

## FERRO ZERO: UMA ALTERNATIVA PARA A PRESERVAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Ricardo Fiori Zara<sup>1</sup> e Vanusa Weber<sup>2</sup>

**Resumo:** A introdução de cor em corpos d'água pode provocar, além da poluição visual, uma forte interferência na biota aquática, principalmente em processos fotossintéticos. A busca de soluções alternativas para sanar ou amenizar tais problemas, instigou este trabalho, cujo objetivo foi estudar a degradação do azul de metileno através de processo redutivo com limalha de ferro oriunda de metalúrgicas. Uma solução azul de metileno e peróxido de hidrogênio circulou em fluxo ascendente e contínuo por uma coluna preenchida com limalha de ferro. As condições de operação do sistema foram otimizadas com um fluxo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , uma concentração de peróxido de hidrogênio de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , um pH de 2,5 e com um tempo de detenção de 5,2 minutos, condições que implicam em um tempo de processo de 108 dias. Os resultados mostraram que o método utilizado degradou satisfatoriamente o azul de metileno, reduzindo a cor e o ferro residual na solução atendeu o limite estabelecido pela legislação (máximo de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). O processo requer correção do pH do efluente para a sua disposição final. Os resultados obtidos indicam a viabilidade técnica de tratar os efluentes coloridos através do reaproveitamento de resíduos de ferro metálico.

**Palavras-chave:** Processo Fenton. Limalha de ferro. Azul de metileno.

### 1 Introdução

Com o indubitável crescimento das indústrias, bem como o crescente aumento populacional, a escassez ou falta de água afeta mais de 40% da população mundial, por razões políticas, econômicas e climáticas. Deve-se considerar que mais de 25% da população mundial sofre de problemas de saúde, ou de higiene, relacionados à qualidade da água.

Tanto o uso doméstico quanto as atividades industriais geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são, muitas vezes, dispostos *in natura* em cursos naturais, ocasionando inúmeros impactos, dentre os quais cor, eutrofização e assoreamento, os quais são visualmente detectáveis (BRITTO; RANGEL, 2008).

Quanto aos poluentes coloridos, a legislação apresenta diretrizes que exigem questionamento frequente, principalmente quando os resíduos líquidos produzidos são oriundos de operações de tingimento (CARVALHO; LANGE; SIMÕES, 2003).

O desenvolvimento de novos corantes, para tingimento, implica na geração de resíduos líquidos com outras características. Assim, surge também, a necessidade de adequação ou desenvolvimento de novos processos para o tratamento desses efluentes coloridos, que

garantam um baixo nível dos contaminantes conhecidos e dos inéditos. O aumento na restrição dos padrões de qualidade exigidos pela legislação ambiental exige a definição de estratégias acerca do desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais de reuso de água.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são eficientes para a destruição de compostos tóxicos, pois promovem a oxidação dos contaminantes através dos agentes altamente oxidantes, os radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ). Dentre os processos oxidativos, o processo Fenton, com ferro de valência zero (metálico), surge como uma ferramenta promissora para a remediação destas importantes classes de resíduos poluentes (CARVALHO; LANGE; SIMÕES, 2003).

A utilização do ferro metálico para o tratamento de efluentes pode se tornar uma alternativa de tratamento de água eficiente e barato. O ferro metálico pode ser oriundo de resíduos de metalúrgicas, acarretando desta forma, dupla contribuição para a redução do impacto ambiental.

O objetivo do trabalho foi avaliar a potencialidade do resíduo de limalha de ferro ( $\text{Fe}^0$ ) na degradação de um efluente sintético composto de corante azo, azul de metileno.

<sup>1</sup> E-mail: ricardozara@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Toledo, Rua Cristo Rei, 19, CEP 85901-490

<sup>2</sup> E-mail: vanusaweber@hotmail.com

## 2 Metodologia

### 2.1 Preparação da limalha de ferro

A limalha de ferro foi cedida por uma tornearia da cidade de Toledo - PR. A mesma, inicialmente, apresentava-se disforme, com inúmeras diferenças de tamanho, além disso, com um aspecto sujo e de odor desagradável. A limalha foi lavada com um solvente orgânico (querosene) para a retirada de graxa incrustada. A lavagem, em triplicata, consistiu em três enxágues com o solvente. Na sequência, a limalha foi seca em estufa com circulação de ar forçada da marca Marconi, modelo MA035,  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  e peneirada com o auxílio de um agitador de peneiras (marca Bertel), com os seguintes tamanhos 9,5; 6,3; 2,0; e 1,18 mm, respectivamente. A Figura 1 apresenta as fotografias da limalha de ferro antes e após o processo de tratamento.

**Figura 1 - Limalha de ferro antes e após o tratamento.**



### 2.2 Montagem do sistema de tratamento

O sistema de tratamento consistiu numa coluna de vidro, com 10 cm de altura, 2,1 cm de diâmetro interno, volume total de aproximadamente 31 mL e volume útil de 26 mL, no qual foram inseridos 24 gramas de limalha tratada. Nas extremidades da coluna foi colocado sequencialmente após a limalha de ferro, 1 cm de esferas de vidro e rolhas de borracha. As rolhas possuíam um pequeno orifício na parte central para a introdução de mangueiras. A extremidade inferior da coluna foi conectada a uma bomba peristáltica (marca Marconi), para a regulagem da vazão do efluente sintético. O efluente foi preparado com o corante azul de metileno, do grupo azo, por ser comum dentre os corantes comerciais utilizados no processo de tingimento nas indústrias têxteis. Na

extremidade superior da coluna, o efluente tratado foi coletado para avaliação da degradação da cor do corante através de espectrofotometria. A Figura 2 mostra o sistema de tratamento proposto.

### 2.3 Determinação das melhores condições de tratamento

Os testes de degradação do corante azul de metileno foram realizados após a determinação das condições ótimas de pH, tempo, concentrações do corante e de peróxido de hidrogênio. Todos os reagentes utilizados possuíam pureza analítica.

Os valores de pH adotados, 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,0 e 7,0 foram analisados com auxílio do pHmetro digital da marca Policontrol modelo pH – 250. Para adequação do pH ácido foi utilizado solução de ácido clorídrico 10%.

As vazões utilizadas foram 5, 10 e 20 mL min<sup>-1</sup> com auxílio da bomba peristáltica. O peróxido de hidrogênio a 34% foi misturado ao efluente sintético nas quantidades de 2, 1 e 0,5 mL L<sup>-1</sup>, que correspondem à 23, 11,6 e 5,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A avaliação da degradabilidade do efluente sintético contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de corante, foi realizada no espectrômetro marca Femto, modelo Cirrus 80. Apesar de alguns pesquisadores terem utilizado concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, conforme Souza e Zamora (2005), optou-se pela concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>. A curva de calibração utilizada na quantificação foi construída para cada valor de pH estudado, a partir de soluções padrão de azul de metileno de 10 mg L<sup>-1</sup>.

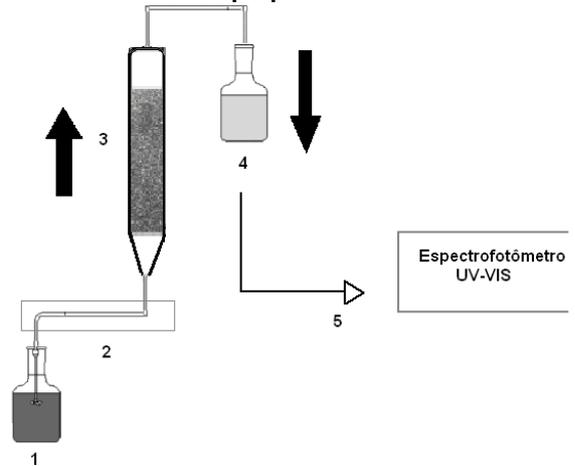
Para que houvesse a completa remoção do ferro de maneira simples e eficaz, o pH foi elevado para 13,0, utilizando hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o que garantiu sua precipitação. Para acelerar o processo, realizou-se a centrifugação da solução em tubos de ensaio durante 10 minutos. A centrífuga utilizada foi da marca ITR, modelo simplex 2.

O método de análise de ferro total, presente na solução, foi o método do tiocianato de potássio que apresentou resultados confiáveis. As soluções padrão de Fe<sup>3+</sup> foram preparadas nas concentrações de  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,0 \cdot 10^{-5}$  e  $8,0 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Figura 2 - Sistema de tratamento de efluentes proposto.



Sistema de tratamento.



Representação esquemática do sistema.

**Legenda:** (1) Corante + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Ácido, (2) Bomba peristáltica, (3) Coluna preenchida com limalha de ferro, (4) Solução após passagem pela coluna, (5) Análise utilizando espectrofotômetro UV-VIS

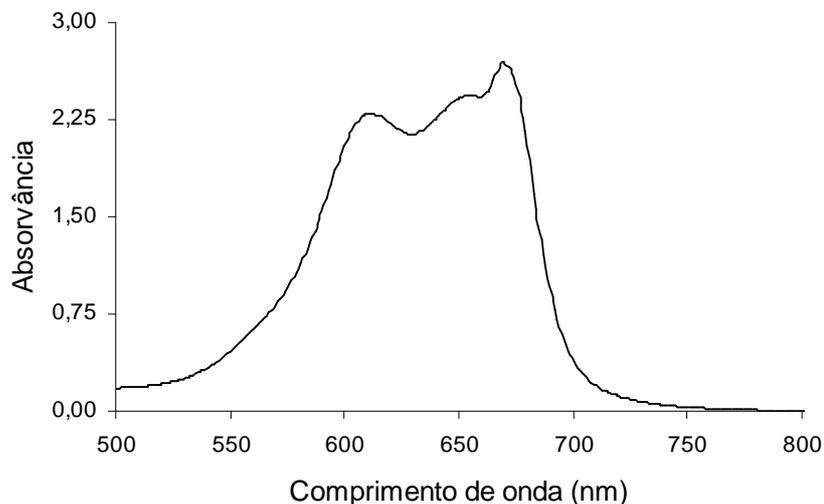
### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Determinação do comprimento de onda do azul de metileno

O pico de absorvância do corante azul de metileno presente no efluente sintético ocorre entre 650 e 700 nm. Segundo a literatura, o comprimento de onda de 665 nm, confere maior sensibilidade analítica e menor índice de erros provocados pela variação de temperatura ou mesmo por ruídos (SKOOG et al., 2006). A quantificação

neste comprimento de onda apresenta a absorvância máxima e permite a determinação do azul de metileno em concentrações menores, quando comparado a outros comprimentos de onda. As curvas de calibração foram construídas no espectrofotômetro marca Femto, modelo Cirrus 80 com solução padrão de azul de metileno nas concentrações de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 3 apresenta o espectro de varredura para o azul de metileno na região do visível.

Figura 3 - Espectro de varredura do corante azul de metileno na região do visível.



### 3.2 Influência do pH na remoção do corante

O comportamento do corante azul de metileno em diferentes valores de pH foi determinado no espectrofotômetro marca Femto, modelo Cirrus 80. Foi realizada a varredura na região do UV-VIS. A Figura 4 explicita a relação entre o pH e o percentual de degradação enquanto o pH varia de 1,5 a 7,0.

A Figura 5 mostra a eficiência de degradação do efluente sintético contendo o corante azul de metileno, para a vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> contendo 0,5 mL L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio 34% para o intervalo de pH testado. Observa-se que no pH 2,5 ocorreu a degradação máxima do corante, conforme verificado na literatura. Segundo Pereira e Freire (2005) o aumento do valor do pH ocorre devido ao consumo de prótons e acarreta a diminuição da solubilidade do

ferro, conduzindo à precipitação do mesmo. Portanto, baixos valores de pH garantem uma degradação maior, pois nestas condições ocorre a inibição da deposição do ferro em solução. O pH 7,0 também favoreceu a degradação do corante de forma significativa (acima de 70%).

O aumento da acidez também contribuiu na melhoria da eficiência do processo remediativo, pois durante a degradação das moléculas dos azocorantes, há um consumo de prótons. Se não houver a adição de H<sup>+</sup> (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<sup>0</sup> e os compostos a serem degradados (PEREIRA; FREIRE 2005).

Figura 4 - Espectros de varredura das soluções de corante azul de metileno, antes da reação e após a reação de degradação em diferentes valores de pH para a concentração de inicial de 5,0 mg mL<sup>-1</sup>.

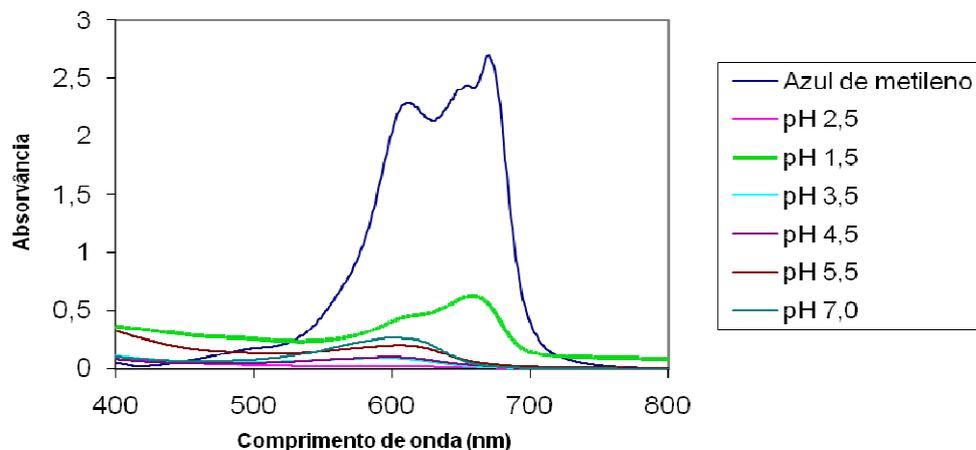
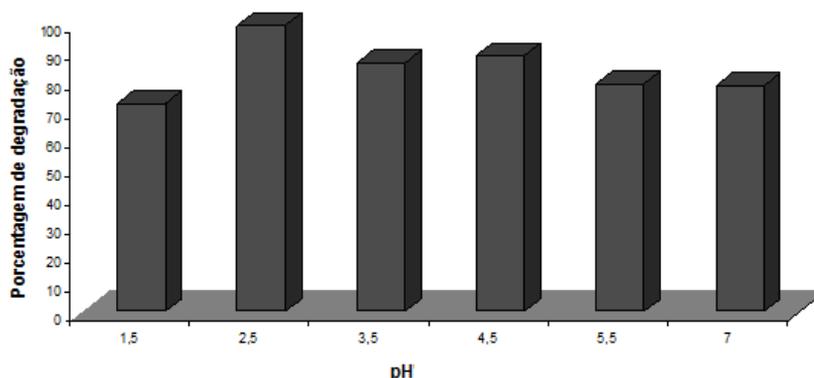


Figura 5 - Eficiência de degradação do efluente sintético para vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> contendo 0,5 mL L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio 34% para o intervalo de pH testado.

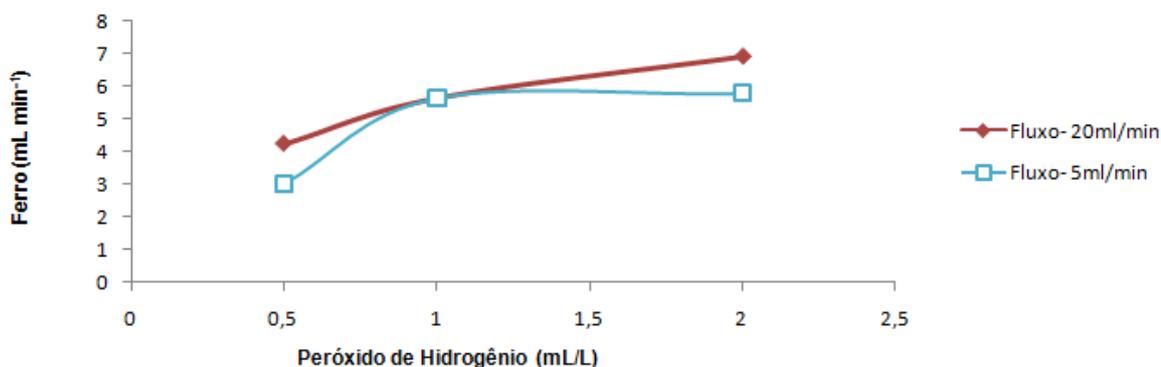


### 3.3 Influência na concentração de peróxido de hidrogênio

Foram avaliadas três concentrações de peróxido de hidrogênio 34% (0,5, 1,0 e 2,0 mL L<sup>-1</sup>) para as vazões 5 e 20 mL min<sup>-1</sup>. Observou-se que a quantidade de peróxido de hidrogênio foi proporcional à quantidade de ferro degradado requerendo, porém, uma

quantidade mínima para a efetiva degradação do corante. A Figura 6 apresenta a relação entre o ferro remanescente no efluente tratado com a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada.

Figura 6 - Relação entre a remoção de ferro e peróxido de hidrogênio para as vazões de 5 e 20 mL min<sup>-1</sup>.



Observou-se que as variações de peróxido de hidrogênio não influenciaram no percentual de degradação do efluente. Os valores foram aproximadamente de 97% de degradação na vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e 88% na vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>, ou seja, os resultados foram positivos quanto à degradação da cor no efluente.

### 3.4 Vazão

O tempo de detenção do efluente no sistema pode influenciar na porcentagem de degradação do corante e na quantidade de ferro residual. A Tabela 1 apresenta o percentual de degradação do azul de metileno para as diferentes vazões. Para a vazão 5 mL min<sup>-1</sup> ocorreu maior degradação (aproximadamente 97%), pois o tempo de detenção da amostra no interior do reator foi de 5,2 minutos. Para Souza e Zamora (2005), o tempo de detenção foi de 2,5 minutos. Dispondo de um sistema bastante semelhante ao descrito neste trabalho, utilizaram uma vazão de 200 a 500 mL min<sup>-1</sup>. Observou-se que concomitante a este fator, há uma menor eficiência no percentual de degradação.

Tabela 1 - Valor de fluxo versus porcentagem de degradação

Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Degradação do corante azul de metileno (%)
5	97,2
10	92,9
20	91,6

### 3.5 Remoção do ferro

Um dos subprodutos residuais oriundos do processo é o ferro em solução, conforme a reação expressa na equação 1.

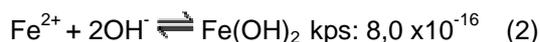


A resolução n<sup>o</sup> 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) determina que o máximo de ferro dissolvido que pode estar presente em águas de classe 1 para sua disposição final é de 0,3 mg L<sup>-1</sup>. A presença de ferro, mesmo em quantidade superior a essa quantidade não representa riscos sanitários se a água for ingerida. Porém, acarreta na reprovação no tocante ao gosto característico e, sobretudo, ao odor de ferrugem. Em função destes fatores sua presença é indesejada (SOUZA; ZAMORA, 2005).

Foram realizadas análises usando o método do tiocianato de potássio, tanto para a solução extraída do processo, quanto para

a solução contendo o ferro precipitado. Para acelerar o processo, realizou-se uma centrifugação durante 10 minutos. Após a precipitação do ferro, o sobrenadante foi analisado espectrofotometricamente para determinação da quantidade de ferro remanescente na solução. Não foi observada presença de ferro em níveis consideráveis.

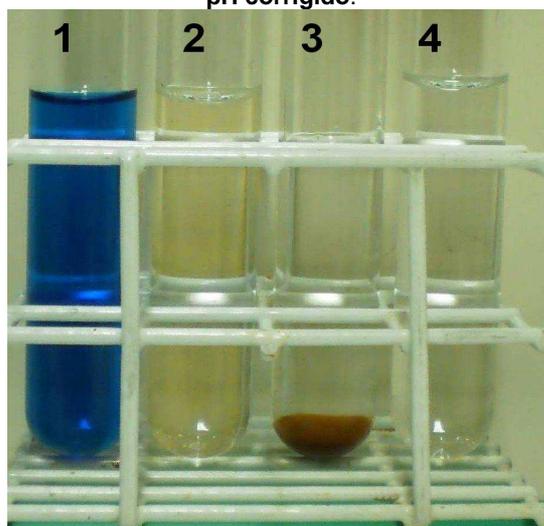
Considerando a possibilidade do corante remanescente na solução precipitar junto com o ferro em pH alcalino (13,0), os efluentes foram submetidos ao aumento de pH e ferro, bem como, as soluções extraídas do processo. Constatou-se que os efluentes que continham o corante mantinham o mesmo em solução e o ferro precipitava conforme a equação 2. As soluções advindas dos processos tinham também o ferro precipitado, não apresentando resquícios do corante.



A Figura 7 mostra a coloração dos efluentes sintético, bruto e tratado. Observa-se que ocorreu a degradação do corante presente no efluente, restando ferro em solução. Também é nítida a visualização da diferença entre a solução com o ferro em solução (Figura 7-(2)) e precipitado (Figura 7-(3)), indicando a evidência da eficiência do processo.

Alguns estudos mostram a viabilidade do processo em pH neutro, como apresentado por Souza e Zamora (2005). Porém, observa-se que nestes casos a eficiência de degradação não é elevada quando comparada ao processo submetido a pH 2,5. Para o pH 7,0, a eficiência foi aproximadamente 66%. Sendo viável a submissão ao pH mais baixo é necessária a sua correção posterior ao processo.

**Figura 7 - Comparação entre os diferentes resultados: (1) Efluente sintético contendo azul de metileno a 20 ppm (2) Efluente tratado (3) Efluente com pH ajustado e ferro precipitado (4) Efluente tratado com pH corrigido.**



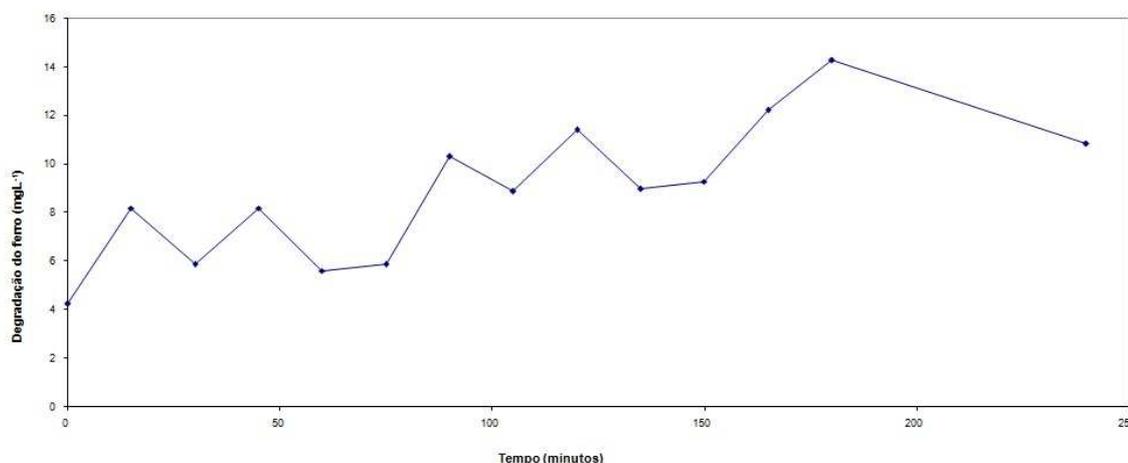
### 3.6 Determinação da vida útil da limalha de ferro na coluna

Para avaliar a vida útil da limalha de ferro foi determinada a quantidade de ferro zero oxidado ao longo do tempo. Foram feitas ao total, 15 análises. Inicialmente foram coletadas amostras a cada 15 minutos, durante um período total de 3 horas. Após 13 análises (todas realizadas de 15 em 15 minutos), efetuou-se a análise de número 14 num intervalo de uma hora de funcionamento, e decorrida mais uma hora, a análise de número 15, totalizando 5 horas

para avaliar a porcentagem de degradação da limalha de ferro. Isso pode ser observado por meio da Figura 8.

Observa-se que durante o transcorrer do tempo, a quantidade de ferro remanescente aumentou gradativamente, influenciando o tempo do processo. Considerando o conteúdo de limalha presente na coluna (24 g), observou-se que a média dos valores de degradação foi 9,25 mg h<sup>-1</sup>. Assim, estima-se que o tempo máximo de utilização desta coluna será aproximadamente 108 dias.

Figura 8 - Degradação da limalha de ferro em fluxo  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , pH 2,5 e peróxido de hidrogênio a  $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ .



#### 4 Conclusões

O ferro zero, proveniente da limalha residual, além de possuir baixo custo, apresentou alta eficiência no processo de degradação do corante azul de metileno, presente no efluente sintético. Portanto, a limalha como fonte de ferro metálico é passível de utilização em processos redutivos de degradação.

O processo apresentou melhor eficiência em pH 2,5, com fluxo contínuo de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mL L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e tempo de contato de 5,2 minutos. Nessas condições a vida útil da limalha na coluna foi 108 dias (relativamente alto), tornando o processo de degradação técnica e economicamente viável como método alternativo para degradação de efluentes coloridos.

#### 5 Iron zero: an alternative to the preservation of water resources

**Abstract:** The introduction of color in water bodies can cause, in addition to visual pollution, a strong interference in the aquatic biota, especially in photosynthetic processes, requiring alternative solutions to remedy or mitigate such problems. The aim of this work was to study alternative degradation of methylene blue through reductive processes with iron originating from steel mills. A solution of methylene blue and hydrogen peroxide passed in a continuous upward flow through a column filled with iron filings. The operating conditions of the system were optimized at a flow rate of  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , a hydrogen peroxide concentration of  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH of 2.5 and with a retention time of 5.2 minutes, causing thus a process time of 108 days. The results pointed out that the method used can satisfactorily degrade the methylene blue, causing reduction in color. Furthermore, residual iron in the solution did not exceed the limit established by law (maximum  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ). The process requires correction of the pH of the effluent for final disposal. The treatment process using metallic iron is feasible for the treatment of effluents with color.

**Keywords:** Fenton process. Iron filings. Methylene blue.

#### 6 Referências

BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 set. 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos

em efluentes industriais. *Quim. Nova*, v. 31, n. 1, p.114-122, 2008.

CARVALHO, J. M. DE S.; LANGE, L. C.; SIMÕES, G. F. **Utilização de resíduos de ferro fundido modificado na retenção de metais pesados presentes em efluentes líquidos industriais.** DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ESCOLA DE ENGENHARIA DA UFMG. BELO HORIZONTE – MG –BRASIL; 2003. Disponível em:

<<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/puertorico29/kalinda.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2010.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p.130-136, 2005.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOUZA, L. R. C.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 28. 2, p. 226-228, 2005.