

PROCESSO FENTON NO TRATAMENTO E REMEDIÇÃO DA AREIA DE FUNDIÇÃO

L.A.D. KOSLOWSKI¹, V. C. COLONETTI¹, S. LICODIEDOFF¹, H.G. RIELLA¹,
S.L. BERTOLI², E.L.SIMIONATTO³

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

²Universidade Regional de Blumenau-FURB, Departamento de Engenharia Química

³Universidade Regional de Blumenau-FURB, Departamento de Química
E-mail para contato: lucianoandre@yahoo.com

RESUMO - A areia constitui o principal resíduo no processo de fundição, uma vez que é utilizada na confecção dos moldes, tornando a indústria de fundição altamente poluidora. A disposição deste resíduo em aterros industriais provoca um sério problema ambiental e exige altos investimentos. Este trabalho visa estudar o processo de regeneração da areia de fundição contaminada com resina fenólica através de tratamento químico utilizando um processo de oxidação avançado. As condições da reação de Fenton avaliaram a degradação dos poluentes presentes na areia de fundição. Os parâmetros empregados no processo de regeneração da areia foram: concentração de peróxido de hidrogênio, sal de ferro (II), pH, temperatura e tempo de reação. O planejamento fatorial utilizado indicou que a melhor condição para a reação de oxidação Fenton é aquela que combina as três variáveis de estudo: concentração de peróxido de hidrogênio: 900 mg·L⁻¹, concentração do sal de ferro: 600 mg·L⁻¹ e pH 3,0.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o setor industrial tem dedicado um esforço intenso na melhoria dos processos de fabricação, buscando melhorar a qualidade do produto acabado e aumentar a competitividade no mercado industrial. O descarte de resíduos industriais e urbanos no ar, na água e no solo tem sido de grande preocupação na atualidade, pois este vem sendo depositado em aterros por muitas indústrias de forma inadequada (Lora, 2000).

Os rejeitos industriais, materiais industriais de processo produtivo de qualquer indústria, podem ser reciclados dentro do próprio processo (regeneração), tratados e classificados para serem utilizados como insumos em outros processos e produtos (reciclados) ou tratados em rejeitos que devem receber tratamento adequado para evitar sua transformação em contaminantes (Mariotto, 2003). Conforme Ayolla (2010), um dos rejeitos que tem causado preocupação pelos danos acarretados ao meio ambiente é a areia descartada no processo de fundição.

As areias de fundição normalmente são classificadas como Resíduos Classe II (atualmente considerada Classe IIA) da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT,

através da NBR 10.004, ou seja, não inertes e, portanto, com possibilidade de agressão ao meio ambiente (Bonin *et al.*, 1995).

O principal componente da areia de fundição é a conhecida como “areia base”, sendo o tipo mais empregado a areia de sílica (SiO_2), devido a sua facilidade de extração, formato arredondado, tamanho de partícula que permitem uma compactação mais eficiente e menor quantidade de aglomerante para atingir uma dada resistência (Rampazzo, 1989). A areia de fundição descartada constitui uma mistura de areias utilizadas nos moldes e machos, que incluem descartes da areia de formação da caixa de moldagem e da areia de moldagem dos machos. Durante algumas etapas do processo podem ser misturadas com as areias provenientes do acabamento das peças, ou seja, das rebarbas provenientes de peças fundidas e do jato de areia de limpeza superficial das mesmas (Bonin *et al.*, 1997).

Os processos de oxidação avançados (POA'S) têm como objetivo a destruição de compostos orgânicos estáveis presentes nos rejeitos dos processos industriais. O reagente de Fenton é uma mistura fortemente oxidante de peróxido de hidrogênio e sal de ferro (II) que atua como catalisador. Neste processo os radicais hidroxilas são formados *in situ* e são capazes de oxidar substâncias tóxicas e recalcitrantes. O reagente de Fenton é empregado como agente oxidante em sínteses orgânicas. Sua aplicação é bastante promissora, pois sais de ferro agem como catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio (Kang e Hwang, 2000).

O controle do pH é um dos fatores que afetam a taxa de degradação, e em condições ácidas, pH próximo de 2,8, a reação de Fenton é fortemente favorecida. Muitas estudos referenciam temperaturas de operação na faixa de 20-50°C. Entretanto, para temperaturas acima de 40°C a eficiência de utilização do peróxido de hidrogênio diminui devido a decomposição acelerada do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (Vinodgopal e Peller, 1998).

A razão ótima de H_2O_2 /catalisador para a reação de Fenton, em grande parte das aplicações, está na proporção de 10:1 a 40:1 (Kang, 2006). Em geral, grandes quantidades de ferro na solução produzem aumento na velocidade de degradação, porém o uso de grandes quantidades de ferro (II) na solução tem um efeito negativo, pois se torna necessário uma etapa adicional no processo para a remoção dos íons ferrosos (Peña, 2003). Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o grau de eficiência da reação de Fenton no processo de regeneração da areia de fundição.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A areia de fundição de descarte utilizada foi proveniente de uma empresa de fundição localizada no município de Joinville, Santa Catarina, Brasil. O resíduo coletado corresponde à mistura do processo produtivo desde o processo de moldagem até a quebra de canal e rebarbação. A coleta seguiu as normas da NBR 10.007/04. O material coletado corresponde ao material final enviado semanalmente ao aterro industrial.

2.2 Planejamento Fatorial

Os ensaios foram realizados utilizando um planejamento fatorial, conforme a Tabela 1, de forma a avaliar a condição mais favorável na remediação de contaminantes presentes na areia de fundição classificada como mistura.

Tabela 1 – Planejamento fatorial para os experimentos

VARIÁVEL DE ESTUDO	Efeito (-)	Efeito (+)
Potencial Hidrogeniônico	4,0	3,0
Concentração de Sulfato de Ferro II	300 mg/L	600 mg/L
Concentração de Peróxido de Hidrogênio	200 mg/L	900 mg/L

2.3 Lixiviação e solubilização

A areia de fundição proveniente do processo de desmoldagem foi submetida a ensaios de lixiviação de resíduos conforme a NBR 10.005/04. Primeiramente, determinou-se o pH da amostra para empregar a solução correspondente ao ensaio de lixiviação. A amostra pesada foi colocada no *jar-test* e adicionou-se a solução de lixiviação (5,7 mL de ácido acético em 1000 mL de solução de água deionizada). A agitação foi realizada por 18 horas e em seguida procedeu-se a filtração em filtro de fibra de vidro de 0,7 μ m. No filtrado obtido foram realizados ensaios de espectrofotometria de absorção atômica modo chama e determinação de fenóis pelo método HACH 8047. A solubilização da areia foi realizada com o objetivo de caracterizar os componentes presentes nas amostras coletadas, tanto da areia bruta como da areia de moldagem. A técnica consiste na dissolução de um componente de um resíduo, quando submetido a um contato estático ou dinâmico, com água deionizada à temperatura ambiente conforme a NBR 10.006/04.

2.4 Reação de Fenton

Adicionou-se 5 gramas da areia de moldagem em 50 mL de água deionizada em um béquer cilíndrico de 250 mL. Aqueceu-se a mistura a temperatura limite de 40°C, recomendada para a reação de Fenton. Ajustou-se o pH da solução entre 3,0 e 4,0 com ácido sulfúrico 10% como sendo o ideal para a reação. De acordo com Neamtu (2003), este procedimento é necessário para que ocorra a formação de radicais hidroxilas, já que a formação de hidróxido férrico – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – reduz a quantidade de catalisador disponível para a reação e decompõe o peróxido de hidrogênio diminuindo a eficiência da reação. Na etapa seguinte, foram adicionados sulfato de ferro II e peróxido de hidrogênio 30% na proporção estequiométrica de 1:5. Verificou-se o pH da solução e foi efetuado o ajuste utilizando hidróxido de sódio 1 Molar. Procedeu-se agitação durante as etapas citadas pelo período de 15 minutos e, a seguir, o material foi mantido em repouso durante o período de quatro horas, como mostra a Figura 1.

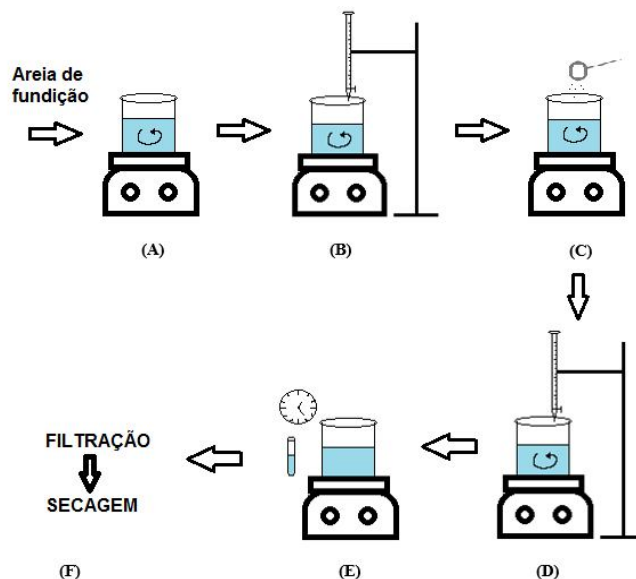


Figura 1 – Ilustração do experimento de Fenton.

Efetuuou-se a filtração em papel filtro de malha 0,8 μ m e secagem do material em estufa a 70°C por um período de 30 minutos. Pesou-se o material a fim de verificar a perda de massa nessa etapa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A areia de fundição coletada no final do processo (desmoldagem e quebra de canal) foi submetida ao processo de lixiviação de acordo com a NBR 10.005/04 e solubilização conforme NBR 10.006/04, cuja caracterização pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados referentes à solubilização/lixiviação da areia de fundição

Parâmetros	Resultados da Solubilização (NBR 10.006/04)	Parâmetros	Resultados da Lixiviação (NBR 10.005/04)
Aspecto	areia fina com grânulos brancos	pH final	5,0
Cor	preto	Volume total do lixiviado	2,0 L
Odor	inodoro	Massa utilizada	100 g
Umidade	0,37%	Coloração	incolor
Teor de Sólidos (%)	100	Tempo total de lixiviação	18 h

Os resíduos de fundição caracterizados como areia bruta e a areia resultante da desmoldagem e quebra de canal foram inseridos dentro das listagens 7 e 8 conforme a NBR 10.005/04 e 10.004/04, respectivamente. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos e comparativos com a referida norma.

Tabela 3 - Resultados comparativos dos ensaios de lixiviação com areia bruta e areia (desmoldagem + quebra de canal) conforme listagem 7 - NBR 10.005/04

Ensaio	Lixiviação - Areia Bruta		Lixiviação - Areia (desmoldagem + quebra de canal)	
	Resultado (ppm)	Listagem 7 (ppm)	Resultado (ppm)	Listagem 7 (ppm)
Alumínio	1,66	indisponível	0,40	indisponível
Bário	90,30	< 100	0,93	< 100
Cádmio	0,00001	< 0,5	0,00001	< 0,5
Fenol	0,080	< 0,01	0,1480	< 0,01
Ferro	nd*	indisponível	0,093	indisponível
Sulfato (SO ₄) ⁻²	0,07	indisponível	1,0	indisponível

*nd: não detectado

De acordo com a Tabela 3, o extrato lixiviado apresentou, dentre os parâmetros pesquisados da listagem 7 da NBR 10.005/04, concentrações de poluentes próximos aos limites estabelecidos, com exceção da presença de fenol, cuja concentração no lixiviado para a areia proveniente do processo de desmoldagem e quebra de canal foi de 0,148 ppm.

O resíduo pode ser classificado como não inerte de CLASSE IIA, sendo, portanto necessário um tratamento adequado para que possa ser enquadrado como de CLASSE IIB – Inerte, conforme cita a NBR 10.004/04. A respeito da areia bruta, a mesma apresentou pequena concentração de fenol (0,08 ppm); da mesma forma, encontra-se acima do permitido pela NBR 10.005/04. A justificativa para essa areia apresentar fenol em sua composição, se deve ao fato de que parte da areia proveniente do processo de desmoldagem e quebra de canal é reaproveitada, e ao ser misturado com a areia virgem, acaba contaminando o material.

A areia proveniente da desmoldagem e quebra de canal, tratada através da reação de oxidação de Fenton, foi submetida a um ensaio de lixiviação para posteriormente determinar a concentração de fenol remanescente no resíduo. Como comparativo foi utilizado o valor presente na areia no final do processo sem tratamento de 0,135 mg·L⁻¹. A areia proveniente da quebra de canal tratada através do processo de oxidação de Fenton apresentou uma redução na concentração de fenol, o que evidencia a eficiência do processo, conforme apresentado na Tabela 4.

A areia proveniente da desmoldagem e quebra de canal tratada através do processo de oxidação também apresentou uma redução na concentração de fenol, demonstrando mais uma vez a eficiência do processo. Comparativamente aos ensaios efetuados, verifica-se que a condição mais favorável (pH = 3,0; [H₂O₂] = 900 mg/L e [FeSO₄] = 600 mg/L) apresenta menor concentração de fenol na areia de desmoldagem e quebra de canal. Os ensaios 6 e 7 apresentaram a menor concentração de fenol na areia de fundição. Isso pode ser explicado através do papel do pH nas reações envolvidas, já que na faixa de 2,5 a 3,0 permite uma máxima eficiência de degradação (Pignatello e Sun, 1995).

Tabela 4 - Dados comparativos da concentração de fenol presente na areia de desmoldagem + quebra de canal com e sem tratamento de Fenton

Ensaio	pH	Concentração do Peróxido de Hidrogênio (mg/L)	Concentração de Sulfato de Ferro II (mg/L)	Concentração de Fenol (mg/L)	% de Degradação de Fenol
Areia sem tratamento (quebra de canal)	----	----	----	0,135	----
1	3,0	200,00	300,00	0,108	20.00
2	4,0	900,00	300,00	0,110	18.51
3	4,0	200,00	600,00	0,112	17.03
4	4,0	900,00	600,00	0,105	22.22
5	3,0	200,00	600,00	0,099	26.66
6	3,0	900,00	600,00	0,092	31.85
7	3,0	900,00	300,00	0,098	27.40
8	4,0	200,00	300,00	0,117	13.33

A concentração de H_2O_2 está relacionada com a eficiência de degradação de fenol presente na areia de fundição. Substratos que são encontrados em fases não aquosas normalmente são pouco atacados por radical hidroxila, devido a limitações ocorridas por transferência de massa. Entretanto, elevadas concentrações de peróxido podem promover a transferência dos radicais hidroxila através da interface sólido-líquido e, promover a oxidação de contaminantes (Flaherty e Huang, 2005). A Tabela 4 e a Figura 2 comprovam que um aumento da concentração de H_2O_2 promove uma maior degradação de fenol.

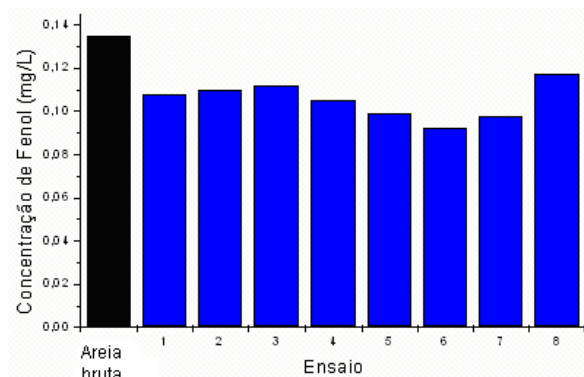


Figura 2 – Concentração de fenol na areia bruta e na areia (desmoldagem + quebra de canal) após a reação de Fenton conforme experimentos da Tabela 4.

A respeito da eficiência do mecanismo de degradação do fenol na reação de Fenton, os valores obtidos indicaram 13,33% para a pior condição e 31,85% para a melhor condição. A

presença de catalisador contribuiu para uma pequena redução da concentração de fenol com um aumento na concentração de sulfato de ferro II. A adição de sais de ferro II permite a formação de radical hidroxila, que é a espécie oxidante capaz de oxidar espécies orgânicas, entre eles, os compostos fenólicos. Entretanto, deve-se ter o cuidado quanto à adição de H_2O_2 , pois o excesso desse provoca um aumento na concentração de íons férrico (Fe^{3+}), cuja concentração é superior a de íons ferroso (Fe^{2+}). O íon férrico apresenta uma reação muito mais lenta com H_2O_2 comparado a presença de íons ferroso; prejudicando o mecanismo de degradação (Torrades *et al.*, 2002).

4. CONCLUSÃO

O melhor conjunto de parâmetros para a reação de oxidação Fenton, é aquela que combina as três variáveis de estudo (pH, concentração de peróxido e sal de ferro II) como efeito positivo na degradação de fenol; ou seja pH = 3,0; sal de ferro = 600 mg/L e peróxido de hidrogênio igual a 900 mg/L. O intervalo de reação aplicado para este estudo mostrou-se ser o mais adequado para uma escala em batelada, sendo entretanto necessário otimizar esta variável em conjunto com as concentrações de catalisador/peróxido no caso de um processo contínuo.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos – Classificação: NBR 10.004/04. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação de Resíduos – procedimento: NBR 10.005/04. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de Resíduos – procedimento: NBR 10.006/04. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostragem de Resíduos – procedimento: NBR 10.007/04. Rio de Janeiro, 2004.

AYOOLA, W.A.; ADEOSUN, S.O., OYETUNJI, A. Suitability of Oshogbo Sand. Deposit as Moulding Sand. Kenya Journal of Mechanical Engineering, Volume 6(1): 33-4, , 2010.

BONIN, A. L.; MARIOTTO, C.L.; BARTH, F. Regeneração de areias: Relatório de visitas a usuários de sistemas de regeneração de areias de fundição. ABIFA, 1997.

BONIN, A. L.; ROSSINI, A. J.; ZABIM, A. F. P. Reutilização da areia preta de fundição na construção civil. ABIFA, 1995.

FLAHERTY, K. A.; HUANG, C. P. Continuous flow applications of fenton's reagent for the treatment of refractory wastewater apud SCHEUNEMANN, R. Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, p. 71, 2005.

KANG, Y. W., HWANG, K. Y. 2000 apud EREN, Z.; ACAR, F. N. Effect of Fenton's reagent on the degradability of CI Reactive Yellow 15. *Color. Technol.*, v. 122, n. 5, p. 259-263, 2006.

LORA, E. S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. Brasília. ANEEL, 2000.

MARIOTTO, C. L. Regeneração de areia de fundição. IX Congresso de Fundição – CONAF 2003, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo – SP, 2003.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-fenton and fenton-like processes. *J. Photochem. Photobiol.*, v. 161, n. 1, p. 87-93, 2003.

PEÑA, R.M., et al. *Environmental Atmosphere*. V.35, p. 209, 2001 e KLAIS, O. *Thermochim. Acta*, p.213-225, 1993 e FREIRE, R. S., et al *Quim. Nova*, 23,504, 2000 apud MATTOS, I.L., SHIRAISHI, K. A., BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Química Nova*. nº. 3, v. 26, p. 373-380, 2003.

PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environ. Sci. Technol.*, p. 2065, 1995.

RAMPAZZO, D.; JERONYMO, J. R.; BEGALLI, L.; MONTANARI FILHO, P. Resinas sintéticas para fundição. Editora Alba, Itaúna-MG, 1989.

TORRADES, F.; PEREZ, M.; GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMENECH, S.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by Fenton and photo-Fenton reactions. *Appl. Catal. B-Environ.*, p. 63-74, 2002.