

UTILIZAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA MODIFICADO TERMICAMENTE EM REAÇÕES PARA REDUÇÃO DO NITROBENZENO À ANILINA

Leandro Neves de Paula¹, Luana Ap. dos Reis Giusto², José Domingos Ardisson³, Fabiano Magalhães⁴

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700, centro, 37130-000 Alfenas – MG, Brasil. ²Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700, centro, 37130-000 Alfenas – MG, Brasil. ³Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear (CDTN), 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil. ⁴Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, P 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil.

ABSTRACT

Nitroaromatic compounds appear as important agents in environmental contamination, with the highlight, its high resistance to microbial degradation. The reductive processes using metallic iron have been studied by several researchers with the purpose of formation of substrates that are less recalcitrant compounds. In this study the flue dust electric iron rich residue was thermally reduced under flowing hydrogen gas to obtain a composite phase reduced iron. This composite was used as reducing agent in transformation reaction of nitrobenzene to aniline. The results show that heat treatment of the residue promoted the formation of phases of reduced iron as FeO and Fe. This material has high efficiency in reduction reaction of nitrobenzene to aniline, where the concentration of this contaminant was reduced ca. 86%.

Keywords: electric arc furnace dust, nitrobenzene, reduction.

INTRODUÇÃO

O consumismo da sociedade atual atrelado ao crescimento demográfico tem demandado maior dedicação das indústrias para que intensifiquem suas atividades, o que conseqüentemente aumenta a geração de resíduos e a contaminação ambiental [1,2]. Os compostos nitroaromáticos, por exemplo, aparecem como importantes agentes na contaminação ambiental, tendo como destaque, a sua elevada resistência à degradação microbiana [3,4]. Dentre esta classe de compostos encontra-se o nitrobenzeno que é um composto tóxico e cancerígeno que tem sido utilizado em diversas indústrias para a produção

de anilina, explosivos, tintas, plásticos, pesticidas e produtos farmacêuticos [5-7]. Reações redutivas de compostos nitroaromáticos utilizando ferro metálico tem sido relatado na literatura como alternativa viável para a formação de produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis [6-11]. Um exemplo é o trabalho de Xia e colaboradores [3] os quais demonstraram que o nitrobenzeno é biodegradado mais rapidamente quando é adicionado ao tratamento biológico o ferro metálico ou até mesmo espécies Fe^{2+}/Fe^{3+} , o que promove a conversão do nitrobenzeno a anilina. O ferro metálico também pode ser utilizado para promover a redução de corantes, conforme estudo de Peralta-Zamora [12] onde os corantes laranja

reativo 16, preto reativo 5 e amarelo brilhante 3G-P primeiramente foram reduzidos pelo Fe^0 e posteriormente degradados pelas espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ via reação tipo Fenton. A degradação de outras classes de compostos orgânicos utilizando-se Fe^0 também foram estudadas [9,13], como o estudo realizado por Gillham e O'Hannesin [1] os quais estimam que aproximadamente 1 kg de ferro metálico é suficiente para descolorir cerca de 500 m^3 de um efluente contaminado com tetraclorometano a 1 mg L^{-1} .

As aciarias providas de forno elétrico a arco geram um resíduo sólido rico em ferro chamado de pó de aciaria elétrica (PAE) [14-17]. Este por sua vez é disposto em aterros industriais (cerca de 70% do resíduo gerado) devido à falta de tecnologias alternativas de baixo custo para sua reciclagem, originando num alto custo para a indústria siderúrgica [18]. Na literatura encontram-se trabalhos que estudam a recuperação, tratamento ou transformação do pó de aciaria elétrica para ser aplicado na produção de materiais cerâmicos [19], construção civil [18] e em reações Fenton heterogêneo para degradação de contaminantes orgânicos [20]. Devido ao alto teor de ferro presente neste resíduo (c.a. 45%) [15,16], ele se torna um material interessante para ser utilizado em reações para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos. Sendo assim neste trabalho o resíduo siderúrgico, pó de aciaria elétrica, foi tratado termicamente a 500 $^{\circ}\text{C}$ na presença de H_2 e posteriormente caracterizado por difração de raios-x, espectroscopia Mössbauer de transmissão e conversão de elétrons (CEMS). O PAE in natura e tratado termicamente (PAE500) foi utilizado em reações para redução de nitrobenzeno a anilina em solução aquosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Nitrobenzeno e Anilina foram de grau de pureza P.A., sendo utilizados em solução aquosa

de concentração $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,77 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O resíduo, pó de aciaria elétrica, foi gentilmente doado por uma siderúrgica situada no estado de Minas Gerais.

Tratamento térmico do pó de aciaria elétrica (PAE)

O tratamento térmico do PAE foi realizado utilizando cerca de 2 g da amostra, a qual foi inserida em um tubo de quartzo e aquecido a 500 $^{\circ}\text{C}$ (material nomeado como PAE500) utilizando uma mufla e gás hidrogênio sob fluxo de c.a 100 mL/min durante 60 minutos.

Análise Química

A caracterização química do pó de aciaria elétrica (PAE) foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA-chama, Shimadzu® AA-7000), onde objetivando conhecer a composição química elementar deste material, em especial os teores de Fe, Zn, Ca, Mn, Pb, Ni e Cd. A abertura da amostra foi realizada conforme metodologia proposta por Brehm e colaboradores [21]. As curvas analíticas utilizadas para a determinação dos metais nas amostras foram obtidas a partir de soluções preparadas com padrões de $1 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ (Specsol®) de Fe, Zn, Ca, Mn, Pb, Ni e Cd.

Caracterização

O PAE antes e após tratamento térmico (PAE500) foi caracterizado pelas seguintes técnicas: difração de raios-X utilizando um difratograma Rigaku, modelo Ultima IV, com $\text{CuK } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ entre o intervalo (2θ): 15 – 80 $^{\circ}$, espectroscopia Mossbauer de transmissão e espectroscopia Mossbauer por conversão de elétrons utilizando o espectrômetro CMTE modelo MA250 com fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ a temperatura ambiente utilizando-se $\alpha\text{-Fe}$ como referência.

Redução de nitrobenzeno em solução aquosa

Para o estudo de redução do nitrobenzeno foi utilizado 3,5 mL de uma solução $3,85 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [9] onde foi mantida em contato com 30 mg do PAE500 durante 60 minutos a temperatura ambiente e pH~5. O acompanhamento da cinética de redução do nitrobenzeno foi realizado utilizando um espectrofotômetro UV-visível (Thermo Scientific-Evolution 60 UV-Visible) por varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações dos materiais

Análise Química

A composição química do PAE pode variar significativamente dependendo do tipo de matéria-prima utilizada no processo de produção do aço e do tipo de aço formado (aço carbono ou aço inoxidável) [15,22]. Como pode ser observado na Tabela 1, o PAE utilizado neste estudo apresenta alto teor de ferro (21%), o que torna este resíduo, um material com grande potencial para ser utilizado como agente redutor em reações com aplicações ambientais. Ressalta-se que os teores de zinco, cálcio, manganês, chumbo, níquel e cádmio estão condizentes com valores obtidos por outros autores [15,16,22].

Difração de raios-X e Espectroscopia Mössbauer

Os difratogramas do PAE e do PAE500 são apresentados na Figura 1.

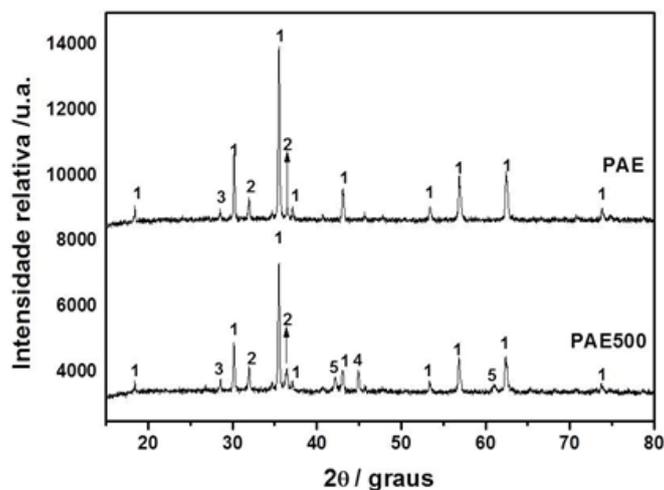
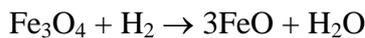
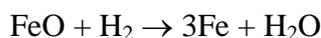


FIGURA 1: Difratogramas obtidos para o PAE e PAE500 (1= Fe_3O_4 ; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ onde $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , 2= ZnO , 3= KCl , 4 = Fe , 5= FeO).

As linhas de difração observadas indicam a presença de magnetita (Fe_3O_4), que pode estar substituída isomorficamente por diferentes íons formando ferritas como: $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Ca^{2+} , conforme relatado na literatura [14,15,18]. Comparando o parâmetro de rede calculado para a fase espinélio presente no PAE (0,8429 nm) com o de uma magnetita pura (0,8396 nm) [23] e substituída com zinco ou manganês (ZnFe_2O_4 , 0,8441 nm e MnFe_2O_4 , 0,8431) [23,24,25], nota-se que estas fases estão presentes no PAE, uma vez que o mesmo possui quantidade significativa de zinco e manganês em sua composição (ca. 12 e 3,2%, respectivamente). Conforme análise química, o íon Ca^{2+} também está presente no PAE em quantidades significativas. Desta forma é provável que ferritas substituídas com este íon esteja presente no PAE. As linhas de difração centradas em 28,4 e 31,8 graus confirmam a presença de KCl e ZnO , respectivamente. No difratograma do PAE500 pode-se notar o aparecimento de outros dois sinais em 42,0 e 44,2 graus confirmando a formação de FeO e ferro metálico durante o tratamento térmico (Equações 1 e 2).



Equação 1



Equação 2

Resultados semelhantes foram obtidos por espectroscopia Mössbauer (Figura 2).

Os parâmetros hiperfinos obtidos para os espectros Mössbauer são apresentados na Tabela 2. O espectro Mössbauer de transmissão do PAE confirma a presença das fases Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (onde $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Ca^{2+} e Mn^{2+}) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15,27]. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) identificada no PAE pela espectroscopia Mössbauer não foi observada no difratograma, indicando que esta fase possui baixa cristalinidade. Depois que o PAE foi reduzido a 500 °C, o espectro Mössbauer apresentou dois novos sinais referentes à formação do FeO e Fe⁰ com 21 e 56% de área relativa, respectivamente. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por DRX e confirmam a redução das fases oxidadas de ferro. A presença do sexteto e duplete superparamagnético com áreas relativas iguais a 10 e 13% podem estar relacionados com a mistura entre as fases espinélio substituídas isomorficamente que podem estar dispersa no PAE500.

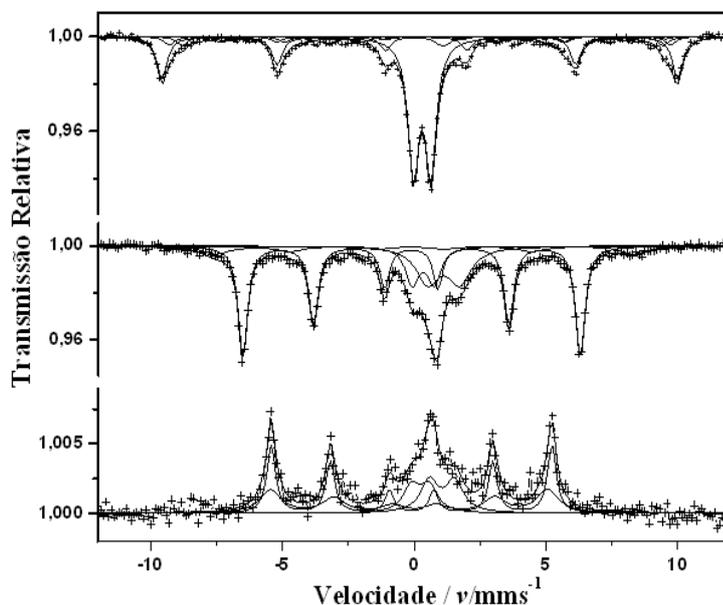


FIGURA 2: Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para PAE (transmissão) e para PAE500 (transmissão e CEMS).

O resultado obtido por espectroscopia Mössbauer por conversão de elétrons (CEMS) (Figura 2) mostra que o PAE500 possui maior teor de ferro metálico ($\square\text{-FeO}$ 39% e Fe⁰ 30% - área relativa) presente em sua superfície do que no “bulk” (Tabela 2). Isso pode ser explicado uma vez que a redução do PAE pelo gás hidrogênio ocorre da superfície para o interior da amostra. Nota-se também a presença de fases reduzidas de Fe²⁺ superparamagnéticas com 17 e 13% de área relativa, indicando a presença de partículas altamente dispersas na superfície do material.

Estes resultados mostram que o tratamento térmico utilizando gás hidrogênio foi eficiente para promover a redução de espécies Fe³⁺ a Fe²⁺ e Fe⁰, possibilitando a obtenção de um material com alto teor de ferro metálico superficial, o que o torna muito interessante para ser utilizado em reações para degradação redutiva de compostos orgânicos, como os nitroaromáticos.

Redução do Nitrobenzeno a anilina

A conversão de compostos que possuem caráter eletrodeficiente, como os nitroaromáticos, em espécies reduzidas, facilita sua degradação, seja ela por processos biológicos ou químicos. Desta forma a aplicação do PAE tratado termicamente com H₂ é bastante interessante uma

vez que o ferro metálico presente em sua composição pode promover a redução destes compostos, o que pode aumentar a biodegradabilidade e reduzir a toxicidade dos mesmos.

A Figura 3A apresenta o espectro UV-visível do nitrobenzeno sendo convertido à anilina a partir da reação com o PAE500.

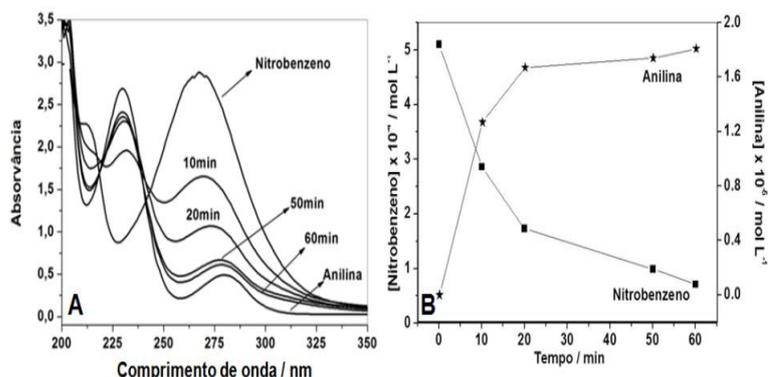
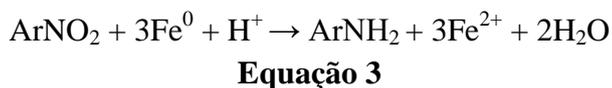


FIGURA 3: Espectro UV visível da reação de conversão do nitrobenzeno a anilina através da reação com o PAE500 (A) e variação da concentração de nitrobenzeno e anilina em função do tempo de reação (B).

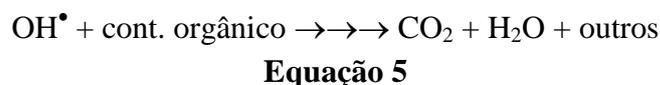
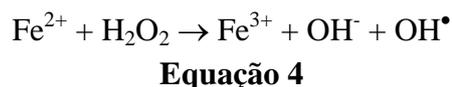
Pode-se notar que o nitrobenzeno e a anilina pura (PA) possuem absorvância máxima em 275 e 229 nm, respectivamente. Após 10 minutos de reação observa-se que a absorvância máxima do nitrobenzeno reduz ca. de 42% e uma nova banda aparece em 229 nm, mostrando que o nitrobenzeno está sendo reduzido formando anilina (Equação 3) [9,27].



À medida que a reação acontece, nota-se que a concentração de nitrobenzeno diminui enquanto que a de anilina aumenta. Este resultado

é apresentado na Figura 3B, onde são apresentadas as variações das concentrações de nitrobenzeno e anilina com o tempo de reação.

Nota-se que após 60 minutos de reação a concentração de nitrobenzeno foi reduzida a $0,71 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ que corresponde 86% menor do que a concentração inicial ($5,10 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$). Por outro lado, a concentração de anilina na solução chegou a $1,81 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ após 60 minutos. Resultados semelhantes foram obtidos por Peralta-Zamora [9], os quais utilizaram ferro metálico em reações redutivas do nitrobenzeno e nitrotolueno. Zhai e colaboradores (2012) [11] utilizaram escória de aciaria combinada com Fe^{2+} para reduzir o nitrobenzeno, e demonstrou que a reação também pode ocorrer a partir de espécies Fe^{2+} adsorvidos à escória, rica em hematita (Fe_2O_3). Desta forma pode dizer que o PAE500 apresentou excelente atividade para redução do nitrobenzeno a anilina devido à presença das espécies Fe^{2+} e ferro metálico em sua superfície. Ressalta-se também que as espécies Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} formadas durante a reação pode ser utilizada em reações Fenton heterogêneo para degradação de contaminantes orgânicos (Equações 4 e 5), conforme demonstrado por Peralta-Zamora (2009) [9].



Reações realizadas utilizando o PAE não apresentaram redução significativa do nitrobenzeno à anilina após 4 horas. Isso está relacionado com a presença de fases oxidadas de ferro (Fe^{3+}) neste material que são inativas para estas reações.

TABELA 1: Caracterização química do PAE.

Elemento	% (massa)	% (massa) literatura*
Fe	21	10 – 45
Zn	12	2 – 46
Ca	4,6	1 – 16
Mn	3,2	1 – 5,5
Pb	3,1	1,09 – 3,81
Ni	0,01	0,010 – 3,34
Cd	0,03	0,01 – 1,5

* Nyrenda 1991 [22], Machado 2006 [15] e Lenz 2007 [16].

TABELA 2: Parâmetros hiperfinos Mössbauer para PAE e PAE500.

Amostra	Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
PAE	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,32	-0,13	51,2	31
	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	0,28	-0,04	49,1	6
	$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$	0,66	-0,03	45,7	2
	$[\text{Fe}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_4]$	0,38	-0,05	47,2	7
	$\{\text{Fe}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_4\}$	0,48	-0,04	40,1	3
	$\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$	0,36	0,50	-	49
	$\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	0,98	0,20	-	2
PAE500	Fe^0	0	0	33,00	56,0
	FeO	1,01	0,98	-----	21,0
	Fe^{3+}	0,36	0,66	-----	13
	Fe^{3+}	0,37	-0,20	36,6	10
PAE500 (CEMS)	$\alpha\text{-Fe}$	0,0	0,00	33,0	39
	Fe^{2+}	1,15	0,96	-	17
	Fe^{2+}	0,33	0,66	-	13
	Fe	0,0	00,02	32,5	31

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o tratamento térmico do pó de aciaria elétrica (PAE) com hidrogênio a 500 °C (PAE500) promoveu a formação de fases reduzidas de ferro (Fe^0 e Fe^{2+}). A presença destas espécies reduzidas na superfície do PAE500 apresentou alta atividade em reação para a redução do nitrobenzeno a anilina. Este tipo de reação é importante porque a redução de compostos nitroaromáticos normalmente formam substâncias menos tóxicas e mais biodegradáveis, o que facilita o tratamento biológico destes compostos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, S. F. *Ground Water*. 32 (1994) 958.
- [2] SOUZA, F. E; PREZ, R. M; MORAES, B. *Quím. Nova*. 33 (2010) 532-538.
- [3] Xia, S; Zhang, W; Chen, L; Chen, H. J. *Hazard. Mater*. 143 (2007) 57-64.
- [4] GAYLARDE, C. C; BELLINASSO, M. L; MANFIO, G. P. *Biotechnology Cienc. Desenvolv*. 34 (2005) 36-43.
- [5] AGRAWAL, A; TRATNYEK, P.G., R. *Environ. Sci. Technol*. 30 (1) (1996) 153–160.
- [6] RODRIGUEZ, M; TIMOKHIN, V; MICHL, F; CONTRERAS, S; GIMENEZ, J; ESPLUGAS, S. *Catal. Today* 76 (2002) 291–300.
- [7] CONTRERAS, S; RODRIGUEZ, M; CHAMARRO, E; ESPLUGAS, S. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem*. 142 (2001) 79–83.
- [8] XU, J.; BHATTACHARYYA, D. J. *Phys. Chem. C*. 112 (25) (2008) 9133–9144.
- [9] PERALTA-ZAMORA, P; CAVALOTTI, L. F. R; RODRIGUES, M.B; PAIVA, T.C. *Quím. Nova*. 32 (6) (2009) 1504-1508.
- [10] TONG,M; YUAN,S; LONG,H; ZHENG,M; WANG,L; CHEN,J. *J Contam Hydrol*. 122 (2011) 16–25.
- [11] ZHAI, G; XIE, L; LUAN, F; SHENG, J; LI, J , ZHOU, Q. *J. Hazard. Mater* 217– 218 (2012) 416– 421.
- [12] SOUZA, L.R.C; PERALTA-ZAMORA, P. *Quim. Nova. Quim. Nova* 28 (2) (2005) 226-228.
- [13] RAJA, P.; BOZZI, A.; JARDIM, W. F.; MASCOLO, G.; RENGANATHAN, R.; KIWI, J. *Appl. Catal. B: Environ*. 49 (2005) 249-257.
- [14] MENAD, N; AYALA, J. N; GARCIA-CARCEDO, F; RUIZ-AYUCAR, E; HERNANDEZ, A. *Waste Management* 23 (2003) 483–491.
- [15] MACHADO, G.M.S. J.; BREHM, A. F; MORAES, M. A. C; SANTOS, A. C; VILELA, F. C. A; CUNHA, M. B. J. *J. Hazard. Mater B* 136 (2006) 953–960.
- [16] LENZ, D.M.; MARTINS, F.B.; *Rev. Matéria*, 12 (3) (2007) 503 – 509.
- [17] TSUBOUCHI, N; HASHIMOTO, H; OHTAKA, N; OHTSUKA, Y. *J. Hazard. Mater*. 183 (2010) 116–124.
- [18] MASLEHUDDIN, M; AWAN, F.R; SHAMEEM, M; IBRAHIM, M; ALI, M.R. *Constr. Build. Mater*. 25 (2011) 308–312.
- [19] SIKALIDIS C, MITRAKAS M.J. *Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 2006;41(9):1943-54.
- [20] MECOZZI, R; PALMA, L, DI; PILONE, D; CERBONI, L. *J. Hazard. Mater*. 137 (2006) 886-892.

- [21] BREHM, F. A; GRAFFITTI, D.F; MORAES, C.A.M; VILELA, A.C.F. Desenvolvimento de um método para digestão de pó de aciaria elétrica com vistas à caracterização química do resíduo, in: Anais do Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Sulmat, Joinville, SC, 2002, 448–457.
- [22] NYRENDA, R. L. Miner. Eng. 4 (1991) 1003–1025.
- [23] GALEMBECK, A ; GUSHIKEM, Y. Quim. Nova 19 (2) (1996) 200-2002.
- [24] BAYKAL, A; KOSEOGLU, Y; TOPRAK, S. M; GOZUAK, F; BASARAN, C. A; AKTAS, B. J ALLOY COMPD. 462 (2008) 209–213.
- [25] LI, Y.H; KOUH, T; SHIM, I.B; KIM, C.S. J. Appl. Phys. **111** (2012) 07B544.
- [26] R. ADHIKARI, R; SARKAR, A; LIMAYE, M. V; KULKARNI, S.K; DAS, A.K. J. Appl. Phys 111 (2012), 073903.
- [27] SCHERER, M. M; JOHNSON, K.M; WESTALL, J. C; TRATNYEK, P.G. Environ.Sci. Technol. 35 (2001) 2804–2811.