



Remediação da areia de fundição via reação de Fenton

Luciano André Deitos Koslowski¹, Silvana Licodiedoff², Humberto Gracher Riella³, Sávio Leandro Bertoli⁴, Edésio Luis Simionatto⁵

¹Universidade Federal de Santa Catarina/ UFSC (lucianoandre@yahoo.com)

²Universidade Federal de Santa Catarina/ UFSC (siolico@yahoo.com.br)

³Universidade Federal de Santa Catarina/ UFSC (koslil@yahoo.com.br)

⁴Universidade Regional de Blumenau/ FURB (savio@furb.br)

⁵Universidade Regional de Blumenau/ FURB (edesio@furb.br)

Resumo

O presente trabalho visa estudar o processo de remediação da areia de fundição contaminada com resina fenólica através de tratamento químico utilizando um processo de oxidação avançado. A disposição dos resíduos de areias de fundição em aterros industriais provoca um sério problema ambiental e exige elevados investimentos. A pesquisa foi desenvolvida em três etapas: A primeira etapa foi a caracterização da areia de fundição, denominada de areia bruta, que é empregada no processo e da areia de moldagem, que consiste na areia descartada no final do processo através de ensaios de lixiviação e solubilização. A segunda etapa do trabalho estudou os parâmetros empregados para o processo de regeneração da areia, procurando otimizar o processo. Os parâmetros estudados nesta etapa foram a concentração de peróxido de hidrogênio, sal de ferro (II), pH e temperatura. Na última etapa deste trabalho, foi analisada a eficiência do processo de oxidação, através de método espectrométrico e DQO.

Palavras-chave: Areia de Fundição, Reação de Fenton, Oxidação avançada.

Área Temática: Tema 1 – Resíduos Sólidos.

Recovery of foundry sand by Fenton reaction

Abstract

Current analysis studies the recovery process of phenolic resin-contaminated foundry sand by chemical treatment through a process of advanced oxidation. The disposal of foundry sand wastes in industrial embankments causes many environmental problems and high investments. Research was performed in three steps. The first step comprised the characterization of the foundry sand, or crude sand, used in the process, and of the molding sand, the waste sand in the final process through leaching and solubilization. The second step consisted of an investigation on the parameters for the sand regeneration process for the improvement of the process. Parameters were the concentration of hydrogen peroxide, iron salt (II), pH and temperature. The third step comprised an analysis of the efficiency of the oxidation process by spectrophotometry and COD.

Key Words: Foundry sand, photo-oxidation, advanced oxidation.

Theme Area: Tema 1 – Resíduos Sólidos.



1 Introdução

A indústria de fundição é conhecida como altamente poluidora, talvez, pelo fato de ser confundida com o setor siderúrgico, ou também pelo fato de em décadas anteriores, despejarem seus poluentes na atmosfera, através de seus fornos de fusão. Conforme ABIFA, 1999, o grande problema das empresas de fundição são os seus resíduos sólidos, constituídos dos excedentes de areias usadas na confecção dos moldes machos. A disposição dos resíduos de areias de fundição em aterros industriais, quando não monitorado, gera um sério problema ambiental, devido ao volume produzido, além disso, acarreta um problema adicional, pois os órgãos e regulamentos ambientais levam as empresas a destinar seus resíduos em aterros cada vez mais distantes do local gerado, aumentando consideravelmente os custos envolvidos. Empresas do setor de fundição procuram alternativas como: reaproveitamento externo dos seus resíduos, redução dos desperdícios, redução no número de moldes e um tratamento das areias de fundição que seriam descartadas. Processos de oxidação avançados foram citados por CASTRO, 2001 no emprego de tratamento de águas e efluentes, bem como na recuperação de solos, devido a sua eficiência e versatilidade já que uma grande parte de grupos químicos pode ser tratada. Diante deste contexto, este trabalho propõe realizar ensaios de degradação de fenol presente na areia de moldagem proveniente da indústria de fundição, por meio da reação de Fenton, buscando um modelo fundamentado em princípios que permitam a recuperação da areia de moldagem e que possa ser reaproveitada no processo com o menor teor de contaminantes possíveis.

2 Metodologia

2.1 Planejamento Experimental

O presente estudo foi realizado na Universidade Regional de Blumenau – FURB – Campus II e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau – Campus II. Ensaio de caracterização da areia bruta e da areia de mistura foram realizadas na empresa “Orgânica Laboratório de Análises Químicas LTDA”. A areia de fundição de descarte utilizada foi proveniente de uma empresa de fundição, localizada no município de Joinville no Estado de Santa Catarina. Os ensaios foram realizados utilizando método estatístico fatorial, a qual combinou-se três variáveis (pH, Concentração de Sulfato de Ferro II e Concentração de Peróxido de Hidrogênio) conforme o quadro 1 de forma a verificar a condição mais favorável na remoção de contaminantes presentes na areia de fundição.

Desta forma elaborou-se uma planilha com a combinação das variáveis conforme o quadro 2 com aplicação de um planejamento fatorial 2^3 duplicado.

Quadro 1 - Parâmetros experimentais estudados.

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



Quadro 2 - Planejamento experimental utilizado para realização dos experimentos.

Experimento	Peróxido de Hidrogênio	Sulfato Ferroso	Potencial Hidrogeniônico
01	+	-	-
02	-	+	-
03	-	-	+
04	-	+	+
05	+	-	+
06	+	+	+
07	+	+	-
08	-	-	-
09	-	+	+
10	+	+	+
11	+	-	-
12	+	+	-
13	+	-	+
14	-	-	+
15	-	+	-
16	-	-	-

2.2 Preparo das amostras

A coleta foi efetuada em uma indústria de fundição situada na cidade de Joinville, no Estado de Santa Catarina, o resíduo coletado corresponde à mistura do processo produtivo desde o processo de moldagem até a quebra de canal e rebarbação. A coleta foi realizada de acordo com a NBR 10007/87 com o material perfeitamente homogeneizado. O material foi acondicionado em sacos plásticos virgens, lacrados para evitar absorção de umidade, etiquetados e identificados como areia de moldagem. Da mesma forma coletou-se amostra da areia virgem antes de ser empregada no processo de fundição aqui designado como areia bruta.

2.3 Ensaio de Lixiviação

O resíduo de areia de fundição proveniente do processo de desmoldagem foi submetido a ensaios de lixiviação de resíduos conforme NBR 10.005/04⁽⁵⁾. Preliminarmente ao ensaio de lixiviação, determinou-se o pH da amostra para empregar a solução correspondente ao ensaio de lixiviação. A partir da determinação do pH da solução, foi



realizado o ensaio de lixiviação, com a pesagem de 100 gramas de amostra, adicionado no *jar-test* e em seguida adicionou-se 2 L da solução número 2 (5,7 mL de ácido acético em 1000 mL de solução de água deionizada). Manteve-se sob agitação durante 18 horas e em seguida procedeu-se a filtração em um filtro de fibra de vidro de 0,7 µm. Obteve-se o filtrado, para posterior ensaio por espectrofotometria de absorção atômica modo chama e determinação de fenóis pelo método HACH 8047. A amostra denominada areia bruta empregada no processo de fundição foi submetida ao processo de lixiviação de acordo com a NBR 10.005/04 e solubilização conforme NBR 10.006/04. Ensaios com extrato lixiviado foram realizados a partir da areia de moldagem conforme mostram os quadros 3 e 4.

Quadro 3 - Dados da areia bruta obtidos por lixiviação.

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Sólido Arenoso
Cor	Bege
Odor	Ausente
Umidade	0,007%
Teor de Sólidos (%)	99,99%
pH	7,46

Fonte: IPTB, NBR 10.005/04.

Quadro 4 -Dados do ensaio de lixiviação com a areia bruta.

Parâmetros	Resultados
pH final	5,00
Volume total do lixiviado	2,0 L
Massa utilizada	100 g
Coloração	Incolor
Tempo total de lixiviação	18 h

Fonte: IPTB, NBR 10.005/04.

2.4 Ensaio de Solubilização

A operação foi realizada com o objetivo de caracterizar componentes presentes nas amostras coletadas, tanto da areia bruta como da areia de moldagem. A solubilização corresponde à dissolução de um componente de um resíduo, quando submetido a um contato estático ou dinâmico, com água destilada ou deionizada à temperatura ambiente reportado pela NBR 10.006/04.

2.5 Ensaio de Oxidação

Adicionou-se 5 gramas da areia de moldagem em 50 mL de água deionizada em um béquer cilíndrico de 250 mL aqui denominado de reator. Aqueceu-se a mistura a uma temperatura limite recomendada para a reação de Fenton de 40°C. Ajustou-se o pH da solução entre os valores 3,0 e 4,0 indicados por BIGDA,1995 , utilizando um pHmetro, por meio de adição de ácido sulfúrico 10%. 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 de acordo com KUO, 1992.



2.6 Demanda Química de Oxigênio - DQO

A análise permite a medida do despejo em termos da quantidade total de oxigênio requerida para a oxidação à dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Baseia-se no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de agentes oxidantes fortes em condições ácidas. A preparação das amostras para análise da DQO consistiu na adição de 0,040 gramas de sulfato de mercúrio II em um tubo de DQO, a seguir de 2,50 mL de solução sulfocrômica e 0,3 mL de água deionizada. Completou-se com 0,5 mL de dicromato de potássio 1 N e reservou-se. Finalmente ao término da reação de oxidação, acrescentou-se 2 mL da solução da amostra reacionante e efetuou-se a leitura da DQO. Os ensaios de DQO foram efetuados no equipamento Espectrômetro Hach e ao término dos experimentos de fotooxidação de Fenton, a leitura expressa em unidade ppm.

2.7 Espectroscopia UV-Visível

Para a determinação da absorbância das amostras através do estudo do reagente de Fenton e após o processo de extração, foi empregado o equipamento Espectrômetro Cary Bio UV/Vis da Varian, para determinação de presença de fenol degradado na areia de moldagem.

O espectro de absorção é um gráfico do comprimento de onda da luz versus a intensidade da luz absorvida naquela frequência.

3 Resultados

A amostra denominada areia de moldagem, resultante do final do processo de fundição (desmoldagem e quebra de canal) foi submetida ao processo de lixiviação de acordo com a NBR 10.0005/04 e solubilização conforme NBR 10.0006/04, cuja caracterização pode ser observada nos quadro 5.

Quadro 5 - Análise da areia de moldagem: solubilização.

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Areia fina com grânulos brancos
Cor	Preto
Odor	Inodoro
Umidade	0,37%
Teor de Sólidos (%)	100
pH final	8,18

Fonte: IPTB, NBR 10.006/04.



3.1 Ensaio de lixiviação e solubilização.

Os resíduos de fundição caracterizados como areia bruta e areia de moldagem foram inseridos dentro das listagens 7 e 8 conforme as normas da ABNT NBR 10005 e 10004 respectivamente. Os quadros 6 e 7 apresentam os resultados obtidos:

Quadro 6- Resultados comparativos dos ensaios de lixiviação com areia bruta e areia de moldagem de acordo com a listagem 7 conforme ABNT NBR 10.005.

Ensaio	Lixiviação - Areia Bruta		Lixiviação - Areia de moldagem	
Determinação	Resultado (ppm)	Listagem 7 (ppm)	Resultado (ppm)	Listagem 7 (ppm)
Alumínio	1,66	Nd	0,40	nd
Bário	117,3	< 100	0,93	< 100
Cádmio	0,00001	< 0,5	0,00001	< 0,5
Fenol	0,0800	< 0,01	0,1480	< 0,01
Ferro	ND*	ND	0,093	nd
(SO ₄) ⁻²	0,07	ND	1,0	nd

*LEGENDA: ND = Não Detectado

Fonte: IPTB, NBR 10.005/04.

Quadro 7 - Resultados comparativos dos ensaios de solubilização com areia bruta e areia de moldagem conforme ABNT NBR 10.006. 07.2010.

Ensaio	Solubilização Areia Bruta		Solubilização Areia de Moldagem (Mistura)	
Determinação	Resultado	Listagem 8 (ppm)	Resultado	Listagem 8 (mg/L)
Alumínio	0,53	0,2	1,31	0,2
Bário	0,15	< 1,0	0,13	< 1,0
Cádmio	0,00001	< 0,005	0,00001	< 0,005
Fenol	0,026	< 0,01	0,003	< 0,01
Ferro	0,18	< 0,3	0,97	< 0,3
Sulfato	9,0	< 400,0	26,0	< 400,0

De acordo com o quadro 7, o extrato de lixiviação apresentou entre os parâmetros pesquisados da listagem 7 da NBR 10005 concentrações de poluentes próximos aos limites estabelecidos, com exceção da determinação de fenóis, cuja concentração no lixiviado para a areia proveniente do processo de moldagem apresentou um valor extremamente elevado



(0,148 ppm). Conforme os parâmetros pesquisados e comparados com a norma NBR 10.006 a partir do extrato solubilizado, ocorreram valores superiores ao limite estabelecido pela norma tanto para o alumínio quanto para o fenol.

3.2 Reação de oxidação – Análise via UV-VIS

As amostras tratadas através de reações de oxidação de Fenton foram submetidas a leituras de absorbância via espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível para observação da degradação do fenol através do equipamento Espectrofotômetro Hunter Lab Mini Scan XE Plus conforme mostra o quadro 8:

Quadro 8 - Valores de Absorbância para leitura em Espectrofotômetro UV-VIS- 270 nm.

ENSAIO (270 nm)	pH	[] H ₂ O ₂	[] FeSO ₄	Abs. 0 h	Abs. 1 h	Abs. 2 h	Abs. 3 h	Abs. 4h
01	+	-	-	0,6346	0,5032	0,4807	0,4391	0,3974
02	-	+	-	0,6346	0,5320	0,4839	0,4711	0,3787
03	-	-	+	0,6346	0,5416	0,4967	0,4807	0,5000
04	-	+	+	0,6346	0,6100	0,5427	0,5091	0,4502
05	+	-	+	0,6346	0,5929	0,4903	0,3012	0,2685
06	+	+	+	0,6346	0,4679	0,3717	0,3205	0,2564
07	+	+	-	0,6346	0,4679	0,4423	0,3557	0,3012
08	-	-	-	0,6346	0,6121	0,6087	0,5480	0,5097
09	-	+	+	0,6346	0,5610	0,5151	0,4937	0,4362
10	+	+	+	0,6346	0,4504	0,3412	0,3071	0,2361
11	-	+	-	0,6346	0,5071	0,4342	0,4086	0,3654
12	+	+	-	0,6346	0,4328	0,4054	0,3733	0,3104
13	+	-	+	0,6346	0,5534	0,4572	0,3271	0,2788
14	-	-	+	0,6346	0,5934	0,5234	0,4932	0,4831
15	+	-	-	0,6346	0,5166	0,4688	0,4128	0,3477
16	-	-	-	0,6346	0,6123	0,5983	0,5611	0,5348

Fonte: IPTB, NBR 10.005/04.



3.3 Demanda Química de Oxigênio – DQO

Ensaio da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram realizados com o intuito de avaliar o efeito da reação de Fenton. A areia de moldagem apresentou uma leitura de DQO no valor de 2440,00. Os ensaios efetuados apresentaram variações na DQO na faixa de 60,0 a 1300,00 indicando a eficiência do processo de oxidação via reação de Fenton.

4 Conclusões

A caracterização da areia de fundição proveniente do processo de moldagem segundo ensaios de lixiviação e solubilização determinou que a areia de fundição apresentasse teor de fenol acima do permitido pela legislação. Desta forma o resíduo necessita de tratamento químico para poder ser classificado como de CLASSE II B- Inerte. 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 trabalho mostrou-se ser o mais adequado para uma escala em batelada, sendo necessário otimizar esta variável juntamente com as concentrações de catalisador/peróxido no caso de um processo contínuo. A reação com pH igual a 3,0 mostrou-se ser o mais eficiente na degradação de fenol, o que pode ser comprovado pela literatura que sugere a reação de oxidação de Fenton em uma faixa de pH de 2,7 a 3,0.

5 Referências

- COMISSÃO DO MEIO AMBIENTE DA ABIFA. *Manual de Regeneração e Reuso de Areias de Fundição*. São Paulo: ABIFA. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de Resíduos* – procedimento: NBR 10.007. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Lixiviação de Resíduos* – procedimento: NBR 10.005. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Solubilização de Resíduos* – procedimento: NBR 10.006. Rio de Janeiro, 2004.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2ªed. Bookmann, Porto Alegre. 622p. 2002.
- BIGDA, R. J., Consider Fenton Chemistry for Wastewater Treatment, Chemical Engineering Progress, 91, 62-66, 1995.
- CASTRO, J.P.; FARIA, P. *Oxidação Química com Reagente de Fenton*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química, 2001.
- KUO, K. W., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. Water Res. 26, 881, 1992.
- PIGNATELLO, J. J., Dark and photoassisted Fe catalyzed degradation on chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science Technology. p.944, 1992.
- SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. Dyes and Pigments, v.64, p.217-222, 2005.
- YINGXUN, D.; MINGHUA, Z.; LECHENG, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials.**, 859-865, (2006).