, H.; Rao, L.; Shuh, D.K.; Mallouk, T.E. (2001); *Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants*. Chem. Mater.: 13, 479-486.

Puls, R.W.; Paul, C.J.; Powell, R.M. (1999); *The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test*. Applied Geochemistry: 14, 989-1000.

Sasaki, K.; Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Gould, W.D. (2008); *Immobilization of Se(VI) in mine drainage by permeable reactive barriers: column performance*. Applied Geochemistry: 23, 1012-1022.

Sen, T. K.; Mahajan, S.P.; Khilar, K.C. (2002); *Adsorption of  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  on iron oxide and kaolin and its importance on  $Ni^{2+}$  transport in porous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects: 211, 91-102.

Schwertmann, U.; Cornell, R.M. (2000); *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, New York. 163p.

Sidhu, P.S.; Gilkes, R.J.; Posner, A.M. (1978); *The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry: 40, 429-435.

Shelp, G.S.; Chesworth, W.; Spiers, G. (1995); *The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method-I. Employing scrap iron as the sacrificial anode*. Applied Geochemistry: 10, 705-713.

Shokes, T.E.; Möller, G. (1999); *Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal*. Environ. Sci. Technol.: 33, 282-287.

Wilkin, R.T.; Mcneil, M.S. (2003); *Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage*. Chemosphere: 53, 715-725.

Xu, Y.; Axe, L.; Boonfueng, T.; Tyson, T.A.; Trivedi, P.; Pandya, K. (2007); *Ni(II) complexation to amorphoushydrous ferric oxide: An X-ray absorption spectroscopy study*. Journal of Colloid and Interface Science: 314, 10-17.

