

II-322 - UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA MINERAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO MERCAPTOBENZOTIAZOL PELO PROCESSO DE FENTON HETEROGÊNEO

Adriana Lau da Silva Martins⁽¹⁾

Engenheira Química – UFRRJ, Mestrado em Ciências da Engenharia Química – UFRRJ, Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ/UFRJ.

Renata Costa de Albuquerque⁽²⁾

Estagiária no LABTARE – EQ/UFRJ

Lídia Yokoyama⁽³⁾

Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – EQ/UFRJ

Fabiana Valéria da Fonseca⁽⁴⁾

Professora do Departamento de Processos Inorgânicos – EQ/UFRJ

Endereço⁽¹⁾ : Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco E, Escola de Química, Centro de Tecnologia – Cidade Universitária, Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ, Cep: 21.941-909. Tel. (021) 3938-7346. Email: adralmartins@hotmail.com

RESUMO

O reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem despertado grande interesse, já que tanto a legislação vigente quanto as relacionadas à disposição final destes resíduos tornam-se cada vez mais rigorosas e atuantes. Este estudo tem como objetivo caracterizar o resíduo de minério de ferro proveniente da etapa de deslamagem para sua posterior utilização como catalisador, sendo este a fonte de ferro na reação de Fenton Heterogêneo (POA) para a degradação de compostos orgânicos persistentes. A análise granulométrica do resíduo foi realizada e concluiu-se que as frações com alto teor de hematita (Fe_2O_3) e baixo teor de sílica foram das peneiras menor de 200 #. Nessa faixa granulométrica o teor de hematita variou de 58,9 a 67,4%, a área BET variou de 0,1345 a 1,3137 m^2/g . Neste estudo foi investigado a cinética de reação do resíduo com o mercaptobenzotiazol (MBT), estudos de adsorção do MBT com o resíduo, a concentração de peróxido de hidrogênio que variou 0 a 100 mg/L, sendo a concentração ótima de peróxido igual a 25 mg/L, a concentração do resíduo que variou de 1 a 3 g/L, sendo a concentração ótima do resíduo igual a 3 g/L. O tempo de reação para que ocorra a degradação do MBT com os parâmetros investigados foi de 30 minutos e em pH 3.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de ferro, Mercaptobenzotiazol, Fenton-Heterogêneo, Hematita, Deslamagem.

INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, a partir do momento em que são responsáveis pela produção primária de vários materiais. A variedade de produtos químicos utilizados nas diversas etapas do beneficiamento de minérios cresceu com a necessidade de aumentar a eficiência dos processos e, dentre estes, ressaltam-se os produtos orgânicos, que são utilizados em elevadas concentrações. A remoção destes produtos permite aumentar o percentual de água de recirculação e diminuir a contaminação nas barragens de rejeito.

O reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem despertado grande interesse, com isso as empresas siderúrgicas vêm realizando diversas pesquisas em conjunto com universidades e instituições tecnológicas para o desenvolvimento de alternativas técnicas, ambiental e economicamente viáveis para a utilização dos resíduos gerados no seu processo produtivo.

As tecnologias convencionais de tratamento de efluente apresentam resultados poucos efetivos na degradação de poluentes persistentes e recalcitrantes (não biodegradáveis) e, para muitos destes tipos de substâncias, não são capazes de remover, seletivamente, quantidades tão pequenas destes contaminantes com baixos tempos reacionais e com alta eficiência de remoção. Diante disto, o uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se tornado cada vez mais promissores e eficientes para promover degradação destas substâncias recalcitrantes e xenobióticas (ECKENFELDER, 2000).

Os POAs são processos que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos, pois apresentam potencial padrão de oxidação elevado e igual a 2,8 V. Devido à sua alta reatividade, muitas vezes são capazes de oxidar várias substâncias orgânicas recalcitrantes, podendo levar a mineralização total ou parcial dos poluentes em água. Os POAs combinados a outras formas de tratamentos podem ser eficientes e economicamente viáveis (ELSELLAMI et al, 2009).

Neste estudo será investigada a utilização do rejeito do processo de deslamagem da indústria da mineração de ferro como catalisador de uma reação química de degradação de um composto orgânico persistente, esta substância orgânica é largamente utilizada nos processos de flotação de óxidos, na mineração do ouro e também como acelerador do processo de vulcanização das borrachas, o mercaptobenzotiazol (MBT), que também é um produto de degradação de um fungicida utilizado nas indústrias de couro e madeira (REEMTSMA et al, 1995), tem efeitos tóxicos sobre muitas bactérias, e sua presença inibe a biodegradação de outros compostos, incluindo alguns de seus produtos de degradação (VALDÉS et al, 2003). A mineralização parcial do MBT podem formar intermediários como: o MBO, MBI e outros (LIU et al, 2012).

O emprego de resíduos industriais no tratamento de efluentes líquidos seja como materiais adsorventes alternativos ou catalisadores é muito vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, minimiza o impacto ambiental e reduz os custos relativos à disposição do próprio resíduo em aterros.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fonte de ferro utilizada na pesquisa é o resíduo em forma de pó da etapa de deslamagem do processo de beneficiamento do minério de ferro, um resíduo com altos teores de ferro, carbono e argila. O resíduo sólido utilizado neste trabalho foi doado pela VALE-Unidade de Araxá. O ponto de carga zero (pH_{Zc}) do resíduo 7. Os equipamentos utilizados para a caracterização do resíduo foram: Peneiras Vibratórias, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Raios X, Fluorescência de Raios X, DRX e espectrofotometria. O composto persistente estudado foi o MBT na concentração de 100 mg/L, cuja estrutura molecular está na Figura 1.

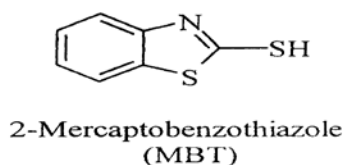


Figura 1- Estrutura molecular do MBT

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em triplicata, em frascos fechados colocados sob agitação em um shaker com controle de temperatura a 25°C + 1 e a 200 + 2 rpm.

Foram testadas as seguintes dosagens do resíduo: 0, 20, 40, 60, 80 e 100 g/L. Com o intuito de testar a influência do pH na adsorção realizou-se experimentos com diferentes valores de pH (3, 5, 6 e 7) para cada uma das dosagens de resíduo e concentração do MBT de aproximadamente 100 mg/L. O pH da mistura foi mantido até o término de cada experimento com o ajuste adicionando NaOH (0,1 M) ou H₂SO₄ (0,1M).

ESTUDO DA CINÉTICA DE REAÇÃO DO MBT COM O RESÍDUO

O estudo da cinética de adsorção foi realizado através do acompanhamento da concentração de MBT ao longo do tempo. Nas condições descritas anteriormente, foram retiradas alíquotas nos períodos de 3, 6, 21, 24, 30 e 41 horas para cada teste com o intuito de acompanhar o tempo de equilíbrio da solução.

A faixa de concentração da solução MBT utilizada foi assim escolhida devido à faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer. O tempo de equilíbrio foi determinado experimentalmente. As concentrações do MBT foram determinadas através de espectrofotometria ($\lambda=316$ nm).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO – RAIOS X

A Figura 2 apresenta o resultado da análise de raios X da amostra bruta do resíduo.

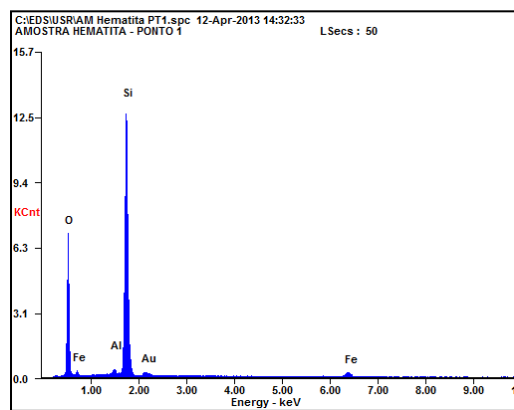


Figura 2- Difratograma de raios-X da hematita (resíduo).

A análise do resíduo apresentou em sua composição a hematita (Fe_2O_3), que será a fonte de ferro III para a reação de Fenton Heterogêneo, além de alto teor de sílica, como verificado na Figura 2. Rioja (2009) utilizou resíduo de siderurgia da etapa de desempoeiramento na Adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico, e constatou resultados semelhantes ao deste estudo.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA BRUTA

As análises de raios x da amostra bruta verificou-se a necessidade da realização da etapa de peneiração do resíduo para uma melhor quantificação das frações mais significativas com relação ao teor de hematita e que seria mais efetiva na utilização do resíduo como catalisador. As frações de resíduo em cada peneira podem ser verificadas na Tabela 1, com as suas respectivas porcentagens.

Tabela 1 - Distribuição Granulométrica do resíduo bruto

Amostras	Mesh (#)	Abertura peneiras (mm)	Massa retida (g)	%
1	60	250	2,325	0,5
2	80	180	38	9,66
3	100	150	9	2,28
4	170	90	58	14,74
5	200	75	58	14,74
6	270	53	187	47,54
7	325	45	34	8,64
8	Bandeja	< 45	7	1,77
Total			393,33	

Tabela 2 - Caracterização do Resíduo – Fluorescência de Raios X

Amostras	Mesh	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	CaO %	Mn O %	Fe ₂ O ₃ %
Bruta	-----	0,04	0,79	50,6	0,04	0,07	0,20	47,1
1	60	ND	0,27	56,5	0,03	0,15	0,08	41,3
2	80	0,06	0,58	62,3	0,04	0,08	0,19	35,4
3	100	0,07	1,3	55,5	0,06	0,09	0,34	41,1
4	170	ND	0,30	66,3	0,02	0,06	0,18	58,9
5	200	0,04	0,63	38,5	0,16	0,28	0,18	58,9
6	270	0,05	0,55	30,9	0,04	0,06	0,18	67,0
8	325	0,08	1,3	30,9	0,07	0,13	0,38	65,5
Fundo	fundo	0,07	1,3	28,8	0,07	0,11	0,44	67,4

De acordo com os resultados obtidos pela análise de fluorescência de Raio-X do resíduo em estudo, segundo a tabela 2, observa-se que as frações do resíduo que foram mais significativas em porcentagem de hematita (Fe₂O₃) foram a partir da peneira de 170# (amostra 4) em diante. Verifica-se que o resíduo retido na peneira de 170# apresenta um elevado teor de sílica (SiO₂) se comparado com os das amostras 6, 7 e 8. Diante do elevado teor de sílica apresentado na amostra.

Tabela 3 - Características texturais das frações de hematita

Parâmetro	Bruta (Fe ₂ O ₃)	200# (Fe ₂ O ₃)	270# (Fe ₂ O ₃)	325# (Fe ₂ O ₃)	fundo (Fe ₂ O ₃)
Área BET (m ² /g)	0,4117	0,1345	0,2397	1,0035	1,3137
Granulometria (mm)	-----	75	53	45	> 45
Volume de microporos (cm ³ /g)	-----	5,6x10 ⁻⁴	-----	8,0x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁴
Área de microporos (m ² /g)	-----	1,2005	-----	1,3398	1,1874
Diâmetro médio de poro A°(Angstrom)	-----	-----	-----	34,7045	-----

Segundo Huang et al, (2001); Kwan e Voelke (2003); Matta (2007) a área superficial média encontrada para o mineral hematita é de 9-11 m²/g, e as áreas superficiais encontradas nas frações analisadas de hematita (tabela 3) foram abaixo do valor apresentado na literatura. Neste estudo verificou-se que a área superficial do resíduo variou de 0,1345 a 1,3137 m²/g, o que pode comprometer a capacidade adsorptiva do mineral, o que também foi observado nos estudos de Rioja (2009) e Araújo (2009). Estes resultados foram perfeitamente aceitáveis

CINÉTICA DE REAÇÃO DO MBT COM O RESÍDUO

A Figura 3 apresenta a cinética de reação do MBT com o resíduo em diferentes concentrações (0 a 100 g/L), agitação de 200 rpm, por 41 horas e com variação do pH.

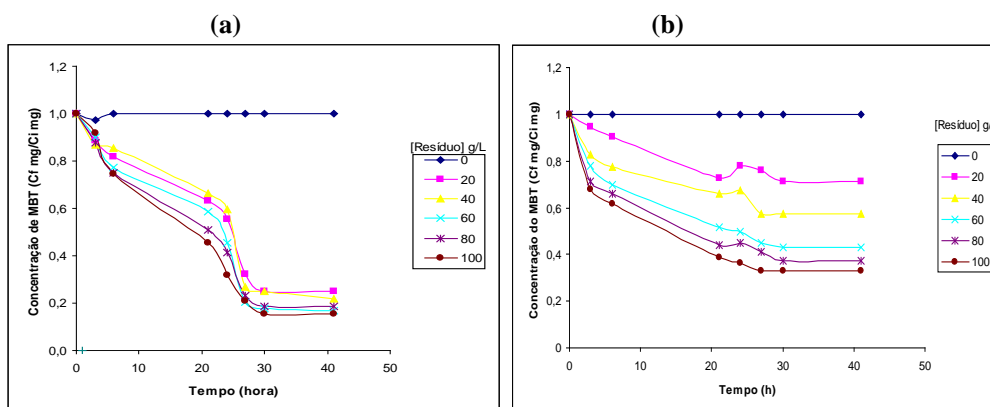


Figura 3. (a) Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 3, (b) Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 5, e sob variação da concentração do resíduo (g/L) e 200 rpm.

Ao analisar os resultados apresentados neste estudo, pode se observar que os melhores resultados de concentração do resíduo foram com 100 g/L e em qualquer um dos pHs investigado.

ESTUDO DE ADSORÇÃO

No estudo de adsorção foi investigado o comportamento do resíduo contendo hematita (adsorvente) em contato com a solução de MBT (100 mg/L) por um período de 41 horas em cada pH investigado. Avaliou se os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich ajustavam aos dados experimentais do sistema proposto (resíduo e solução de MBT) com variação de pH, como apresentado nas Figuras 4 (a) e (b) e 5 (a) e (b). Para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas as equações 1 e 2, respectivamente.

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

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

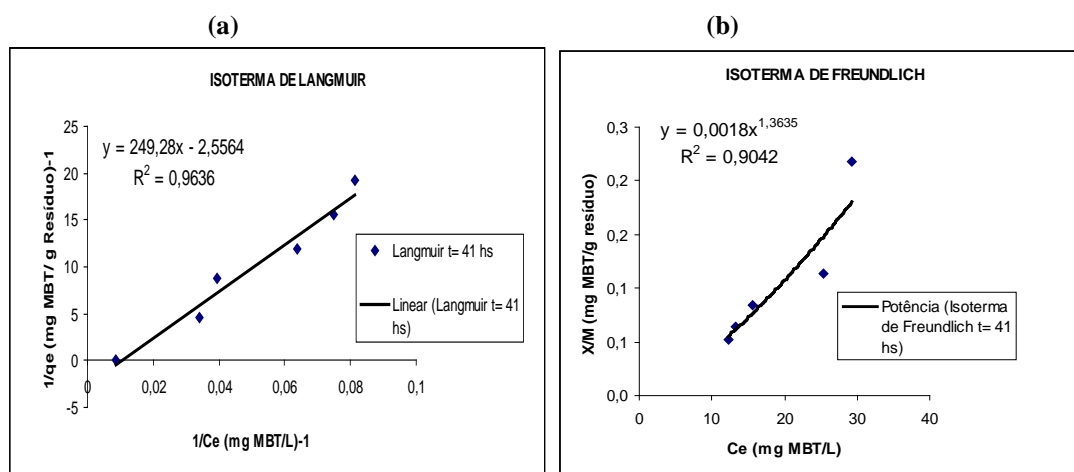


Figura 4- (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich, com o sistema em pH=3.

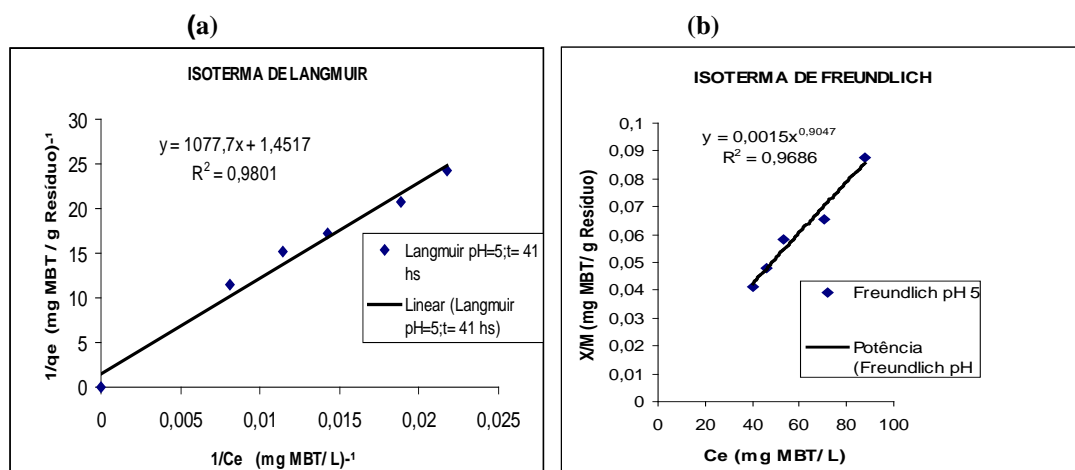


Figura 5- (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich. Sistema em pH 5

A partir das interpolações gráficas realizadas nas Figuras de 4 e 5, obteve-se os coeficientes angulares e lineares em cada condição apresentada. Diante desses dados experimentais, coeficientes angulares e lineares, foram calculadas as constantes experimentais utilizando as equações 1 e 2 para cada modelo, nas condições em que cada sistema foi submetido, conforme apresentado nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Valores das constantes experimentais das Isotermas de Langmuir

pH	R ²	q _m	K	R
3	0,963	-0,391	-0,01	1,140
5	0,980	0,688	1,34x10 ⁻³	0,952

Tabela 5: Valores das constantes experimentais das Isotermas de Freundlich

pH	R ²	K _f	n
3	0,904	1,8x10 ⁻³	0,733
5	0,968	1,5x10 ⁻³	1,105

Em pH=3 verificou-se com os parâmetros calculados de Langmuir e Freundlich, observados nas Tabelas 4 e 5, não foram favoráveis aos modelos de adsorção e será investigado como ocorrem as reações de oxidação. Para pH=5, a isoterma de Langmuir apresentou um R=0,952, indicando isoterma de adsorção favorável, mas neste caso será necessário também investigar a reação de oxidação por que a adsorção é mais favorável quanto mais próximo o valor de R estiver de zero, e neste estudo o valor está mais próximo de 1. Nos pHs 6 e 7 foram observados a ocorrência de adsorção favorável.

ENSAIOS DE FENTON-HETEROGÊNEO

Foram investigados reações de Fenton-Heterogêneo com a solução de MBT a 100 ppm, variando os parâmetros como: concentração de peróxido variando de 0 a 100 mg/L, concentração de resíduo de ferro variando de 1 a 3 g/L, tempo de reação variando 0 a 60 minutos e pH da solução na faixa de 3 e 5, devido os estudos de adsorção terem indicados como pHs que ocorrem a oxidação. Na figura 6, foram apresentados as condições ótimas de degradação do MBT.

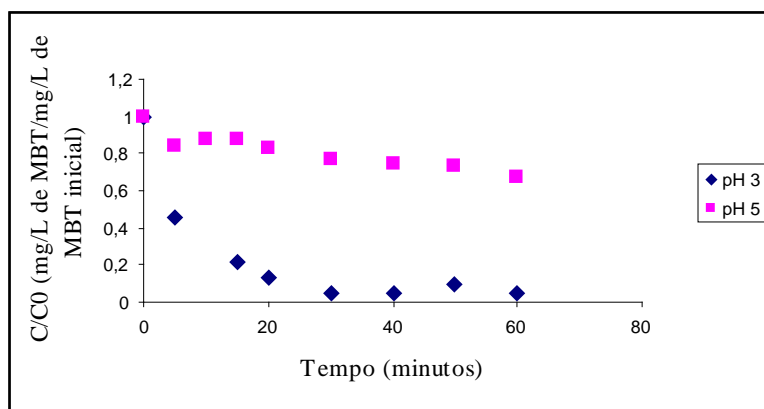


Figura 6 - Reação de Fenton-Heterogêneo do MBT com o resíduo de hematita em: pH 3 e 5; $[H_2O_2] = 25 \text{ mg/L}$; $[Fe_2O_3] = 3 \text{ g/L}$.

Verificou-se através dos ensaios que a melhor condição para a degradação do MBT ocorreu em pH 3, utilizando uma concentração de resíduo de ferro ou hematita igual a 3g/L e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 25 mg/L. E a degradação do MBT ocorreu em um período de 30 minutos, observando que o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido em 60 minutos, onde foi analisado o peróxido residual e foi encontrado igual 0 mg/L.

CONCLUSÃO

Ensaio cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio do resíduo de mineração e a solução sintética de mercaptobenzotiazol foi de 41 horas. Assim, este tempo foi utilizado para a construção das isotermas de adsorção e também que a concentração ideal do resíduo foi de 100 g/l para se obter uma condição ótima para a adsorção. A partir de ensaios experimentais, obteve-se o ponto de carga zero do resíduo é 7. Em pH=3, verificou-se com os parâmetros calculados de Langmuir e Freundlich, que não ocorreu adsorção e foi investigado a reação de oxidação. Em pH=5 ocorreu adsorção e também foi necessário investigar a ocorrência de reações de oxidação, logo o resíduo em estudo pode ser utilizado como fonte de ferro (III) para a degradação do MBT por reação de Fenton Heterogêneo, no pH 3 e 5, visto que no pH 6 e 7 ocorre adsorção. Ensaio de oxidação foram realizados nos pHs 3 e 5, e foi aplicado o POA, Fenton-heterogêneo. Logo o MBT foi submetido a reação de Fenton-Heterogêneo e constatou que a completa degradação do MBT ocorreu no pH 3, usando $[H_2O_2]$ igual a 25 mg/L e $[Fe_2O_3]$ igual a 3 g/L por um período de 30 minutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ECKENFELDER, W. W., Industrial Water Pollution Control, 3^a ed., ed. McGraw Hill, 2000.
2. ELSELLAMI, L., CHARTRON, V., VOCANSON, F., CONCHON, P., FELIX, C., GUILLARD, C., RETAILLEAU, L. e HOUAS, A. Coupling process between solid-liquid extraction of amino acids by calixarenes and photocatalytic degradation. Journal of Hazardous Materials, v. 166, n. 2-3, p. 1195-1200, 2009.
3. LIU, G., ZENG, H., LU, Q., ZHONG, H., CHOI, P., XU, Z. Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure-reactivity relations. Colloids and Surfaces A: Physicochem. 409, 1– 9, 2012.
4. HUANG, H-H.; LU, M-C.; CHEN, J-N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. Water Research, v. 35, p. 2291-2299, 2001.
5. KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ. Sci. Technol. v. 37, 1150-1158, 2003.
6. MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. Science of the Total Environment. V.385, 242-251, 2007.

7. REEMTSMA, T., FIEHN, O., KALNOWSKI, G., JEKEL, M. Microbial transformations and biological effects of fungicide-derived benzothiazotes determined in industrial waste water. Environ. Sci. Technol. 29 (2), 478–485, 1995.
8. VALDES, H., SANCHES-POLO, M., ZAROR, C.A. Effect of ozonization on the activated carbon surface chemical properties an on 2-mercaptobenzthiazol adsorption. Lat. Am. Appl. Res. 33, 219–223, 2003.