BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20943

*Recebido e
14/02/05
Kavino34
n. 1101*

*Dedalus: 1425869
DBDCA: 26746
Terminal OK*

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE FERRO ZERO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Wellington da Silva Pereira

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

SÃO PAULO

DEDALUS - Acervo - CQ

30100010350

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

P436e Pereira, Wellington da Silva
Estudo da aplicação de ferro zero no tratamento de efluente
têxtil / Wellington da Silva Pereira. -- São Paulo, 2004.
87p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Freire, Renato Sanches

1. Eletroquímica 2. Metal : Química ambiental 3. Poluição
industrial I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador.

541.37 CDD

“Estudo da aplicação de ferro zero no tratamento de efluente têxtil”

WELLINGTON DA SILVA PEREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ - USP

Profa. Dra. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
19 DE NOVEMBRO DE 2004.

*Aos meus pais,
Sílvia (in memoriam) e Bernadete, por todo
amor a mim dedicado. Aos meus irmãos,
Silvinho, Silvano e Washington pelo apoio e
incentivo. A Liliâne por estar sempre ao meu
lado....amo todos vocês.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Renato por ter me dado a oportunidade de participar do seu grupo de trabalho e por ter acreditado nesse fruto de tantos esforços e obstáculos... obrigado seria pouco...

Aos amigos Thiago, Tereza, Perpétua, Amira e Jean, que durante meu trabalho muito me ensinaram, apoiaram e incentivaram.

A Suely da Dystar pelo fornecimento dos corantes e principalmente pela amizade de anos.

A Renova Resíduos por ceder o pó de ferro utilizado neste estudo.

Ao Prof. Dr. Fábio Rocha pela gentileza em abrir as portas de seu laboratório, viabilizando as caracterizações espectrofotométricas.

Ao Prof. Dr. Jorge Massini pela contribuição das análises de voltametria.

A Profa. Dra. Silvia Agostinho pelas discussões a respeito dos fenômenos de corrosão de superfícies metálicas.

A Miriam e Antônio Carlos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica pelas análises de carbono orgânico.

Aos amigos da CLARIANT.

Aos funcionários do IQ-USP, especialmente ao Milton, Emiliano, Paulinho e Chico.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho de mestrado descreve o estudo da viabilidade da aplicação de ferro de valência zero no tratamento de quatro classes de corantes muito utilizados pela indústria têxtil: corante preto remazol B (azo), vermelho remazol RB 133 (triazina), azul remazol brilhante RN (antraquinona) e turquesa remazol G 133 (ftalocianina). O processo também foi aplicado na remediação de um efluente têxtil.

O Fe^0 mostrou uma grande eficiência na degradação dos corantes estudados, empregando-se uma concentração de Fe^0 de 5 g L^{-1} (oriundo de um resíduo de processo metalúrgico) no tratamento de soluções de azocorantes com concentração de 100 mg L^{-1} , obteve-se uma taxa de descoloração superior a 90% em apenas 15 minutos de tratamento. Uma característica bastante favorável do processo proposto foi sua ampla faixa operacional de pH, observando-se uma degradação do grupo cromóforo superior a 80% para soluções com pH entre 1,5 e 9 (sendo a faixa ótima observada entre 3 e 5). O processo também se mostrou pouco susceptível a variações na concentração de corante (faixa estudada: $25 - 150 \text{ mg L}^{-1}$).

Por outro lado, a eficiência do tratamento com ferro de valência zero mostrou-se dependente do tamanho de partícula, da massa e da superfície do material metálico. O mecanismo de degradação também variou em função do emprego de condições anaeróbias ou aeróbias. Para 15 minutos de tratamento, a descoloração dos corantes e do efluente têxtil atingiu níveis ao redor de 95% independente da condição anaeróbia/aeróbia. Entretanto na presença de O_2 , observou-se uma redução do carbono orgânico total de até 75% (contra cerca de 25% na condição anaeróbia), mostrando que quando esta espécie aceptora de elétrons está presente, o mecanismo envolve etapas de oxidação, provavelmente associadas a reações do tipo Fenton. O processo de tratamento empregando Fe^0 apresentou uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação dos grupos cromóforos e para a mineralização da matéria orgânica dos corantes e do efluente real. Para os

corantes, as constantes cinéticas apresentaram a seguinte ordem: ftalocianina < azo < antraquinona < triazina. De um modo geral, o processo remediativo estudado apresentou boas características, que o capacitam como uma alternativa promissora para o tratamento de corantes e efluentes têxteis.

“EVALUATION OF ZERO-VALENT IRON IN TEXTILE EFFLUENT TREATMENT”

This work describes a study to evaluate the viability of zero-valent iron in the treatment of four classes of dyes that are commonly used in the textile industry: Remazol Black B (azo), Remazol Red RB133 (triazine), Remazol Brilliant Blue RN (anthraquinone) and Remazol Turquoise G133 (phtalocyanine). The process was also applied in the textile effluent remediation.

Fe^0 process showed a great efficiency in the degradation of the studied dyes, it was obtained a discoloration level higher than 90% in just 15 minutes of treatment employing 5 g L^{-1} of Fe^0 (obtained from a metallurgic residue) in the degradation of 100 mg L^{-1} azodye solutions. A quite favorable characteristic of the proposed process was the wide pH operational range; the degradation of chromophore group was upper to 80% for azodye solutions with pH between 1,5 and 9 (the optimum range observed between 3 and 5). The process showed low susceptibility to variations in dye concentration (studied range: $25 - 150 \text{ mg L}^{-1}$).

On the other hand, the efficiency of the treatment with zero-iron valence zero was dependent on particle size, mass and surface of the metallic material. The degradation mechanism also varied as function of anaerobic and aerobic conditions. For 15 minutes of treatment, the discoloration of studied dyes and textile effluent reached levels around 95% independent of anaerobic/aerobic condition. However, in the presence of O_2 , the total organic carbon showed a reduction up to 75% (versus just around 25% observed in the anaerobic condition). These results showed that when this electron acceptor species is present, the mechanism involves oxidation stages, probably associated with type Fenton reactions. The treatment using Fe^0 presented pseudo-first order kinetics for the degradation of chromophore groups and for organic matter mineralization. The kinetic constants presented

the following order for the studied dyes: phtalocyanine < azo < anthraquinone < triazine. In general, the studied remediative process showed some good characteristics, which makes it a promising alternative for the treatment of dyes and textile effluents.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
GLOSSÁRIO	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Custo da água x processos produtivos	2
1.2. Efluente industrial têxtil e processos de tratamento	4
1.3. Remediação com ferro de valência zero	14
1.4. Aplicações do processo redutivo com Fe^0	19
2. OBJETIVOS	28
2.2. Objetivos específicos	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. Reagentes	29
3.2. Controle analítico	31
3.2.1. Determinação da degradação (descoloração)	32
3.2.2. Determinação da mineralização	32
3.3. Determinação do pH	33
3.4. Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)	33
3.5. Determinação de ferro total durante o tratamento	34
3.6. Determinação da adsorção do corante ao Fe^0	35
3.7. Caracterização eletroquímica dos corantes	35
3.8. Sistema de tratamento	36
3.9. Tratamento da superfície do Fe^0	36
3.10. Separação das diferentes granulometrias do pó de ferro	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. Influência da superfície do Fe^0 no processo de degradação	38
4.2. Influência do pH da solução a ser tratada no processo de degradação	42

4.3. Influência da granulometria do pó de ferro no processo de degradação	44
4.4. Influência da massa de pó de ferro no processo de degradação	46
4.5. Influência da concentração do azocorante no processo de degradação	48
4.6. Teste de repetibilidade da mesma porção de Fe^0 para tratar a solução de azocorante	49
4.7. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o processo de tratamento do azocorante.	52
4.8. A influência das condições aeróbias e anaeróbias no processo de degradação com Fe^0 à solução de azocorante	53
4.9. Redução do teor de matéria orgânica do azocorante durante o processo de tratamento com Fe^0 sob condições anaeróbias	58
4.10. Mineralização do azocorante durante o processo de tratamento com Fe^0 em condições aeróbias	63
4.11. Verificação da existência de geração de reações de Fenton	66
4.12. A cinética de reação do processo Fe^0 na degradação de diferentes classes de corantes – um estudo comparativo	67
4.13. Mineralização dos corantes no processo de remediação com Fe^0	70
4.14. Degradação e mineralização do efluente têxtil	71
5. CONCLUSÃO	74
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	76
7. REFERÊNCIAS	77
8. CURRICULUM VITAE	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema convencional de tratamento biológico por lodos ativados.	11
Figura 2. Rotas de dehalogenação de organoclorados em sistema $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$: A) transferência direta de elétrons da superfície metálica para o organoclorado adsorvido na superfície do Fe^0 ; B) redução do composto alvo pelo Fe^{2+} produzido pela corrosão do ferro metálico; C) hidrogenação do poluente organoclorado pelo H_2 formado em condições anaeróbias.	18
Figura 3. Esquema da parede permeável, constituída por grânulos de areia e ferro metálico, utilizada na descontaminação de águas subterrâneas contaminadas com compostos organoclorados.	20
Figura 4. Estrutura dos pesticidas organoclorados benomyl (A); dicamba (B) e picloram (C).	22
Figura 5. Estruturas químicas dos corantes utilizados neste estudo.	31
Figura 6. Espectro de absorção UV-Visível de uma solução do azocorante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} antes (A) e após o tratamento com 5 g L^{-1} de Fe^0 (pH 3) durante 30 minutos (B).	38
Figura 7. Espectro de absorbância UV-Visível Remediação de uma solução 25 mg L^{-1} do azocorante Preto Remazol B (pH 3) antes (A) e após o 30 minutos de tratamento com 5 g L^{-1} de Fe^0 pré-tratado com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ por 1 min (B).	41
Figura 8. Efeito do pH na eficiência do processo remediativo com Fe^0 na descoloração de uma solução de corante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} , 500 mg de pó de ferro e tempo de tratamento: 30 min.	43
Figura 9. Efeito do tamanho de partícula na eficiência do processo remediativo com Fe^0 na descoloração de uma solução de corante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} , 500 mg de pó de ferro, pH 3, tempo de tratamento: 15 min. Espectros de absorbância no UV-Visível do corante sem tratamento (A); após tratamento com partículas maiores que $350 \mu\text{m}$ (B), entre 350 e $250 \mu\text{m}$ (C) e menores que $250 \mu\text{m}$ (D).	45
Figura 10. Relação da massa de Fe^0 (granulometria $<250 \mu\text{m}$) e a porcentagem de degradação de 100 mL da solução 25 mg L^{-1} de Preto Remazol B, pH 3, tempo de tratamento: 15 min.	47
Figura 11. Efeito da variação na concentração de azocorante na eficiência do processo remediativo com Fe^0 na descoloração do azocorante Preto Remazol B. Condições: 100 mL de solução do corante, 500 mg de pó de Fe^0 , pH 3, tempo de tratamento: 15min.	49

- Figura 12.** Estudo do reemprego de uma mesma porção de 500 mg Fe^0 na descoloração de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B, pH 3 e tempo de 15 min. Entre cada remediação, o Fe^0 foi submetido a uma etapa de pré-tratamento com HCl 1 mol L^{-1} durante 1 minuto. 50
- Figura 13.** Distribuição dos espécies de ferro em solução aquosa pH≤5. 52
- Figura 14.** Estudo cinético do efeito da presença de oxigênio na descoloração de 100 mL da solução 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B em condições: aeróbia (O_2) e anaeróbia (N_2), 500 mg de pó de Fe^0 e pH 3. 54
- Figura 15.** Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a descoloração do azocorante Preto de Remazol B com Fe^0 sob condições anaeróbias. 56
- Figura 16.** Estudo do reemprego de uma mesma porção de 500 mg Fe^0 na descoloração, sob condições aeróbias e anaeróbas, de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B, pH 3 e tempo de 15 min. Entre cada remediação, o Fe^0 foi submetido a uma etapa de pré-tratamento com HCl 1 mol L^{-1} durante 1 minuto. 58
- Figura 17.** Mecanismo anaeróbio da degradação do azocorante alaranjado ácido II empregando-se Fe^0 . 60
- Figura 18.** Termogramas do pó de ferro sem tratamento ácido de superfície. 62
- Figura 19.** Termogramas do pó de ferro após tratamento ácido de superfície. 62
- Figura 20.** Termogramas do pó de ferro após remediação à solução de corante Preto Remazol B 100 mg L^{-1} ; 500 mg Fe^0 , pH 3; 15 min. 63
- Figura 21.** Porcentagem de mineralização de 100 mL da solução 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B tratado com ferro zero sob condições aeróbias (O_2 36 L h^{-1}), 500 mg Fe^0 e pH 3. 64
- Figura 22.** Mecanismo aeróbio da degradação do azocorante alaranjado ácido II empregando-se Fe^0 . 65
- Figura 23.** Porcentagem de mineralização de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} dos corantes Azul Remazol Brilhante RN, Preto Remazol B, Vermelho Remazol RB 133, Turquesa Remazol G 133, tratados com ferro zero sob condições aeróbias (O_2 36 L h^{-1}), 500 mg Fe^0 e pH 3. 71
- Figura 24.** Degradação de 100 mL do efluente têxtil em condição aeróbia, 500 mg Fe^0 , pH 3. 72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos corantes avaliados neste estudo.	29
Tabela 2. Principais elementos constituintes do pó de ferro cedido pela empresa de beneficiamento. Valores nominais fornecidos pela empresa.	30
Tabela 3. Características iniciais do efluente da indústria têxtil.	30
Tabela 4. Constantes de velocidade de degradação dos diferentes corante nas condições aeróbia e anaeróbia.	68

GLOSSÁRIO

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

COT – carbono orgânico total.

Degradação – transformação/fragmentação das moléculas poluentes em espécies sem as características deletérias iniciais.

DBO – demanda bioquímica de oxigênio, é a quantidade de oxigênio necessária para que microrganismos oxidem sob condições específicas a matéria orgânica, é expressa em mg L^{-1} .

DQO – demanda química de oxigênio, é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, é expressa em mg L^{-1} .

EPA – agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América.

Fe⁰ – ferro de valência zero (ferro estado de oxidação zero).

Lodos ativados – tratamento de efluentes que utiliza microrganismos para realizar a oxidação aeróbia dos poluentes, possui a característica de recirculação de parte da biomassa do tanque de decantação para o tanque de aeração, reduzindo o tempo de retenção do efluente.

Mineralização – completa oxidação do poluente orgânico a dióxido de carbono, água e sais minerais.

OD – oxigênio dissolvido, é a quantidade de oxigênio necessário para a respiração de microrganismos aeróbios.

·OH – radical hidroxila.

POA – processo oxidativo avançado.

UV – luz ultravioleta.

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. O volume total de água na Terra é estimado em 1,34 bilhões de Km³, mas somente 2,7% deste valor correspondem à água doce, sendo que boa parte desta água encontra-se congelada nos pólos (cerca de três quartos) ou armazenada em depósitos subterrâneos^{1,2}. Os lagos, riachos, córregos e rios, que são as principais fontes de água potável, representam em seu conjunto apenas aproximadamente 0,01% do suprimento total de água¹. Devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,1 bilhão de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água¹. Apesar da porcentagem reduzida de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizado pelo homem, sendo fundamental em uma ampla gama de atividades, tais como: abastecimento público; processos produtivos industriais; agropecuária (responsável por 70% do consumo da água em nosso país¹); recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos inerentemente produzidos durante as atividades antropogênicas¹.

O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo¹. Até o final do século passado, a água era tida como

um recurso abundante e praticamente inesgotável. Infelizmente, esta concepção mostrou-se equivocada, pois constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a disponibilidade de água potável, muitas destas mudanças são decorrentes das atividades humanas (desmatamento, emprego indiscriminado de defensivos agrícolas, assoreamento de rios e nascentes, impermeabilização dos solos, poluição da atmosfera, ocupação de mananciais, etc.). Além destes problemas, tem-se ainda uma série de carências quanto ao planejamento urbano (regiões de mananciais encontram-se ocupadas pela população de menor poder aquisitivo dos grandes centros urbanos; há um alto grau de concentração humana em determinadas áreas; etc.) e quanto à racionalização do uso da água (há enormes desperdícios durante sua distribuição e utilização, dependendo a região metropolitana estima-se um perda entre 40% e 75% do total de água fornecida a população)³. Não obstante, uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos, que constantemente são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de remediação.

1.1. Custo da água x processos produtivos

Este panorama mostra que a atual forma de apropriação e gerenciamento dos recursos hídricos não é mais adequada. A sociedade civil, principalmente por meio de organizações não governamentais (ONGs) e pela mídia, tem pressionado o poder público para tomar medidas que revertam este quadro⁴. Em 1995 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de

Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e dois anos depois foi sancionada a Lei nº 9.433 que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos¹. Para implementar esse gerenciamento, no ano de 2000, foi criada a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água⁴.

A nova legislação reconhece os recursos hídricos como bem público, de valor econômico, cuja utilização deve ser controlada e taxada. Esta questão tem gerado muita polêmica e induzido novas posturas nos ramos produtivos, principalmente no industrial. Assim, a preocupação do uso racional da água vem sendo norteadas basicamente em função de seu custo, que tende a aumentar devido aos conceitos de consumidor pagador e poluidor pagador regidos pela legislação ambiental^{4,5}. Além disso, a sociedade ("clientes") tem se tornado cada vez mais crítica e exigente com relação à qualidade e ao impacto ambiental dos produtos que consome. Isto tem levado as indústrias a buscarem novos processos em suas linhas produtivas visando satisfazer esta nova demanda⁴. Desta maneira, as questões ambientais vêm sendo agregadas aos negócios, as empresas que se preocupam em minimizar o impacto de seus rejeitos ao meio ambiente tem conseguido agregar valor aos seus produtos, por outro lado, aquelas que mantiverem a postura de aumentar seus lucros e compartilhar poluentes tendem a perder competitividade.

Apesar destas novas orientações, as atividades humanas continuam

provocando um grande impacto nos ecossistemas aquáticos, sendo que os despejos de efluentes industriais e domésticos constituem a maior fonte antrópica de compostos químicos que são lançados nos corpos d'água^{6,7}. O impacto da descarga de substâncias poluentes nos corpos receptores, como rios e lagos, tem sido muito forte. Uma consequência daninha imediata e bastante visível é a morte, cada vez mais freqüente, de peixes e outros organismos aquáticos. Além disso, efeitos subseqüentes como bioacumulação e penetração de compostos tóxicos na cadeia alimentar dos sistemas aquáticos têm sido constantemente detectados em vários corpos d'água⁸⁻¹¹. Esta situação tem provocado sérios problemas ecológicos e graves consequências para a saúde e bem estar do homem^{2,8,12}.

1.2. Efluente industrial têxtil e processos de tratamento

Dentre os vários segmentos produtivos que podem degradar a qualidade dos ambientes aquáticos, as indústrias têxteis possuem grande destaque, pois são geradores de grandes volumes de efluentes, com alta carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, forte coloração e pouca biodegradabilidade^{5,13-17}. Esses efluentes também possuem grande propensão para alterar ciclos biológicos, devido à sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas^{18,19}. O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno/médio porte equivale ao volume de resíduos gerados por aproximadamente 7.000 pessoas ou, ainda, ao de 20.000 pessoas considerando-se o teor de material orgânico²⁰. A etapa de tingimento é uma das mais importantes dentro do processo

produtivo têxtil, pois essa fase é responsável por fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, como por exemplo, um elevado grau de fixação dos corantes (mesmo após uso prolongado e sucessivas etapas de lavagem e transpiração). Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda devem ser economicamente viáveis²¹.

De modo geral, os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado sobre a fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

- a) Corantes Reativos** - são corantes contendo um grupo eletrofílico (chamado reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas; com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas²². Há vários tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes²².

- b) Corantes Diretos** - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose por meio de interações do tipo Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.
- c) Corantes Azóicos** - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, como por exemplo, o naftol que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN^{2+}) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra permite um tingimento das fibras celulósicas com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade²².
- d) Corantes Ácidos** - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm grande importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado se liga à fibra por meio do par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes

caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação²².

e) Corantes à Cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Uma etapa subsequente de oxidação pelo ar e/ou peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra²².

f) Corantes de Enxofre - É uma classe de corantes constituída por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são re-oxidados, subsequente, sobre a fibra pelo contato com ar²².

g) Corantes Dispersivos - Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas na forma de suspensões. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser baixo e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura

ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica²².

- h) Corantes Pré-Metalizados** - Estes corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas²².
- i) Corantes Branqueadores** - As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixos comprimentos de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido obtida pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ($-N=CH-$) ou etilênicos ($-CH=CH-$) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta²².

Infelizmente o processo de tingimento também possui destaque do ponto de vista ambiental, pois cerca de 30% dos corantes utilizados neste processo não se fixam nas fibras e são descarregados como efluentes nos corpos d'água^{21,23-25}. Para atender a demanda dos clientes por uma enorme variedade de cores e tons, as empresas têxteis têm a sua disposição mais de 10.000 corantes²², com destaque para classe dos azocorantes (grupo cromóforo: -N=N-) que representam cerca de 60% do mercado mundial de corantes utilizados pelas indústrias têxteis^{5,26}. Muitos corantes não são tóxicos, sendo que alguns deles são largamente utilizados em cosméticos, na produção de remédios e no processamento industrial de alimentos²⁷. Por outro lado, vários estudos têm demonstrado que os efeitos maléficos da presença de azocorantes nos corpos d'água vão muito além da poluição visual (mudanças na intensidade e na tonalidade da coloração das águas), pois a alteração na penetração da luz devido a interação desta com os corantes pode interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, especialmente no processo de fotossíntese e na oxigenação do corpo d'água^{5,15}. Vários corantes, especialmente os pertencentes a classe dos azocorantes, costumam ser associados com o surgimento de câncer no organismo; a genotoxicidade destes corantes tem sido estudada em uma série de trabalhos²⁸⁻³², sendo que pesquisas recentes revelam que alguns azocorantes apresentam-se mutagênicos à *Salmonella*³¹. Segundo Umbuzeiro e col.³¹ o potencial deletério depende dos grupos substituintes em relação ao anel aromático e o grupo amino. Por exemplo, 3-metoxi-4-aminoazobenzeno (3-OMe-AAB), é um potencial hepatocarcinogênico em

ratos e causa forte mutagenicidade em bactérias, entretanto o 2-metoxi-4-aminoazobenzeno (2-Ome-AAB), é aparentemente não carcinogênico para ratos e um forte mutagênico para bactérias³¹. Os azocorantes podem entrar no corpo humano por meio de ingestão e podem ser metabolizados à aminas aromáticas por azoredutase e microrganismos intestinais³².

Para tentar minimizar estes efeitos, os processos de remediação de efluentes mais utilizados pela maioria das indústrias estão baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos (exemplo: adsorção, coagulação e/ou precipitação) seguido de tratamento biológico, principalmente pelo sistema de lodos ativados^{5,13}.

O tratamento físico-químico preliminar permite uma certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes processos promovem somente uma transferência de fase (no caso dos efluentes, do meio aquoso para sólido) persistindo o problema do ponto de vista ambiental¹³.

Já o tratamento com lodos ativados é um dos sistemas biológicos de degradação de maior eficiência, sendo o mais empregado pela maioria das indústrias¹³. Devido a sua versatilidade, este método é capaz de remediar uma ampla gama de compostos orgânicos poluentes¹³. O processo consiste basicamente de um tanque de aeração, onde o efluente é adicionado e agitado na presença de microrganismos e ar, nesta etapa ocorre a oxidação da matéria orgânica do efluente. O sistema é dotado ainda de um tanque de sedimentação, no qual são sedimentados os flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração (Figura 1)^{5,13}. Uma

característica do sistema de lodos ativados é a recirculação de uma grande proporção de biomassa, fazendo com que boa parte dos microrganismos permaneçam por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos e reduz o tempo de retenção do efluente.

Figura 1. Esquema convencional de tratamento por lodos ativados¹³.

Infelizmente, este tipo de processo apresenta os inconvenientes de ser susceptível à composição do efluente (cargas de choque), requerem um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes; produz grande volume de lodo e ainda necessita de uma grande área territorial às instalações¹³. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microrganismos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos, ficando adsorvidos nos flocos de lodo, o que gera um novo problema a respeito da disposição final desta biomassa contaminada (ela acaba atuando apenas como um agente transferidor de fase dos poluentes).

Devido o mercado necessitar de corantes cada vez mais estáveis frente às influências físico-químicas, não é surpreendente o fato desta estabilidade refletir contra a ação dos microrganismos. Em geral, os corantes não são biodegradáveis no curto prazo de retenção dos processos de tratamento biológicos.

Em função destas limitações, existe uma necessidade imediata pelo desenvolvimento e utilização de processos que realmente possam degradar, ou preferencialmente mineralizar, as espécies poluentes e assim, garantir a qualidade de nossos recursos hídricos⁴. Com este objetivo, a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA) na remoção/oxidação de compostos poluentes têm sido muito estudada³³⁻⁴⁴. No ano de 1894, H.J.H. Fenton mostrou que íon de ferro II em presença de peróxido de hidrogênio promovia eficazmente a oxidação do ácido maléico⁴⁵. Entretanto, a potencialidade desta reação oxidativa não foi reconhecida até o ano de 1930, pois os mecanismos envolvidos ainda não estavam elucidados. Em 1934, trabalhos subsequêntes comprovaram que a combinação de peróxido de hidrogênio e sais de ferro causava uma efetiva oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Neste mesmo ano, Haber e Weiss⁴⁶ propuseram que o radical hidroxila, gerado neste sistema, era o responsável pela oxidação. Dessa forma, teve-se início os chamados processos oxidativos avançados, dentre eles destacam-se os homogêneos (O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/Fe^{2+}) e os heterogêneos (TiO_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$)²⁵. Os POA caracterizam-se pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot OH$), capazes de promover rapidamente a

degradação de vários compostos poluentes³³⁻⁴⁴. De um modo geral, nestes processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia (muitas das quais envolvem radicais livres) iniciadas, por exemplo, pela abstração de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila. Os mecanismos, a diversidade e a eficiência dos POA têm sido abordados em uma série de revisões³⁷⁻⁴². Algumas exemplos de formas de geração de radicais hidroxila são apresentadas nas equações 1 e 2.

Apesar dos POA serem uma alternativa de tratamento bastante promissora, a geração de $\cdot\text{OH}$ é um processo relativamente caro e apresenta uma série de dificuldades para a sua implementação em grande escala, tais como: remoção ou imobilização das nanopartículas dos fotocatalisadores; necessidade de fontes de radiação ultravioleta; eletrodos; adição constante de reagentes instáveis como ozônio, peróxidos; etc^{13,41-44}. Um outro problema que aumenta o custo da remediação com POA é o consumo dos radicais $\cdot\text{OH}$ em reações paralelas que não levam à degradação dos compostos alvos, por exemplo com íons carbonatos, que transferem um elétron para o $\cdot\text{OH}$ tornando-se ânions radicais carbonato mononegativos, que são inativos para a degradação dos poluentes².

Alguns compostos com centros deficientes de elétrons, tais como compostos halogenados e/ou nitrogenados, reagem muito lentamente com

OH, não sendo eficientemente degradados pelos POA. A reação de eliminação para essas espécies pode ser muito mais rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas em vez de oxidativas. Nesta abordagem alternativa, o ferro de valência zero apresenta-se como uma ferramenta promissora para a remediação destas importantes classes de compostos poluentes.

1.3. Remediação com ferro de valência zero

Há muito tempo sabe-se que a presença de compostos orgânicos em meio aquoso pode acelerar a corrosão de materiais metálicos, principalmente os a base de ferro⁴⁷. Desta maneira, chega a ser surpreendente que a reação inversa, ou seja, a modificação/degradação de compostos orgânicos por metais de valência zero, não tenha recebido muita atenção até o final do século passado⁴⁷. A primeira aplicação ambiental deste tipo de processo foi documentada, na forma de patente, somente em 1972⁴⁸. Contudo, o volume de trabalhos sobre a remediação de compostos poluentes via degradação redutiva com metais elementares só tornou-se expressivo a partir da década de 90^{4,49-51}. Vários metais (tais como: Zn, Sn, Pt, etc) podem ser utilizados neste tipo de degradação, mas o emprego de ferro tem merecido grande destaque⁴⁹⁻⁵¹.

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 6,2% de seu peso⁵². O ferro faz parte da cultura humana há séculos, sendo que suas propriedades físicas e químicas conferem-lhe uma enorme importância nos mais diversos ramos produtivos⁴. Recentemente,

sua gama de aplicações ampliou-se, já que o ferro de valência zero tem atraído grande interesse como ferramenta de remediação ambiental devido a sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental (não é um elemento tóxico) ^{4,53}.

O par redox formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero, Fe^0) e o íon ferroso (estado de oxidação +2, Fe^{2+}) (equação 3) possui um potencial padrão de redução igual a $-0,440 \text{ V}$ ⁵⁴.

Este valor mostra que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitroaromáticos). Assim a corrosão do ferro zero é um processo eletroquímico no qual a oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} é a semi-reação anódica. Sendo que a reação catódica associada varia de acordo com a reatividade das espéciesceptoras de elétrons presentes no meio.

Em meio aquoso puramente anóxico, os aceptores são H^+ e H_2O , cujas reduções produzem OH^- e H_2 . Sendo o processo global de corrosão do Fe^0 em um sistema anaeróbio descrito pelas equações 4 e/ou 5:

A semi-reação catódica sob condições aeróbias envolve o O_2 como

aceptor de elétrons. Neste caso, a reação com ferro produzirá somente OH^- (e não H_2) (equação 6):

Tanto em regime aeróbio quanto anaeróbio há um aumento no valor do pH se os sistemas não forem tamponados. Entretanto, este efeito é mais pronunciado sob condições aeróbias, conforme mostra a estequiometria das equações 5 e 6. O aumento do pH favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro⁵⁵, os quais podem eventualmente formar uma camada sobre a superfície do metal e inibir sua reatividade.

Tal como mencionado anteriormente, compostos orgânicos (por exemplo, os halogenados - RX) também podem ser reduzidos por ferro zero. Na presença de doadores de elétrons os haleto de alquila, por exemplo, sofrem tipicamente um processo de dehalogenação redutiva (equação 7):

A semi-reação catódica de uma série de haleto de alquila apresenta potenciais padrão de redução que variam entre +0,5 e +1,5 V (em pH 7)⁵⁶. Assim, a reação global entre as equações 3 e 7 (equação 8) costuma ser realizada sob condições termodinâmicas muito favoráveis.

A equação 8 pertence a uma classe de reações muito bem conhecidas e que tem sido usada em síntese orgânica por mais de 150

anos⁵³⁻⁵⁸.

Em um sistema aquoso com ferro de valência zero, além do Fe^0 e do H_2 , o Fe^{2+} também pode atuar como espécie redutiva, tal como demonstrado na equação 9. Os íons ferrosos são agentes redutores capazes de promover a dehalogenação de alguns haletos de alquila, mas estas reações costumam apresentar uma cinética muito lenta⁵³⁻⁵⁹.

Assim, há três rotas básicas pelas quais o processo de degradação redutiva com ferro de valência zero pode promover a dehalogenação de organoclorados em meio aquoso⁵³, conforme esquematizado na Figura 2.

A primeira rota é através da transferência direta de elétrons do Fe^0 para o haleto de alquila adsorvido na superfície metálica. O segundo caminho envolve a reação dos compostos orgânicos com Fe^{2+} que é gerado no processo de corrosão do Fe^0 . Finalmente, a terceira via tem o H_2 , produzido como um produto da corrosão do Fe^0 pela água, como agente redutor (equação 10). Neste último caso, a reação do H_2 com os compostos poluentes não é efetiva na ausência de catalisadores. De fato, o acúmulo excessivo de H_2 sobre a superfície do metal costuma inibir o processo de corrosão e dificultar as reações de redução dos compostos alvos. Felizmente, a própria superfície do ferro metálico ou outras partículas sólidas presentes no meio podem atuar como catalisadores deste processo⁵³.

A definição de qual rota é seguida preferencialmente durante a degradação dos compostos alvos pelo processo com ferro zero depende de uma série de fatores experimentais e ainda é objeto de muitos estudos^{45-51,53-57,59-83}

Figura 2. Rotas de dehalogenação de organoclorados em sistema Fe⁰-H₂O: A) transferência direta de elétrons da superfície metálica para o organoclorado adsorvido na superfície do Fe⁰; B) redução do composto alvo pelo Fe²⁺ produzido pela corrosão do ferro metálico; C) hidrogenação do poluente organoclorado pelo H₂ formado em condições anaeróbias.

1.4. Aplicações do processo redutivo com Fe^0

Um dos trabalhos mais representativo a respeito da potencialidade e aplicabilidade do processo de remediação via degradação redutiva com Fe^0 foi realizado por Gillham e col.⁵⁷. Os autores desenvolveram uma técnica *in situ* para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos clorados voláteis. O processo foi baseado na construção de uma “parede” permeável perpendicular à direção do fluxo de água subterrânea, conforme apresentado na Figura 3. Esta parede era constituída de camadas de areia, entre as quais foi adicionado ferro metálico na forma de pequenos grânulos. Durante o processo de difusão dos compostos poluentes através da parede, havia a interação destes com o Fe^0 que promovia sua dehalogenação, obtendo-se uma água purificada sem a necessidade do seu bombeamento para fora do subsolo.

Um aspecto importante a ser destacado é que a fonte de ferro zero empregada era um produto de descarte de uma série de processos de manufatura (exemplo: metalúrgicos). Assim, os processos de degradação com Fe^0 podem apresentar a vantagem adicional de permitirem a reutilização de rejeitos como agentes ativos na depuração e conservação da qualidade do meio ambiente.

Os experimentos em campo, realizados por Gillham e col.⁵⁷, mostraram que essa nova tecnologia pode funcionar com sucesso durante vários anos, podendo substituir, no futuro, os métodos de “bombeamento e tratamento” que atualmente são os mais utilizados para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com compostos poluentes²; uma vez que

os métodos biológicos e os POA não possuem a versatilidade necessária para serem aplicados diretamente neste tipo de situação. Estes processos apresentam esta limitação devido, dentre outros fatores, a necessidade de adição contínua de reagentes; controle de pH, temperatura, concentração de oxigênio; emprego de reatores específicos para manter as condições ideais à manutenção microbiana (no caso de processo biológico) ou geração das espécies radicalares (no caso de POA, onde geralmente emprega-se reatores fotoquímicos, eletroquímicos ou ozonizadores); etc.

Figura 3. Esquema da parede permeável, constituída por grânulos de areia e ferro metálico, utilizada na descontaminação de águas subterrâneas contaminadas com compostos organoclorados.

Assim, a versatilidade na implementação de processos remediativos em situações reais, sem a dependência de infra-estruturas elaboradas e/ou complexas, é uma outra grande vantagem apresentada pelo processo de remediação com ferro de valência zero.

Gillham e O'Hannesin⁴⁷ realizaram uma estimativa que realça uma das principais vantagens do processo remediativo com Fe^0 , que é sua ótima razão custo/benefício. Baseando-se somente na transferência de elétrons entre a superfície do ferro metálico e espécies organocloradas, os autores calcularam que cerca de 1Kg de Fe^0 é suficiente para promover a completa descloração de aproximadamente 500 m³ de água contendo tetraclorometano na concentração de 1mg L⁻¹.

Há uma série de outros exemplos da eficiência do processo com Fe^0 na degradação de uma ampla gama de compostos organoclorados^{53,61-73}. Dentre eles destaca-se o trabalho realizado por Ghauch⁷², que estudou a redução de alguns pesticidas organoclorados (Benomyl, Dicamba e Picloram, Figura 4) pela ação do Fe^0 em um reator cônico. Ghauch observou a completa degradação do pesticida Dicamba em 40 minutos de interação com Fe^0 ; já o Benomyl foi totalmente degradado em apenas 25 minutos de tratamento; mas o melhor resultado foi obtido com a remediação do pesticida Picloram que foi completamente eliminado em cerca de 10 minutos de tratamento. Esta ordem de eficiência corrobora com o fato de quanto mais deficiente de elétrons for o composto a ser degradado (no caso o Picloram), mais susceptível/favorável será sua redução por ferro de valência ferro^{47,72}.

Figura 4. Estrutura dos pesticidas organoclorados benomyl (A); dicamba (B) e picloram (C).

Sayles e col.⁷³ também estudaram o emprego do processo com Fe^0 na degradação de pesticidas organoclorados, especificamente do DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) e de suas impurezas como o DDD (1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) e DDE (2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno). Os autores escolheram estes compostos já que o DDT foi um dos pesticidas mais utilizados no mundo inteiro até a década de 70, e ainda continua sendo muito empregado em alguns países. Este composto está na lista dos poluentes prioritários da EPA (agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América) e possui poucas alternativas seguras para sua destruição, sendo a incineração um dos métodos mais empregados para este fim⁷³. A degradação com Fe^0 é uma alternativa atraente devido às várias vantagens já exploradas neste texto e também por não apresentar

risco de formação de sub-produtos de degradação com toxicidades muitas vezes superiores aos produtos originais (tais como, dioxinas e furanos, que são tradicionalmente apontados como sub-produtos da incineração de compostos poluentes clorados). Sayles e col.⁷³ conduziram os experimentos sobre a remediação do DDT em reatores anaeróbios (em batelada) sob condições de pH neutro e agitação contínua. Os resultados obtidos mostraram que em 20 dias de tratamento, a taxa de degradação dos poluentes prioritários DDD e DDE foi de 93% e para o DDT cerca de 99%.

Além dos organoclorados, há vários estudos sobre o emprego de Fe^0 na degradação de outras classes de compostos poluentes (que também apresentam centros deficientes de elétrons)⁷⁴⁻⁸⁸. Westerhoff e James⁸³ avaliaram a redução de nitratos por meio de ferro em pó. Os autores utilizaram uma coluna recheada com Fe^0 , pela qual passavam continuamente soluções contendo concentrações conhecidas de nitrato. Parâmetros como pH, oxigênio dissolvido, tempo de residência e tamanho de partícula do pó foram monitorados. Os autores concluíram que a degradação do nitrato é acompanhada pela redução da quantidade de oxigênio dissolvido, pela solubilização de íons de ferro e pelo aumento do pH. O aumento do pH em função da remoção de nitrato pode ser explicado pela equação 11, que mostra o consumo estequiométrico de 10 mol de prótons durante a conversão dos íons nitrato em íons amônio:

O aumento do valor do pH devido ao consumo de prótons diminui a solubilidade dos íons de ferro e conduz a precipitação do mesmo. Assim, em valores de pH baixo a degradação é maior, pois inibe a deposição de ferro em solução.

Larson e Weber⁸⁹ verificaram que na presença de Fe^0 compostos azoaromáticos são reduzidos para aminas aromáticas pela quebra da ligação $-\text{N}=\text{N}-$ dos grupos azos, permitindo a descoloração de soluções contendo estes corantes/pigmentos. Com base nesta informação, Cao e col.⁸⁴ aplicaram Fe^0 (na forma de pó) na degradação de soluções aquosas de azocorantes simulando um efluente de indústria têxtil. Os azocorantes utilizados foram o alaranjado I, alaranjado ácido II, alaranjado ácido IV, alaranjado ácido GG e vermelho ácido 3B. Os resultados obtidos por estes autores mostram que o pré-tratamento superficial das partículas de ferro com HCl conduziu um aumento na eficiência da degradação dos compostos poluentes alvos, pois as camadas de óxidos sobre a superfície do ferro metálico são removidas propiciando uma maior área superficial efetiva. Paralelamente, o aumento da acidez também contribui para melhorar a eficiência do processo remediativo, pois conforme mencionado, durante a degradação das moléculas dos azocorantes há um consumo de prótons. Se não houver a adição de H^+ (acidificação), pode haver um aumento do valor de pH e conseqüentemente, diminuição da solubilidade dos íons de ferro que podem depositar-se na superfície do metal na forma de hidróxidos, impedindo/dificultando o processo de transferência de elétrons entre o Fe^0 e os compostos a serem degradados.

Nam e Tratnyek⁸⁵ estudaram a redução de uma ampla gama de azocorantes empregando Fe^0 sob condições anaeróbias e pH neutro. Os experimentos consistiram em aplicar ferro de valência zero na forma granular em reatores contendo separadamente os respectivos azocorantes. Dentre vários resultados promissores, os autores constataram que a degradação do corante Alaranjado II é dada preferencialmente pela clivagem do grupo azo, levando a formação de ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol. Todas as soluções de azocorantes tratadas com Fe^0 foram rapidamente descolorizadas pela redução do grupo azo, obtendo-se subprodutos não cromóforos.

Roy e col.⁸⁶ também empregaram a degradação redutiva com Fe^0 (usando cubos de ferro metálico) para o tratamento do corante alaranjado ácido II sob condições aeróbias e anaeróbias. No processo sob atmosfera inerte todo alaranjado ácido II foi degradado e somente dois compostos estáveis foram detectados: 1,2-dihidroxinaftaleno e benzeno. No tratamento oxidativo, os pesquisadores observaram que sob condições aeróbias ocorrem dois fenômenos químicos: o primeiro consiste na redução da molécula do alaranjado ácido II pelo processo de degradação redutiva com Fe^0 e o segundo conduz à oxidação dos produtos, formados durante a etapa de redução, por reações do tipo Fenton.

De um modo geral o tratamento com ferro de valência zero restringe-se a redução dos grupos funcionais dos compostos orgânicos poluentes, assim apesar deste processo permitir uma degradação/transformação efetiva dos compostos poluentes, ele é limitado quanto a mineralização

destas espécies. O trabalho descrito acima mostra que esta limitação pode ser eficazmente contornada empregando-se Fe^0 sob condições que permitam a geração de espécies fortemente oxidantes⁴. Alguns trabalhos têm empregado o Fe^0 como fonte de Fe^{2+} para processos de Fenton/foto-Fenton^{90,91}, indicando que a abordagem mais promissora parece ser a combinação entre o processo degradativo com Fe^0 e os POA. Nesta abordagem pode-se obter uma excelente sinergia, onde um tipo de processo pode suprir deficiências do outro, permitindo atingir níveis muito significativos de degradação e mineralização de uma série de espécies poluentes recalcitrantes.

Buscando-se este aumento na eficiência dos processos remediativos, Deng e col.⁸⁷ estudaram a descoloração de uma série de corantes em solução aquosa utilizando a associação entre os tratamentos com Fe^0 e com radiação UV. Os experimentos foram conduzidos em três diferentes condições: emprego de UV e Fe^0 de forma isolada e combinação dos dois métodos (UV/ Fe^0). Os resultados obtidos mostraram que a descoloração fotoquímica não foi significativa, com degradações inferiores a 5%. O processo com Fe^0 foi muito mais eficiente, permitindo níveis de degradação dos corantes, no mesmo tempo de tratamento, superiores a 50%. Entretanto, a combinação entre Fe^0 e o processo com UV apresentou um efeito sinérgico significativo, aumentando a eficiência na descoloração dos diferentes corantes em até 10%.

Oh e col.⁸⁸ estudaram a degradação de 2,4 trinitrotolueno (TNT) e hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX), compostos que são comumente

encontrados em água rosada (efluente do processo produtivo de explosivos de uso militar). O tratamento biológico convencional por lodos ativados é pouco efetivo para remediar este tipo de efluente. Os processos oxidativos avançados também apresentam grandes limitações na degradação destes compostos⁹². Desta forma, os autores utilizaram a associação dos tratamentos oxidativo por reagente de Fenton e Fe^0 . Na metodologia proposta o Fe^0 foi utilizado como agente redutor destes compostos recalcitrantes, visando a obtenção de produtos mais susceptíveis aos subseqüentes tratamentos por processos oxidativos. Soluções de TNT e RDX foram, assim, primeiro reduzidas em um reator com Fe^0 granulado, sendo os produtos deste processo subseqüentemente oxidados por reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Após uma hora de tratamento foi possível degradar 93,5% do TNT e totalmente o RDX. O rendimento na degradação do RDX foi maior do que o TNT devido a uma maior eficiência do pré-tratamento com Fe^0 na clivagem do anel de triazina do RDX⁹³.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi verificar a viabilidade do Fe^0 como agente de remediação ambiental de algumas classes de corantes e de efluentes têxteis industriais, buscando melhorias na qualidade final deste tipo de efluente. Visto que, de um modo geral, os corantes apresentam-se recalcitrantes aos tratamentos biológicos usualmente utilizados pelo setor.

2.1. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, buscou-se estudar a degradação de um corante modelo pertencente à classe dos azocorantes verificando parâmetros de otimização e eficiência, tais como:

- efeito da massa, granulometria e superfície do Fe^0 na degradação do corante;
- efeito do pH do meio reacional e concentração do corante no processo;
- efeito do meio aeróbio ou anaeróbio na eficiência e no mecanismo do processo de tratamento.

Com as condições otimizadas obtidas com o corante modelo, outro objetivo deste trabalho foi aplicar o processo remediativo com Fe^0 no tratamento de outras classes de corantes (antraquinona, triazina e ftalocianina) normalmente muito utilizadas pela indústria têxtil. Finalmente, buscou-se avaliar a aplicabilidade do método proposto na remediação de um efluente têxtil.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os corantes empregados neste estudo (Tabela 1) foram cedidos pela empresa Dystar (Suzano/SP) e foram utilizados na forma de soluções aquosas. Esses corantes representam uma grande parcela das principais classes de corantes utilizados pela indústria têxtil, sendo que suas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 5.

Tabela 1. Descrição dos corantes avaliados neste estudo.

Corante	Grupo Funcional	Color Index	$\lambda_{\text{Abs max}}$ (nm)
Preto Remazol B	Azo	20505	600
Vermelho Remazol RB 133	Azo/Triazina	*	520
Azul Remazol Brilhante RN	Antraquinona	61200	593
Turquesa Remazol G 133	Ftalocianina	74160	625

O pó de ferro utilizado foi fornecido por uma empresa de beneficiamento de borra de retífica (Renova Resíduos, São Paulo/SP). Esse material foi gerado durante a produção de peças mecânicas do setor automobilístico, e é caracterizado como resíduo de processo. Os principais elementos constituintes desse material são apresentados na Tabela 2.

O efluente estudado foi coletado na indústria têxtil Carnatiba (Santa Barbara d'Oeste/SP), a amostragem foi realizada antes da entrada da estação de tratamento de efluentes (ETE), posteriormente a amostra foi

estocada a 4 °C. As características iniciais deste efluente são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2. Principais elementos constituintes do pó de ferro cedido pela empresa de beneficiamento. Valores nominais fornecidos pela empresa.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)
Alumínio	125,0
Antimônio	<0,01
Arsênio	<0,01
Bário	9,0
Berílio	1,0
Cádmio	<0,01
Chumbo	<0,01
Cobalto	<0,01
Cobre	8,0
Cromo	<0,01
Manganês	12,0
Mercurio	<0,01
Molibdênio	125,0
Níquel	15,0
Prata	<0,01
Selênio	<0,01
Tálio	<0,01
Vanádio	<0,01
Zinco	14,0
Elemento	Concentração (%)
Ferro	98,6
Umidade	0,1

Tabela 3. Características iniciais do efluente da indústria têxtil.

Coloração	pH	DQO	COT
azul ($\lambda = 668$ nm)	6,5	2.234 mg _{O2} L ⁻¹	842 mg L ⁻¹

Figura 5. Estruturas químicas dos corantes utilizados neste estudo.

3.2. Controle Analítico

A porcentagem de redução nos parâmetros de avaliação (descoloração e mineralização) foi determinada comparando-se as amostras dos corantes/efluente após diferentes tempos de tratamento com soluções nas mesmas condições reacionais (por exemplo: pH e concentração), mas sem nenhuma etapa prévia de tratamento ($\% \text{ redução} = C/C_0 \times 100$). Após o tratamento com Fe^0 , as amostras eram centrifugadas antes de serem analisadas pelos diferentes métodos analíticos.

3.2.1. Determinação da degradação (descoloração)

A quantificação da degradação, ou seja, descoloração pela cisão do grupo cromóforo que compõem os corantes e o efluente têxtil foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia UV-Vis, utilizando a metodologia 2120 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater, 20th Edition*⁹⁴, que consta da redução da banda de absorção dos grupos cromóforos dos respectivos corantes. O comprimento de onda utilizado para monitorar esta redução foi determinado pela absorção máxima dos corantes na região do visível, conforme valores apresentados na Tabela 1. Nos experimentos iniciais, houve a necessidade de varredura de absorção na região do UV-Vis entre 200-700 nm, para isso, foi utilizando um espectrofotômetro Hitachi U - 3000; e nos estudos já nas condições otimizadas para avaliar as absorbâncias máximas pontuais, foi utilizado o espectrofotômetro Femto 700S, ambos equipamentos proviam de cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

3.2.2. Determinação da mineralização

A quantificação da mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica (no caso o corante) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada por meio da medida da concentração de carbono orgânico total (COT) seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater, 20th Edition*⁹⁴. A técnica é baseada na oxidação da matéria orgânica pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de

aproximadamente 680 °C empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio, dessa forma, a água é vaporizada e o carbono do analito é transformado em CO₂ e posteriormente quantificado por um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido utilizando-se uma câmara de reação que contém ácido fosfórico, que permite sua transformação em CO₂, que é quantificado da mesma forma descrita anteriormente. Assim, o carbono orgânico total é dado pela diferença entre o carbono orgânico e o inorgânico. Em todos os experimentos foi utilizado um analisador de COT da marca Shimadzu TOC – 5000A.

3.3. Determinação do pH

As medidas de pH foram feitas no aparelho Marconi PA 200, utilizando um eletrodo de vidro combinado modelo 1880/405.

3.4. Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio é dada pela quantidade de um oxidante específico que reage com a amostra, ou seja, oxida a matéria orgânica e inorgânica do analito. A quantidade de oxidante consumido é expresso em equivalência de oxigênio (mg_{O2} L⁻¹). O método utilizado foi o 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater, 20th Edition*⁹⁴. Neste método a amostra é digerida em vaso fechado pela ação de um forte agente oxidante, geralmente o dicromato de potássio (em meio com ácido sulfúrico), por um período de duas horas. A redução do Cr⁶⁺

para Cr^{3+} , durante o processo de oxidação do analito, proporciona uma forte absorção no comprimento de onda de 600 nm. A variação na absorção da radiação visível neste comprimento de onda é utilizada para quantificar espectroscopicamente a DQO. A correlação entre a concentração de Cr^{3+} e a quantidade de matéria orgânica é realizada empregando-se a oxidação de biftalato de potássio como padrão.

3.5. Determinação de ferro total durante o tratamento

Para avaliar a quantidade de íons de ferro liberados em solução durante o processo de degradação empregando Fe^0 foi realizada a análise do teor desta espécie na amostra empregando-se o método 3120 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition*⁹⁴ e a técnica de espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Varian, modelo Libert RL). A análise foi realizada introduzindo-se a amostra (em meio ácido clorídrico), através de uma bomba peristáltica, numa câmara de nebulização (nebulizador do tipo Babington sob pressão de 100 kPa) onde a mesma foi arrastada na forma de aerosol, por um fluxo de 15 L min^{-1} de gás argônio, até uma tocha de plasma que é sustentada pela própria ionização do argônio por meio de um campo de rádio frequência oscilante atingindo temperaturas próximas de 8.000 K. Os comprimentos de onda utilizados para a análise do ferro foram: 238, 204; 239, 562 e 259, 940 nm.

3.6. Determinação da adsorção do corante ao Fe^0

Para verificar se há adsorção do corante na superfície do ferro de valência zero, durante o processo remediativo, foi feita uma análise térmica do pó de ferro antes e depois do tratamento, empregando-se as técnicas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG). O processo analítico baseia-se na variação de massa da amostra (perda e/ou ganho de massa) determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. No caso específico, o experimento foi realizado empregando-se um forno, onde a amostra foi acondicionada num cadinho de platina, com massa de amostra de cerca de aproximadamente 18 mg. A razão de aquecimento empregada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com uma varredura de temperatura entre $25 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min^{-1} .

3.7. Caracterização eletroquímica dos corantes

As análises eletroquímicas dos corantes foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato de marca EG&G Princeton Applied Research modelo 263A, a célula eletroquímica usada para os experimentos de voltametria cíclica era do tipo de três eletrodos. Um eletrodo gotejante de mercúrio acoplado numa torre (modelo 303A, EG&G Princeton Applied Research) e um eletrodo de carbono vítreo foram empregados como eletrodos de trabalho. Eletrodos de platina e de Ag/AgCl foram utilizados como auxiliar e referência, respectivamente. Os ensaios foram realizados em

temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de potencial estudada foi entre 0 e -1000 mV, utilizando velocidades de varredura de 20, 100 e 150 mV s^{-1} .

3.8. Sistema de tratamento

Os experimentos de tratamento dos corantes e efluentes foram realizados empregando-se de um reator cilíndrico, com volume de 250 cm^3 , dotado de um sistema de agitação mecânica. A velocidade de agitação foi fixada em 500 rpm. Para obter as condições aeróbias e anaeróbias foram utilizados os gases O_2 e N_2 , respectivamente. Estes gases foram borbulhados na solução a ser remediada, empregando-se um fluxo de 36 L h^{-1} . Para garantir as condições necessárias, o processo de gaseificação iniciava-se 20 minutos antes dos ensaios e era mantido durante toda a execução dos experimentos.

3.9. Tratamento da superfície do Fe^0

O tratamento da superfície do ferro metálico foi realizado através da adição de 5 ml da solução 1 mol L^{-1} de ácido clorídrico em tubo de ensaio de 15 mm de diâmetro por 120 mm de comprimento contendo 500 mg de Fe^0 . O tempo de ataque do HCl à superfície do Fe^0 , a fim de retirar partes oxidadas, foi de 1 minuto. Para retirada do sobrenadante, esta mistura era posteriormente centrifugada durante 2 minutos com uma rotação de 1500 rpm utilizando-se uma centrífuga de marca Fanem 208-N.

3.10. Separação das diferentes granulometrias do pó de ferro

O pó de ferro foi segregado em granulometrias menores que 250 μm , entre 250 μm e 350 μm e maiores do que 350 μm ; utilizando para isso peneiras granulométricas com abertura de 250 μm e 350 μm sob movimentação constante por 2 horas empregando um agitador eletromecânico da marca Bertel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência da superfície do Fe^0 no processo de degradação

A eficiência do Fe^0 na remediação de corantes modelos foi inicialmente avaliada estudando-se a degradação de 100 mL de uma solução 25 mg L^{-1} do azocorante Preto Remazol B. Os resultados preliminares mostraram que em apenas 30 minutos, uma massa de 500 mg de pó de ferro (oriundo do material residual de um processo de metalurgia) foi capaz de promover uma descoloração do corante de cerca de 60% (acompanhada pela redução do pico de absorbância em 600 nm), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6. Espectro de absorção UV-Visível de uma solução do azocorante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} naturalmente aerada antes (A) e após o tratamento com 5 g L^{-1} de Fe^0 (pH 3) durante 30 minutos (B).

Apesar da taxa de remoção dos grupos cromóforos ser satisfatória, o processo de tratamento apresentou uma variância relativamente alta, com um desvio padrão relativo de aproximadamente $\pm 15\%$. Como o pó de ferro utilizado era um material residual de um processo industrial, a composição da superfície de suas partículas pode não ser homogênea, pois durante as etapas de manufatura esse material é submetido a uma série de processos, dentre eles tratamentos térmicos (temperaturas entre 300 e 600 °C) na presença de oxigênio, que favorecem a formação de camadas de óxidos na superfície do ferro metálico, também denominadas de carepa⁹⁵. Essa carepa pode apresentar zonas de diferentes composições (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ⁹⁶), porosidades e espessuras (considerando que as camadas de óxidos de ferro podem sobrepor-se uma sobre as outras). A resistência dos metais à corrosão se deve, principalmente, à formação desta película impermeável, contínua e insolúvel⁹⁵.

Assim, havia fortes evidências de que a superfície do Fe^0 utilizado poderia apresentar diferentes graus de oxidação, e que esta característica poderia ser uma das responsáveis pela baixa reprodutibilidade observada. A fim de avaliar este efeito e promover um certo grau de homogeneização da superfície metálica, o ferro de valência zero foi submetido a um pré-tratamento com solução de HCl 1 mol L^{-1} antes de iniciar o processo de degradação, buscando-se retirar parte dos materiais oxidados da superfície do Fe^0 , esse processo é também denominado de decapagem.

Os resultados, obtidos após a etapa de decapagem, mostraram que o pré-tratamento ácido da superfície do ferro metálico aumenta a eficiência de

remediação, devido à remoção das regiões oxidadas sobre a superfície do ferro de valência zero, propiciando uma maior área superficial efetiva, acarretando em melhorias no processo de transferência de elétrons entre o Fe^0 e as moléculas do azocorante a serem degradadas. A camada de FeO , é a que dissolve mais facilmente em meio ácido. Como os óxidos de ferro constituem uma camada porosa⁹⁵, ou que podem ser facilmente quebradas⁹⁶, o ácido pode penetrar e dissolver a camada de FeO mais solúvel, auxiliando neste processo a remover mecanicamente (lixiviação) as camadas de Fe_3O_4 e Fe_2O_3 ⁹⁶. Assim a descoloração, da solução 25 mg L⁻¹ do corante modelo Preto Remazol B com 500 mg de Fe^0 pré-tratado, atingiu valores ao redor de 97% (Figura 7) com um desvio padrão relativo de apenas $\pm 2,5\%$ entre as triplicatas.

A decapagem foi realizada com ácido clorídrico, pois o uso de outros ácidos (tais como, ácido nítrico e ácido sulfúrico) apresenta baixa eficiência de remoção dos filmes de óxidos de ferro e possibilidade de passivação da superfície do metal pela formação de uma película insolúvel e pouco reativa (muitas vezes constituída por produtos formados durante a tentativa de decapagem⁹⁵). Além disso, enquanto os cloretos de ferro são solúveis, e dificilmente se cristalizam, os sulfatos de ferro são menos solúveis, sendo que sua solubilidade é reduzida pelo excesso de ácido e diminuição da temperatura⁹⁵. Assim, a baixa solubilidade dos produtos formados em meio ácido sulfúrico obriga a utilização de soluções mais diluídas e temperaturas mais elevadas quando comparadas ao HCl ⁹⁷, aumentando a complexidade do processo de decapagem. O efeito acelerador do cloreto na dissolução da

carepa se deve ao fato do mesmo apresentar maior tendência à adsorção que o sulfato, aumentando a penetração do ácido nos defeitos da superfície. Esse efeito pode também ser atribuído à habilidade do cloreto formar complexos que se dissolvem em soluções ácidas mais facilmente que os sulfatos⁹⁸.

Figura 7. Espectro de absorbância UV-Visível Remediação de uma solução 25 mg L⁻¹ do azocorante Preto Remazol B (pH 3) naturalmente aerada antes (A) e após o 30 minutos de tratamento com 5 g L⁻¹ de Fe⁰ pré-tratado com HCl 1 mol L⁻¹ por 1 min (B).

Outros ácidos, como o ácido fosfórico, também apresentam uma reação lenta e necessitam de temperaturas próximas a 80 °C para melhorar reatividade com o ferro⁹⁵.

O tratamento ácido da superfície metálica mostrou um efeito pronunciado sobre a eficiência do processo de descoloração. Assim, em todos os estudos posteriores a superfície metálica foi pré-tratada com ácido clorídrico HCl de 1 mol L⁻¹ durante 1 minuto. Matheson e col.⁵³ em seus estudos envolvendo ferro de valência zero na remediação de organoclorados, também verificaram que o pré-tratamento ácido da superfície do ferro (10 ml HCl 3%, 1000 mg Fe), aumentava a eficiência de degradação e, paralelamente, melhorava a reprodutibilidade dos ensaios.

4.2. Influência do pH da solução a ser tratada no processo de degradação

Devido aos vários tipos de corantes utilizados pela indústria têxtil e das condições ideais de sua aplicação, alguns parâmetros são fundamentais para se garantir a qualidade do produto final, como por exemplo o pH de fixação sobre as fibras e tecidos. Dessa forma, como consequência do processo produtivo, o efluente têxtil apresenta uma grande oscilação de pH, diante desta circunstância foi realizado um estudo avaliando a eficiência do processo Fe⁰ em diferentes condições de pH.

Os resultados mostraram que o tratamento com Fe⁰ apresenta uma ampla faixa de pH na qual é capaz de promover a remediação de uma solução 25 mg L⁻¹ do azocorante Preto Remazol B (Figura 8). Para valores

de pH entre 1,5 e 9 observou-se uma descoloração superior a 80%, com destaque para o pH 3 que promoveu uma remoção de cor ao redor de 97%. Esta característica apresenta-se como uma grande vantagem desse processo frente a várias outras técnicas de degradação, que normalmente operam em faixas estreitas de valores de pH, como por exemplo, o processo oxidativo avançado Fenton, no qual o pH deve ser mantido ao redor de 3.

Figura 8. Efeito do pH na eficiência do processo de degradação com Fe^0 na descoloração de uma solução de corante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} , 5 g L^{-1} de Fe^0 e tempo de tratamento: 30 min.

Para soluções do azocorante com pH superior a 9, observou-se em descoloração média de aproximadamente 25%. Nesta faixa de pH a solubilidade dos íons de ferro é baixa e eles podem depositar-se na superfície do metal na forma de hidróxidos, dificultando o processo de transferência de elétrons entre o Fe^0 e as moléculas do azocorante. Essa observação condiz com os estudos de Chen e col.⁶³ que verificaram o mesmo fenômeno na degradação de tricloroetileno empregando Fe^0 . Como a maior taxa de descoloração foi obtida em pH 3, este valor foi adotado para a realização de todos os estudos subsequentes.

4.3. Influência da granulometria do pó de ferro no processo de degradação

Tal como mencionado, o pó de ferro empregado neste trabalho é um rejeito de um processo industrial, assim o mesmo apresentava partículas de granulometrias variadas. Desta forma, foi realizada uma etapa de segregação, na qual as partículas de Fe^0 foram separadas em três tamanhos: menores do que 250 μm , entre 250 μm e 350 μm e maiores que 350 μm . O efeito destas três diferentes granulometrias na eficiência da descoloração da solução 25 mg L^{-1} do azocorante Preto Remazol B foi avaliado. Os resultados, apresentados na Figura 9, mostram uma descoloração de 97%, 94% e 58% do corante quando se empregou partículas menores do que 250 μm , entre 250 μm e 350 μm e maiores que 350 μm , respectivamente.

Figura 9. Efeito do tamanho de partícula na eficiência do processo remediativo com Fe^0 na descoloração de uma solução de corante Preto Remazol B 25 mg L^{-1} , 5 g L^{-1} de Fe^0 , pH 3, tempo de tratamento: 15 min. Espectros de absorvância no UV-Visível do corante sem tratamento (A); após tratamento com partículas maiores que $350 \mu\text{m}$ (B), entre 350 e $250 \mu\text{m}$ (C) e menores que $250 \mu\text{m}$ (D).

Utilizando-se o ferro zero com tamanhos menores que $250 \mu\text{m}$ e entre $250 \mu\text{m}$ e $350 \mu\text{m}$ foi possível atingir níveis de degradação superiores à 95% em apenas 15 minutos. Ao contrário dos 30 minutos necessários para promover cerca de apenas 60% de descoloração quando empregou-se a mistura (uma vez que esta continha a maior parte das partículas com diâmetro superior a $350 \mu\text{m}$). Desta forma, pode-se inferir que a eficiência de

degradação é dependente do tamanho da partícula de ferro metálico, pois as partículas de tamanhos menores apresentaram os melhores resultados de descoloração da solução de azocorante. Este efeito é condizente com o mecanismo do processo redutivo, uma vez que o mesmo envolve uma etapa de óxido-redução com a transferência de elétrons do Fe^0 para os corantes. De um modo geral, processos eletroquímicos em sistemas heterogêneos são dependentes da composição, geometria e área superficiais, sendo que quanto maior é este último parâmetro mais sítios ativos estão disponíveis para o processo redox. Wang e col.⁵⁰ estudando a degradação de organoclorados também observaram uma maior reatividade para partículas de ferro metálico com diâmetros menores e atribuíram a área superficial como um dos parâmetros que governam a eficiência de remediação.

Assim, para os estudos posteriores foi estabelecido o uso do pó de ferro com tamanho das partículas menores do que $250\ \mu\text{m}$.

4.4. Influência da massa de pó de ferro no processo de degradação

Foi conduzido um experimento variando a massa de ferro metálico a fim de se avaliar o efeito desta variável na descoloração do azocorante. Na Figura 10 observa-se que para valores superiores a 250 mg de ferro atinge-se um patamar com uma descoloração da solução $25\ \text{mg L}^{-1}$ do corante Preto Remazol B ao redor de 95%.

Como, a princípio, o ferro zero não atua como catalisador no processo de depuração, pois o mesmo é consumido durante o processo de oxido-redução, optou-se por empregar uma massa de 500 mg de pó de ferro nos

experimentos futuros para garantir que o processo não fosse limitado pela ausência do material metálico.

Figura 10. Relação da massa de Fe^0 (granulometria $<250 \mu\text{m}$) e a porcentagem de degradação de 100 mL da solução 25 mg L^{-1} de Preto Remazol B, pH 3, tempo de tratamento: 15 min.

Ma e col.⁹⁹, utilizando uma liga de Fe/Cu necessitaram de uma concentração de ferro metálico de 75 g L^{-1} para atingir 88% de descoloração de uma solução de 40 mg L^{-1} do corante azul de metileno. Alguns trabalhos, como o de Nam e Tratnyek⁸⁵, mostram que a cinética e eficiência de descoloração também variam em função do quadrado da velocidade de agitação do sistema Fe^0 /corante, mostrando que a transferência de massa é um fator fundamental neste tipo de tratamento. No presente trabalho, a

concentração de ferro de valência zero utilizada foi de 5 g L⁻¹ para atingir um nível de descoloração de 97% da solução de azocorante preto remazol B, isso mostra que o tipo do pó de ferro e a velocidade de agitação empregados foram muito mais favoráveis que os relatados na literatura^{85,100}.

4.5 Influência da concentração do azocorante no processo de degradação

Como a concentração de corante em um efluente têxtil oscila muito, foi realizado um experimento variando a concentração do azocorante. Os resultados mostram que embora a cinética de descoloração varie em função do aumento da concentração do azocorante, o processo Fe⁰ apresenta ótima eficiência na descoloração do corante, com taxas superiores a 95% em apenas 15 minutos de tratamento, mesmo que a concentração do corante varie até 6 vezes (Figura 11).

Esta é uma outra característica vantajosa do processo remediativo Fe⁰ frente aos processos tradicionais de depuração do efluente da indústria têxtil, como os biológicos que geralmente são muito susceptíveis a variações na concentração dos efluentes (devido à presença limitada de microrganismos no meio)¹³. Os processos oxidativos fotocatalíticos como foto-Fenton, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂, também são vulneráveis a concentração do efluente, pois a intensidade da coloração do efluente têxtil pode acarretar em uma baixa penetração da irradiação UV, conduzindo a uma diminuição na eficiência de degradação do poluente. Dessa forma, geralmente existe a necessidade de diluição do efluente antes do tratamento para viabilizar a

penetração da luz UV²⁷.

Figura 11. Efeito da variação na concentração de azocorante na eficiência do processo remediativo com Fe^0 na descoloração do azocorante Preto Remazol B. Condições: 100 mL de solução do corante, 5 g L⁻¹ de Fe^0 , pH 3, tempo de tratamento: 15min.

4.6. Teste de repetibilidade da mesma porção de Fe^0 para tratar a solução de azocorante

Numa aplicação industrial do processo Fe^0 , seria muito vantajoso em termos de redução de custos e operacionalidade, que uma mesma porção de pó de ferro conseguisse tratar várias bateladas de efluente, até o seu completo consumo. Assim, para verificar essa condição, foram realizados

estudos submetendo a mesma porção de ferro ao tratamento de diferentes soluções de 100 mg L^{-1} do azocorante.

Conforme pode ser observado na Figura 12, a reutilização da mesma porção de ferro zero, após novas etapas de pré-tratamento superficial com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, apresenta perdas no grau de descoloração do azocorante de até 10 vezes entre a primeira remediação e a sexta.

Figura 12. Estudo do reemprego de uma mesma porção de 500 mg Fe^0 na descoloração de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B, $\text{pH } 3$ e tempo de 15 min . Entre cada remediação, o Fe^0 foi submetido a uma etapa de pré-tratamento com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 minuto .

Este fenômeno pode ser devido à composição do pó de ferro utilizado, pois a composição deste material, como apresentado

anteriormente, possui uma pequena porcentagem de molibdênio. Esse metal é adicionado durante a produção de aço para reduzir o processo de corrosão do ferro, pela formação de uma camada passiva¹⁰⁰. Embora o molibdênio puro possua poucas propriedades de passividade, sua adição ao aço é benéfica para aumentar as propriedades protetoras do filme formado em meio ácido⁹⁵. Estudos como os de Terra⁹⁵ e Devasenapathi e Raja¹⁰¹, mostram que durante o ataque do aço pela ação do ácido clorídrico, o molibdênio contido na composição do aço enriquece a superfície do material, fazendo com que a cinética de corrosão seja diminuída. O efeito do molibdênio na dissolução do metal se deve à formação de um óxido insolúvel combinado com o ferro na forma livre¹⁰¹. Segundo Devasenapathi e Raja¹⁰¹, na presença de cloreto, o molibdênio do substrato (superfície do ferro) se dissolve e oxida a molibdato (MoO_4^{2-}), que inibi a corrosão localizada por se adsorver nos sítios ativos do filme passivo. Com o aumento da adição do ânion, o material torna-se mais nobre em termos de corrosão. Tal comportamento pode impedir o processo de transferência de elétrons durante o processo de oxido-redução.

Além disso, em $\text{pH} \leq 5$ há diferentes espécies de ferro que coexistem em meio aquoso¹⁰², como por exemplo: Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Figura 13); essas espécies de ferro também podem estar interagindo com os grupos polares do corante, tendo uma ação adsorvente e contribuindo ao impedimento do processo de degradação.

Embora haja perda da eficiência de descoloração quando se utiliza a mesma porção de Fe^0 com diferentes soluções do azocorante, numa planta

industrial de tratamento de efluente, o procedimento seria vantajoso, pois de qualquer forma, esse material seria encaminhado à reciclagem do aço, podendo com este trabalho proporcionar uma alternativa de reuso ao ferro antes do mesmo ser encaminhado à reciclagem.

Figura 13. Distribuição dos espécies de ferro em solução aquosa $\text{pH} \leq 5$ ¹⁰².

4.7. Quantificação dos íons de ferro liberados durante o processo de tratamento do azocorante

A estequiometria de reação do azocorante com o Fe^0 prevê a troca de quatro elétrons durante o processo de oxido-redução, ou seja, são necessários 2 mols de ferro zero para reduzir 1 mol do grupo cromóforo azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Após a remediação 100 ml de uma solução 100 mg L^{-1} de azocorante durante 15 minutos, a quantidade de ferro solúvel liberada durante o processo de tratamento foi verificado através da técnica de ICP –

OES, obtendo-se um valor de 100 mg L^{-1} , que é condizente com o modelo acima descrito. Embora os íons de ferro em solução não sejam uma problemática em termos ambientais, pois o ferro é de ocorrência natural nas composições de algumas formações rochosas e sofrem constante lixiviação por águas subterrâneas liberando seus íons, a quantidade de ferro total gerada durante o tratamento está acima da especificação regida pela legislação federal, que regulamenta a qualidade dos efluentes lançados em corpos d'água (CONAMA 20¹⁰³), que determina uma concentração máxima de 15 mg L^{-1} de ferro (II). Além disso, o ferro (II) dissolvido poderia ser aproveitado na combinação com processos oxidativos (como, por exemplo, Fenton e foto-Fenton) contribuindo para a mineralização das espécies poluentes recalcitrantes, aumentando a qualidade do efluente antes de serem despejados nos corpos d'água.

4.8. A influência das condições aeróbias e anaeróbias no processo de degradação com Fe^0 à solução de azocorante

No processo de corrosão do ferro metálico, em meio aquoso puramente anóxico, o aceptor de elétrons é a água, cuja redução produz OH^- e H_2 (equação 5). Por outro lado, em condições aeróbias o O_2 atua como espécie aceptor preferencial. Neste caso, a reação de corrosão do ferro produzirá somente OH^- (equação 6). Dessa forma, fica evidente que o O_2 pode competir com o composto poluente alvo (no caso o azocorante) na acepção dos elétrons fornecido pelo Fe^0 e conseqüentemente prejudicar a descoloração da solução de corante.

Assim, para avaliar se há interferência pelo O_2 no processo de degradação empregando Fe^0 , foi realizado um estudo cinético submetendo a solução de Preto Remazol B em condições aeróbia e anaeróbia ao tratamento com Fe^0 . Os resultados apresentados na Figura 14 mostram que, em ambos os meios, obteve-se uma taxa de descoloração superior a 95% e um perfil cinético muito semelhante.

Figura 14. Estudo cinético do efeito da presença de oxigênio na descoloração de 100 mL da solução 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B em condições: aeróbia (O_2) e anaeróbia (N_2), 5 g L^{-1} de Fe^0 e pH 3.

Considerando-se que a concentração de Fe^0 está estacionária com relação à de corante (em outras palavras, está em excesso), pode-se assumir que a cinética da reação só depende da taxa de remoção do

corante. Estas aproximações são bastante freqüentes e muito utilizadas em estudos cinéticos similares^{47,53,60,78}.

Assim a cinética de descoloração promovida pelo processo estudado pode ser expressa de acordo com as equações 12 e 13:

$$\frac{dC}{dt} = k_{\text{exp}} C \quad \text{equação 13}$$

Onde: k_{exp} é a constante cinética. Para reações de primeira ordem esta constante pode ser avaliada por meio da seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad \text{equação 14}$$

Onde:

C_0 = concentração inicial do corante.

C = concentração do corante no tempo t .

k = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

Na Figura 15 é apresentado um exemplo de gráfico utilizado para calcular a constante de pseudo-primeira ordem (obtida a partir da regressão linear) em relação a descoloração dos corantes obtidas com diferentes situações reacionais. Utilizando-se esta metodologia obteve-se uma constante de $145,57 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $152,93 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a condição aeróbia e anaeróbia, respectivamente. Um comportamento cinético semelhante também foi observado por Gillham e col.⁴⁷, Matheson e col.⁵³, Scherer e col.⁶⁰ e Choe e col.⁷⁰ em trabalhos nos quais o ferro de valência zero foi utilizado na degradação de espécies organocloradas e nitrogenadas, obtendo constantes cinéticas entre $148,9$ e $156,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Figura 15. Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a descoloração do azocorante Preto de Remazol B com Fe^0 sob condições anaeróbias.

Em termos cinéticos, o efeito das condições aeróbias e anaeróbias sobre a degradação do azocorante não foi significativo. Entretanto, a presença ou não de oxigênio no meio reacional acarreta em mudanças significativas no teste de repetibilidade (Figura 16). Na condição aeróbia, a primeira utilização do Fe^0 promoveu uma descoloração do azocorante superior a 95%. Após o pré-tratamento ácido da superfície do Fe^0 , o mesmo material foi empregado na degradação de uma nova solução (de mesma concentração) de Preto Remazol B, entretanto neste novo experimento obteve-se uma descoloração inferior a 10%. Por outro lado, na condição anaeróbia, apesar de haver uma perda considerável na eficiência, foi possível tratar um número maior de soluções do corante antes que o Fe^0 apresentasse descolorações inferiores a 25% (cerca de 5 vezes).

Como já discutido anteriormente, a formação de filmes de óxidos de ferro pode passivar a superfície do ferro metálico prejudicando o processo de transferência de elétrons. Os resultados mostram que a formação deste filme passivante é mais pronunciada quando o processo é conduzido sob condições aeróbias. Na presença de O_2 em meio aquoso, a oxidação do ferro metálico é muito favorecida⁹⁵, o que corrobora com a hipótese da formação de óxidos (como, por exemplo, FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4) na superfície do ferro ser um dos principais fenômenos responsáveis pela passivação deste material. Todavia, é conhecido que os óxidos de ferro não formam uma película aderente ao Fe^0 , pelo contrário, o metal fica continuamente susceptível ao processo de corrosão⁵². Dessa forma, outros fenômenos superficiais também devem estar contribuindo para diminuir a reatividade da

superfície do Fe^0 , por exemplo a presença de molibdênio que intensifica a compactação do filme de óxidos formado¹⁰⁴.

Figura 16. Estudo do reemprego da mesma concentração de 5 g L^{-1} de Fe^0 na descoloração, sob condições aeróbias e anaeróbas, de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Preto Remazol B, pH 3 e tempo de 15 min. Entre cada remediação, o Fe^0 foi submetido a uma etapa de pré-tratamento com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 minuto.

4.9. Redução do teor de matéria orgânica do azocorante durante o processo de tratamento com Fe^0 sob condições anaeróbias

Um parâmetro de extrema importância para caracterizar um processo de remediação de espécies orgânicas poluentes é sua capacidade de promover a mineralização desta matéria orgânica. A princípio, o tratamento

com Fe^0 está baseado em processos redutivos, que deveriam levar apenas a fragmentação das moléculas, conforme é apresentado na Figura 17 que mostra o mecanismo de degradação do azocorante alaranjado ácido II⁸⁶. Neste esquema observa-se que a degradação do corante envolve uma etapa de adsorção do grupo sulfonado à superfície do metal, na sequência o grupo cromóforo ($-\text{N}=\text{N}-$) sofre uma redução envolvendo a transferência de 4 elétrons (oriundos do Fe^0) e 4 prótons levando a formação de aminas. Dependendo das condições reacionais, estas aminas podem ser reduzidas até a completa denitrogenação dos anéis aromáticos⁸⁵. Desta maneira, as únicas possibilidades de reduzir o teor de matéria orgânica seriam por meio da adsorção do corante à superfície do ferro e/ou pela volatilização dos subprodutos do processo de redução.

A fim de se avaliar este efeito, amostras de corantes submetidas a diferentes tempos de tratamento com ferro de valência zero (sob condições anaeróbias) foram analisadas quanto a sua concentração de carbono orgânico total. De uma maneira geral, observou-se uma redução média de 25% que condizem com a discussão/mecanismo redutivo proposto.

A quantidade de corante que apenas ficou adsorvido na superfície do ferro zero foi avaliada realizando-se uma análise térmica do pó de ferro antes e depois do processo de remediação do azocorante, empregando-se as técnicas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG).

Figura 17. Mecanismo anaeróbico da degradação do azocorante alaranjado ácido II empregando-se Fe^0 .

Nas Figuras 18, 19 e 20 observam-se os resultados obtidos pela análise térmica do pó de ferro em três situações: sem tratamento ácido, com tratamento ácido e após a remediação do azocorante. Em todas as situações, observou-se um ganho de massa do material em temperaturas entre 300 °C e 600 °C. Esse efeito pode ser atribuído à formação de óxidos de ferro. No termograma do Fe^0 após à remediação, Figura 20, em temperaturas próximas à 280 °C, ocorre uma perda de massa do Fe^0 , essa

perda de massa pode estar relacionada à porção do azocorante que ficou adsorvida na superfície do ferro metálico. A partir da integração deste pico pode-se estimar a quantidade de corante adsorvido, obtendo-se um valor de aproximadamente 10% da massa usada da solução de 100 mg L⁻¹ de Preto Remazol B.

Estudos de Nam e Tratnyek⁸⁵, também sobre a degradação de corantes empregando a técnica de Fe⁰, verificaram uma parcela de adsorção de cerca de 4% da concentração inicial do corante à superfície do Fe⁰. Entretanto, os experimentos realizados envolviam a extração do corante da superfície metálica pelo emprego de metanol após a remediação. Nesta segregação, compostos não-polares poderiam não ser extraídos, e dessa forma, a porcentagem de corante adsorvido poderia ser maior do que 4%. Comparando-se com o estudo de Nam e Tratnyek⁸⁵, o uso da técnica de termogravimetria apresenta-se mais versátil e confiável, pois garante a completa decomposição de toda matéria orgânica e a correta estimativa do teor de corante adsorvido.

Figura 18. Termogramas do pó de ferro sem tratamento ácido de superfície.

Figura 19. Termogramas do pó de ferro após tratamento ácido de superfície.

Figura 20. Termogramas do pó de ferro após tratamento da solução de corante Preto Remazol B 100 mg L⁻¹; 5 g L⁻¹ de Fe⁰, pH 3, tempo de tratamento: 15 min.

4.10. Mineralização do azocorante durante o processo de tratamento com Fe⁰ em condições aeróbias

Tal como discutido anteriormente, o emprego de condições anaeróbias e aeróbias durante a remediação do corante com ferro não apresentou nenhum efeito significativo na cinética e taxa de descoloração do Preto Remazol B. Entretanto, com relação à redução de carbono orgânico total observou-se um efeito surpreendentemente muito satisfatório. Na presença de O₂, o processo de tratamento com Fe⁰ atingiu uma redução de

cerca de 75% em apenas 10 minutos de tratamento, conforme pode ser observado na Figura 21.

Figura 21. Porcentagem de mineralização de 100 mL da solução 100 mg L⁻¹ de Preto Remazol B tratado com ferro zero sob condições aeróbias (O₂ 36 L h⁻¹), 500 mg Fe⁰ e pH 3.

Estes resultados mostram um ganho de aproximadamente 3 vezes no teor de remoção da matéria orgânica. Uma possível explicação para este aumento pode ser levantada considerando-se que no mecanismo degradativo sob condições aeróbias ocorrem dois fenômenos químicos⁸⁵: o primeiro consiste na redução da molécula do azocorante pelo processo de degradação redutiva com Fe⁰ e o segundo conduz à oxidação dos produtos gerados durante a etapa de redução e do próprio corante, por reações do tipo Fenton, pois a presença de O₂ e Fe⁰ em meio ácido proporciona

condições reacionais favoráveis à formação de peróxido de hidrogênio⁸⁶. Este processo de oxidação envolve vários estágios, iniciando com a redução do oxigênio dissolvido e a formação de radicais superóxido O_2^- que reagem rapidamente com H^+ para formar radicais peróxido HO_2^- , estes por sua vez são instáveis e conduzem a formação peróxido de hidrogênio. A interação entre o H_2O_2 e os íons de Fe^{2+} (oriundos da oxidação do Fe^0) pode levar a formação de radicais hidroxila (caracterizando a clássica reação de Fenton, equação 1) que são espécies com grande potencial de oxidação, capazes de degradar eficientemente muitos compostos orgânicos recalcitrantes. A sequência de etapas do processo de degradação com Fe^0 sob condições aeróbias está esquematizada na Figura 22⁸³.

Figura 22. Mecanismo aeróbio da degradação do azocorante alaranjado ácido II empregando-se Fe^0 .

Quando se empregou uma solução de azocorante naturalmente aerada, ou seja, sem borbulhar O_2 , a redução de COT observada foi semelhante à obtida com o tratamento sob condições anaeróbias. É possível que a quantidade de O_2 dissolvido no meio tenha sido muito baixa, sendo incapaz de iniciar o processo de formação de H_2O_2 e conseqüentemente da geração de espécies radicalares ($\cdot OH$).

4.11. Verificação da existência de geração de reações de Fenton

Pelos resultados apresentados anteriormente, há fortes indícios da existência da mineralização do azocorante frente ao tratamento com Fe^0 devido à formação de $\cdot OH$ via de reações de Fenton. Para verificar se há formação de espécies altamente oxidantes como os radicais $\cdot OH$ no sistema aeróbio, foi feito um experimento envolvendo um composto sequestrador de radicais, o álcool amílico $((CH_3)_2CHCH_2CH_2OH)$. É bem fundamentada na literatura a utilização de agentes sequestrantes (como, por exemplo, alguns álcoois^{102,105,106} e íons carbonatos) para a investigação da presença de radicais $\cdot OH$. Estas espécies sequestrantes interagem com o radical hidroxila, gerando espécies radicalares relativamente estáveis que não dão seqüência as reações em cadeia que levariam à mineralização dos compostos poluentes. Langford e col.¹⁰⁵ propuseram um mecanismo usando álcool terc-butilico como sequestrador para detectar a foto-formação de $\cdot OH$ a partir da fotólise de $Fe(H_2O)_6^{3+}$ e $Fe(H_2O)_2^{4+}$, o mecanismo de interação do $\cdot OH$ com o álcool é apresentado nas equações 15 e 16 :

Os resultados do experimento utilizando o álcool amílico ((CH₃)₂CHCH₂CH₂OH) durante o tratamento de uma solução 100 mg L⁻¹ do azocorante com Fe⁰ sob condições aeróbias mostraram uma mineralização de somente 39% do carbono orgânico total inicial (descontando-se o valor correspondente a matéria orgânica do álcool). Sendo que sem a adição de sequestrador a mineralização foi de cerca de 75%. Esta redução da mineralização apresentada promovida pela presença do composto sequestrador corrobora com a hipótese de estar havendo a formação de espécies altamente oxidantes como os radicais $\cdot\text{OH}$.

4.12. A cinética de reação do processo Fe⁰ na degradação de diferentes classes de corantes – um estudo comparativo

Com as condições otimizadas obtidas pela avaliação do emprego do Fe⁰ na remediação do corante modelo Preto Remazol B, foi realizado um estudo cinético envolvendo outras classes de corantes também muito utilizadas pela indústria têxtil. Na avaliação da descoloração, todos os corantes apresentaram comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. As constantes cinéticas observadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Constantes de velocidade da descoloração dos diferentes corante nas condições aeróbia e anaeróbia.

Corante	Grupo Funcional	Condição	Descoloração em 15 min. (%)	$k \cdot 10^{-3}$ (min^{-1})
Preto Remazol B	Azo	Aeróbia	95	145 ± 7
		Anaeróbia	99	153 ± 7
Vermelho Remazol RB 133	Triazina	Aeróbia	98	413 ± 20
		Anaeróbia	99	289 ± 17
Azul Remazol Brilhante RN	Antraquinona	Aeróbia	99	334 ± 7
		Anaeróbia	93	203 ± 8
Turquesa Remazol G 133	Ftalocianina	Aeróbia	97	62 ± 3
		Anaeróbia	92	112 ± 4

O processo de degradação com ferro metálico mostrou-se muito eficiente frente aos corantes estudados. Em um tempo relativamente curto (15 minutos) houve descolorações em níveis superiores a 90% (atingindo até 99%). Esta elevada eficiência frente a uma ampla gama de corantes com estruturas químicas distintas, pode contribuir para um processo de tratamento de efluente têxtil versátil e mais efetivo, pois as remediações utilizadas atualmente pelo setor, não alcançam essa faixa de descoloração, sendo que, muitos dos corantes presentes nestes efluentes são recalcitrantes aos processos usuais.

A ordem crescente da cinética de descoloração observada para os corantes estudados foi: ftalocianina < azo < antraquinona < triazina. As análises voltamétricas, realizadas com os corantes nas mesmas condições reacionais empregadas durante o processo de remediação, mostraram a seguinte ordem quanto ao potencial de redução: triazina < azocorante < antraquinona < ftalocianina. Com exceção de uma inversão entre os

corantes do tipo azo e antraquinona, há uma boa correlação entre este parâmetro e a eficiência do tratamento. Utilizando-se a equação de Nersnt (equação 17), foi possível determinar que todos os sistemas Fe^0 /corantes estudados apresentaram um potencial de célula termodinamicamente favorável à degradação dos corantes.

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Equação 17}$$

Apesar de relevante, estas informações não são suficientes para explicar as diferentes cinéticas observadas, principalmente comparando-se os resultados obtidos sob condições aeróbias e anaeróbias. Um estudo criterioso empregando-se técnicas eletroquímicas e cromatográficas pode fornecer mais informações a respeito do efeito dos grupos funcionais adjacentes aos grupos cromóforo. Por exemplo, sabe-se que o grupo –OH em posição orto nos anéis naftaleno ligados ao grupo azo possui um efeito doador de densidade eletrônica, aumentando desta maneira a basicidade dos nitrogênios azos, o que facilita sua protonação e pode aumentar a velocidade da segunda etapa do mecanismo de degradação descrito na Figura 17. Por outro lado, a presença de grupos aminos na mesma posição, possui um efeito retirador de elétrons o que pode dificultar a redução. Analisando-se as estruturas dos corantes Preto Remazol B e Vermelho Remazol RB 133, nota-se que o primeiro possui dois grupos azo expostos a

efeitos antagônicos. Já o grupo azo do corante Vermelho sofre apenas um efeito positivo quanto a sua redução. Isto pode ser um dos fatores que contribui para a maior taxa de descoloração observada para este corante, apesar da redução de ligações $-C=N-$ (do grupo azina) só ocorrer em potenciais muito mais elevados, cerca de -800 mV contra -200 mV tipicamente observados para o grupo $-N=N-$. Baseado nestes fatos especula-se que a descoloração do corante Vermelho Remazol envolva muito mais a redução do grupo cromóforo azo do que a degradação das ligações do grupo azina. Entretanto, novos estudos precisam ser realizados visando aprofundar o conhecimento a respeito dos mecanismos envolvidos durante a degradação de corantes pelo ferro de valência zero.

4.13. Mineralização dos corantes no processo de remediação com Fe^0

Como já discutido anteriormente, observou-se um excelente grau de mineralização do azocorante durante seu tratamento com Fe^0 em presença de O_2 . Dessa forma, o teor de carbono orgânico total também foi analisado para as remediações das diferentes classes de corantes estudadas. Os resultados, apresentados na Figura 23, mostram que os corantes das classes triazina e azo apresentaram um perfil cinético e teor de redução de COT semelhantes (diminuição de 75% da matéria orgânica). Comparativamente, o processo de remediação com Fe^0 foi menos eficiente na mineralização do corante da classe antraquinona, promovendo uma redução de aproximadamente 50% do COT. Já o corante do tipo ftalocianina foi o mais recalcitrante à mineralização, com uma diminuição máxima de

COT ao redor de 15%. Esta baixa reatividade frente ao processo estudado, pode ser reflexo da alta estabilidade do sistema aromático da ftalocianina que possui 18 elétrons π .

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 23. Porcentagem de mineralização de 100 mL de soluções 100 mg L^{-1} dos corantes Azul Remazol Brilhante RN, Preto Remazol B, Vermelho Remazol RB 133, Turquesa Remazol G 133, tratados com ferro zero sob condições aeróbias (O_2 36 L h^{-1}), 500 mg Fe^0 e pH 3.

4.14. Degradação e mineralização do efluente têxtil

Como o processo Fe^0 , de um modo geral, apresentou uma grande eficiência tanto em relação à descoloração como em relação a mineralização, este tratamento foi aplicado na remediação de um efluente têxtil industrial. Mais uma vez, o processo mostrou-se muito eficiente, pois

em aproximadamente 5 minutos obteve-se uma descoloração superior à 90% para a condição aeróbia (Figura 24) e de cerca de 60% para a condição anaeróbia. Esses índices representam uma ampla vantagem do potencial de depuração do processo frente aos tratamentos tradicionais.

Figura 24. Degradação de 100 mL do efluente têxtil em condição aeróbia, 500 mg Fe^0 , pH 3.

Quanto à redução do teor de matéria orgânica do efluente, o processo também mostrou-se muito eficaz, atingindo níveis de redução de COT próximos a 60% na condição aeróbia em apenas a 15 minutos de tratamento.

De modo geral, tanto em termos de descoloração como de mineralização, o processo foi extremamente promissor, pois nos efluentes

têxteis reais além dos corantes, há a presença de uma série de outras substâncias, tais como agentes engomadores, umectantes, detergentes, ácido orgânico e outros, que normalmente diminuem a eficiência dos processos biológicos e químicos na remediação dos compostos poluentes alvos.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos nessa pesquisa, pode-se concluir que o Fe^0 se apresenta muito promissor na degradação e mineralização de efluente têxtil industrial.

Em termos de superfície do metal, é necessário que haja um pré-tratamento ácido para retirar impurezas como óxidos de ferro, que impedem a transferência de elétrons entre o Fe^0 e os corantes alvos, melhorando assim, a eficiência de degradação.

A granulometria do pó de ferro utilizado também afeta o processo de degradação, foi verificado que partículas menores do que 250 μm apresentaram os melhores resultados de degradação.

Quando se usa a mesma porção de ferro para tratar a solução de corante, verifica-se que a cada teste há perda de eficiência na degradação, isso é mais pronunciado quando a condição é aeróbia. Tal perda pode ser atribuída à formação de camadas passivadoras formadas por óxidos de ferro e molibdênio. Também foi avaliado que durante o tratamento ocorre a liberação de íons de ferro em solução. Embora a concentração desses íons seja relativamente baixa, aproximadamente 100 mg L^{-1} , essa concentração de ferro encontra-se acima do limite permitido pela legislação federal, que especifica um limite máximo de 15 mg L^{-1} de ferro (II) para lançamento de efluentes industriais em corpos d'água. Nestas condições, a combinação do Fe^0 com o processo Fenton, seria uma alternativa para reaproveitar o Fe(II) gerado durante o tratamento com Fe^0 , contribuindo para a mineralização dos poluentes.

O processo mostrou-se eficaz numa ampla faixa de pH, sendo as melhores situações entre pH 1,5 e 9. Na variação da concentração da solução de corante, o processo mantém a eficiência de degradação superior à 95% mesmo multiplicando a concentração por uma fator de 6.

Na remediação empregando Fe^0 na degradação dos corantes (azo, antraquinona, triazina e ftalocianina) e no efluente têxtil, a presença de O_2 no meio proporcionou também a mineralização dos mesmos em níveis de até 75%. Além da degradação e mineralização, ainda coexiste um efeito de adsorção de uma porção dos corantes à superfície do ferro metálico, isso representa aproximadamente 10% da concentração de corante inicial.

Contudo, conclui-se que o processo Fe^0 apresentou-se como uma ferramenta promissora no tratamento de efluente têxtil e das principais classes de corantes têxtil; azo, antraquinona, triazina e ftalocianina, atingindo níveis de degradação entre 92 e 99% num curto período de tempo (15 minutos)

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com os resultados apresentados neste trabalho, proporcionou subsídios em melhorias a serem buscadas em futuras pesquisas tais como: um estudo mais aprofundado da superfície do ferro de valência zero, pois a variedade das fontes de ferro industrialmente produzidas possuem em suas composições quantidades apreciáveis de outros metais com características passivadoras frente à agentes oxidantes, assim, esses elementos podem representar considerável interferência na eficiência do processo de remediação do poluente. Complementação dos estudos sobre os efeitos relacionados ao transporte de massa das espécies do poluente alvo à superfície do Fe^0 . Outra vertente seria a modificação do ferro pela adição de alguns metais que trariam com essa sinergia melhorar as propriedades no processo de transferência de elétrons à espécie alvo, o trabalho de Wang e col.⁵⁰ sustenta esta possibilidade, onde os mesmos verificaram uma redução no tempo de degradação de organoclorados de 8 vezes pela modificação do ferro com paládio.

Fazer um estudo mais detalhado dos vários tipos de corantes como os estudados neste trabalho (azo, triazina, ftalocianina e antraquinona). Proporcionando um melhor esclarecimento das espécies frente à degradação com Fe^0 .

7. REFERÊNCIAS

1. <http://www.aguaonline.com.br>, acessada em Janeiro 2004.
2. Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
3. Rebouças, A.; *Águas Doces no Brasil - Capital Ecológico, Uso e Conservação*, 2ª ed., Escrituras: São Paulo, 2002.
4. Pereira, W. S.; Freire, R. S.; *Quim. Nova* 2004, no prelo.
5. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N.; *Quim. Nova* 2002, 25, 78.
6. Jungclaus, G. A.; Lopez-Ávila, V.; Hites, R. A.; *Environ. Sci. Technol.* 1978, 12, 88.
7. Stahl, R. G. J.; *The Genetic Toxicology of Organic Compounds in Natural Water and Wastewater*, Ecotoxicology and Environmental Safety: New York, 1991.
8. Houk, V. S.; *Mutat. Res.* 1992, 277, 91.
9. Saxena, J.; *Rev. Microbiol.* 1984, 15, 1.
10. Metcalfe, C. D.; Cairns, V. W.; Fitzsimans, J. D.; *J. Fish. Aquat. Sci.* 1988, 45, 2161.
11. Environment Canada, 1995, *EPC – 98E*.
12. Bitton, G.; Dutka, B. J.; *Toxicity Testing Using Microorganisms*, CRC Press Inc.: Flórida, 1986.
13. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* 2000, 23, 504.
14. Slokar, Y. M.; Marechal, A. M. L.; *Dyes Pigm.* 1998, 37, 335.

-
15. Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I.; *Chemosphere* 2002, 48, 393.
 16. Thompson, G.; Swain, J.; Kay, M.; Forster, C. F.; *Bioresour. Technol.* 2001, 77, 275.
 17. Freire, R. S.; Thongngamdee, S.; Durán, N.; Wang, J.; Kubota, L. T.; *Analyst* 2001, 127, 258.
 18. Chung, K. T.; Cerniglia, C. E.; *Mutat. Res.* 1992, 277, 201.
 19. Brown, M. A.; Devito, S. C.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1993, 23, 249.
 20. Moraes, S. G.; Freire, R. S.; Durán, N.; *Chemosphere* 2000, 40, 369.
 21. Zollinger, H.; *Color Chemistry*, 2^a ed., V.C.H. Publishers: New York, 1991.
 22. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* 2000, 23, 71.
 23. Weber, E. J.; Stichney, V. C.; *Water Res.* 1993, 27, 63.
 24. O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenco, N. D.; Pinheiro, H. M.; Delee, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999, 74, 1009.
 25. Clarke, E. A.; Anliker, R.; *Organic Dyes Pigments*, O. Hutzinger. In *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3A: Berlin, 1980.
 26. Vandevivere, P. V.; Bianchi, R.; Verstraete, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 72, 289.
 27. Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; *Adv. Environ. Res.* 2004, 8, 501.
 28. Yahagi, T.; Degawa, M.; Seino, Y.; Matsushima, T.; Nagao, M.; Sugimira, T.; Hashimoto, Y.; *Cancer Lett.* 1975, 1, 91.

-
29. Ashby, J.; Lefreve, P. A.; Callander, R. D.; *Mutat. Res.* 1983, 116, 271.
 30. Esancy, J. F.; Freeman, H. S.; Claxton, L. D.; *Mutat. Res.* 1990, 238, 1.
 31. Umbuzeiro, G. A.; Freeman, H.; Warren, S. H.; Kummrow, F.; Claxton, L. D.; *Chemical Toxicology* 2004, no prelo.
 32. Brown, M. A.; Devito, S. C.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 1993, 23, 249.
 33. Park, T. J.; Lee, K. H.; Jung, E. J.; Kim, C. W.; *Water Sci. Technol.* 1999, 39, 189.
 34. Solozhenko, E. G.; Soboleva, N. M.; Goncharuk, *Water Res.* 1995, 29, 2206.
 35. Neamtu, M.; Yediler, A.; Siminiceanu, I.; Macoveanu, M.; Kettrup, A.; *Dyes Pigm.* 2003, 60, 61.
 36. Malik, P. K.; Saha, S. K.; *Sep. Purif. Technol.* 2003, 31, 241.
 37. Pirkanniemi, K.; Sillanpaa, M.; *Chemosphere* 2002, 48, 1047.
 38. Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E.; *Wat. Res.* 1999, 34, 366.
 39. Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M.; J. *Chem. Technol. Biotechnol.* 2001, 77, 102.
 40. Litter, M. I.; *Appl. Catal. B* 1999, 23, 89.
 41. Neyens, E.; Baeyens, J.; *J. Hazard. Mater.* 2002, B98, 33.
 42. Pêra-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Jiménez, J.; Espulgas, S.; *Appl. Catal. B* 2004, 47, 219.

-
43. Kwon, B. G.; Lee, S. D.; Kang, N.; Yoon, J.; *Water Res.* 1999, 33, 2110.
 44. Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M.; *Water Res.* 2002, 36, 1034.
 45. Walling, G.; *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 125.
 46. Haber, F.; Weiss, J. J.; *Proc. Roy. London* 1934, 147, 332.
 47. Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F.; *Ground Water* 1994, 32, 958.
 48. Sweeny, K. H.; Fischer, J. R.; *US patent 3,640,821* 1972.
 49. Zhang, W. X.; *J. Nanop. Res.* 2003, 5, 323.
 50. Wang, C. B.; Zhang, W. X.; *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2154.
 51. Morales, J.; Hutcheson, R.; Cheng, I. F.; *J. Hazard. Mater.* 2002, B90, 97.
 52. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Consisa*, 5ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
 53. Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G.; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 2045.
 54. Bratsch, S. G.; *J. Phys. Chem.* 1989, 18, 1.
 55. Agrawal, A.; Tratnyek, P. G.; *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 153.
 56. Vogel, T. M.; Criddle, C. S.; McCarty, P. L.; *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 722.
 57. Guilham, R. W.; *Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
 58. Hudlicky, M.; *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood: Chichester, 1984.

-
59. Doong, R. A.; Wu, S. C.; *Chemosphere* 1992, 24, 1063.
 60. Scherer, M. M.; Westall, J. C.; Ziomek-Moroz, M.; Tratnyek, P. G.; *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2385.
 61. Orth, W. S.; Gillham, R. W.; *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 66.
 62. Ghauch, A.; Suptil, J.; *Chemosphere* 2000, 41, 1835.
 63. Chen, L. J.; Al-Abed, S. R.; Ryan, J. A.; Li, Z.; *J. Hazard. Mat.* 2001, B83, 243.
 64. Farrell, J.; Kason, M.; Melitas, N.; Li, T.; *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 514.
 65. Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G.; *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2634.
 66. Scherer, M. M.; Balko, B. A.; Gallagher, D. A.; Tratnyek, P. G.; *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3026.
 67. Lin, S. H.; Chang, C. C.; *Water Res.* 2000, 34, 4243.
 68. Pérez, M.; Torrades, F.; Domènech, X.; Peral, J.; *Water Res.* 2002, 36, 2703.
 69. McGuire, M. M.; Carlson, D. L.; Vikesland, P. J.; Kohn, T.; Grenier, A. C.; Langley, L. A.; Roberts, A. L.; Fairbrother, D. H.; *Anal. Chim. Acta* 2003, 496, 301.
 70. Kim, H. Y.; Carraway, E. R.; *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2014.
 71. Venkatapathy, R.; Bessingpas, D. G.; Canônica, S.; Perlinger, J. A.; *Appl. Catal. B* 2002, 37, 139.
 72. Ghauch, A.; *Chemosphere* 2001, 43, 1109.

73. Sayles, G. D.; You, G.; Wang, M.; Kupferle, M. J.; *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 3448.
74. Weber, E. J.; Adams, R. L.; *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 1163.
75. Ghauch, A.; Rima J.; Amine, C.; Martin-Bouyer, M.; *Chemosphere* 1999, 39, 1309.
76. Klausen, J.; Ranke J.; Schwarzenbach, R. P.; *Chemosphere* 2001, 44, 511.
77. Devlin, J. F.; Klausen, J.; Schwarzenbach, R. P.; *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1941.
78. Choe, S.; Chang, Y. Y.; Hwang, K. Y.; Khim, J.; *Chemosphere* 2000, 41, 1307.
79. Muftikian, F. C. R.; Fernando, Q.; Korte, N.; *Chemosphere* 1997, 35, 2689.
80. Doong, R.; Chang, W.; *J. Photochem. Photobiol. A* 1998, 116, 221.
81. Bell, L. S.; Devlin, J. F.; Gillham, R. W.; Binning, P. J.; *Contam. Hydrol.* 2003, 66, 201.
82. Mu, Y.; Yu, W. Q.; Zheng, J. C.; Zhang, S. J.; Sheng, G. P.; *Chemosphere.* 2004, 74, 789.
83. Westerhoff, P.; James, J.; *Water Res.* 2003, 37, 1818.
84. Cao, J.; Wei, L.; Huang, Q.; Wang, L.; *Chemosphere* 1998, 38, 565.
85. Nam, S.; Tratnyek, P. G.; *Water Res.* 2000, 34, 1837.
86. Roy, G.; Donato, P.; Görner, T.; Barres, O.; *Water Res.* 2003, 37, 4954.
87. Deng, N.; Luo, F.; Wu, F.; Xiao, M.; *Water Res.* 2000, 34, 2408.

-
88. Oh, S.; Chiu, P. C.; Kim, B. J.; Cha, D. K.; *Water Res.* 2003, 37, 4275.
 89. Larson, R. A.; Weber, E. J.; *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, 1994.
 90. Liao, C. H.; Kang, S. F.; Hsu, Y. W.; *Water Res.* 2003, 37, 4109.
 91. Bergendahl, J. A.; Thies, T. P.; *Water Res.* 2004, 38, 327.
 92. Schmelling, D. C.; Gray, K. A.; Kamat, P. V.; *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 2547.
 93. Huang, C. P.; Dong C.; Tang, Z.; *Waste Manager* 1993, 13, 361.
 94. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20^a ed., CDIS: CD-ROM, 1998.
 95. Terra, L. H.; Dissertação de mestrado, Instituto de Química-USP, 1998.
 96. Araújo, L. A.; *Siderurgia* 1967, 340.
 97. Santos, H. A.; CSM, 1973, 5.
 98. Gaur, B.; Singh, T. B.; Singt, D. D. N.; *Corrosion* 1996, 52, 154.
 99. Ma, L. M.; Ding, Z. G.; Gao, T. Y.; Zhou, R. F.; Xu, W. Y.; Liu, J.; *Chemosphere* 2004, 559, 1207.
 100. *Guia Brasileiro de Aço Inoxidável* 1996, 18.
 101. Devasenapathi, A.; Raja, V. S.; *Corrosion* 1996, 52, 243.
 102. Feng, W.; Nansheng, D.; *Chemosphere* 2000, 41, 1137.
 103. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessada em Janeiro 2004.
 104. Tan, M. W.; Akiyama, E.; Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto, K.; *Corros. Sci.* 1995, 37, 331.

-
105. Langford, C. H.; Carey, J. H.; *Can. J. Chem.* 1975, 53, 2430.
 106. Benkelberg, H. J.; Warneck, P.; *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 5214.