

*RICARDO SCHEUNEMANN*

*REGENERAÇÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO ATRAVÉS  
DE TRATAMENTO QUÍMICO VIA PROCESSO  
FENTON*

**FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***REGENERAÇÃO DE AREIA DE FUNDIÇÃO ATRAVÉS  
DE TRATAMENTO QUÍMICO VIA PROCESSO  
FENTON***

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen**

**Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella**

**Ricardo Scheunemann**

**FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2005**

# **Regeneração de Areia de Fundição através de Tratamento Químico via Processo Fenton**

**Por**

**Ricardo Scheunemann**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
**Co-orientador**

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.  
**Coordenador do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Regina de F. P. M. Moreira

---

Prof. Dr. Luis Fernando Probst

**Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2005.**

*“Há homens que lutam um dia e são bons.  
Há homens que lutam um ano e são melhores.  
Há homens que lutam anos e são muito bons.  
Porém, há os que lutam toda a vida. Estes são imprescindíveis.”*

*Bertold Brecht.*

*Dedico este trabalho com carinho e muita gratidão  
a minha família que amo, meus pais Aldino e Maria,  
e meu irmão Leandro.*

*Vocês são a minha razão de viver!*

## *AGRADECIMENTOS*

Agradeço:

Em especial ao meu orientador, Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, por todo seu incentivo, orientação e dedicação, e por acreditar em mim e no nosso trabalho. E também por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou através de seus ensinamentos.

Ao meu co-orientador, Prof. Humberto Gracher Riella, pelo incentivo, apoio e orientação durante toda esta caminhada. E também por sempre valorizar nossas conquistas.

A Prof. Regina de Fátima P. M. Moreira, por sua participação na banca examinadora, contribuindo assim para o fortalecimento deste trabalho.

Ao Prof. Luis Fernando Probst, por sua participação na banca examinadora, contribuindo assim para o fortalecimento deste trabalho.

Aos meus pais, Aldino e Maria, por me mostrarem desde cedo a importância dos estudos em nossa vida. E também por me ensinarem que uma caminhada é feita de um passo atrás de outro, lembrando que sempre estavam ao meu lado. Eu amo vocês.

A minha grande amiga e companheira de trabalho, Cláudia Terezinha Kniess, um agradecimento especial do meu coração por toda sua dedicação, apoio e auxílio durante todo o trabalho. Muito obrigado por me ensinar tanto e estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

À querida amiga e colega de trabalho Kênia Warmling Milanez, pelo incentivo e amizade nas horas mais difíceis durante essa longa caminhada.

Aos meus colegas de trabalho e igualmente amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão da Engenharia Química, Fernanda, Raquel Liz, Raquel Teixeira, Juliana, Naude, Michele, Sinara, André, Bruno, Kleber, Helton e Glêdes, por todo o auxílio e convívio durante este curso.

Ao meu grande amigo Ricardo Rodrigues de Assis por me ajudar durante esta caminhada e sempre torcer pelas minhas conquistas. Seria difícil expressar em palavras o que você significa para mim. Muito obrigado!

A minha querida amiga Tirzhá Lins Porto Dantas, por todo seu companheirismo e amizade.

A minha turma de mestrado, onde se encontram grandes amigos, por me receberem com tanto carinho e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

Ao amigo Edvilson, pelo carinho e auxílio frente à coordenadoria de pós-graduação em Engenharia Química.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial a coordenadoria de pós-graduação por todo o apoio e oportunidades em relação ao curso.

Ao LABMAT, pela realização das análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica.

Ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), de São Paulo/SP, pelas análises térmicas realizadas para este trabalho.

A Empresa Metalúrgica Bom Jesus Piacentini pela realização dos ensaios tecnológicos.

A CAPES, instituição oficial que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e contribuído para a realização deste trabalho.

Á Deus, pela oportunidade de viver e ser feliz.



## INDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>i</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>ii</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>iii</i>
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
3.1 Caracterização do Problema.....	5
3.1.1 A Indústria de Fundição no Brasil.....	5
3.1.2 Problemática dos Resíduos Industriais.....	7
3.1.3 Caracterização e Classificação dos Resíduos Sólidos.....	8
3.2 Areia de Fundição Contaminada com Resina Fenólica.....	11
3.2.1 Areia-base.....	12
3.2.1.1 Histórico geológico.....	12
3.2.1.2 Areia de Fundição.....	12
3.2.2 Resina Fenólica.....	15
3.3 Histórico e Processo de Fundição.....	18
3.4 Excedentes de Areias de Fundição.....	21
3.5 Regeneração de Areias de Fundição.....	23
3.6 Tecnologias de Regeneração.....	24
3.6.1 Tratamento Mecânico.....	25
3.6.2 Tratamento Úmido.....	27
3.6.3 Tratamento Térmico.....	28
3.6.4 Tratamento Químico.....	30
3.6.4.1 Oxidação Química.....	30
3.6.4.2 Peróxido de Hidrogênio.....	32
a) Principais Empregos.....	34
3.6.4.3 Reagente Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ).....	35
a) Mecanismo da Reação Fenton.....	35
b) Fatores Condicionantes da Reação Fenton.....	37
1- pH.....	38
2 - Temperatura.....	38

3 – Concentração de Ferro.....	38
4 - Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	39
5 - Tempo de reação.....	40
6- Efeito de RH.....	40
3.7 Avaliação do Sistema de Regeneração.....	40
3.7.1 Eficiência e Rendimento de Regeneração.....	40
<b>CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
4.1 Esquema Sintetizado de Trabalho.....	45
4.2 Classificação do Resíduo Areia de Fundição.....	46
4.3 Estudo da Concentração de Ferro.....	46
4.4 Estudo da Temperatura e do tempo de reação.....	47
4.5 Técnicas de Caracterização.....	48
4.5.1 Análises Termoanalíticas.....	48
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.5.3 Difratometria de Raios-X (DRX).....	49
4.5.4 Perda ao Fogo (PF).....	49
4.6 Ensaio Tecnológico.....	49
<b>CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
5.1 Resíduo Areia de Fundição.....	51
5.2 Caracterização da areia contaminada com resina fenólica e após reação Fenton.....	53
5.2.1 Análises Termoanalíticas.....	53
5.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	56
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.2.4 Perda ao Fogo (PF).....	60
5.3 Ensaio Tecnológico.....	60
5.3.1 Processo fenólico alcalino cura éster.....	60
5.3.2 Processo gaseificado com CO <sub>2</sub> .....	61
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
6.1 Conclusões.....	62
<b>CAPÍTULO VII – TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
7.1 Sugestões.....	64
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

## ***LISTA DE FIGURAS***

<b>Figura 3.1</b> - Classificação dos Resíduos Sólidos (CETESB, 1985).	9
<b>Figura 3.2</b> - Esquema Reacional de Polimerização da Resina Fenólica (TINTAS E VERNIZES, 2004).	15
<b>Figura 3.3</b> - Fenóis mais utilizados na formação da Resina Fenólica (TINTAS E VERNIZES, 2004).	17
<b>Figura 4.1</b> - Diagrama Representativo das Atividades Experimentais.	45
<b>Figura 5.1</b> - Análise Térmica Diferencial da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras Fe200, Fe300, Fe400 e Fe500.	54
<b>Figura 5.2</b> - Análise Termogravimétrica da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras Fe200, Fe300, Fe400 e Fe500.	54
<b>Figura 5.3</b> - Análise Térmica Diferencial da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras A500, B500, C500 e D500.	55
<b>Figura 5.4</b> - Análise Termogravimétrica da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras A500, B500, C500 e D500.	56
<b>Figura 5.5</b> - Difratogramas de Raio-X das amostras ARF, A500, B500, C500 e D500.	57
<b>Figura 5.6</b> - Micrografia Eletrônica da amostra ARF: (a) aumento de 30 vezes e (b) aumento de 120 vezes.	58
<b>Figura 5.7</b> - Micrografia Eletrônica das amostras A500, B500, C500 e D500: (a), (b), (c) e (d) aumento de 120 vezes.	59

## ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 3.1 -</b>	Agentes Oxidantes relativos ao Cloro (MARTINEZ, et al. 2001).	31
<b>Tabela 3.2 -</b>	Processos de Oxidação Avançada (HIGARASHI, et al. 2000 apud CASTRO, et al. 2001).	32
<b>Tabela 3.3 -</b>	Classe de Riscos para o Peróxido de Hidrogênio (MATTOS, et al. 2003).	33
<b>Tabela 3.4 -</b>	Faixa de rendimento de regeneração para alguns tipos de tratamento e tipos de areia (MARIOTTO, 2001).	42
<b>Tabela 3.5 -</b>	Valores aproximados de eficiência de limpeza de areia (MARIOTTO, 2001).	42
<b>Tabela 4.1 -</b>	Estudo da Concentração de Ferro.	46
<b>Tabela 4.2 -</b>	Estudo da Temperatura e tempo de reação.	48
<b>Tabela 5.1 -</b>	Resultados Analíticos Gerais dos testes de Lixiviação e Solubilização.	52
<b>Tabela 5.2 -</b>	Análise de Perda de Massa ao Fogo (1000°C e 3h).	60
<b>Tabela 5.3 -</b>	Resultados do processo fenólico alcalino cura éster para amostra C500.	60
<b>Tabela 5.4 -</b>	Resultados do processo fenólico alcalino cura éster (25% areia nova + 75% areia regenerada).	61
<b>Tabela 5.5 -</b>	Resultados do processo gaseificado com CO <sub>2</sub> para amostra C500.	61

## ***RESUMO***

A areia contaminada com resina fenólica, gerada na etapa de desmoldagem das peças metálicas nas indústrias de fundição, é atualmente um grave problema ambiental que o setor enfrenta. Parte desse resíduo vem sendo acumulado na própria empresa ou enviado para aterros industriais, causando sérios danos ao meio-ambiente. Os estudos realizados em relação à regeneração destas areias são motivados por fatores de ordem social, econômica e ambiental. Este trabalho visa estudar o processo de regeneração da areia contaminada com resina fenólica através de um tratamento químico utilizando o processo de oxidação avançado, conhecido como Processo Fenton. Este processo possibilita a reutilização da areia no processo original e avaliação das suas características mediante o processo fenólico alcalino catalisado com éster e processo gaseificado com CO<sub>2</sub>. Os parâmetros estudados e otimizados foram à concentração de Ferro (II), o tempo de reação e temperatura adequada para o processo de regeneração. A caracterização da areia regenerada foi realizada através das técnicas de análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e perda ao fogo. A areia contaminada com resina fenólica e regenerada apresentaram a mesma fase cristalina. Através de microscopia eletrônica de varredura observou-se que a condição C500, com temperatura de 40°C e tempo de reação de 30 minutos, foi à condição mais adequada de regeneração. Os ensaios tecnológicos apresentaram valores de resistência à tração acima do especificado pelo setor produtivo, o que vem a comprovar a viabilidade do reaproveitamento do resíduo no processo industrial.

## ***ABSTRACT***

The contaminated sand by phenolic resin, generated by the unmoulding metallic parts stage at the foundry industry, is currently a serious environmental problem that the sector faces up. Part of this residue has been accumulated in the proper company or sent to industrial screens, making serious damages to the environment. The studies carried through about to the regeneration of these sands are motivated by social, economic and environmental factors. This work aims to study the regeneration process of the contaminated sand by phenolic resin through a chemical treatment using the advanced oxidation process, known as Fenton Process. This process makes possible the sand reusing at the original process and evaluation of its characteristics by means of the phenolic alkaline process catalyzed with ester and gasified process with CO<sub>2</sub>. The studied and optimized parameters were the of Iron (II) concentration, the reaction time and adjusted temperature to the regeneration process. The characterization of the regenerated sand was carried through techniques of thermal differential analysis, termogravimetric analysis, x-ray diffraction, scanning electron microscopy and loss to the fire. The regenerated contaminated sand by phenolic resin had presented the same crystalline phase. Through the scanning electron microscopy it was observed that the C500 condition, with temperature of 40°C and time of reaction of 30 minutes, was the most adequated regeneration condition. The technological assays had been presented values of tensile strenght over the specified by the productive sector, that comes to prove the reuse viability of the residue in the industrial process.

## ***CAPÍTULO I - 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. Hoje, o grande problema das empresas de fundição são os seus resíduos sólidos, constituídos dos excedentes de areias usados na confecção dos moldes e 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. Devido a isso, as 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. Este último é obtido removendo e inertizando os contaminantes para que possibilitem o seu reaproveitamento em novos produtos, com o intuito de não agredir o meio ambiente, diminuindo os custos de estoque destes materiais. A regeneração de areias de fundição é um tema apresentado na literatura há mais de 40 anos, sendo aplicada através de diferentes processos em fundições do mundo todo. Atualmente constitui uma alternativa técnica e economicamente viável, dependendo dos volumes a regenerar, sendo considerada uma operação padrão da indústria de fundição.

Em relação à estrutura deste trabalho, os capítulos I e II dedicam-se a uma breve introdução sobre o tema desenvolvido, juntamente com a apresentação dos objetivos principais e específicos. O capítulo III trata sobre a revisão bibliográfica onde serão abordados fundamentos e conceitos indispensáveis para a compressão do trabalho. Os procedimentos experimentais serão apresentados no capítulo IV. Já o capítulo V consiste na apresentação dos resultados obtidos e discussão dos processos de regeneração de areias de fundição. Finalizando o trabalho, o capítulo VI apresenta as conclusões observadas relacionando-se com o capítulo VII onde são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.



## ***CAPÍTULO II - OBJETIVOS***

### ***2.1 Objetivo Geral***

Este trabalho tem como objetivos gerais o tratamento de resíduos sólidos industriais, envolvendo o tema relativo a regeneração dos excedentes de areia de fundição através de tratamento químico utilizando o Processo de Oxidação Avançado conhecido como Processo Fenton.

### ***2.2 Objetivos Específicos***

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Apresentar mais uma alternativa de regeneração de areia de fundição proveniente do processo de desmoldagem;
- Comparar o método de regeneração via tratamento químico com os métodos tradicionais de regeneração;
- Caracterização da areia regenerada através de técnicas de Análise Térmica Diferencial, Análise Termogravimétrica, Difractometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Perda ao Fogo.

- Estudar o comportamento da areia regenerada quimicamente em laboratório através de ensaios mecânicos via sistema cura a frio fenólico alcalino catalisado com éster e processo gaseificado com CO<sub>2</sub>.

## ***CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

Neste capítulo serão abordados fundamentos e conceitos indispensáveis para a compressão do trabalho de pesquisa desenvolvido.

### ***3.1 Caracterização do Problema***

#### ***3.1.1 A Indústria de Fundição no Brasil***

A indústria de fundição de peças em ferro, aço e ligas não ferrosas são um segmento da economia nacional que emprega cerca de 42.000 trabalhadores, fatura 2,5 bilhões de dólares por ano, em cerca de 1000 empresas. A maioria dessas empresas é de pequeno e médio porte, predominando o capital nacional. O setor de fundição tem por característica principal o uso intensivo da mão de obra e sua matéria-prima, toda de origem nacional, lhe confere uma independência do mercado externo, portanto, gera um número significativo de empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva de fundição e com exportações crescentes não importando insumos contribui para um resultado positivo na balança comercial do Brasil. A indústria de fundição tem condições de colaborar com a nacionalização de novos investimentos que estão se implantando no Brasil, colaborar também através da exportação, e ainda, se tornar um grande fornecedor dentro da política de “global source“ (PROJETO FAPESP, 2003).

Segundo DANTAS (2003), o setor de fundição apesar de consumir sucatas metálicas como matéria prima, gera grandes volumes de resíduos sólidos, entre os quais, areia de moldagem e poeiras diversas. O processo de fabricação de peças fundidas utiliza grande quantidade de areia para confecção dos moldes e machos. O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 a 1.000 Kg para cada peça de 1.000 Kg. Essa areia normalmente é extraída de jazidas de cava ou rios, sendo considerado um bem não renovável, cujo beneficiamento geralmente causa impactos ambientais. No preparo dos moldes, a areia é misturada com um ligante que pode ser bentonita e outros aditivos, para o preparo da areia verde, utilizada na produção de peças de menor peso e tamanho. Para fabricação de peças maiores, geralmente são utilizados moldes e machos, constituídos por areia misturada com resina e catalisador, que conferem maior resistência às peças. A areia com resina dificulta a sua recuperação e reutilização, gerando assim grande quantidade de descarte aos aterros industriais e conseqüentemente onerando ainda mais o custo de produção.

A areia de moldagem corresponde ao maior volume de resíduos gerados pela Indústria de Fundição, com características quantitativas e qualitativas diferenciadas em função das peculiaridades de cada processo em particular. Depois de utilizada em moldes a areia fica contaminada por metais pesados, dependendo do material de fundição, e por resinas poliméricas empregadas na compactação. Segundo a Associação Brasileira de Fundição (ABIFA) o Brasil gera quase dois milhões de toneladas anuais, correspondendo a mais de três quartos do total de resíduos gerados pela Indústria de Fundição. A areia de fundição é classificada, com base na NBR 10.0004, como um resíduo perigoso (CLASSE I) ou como não inerte (CLASSE II), dependendo do processo de moldagem/macharia.

A areia de fundição é um grave problema ambiental para o Brasil, ressaltando que o país é um dos maiores produtores mundiais de peças, e até hoje, em muitos locais, são descartados em depósitos não licenciados pelos órgãos de controle ambiental. Com dados da ABIFA, de janeiro a agosto de 2003, a produção de fundidos atingiu 1.315.630 toneladas, sendo que as regiões Sudeste e Sul concentram 90% da produção nacional, tornando o problema ainda mais grave, com a necessidade de ampliar os aterros industriais. Finalmente, devemos ainda salientar que o passivo sobre a areia disposta no aterro é de

responsabilidade da empresa geradora. Qualquer mudança na legislação, as empresas geradoras deverão dar um destino definitivo às areias com custos certamente elevados.

### ***3.1.2 Problemática dos Resíduos Industriais***

A grande quantidade de resíduos gerados por alguns setores produtivos tem levado pesquisadores a buscar soluções adequadas, com o intuito de atender as questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais. O amplo consumo de matérias-primas pelas indústrias brasileiras para os mais diversos usos, associados aos princípios do desenvolvimento sustentável, conduz às pesquisas sobre reciclagem dos materiais descartados pelas indústrias com a finalidade do seu emprego racional e seguro em novos produtos ou em reaproveitamento. No Brasil, as pessoas físicas e jurídicas estão sujeitas a leis e regulamentações ambientais nas esferas federal e municipal. A Lei Federal nº 9.605, promulgada em 12 de fevereiro de 1998 – “Lei de Crimes Ambientais” e regulamentada pelo Decreto Federal nº 3.179, de 21 de setembro de 1999, trouxe um impulso adicional à proteção jurídica do meio ambiente, estabelecendo sérias penalidades contra as pessoas físicas e jurídicas que cometerem violações ambientais.

Na esfera civil, conforme o disposto na Lei nº 6.938/81, os poluidores (pessoa física ou jurídica) são obrigados, independentemente da existência de culpa (responsabilidade objetiva) a indenizar ou reparar os danos causados no meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade, ou melhor, para que haja responsabilidade civil por dano ambiental, basta demonstrar a existência do dano e do nexo de causalidade entre a atividade exercida e o dano causado. A concepção deste trabalho baseia-se, entretanto, no fato de que todo processo produtivo gera subprodutos e resíduos com qualidade e valor diferenciado do produto principal. Estes rejeitos constituem, perante a ótica legal e ecológica atual, como sendo de responsabilidade da entidade geradora, independentemente do volume de resíduo gerado, a indústria precisa reconhecê-lo como sendo de sua responsabilidade.

A pesquisa para a utilização de materiais considerados resíduos pode classificá-los dentro do processo produtivo, como subprodutos industriais ou até promover a sua reutilização permitindo assim minimizar a proliferação dos aterros industriais, como

consequência, poderemos otimizar a relação **Energia - Meio Ambiente - Materiais**. A produção de resíduos pode representar, além de problemas ambientais, uma perda de matéria e energia. Esta estratégia permite, em geral, a diminuição de custos de gestão e tratamento de resíduos; a redução de riscos de contaminação, acidentes e emergências; e reduz os custos de produção devido a melhor gestão dos materiais e eficiência do processo (PROJETO FAPESP, 2003).

Atualmente, podemos destacar duas tendências gerais nos tipos de ferramentas que as empresas estão desenvolvendo e utilizando. A primeira caminha no sentido de **Sistemas de Gestão Ambiental (ISO 14001)**, enquanto que a segunda está voltada para a avaliação de impactos através da **Análise do Ciclo de Vida dos Produtos (ISO 14040)**. Dentre os principais motivos pelos quais as empresas deveriam buscar um sistema de gestão ambiental certificado, encontram-se os *requisitos legais* (para entrar num mercado em particular), *requisitos contratuais* (certificação ISO 14001 como uma pré-condição para um contrato de pedido de compra), *o mercado* (para distinguir-se de concorrentes não certificados) e a *melhoria interna* (que é o foco de nosso estudo) (CHEHEBE, 1998).

### ***3.1.3 Caracterização e Classificação dos Resíduos Sólidos***

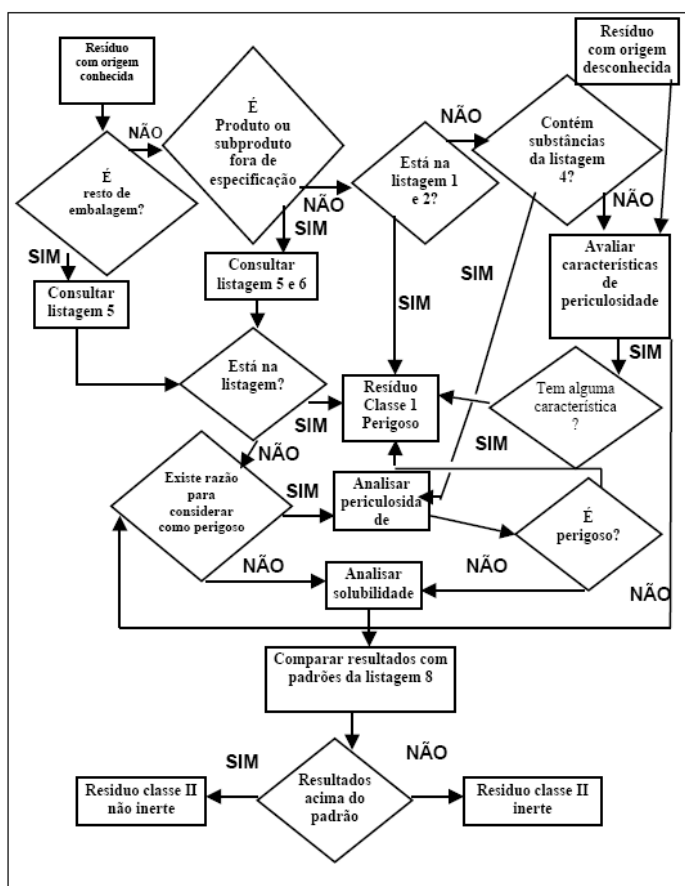
Os resíduos sólidos são gerados durante a desmoldagem das peças metálicas nos processos produtivos. Segundo a ABNT NBR 10004 (1987a), foram padronizados procedimentos para caracterização e classificação dos resíduos sólidos, segundo as normas:

- NBR 10.004 – Resíduos Sólidos – Classificação;
- NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos – Procedimentos;
- NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos Sólidos – Métodos de Ensaio;
- NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos – Procedimentos.

De acordo com estas normas é possível determinar a classificação dos resíduos baseando-se fundamentalmente em listagens de resíduos e de substâncias e na determinação de algumas características dos resíduos, tais como:

- a) Listagem 1 – Resíduos sólidos de fonte não especificada;
- b) Listagem 2 – resíduos sólidos de fonte especificada;
- c) Listagem 3 – constituintes perigosos (base para a relação de resíduos das listagens 1 e 2);
- d) Listagem 4 – substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;
- e) Listagem 5 – Substâncias agudamente tóxicas;
- f) Listagem 6 – Substâncias tóxicas;
- g) Listagem 7 – Concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação;
- h) Listagem 8 – concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de solubilidade.

O Fluxograma da Figura 3.1 apresenta a sistemática a ser adotada para a classificação de um resíduo sólido.



**Figura 3.1** - Classificação dos Resíduos Sólidos (CETESB, 1985).

Como mostra a Figura 3.1 a pesquisa de classificação de um resíduo sólido deve necessariamente começar pela origem do resíduo. Após, verifica-se a presença de substâncias conforme listagem 1 e 2 ou 5 e 6. Quando não identificados nesta listagem, os resíduos devem ser conferidos em termos de constituintes, através da listagem 4, (são substâncias comprovadamente tóxicas, cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas aos seres vivos e ao homem). Se após isso ainda não for possível classificar o resíduo, deve-se avaliar sua periculosidade real, através da comprovação de pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade toxicidade ou patogenicidade. Se classificado como resíduo não perigoso, deve-se submeter ao teste de solubilização, comparando os resultados obtidos com os padrões da listagem 8, classificando-os como resíduos inertes ou não inertes (CETESB, 1985).

A norma ABNT NBR 10.004 (1987a), tem como objetivo, classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Para que estes resíduos possam ter manuseio e destino final adequados, a referida norma os classifica como:

- **Resíduos Classe I – perigoso.** São aqueles que apresentam periculosidade em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- **Resíduos Classe II – não inerte.** São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou classe III, e podem ter propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- **Resíduos Classe III – inerte.** São aqueles que quando submetidos ao teste de solubilidade, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme listagem 8, excetuando os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.



### ***3.2 Areia de Fundição Contaminada com Resina Fenólica***

No Brasil são descartadas pelas fundições cerca de 2 milhões de toneladas/ano de areia contaminada com resinas fenólicas. Somente na região de Criciúma no Estado de Santa Catarina local onde se estuda a possibilidade que seja instalada uma unidade piloto de processamento da areia contaminada com resina fenólica são descartadas cerca de 500 toneladas de areia por mês. Embora as empresas da região possuam regeneradores mecânicos o reaproveitamento não ultrapassa os 70% e para areia advinda de determinados processos de fabricação esse índice de recuperação não ultrapassa os 40%.

A areia para descarte é encaminhada a aterro industrial em Joinville ou Blumenau, sob responsabilidade da empresa Momento Engenharia, totalizando 400 toneladas por mês. Chama-se especial atenção para o problema do transporte destas cargas com rejeitos que praticamente atravessam o Estado de Santa Catarina através de rodovias sobrecarregadas, colocando em risco os usuários das mesmas, além do impacto ambiental, outro problema decorrente do descarte da areia usada pelas fundições é que, como elas foram contaminadas com resinas fenólicas e metais pesados, pode ocorrer a solubilização em água e atingir os lençóis freáticos nos aterros industriais.

A areia contaminada resultante do processo de fundição deve ser regenerada porque, com isto, os custos dos produtos podem ser reduzidos e minimizados os problemas ambientais na extração de areia nova. Existem ainda determinações legais que forçam a uma diminuição das quantidades a serem descartadas e dispostas em aterros industriais, cujos custos para a disposição aumentam continuamente, portanto, é evidente que a regeneração da areia será inevitável no futuro, pois os custos de deposição do material descartável aumentam continuamente e as determinações legais são cada vez mais restritivas. Muitas comissões e relatórios alertam para os perigos ao meio ambiente e chamam atenção para os tipos de areia utilizados nas fundições. Estas conclusões baseiam-se principalmente na composição química da areia usada. As grandes fundições inevitavelmente terão que fazer investimentos individuais ou então, contar com centrais de regeneração de areia. Outro problema encontrado na região é a areia estocada em terrenos das próprias fundições aumentando os riscos ambientais (PROJETO FAPESP, 2003).

### ***3.2.1 Areia-base***

#### ***3.2.1.1 Histórico geológico***

Após a terra ser formada, uma camada de material solidificado apresentava-se na superfície formada por rochas ígneas, resultado da cristalização dos minerais do material fundido. Através das mudanças geológicas estas rochas sofreram alterações estruturais e mineralógicas devido às condições físicas e químicas às quais foram submetidas nas camadas abaixo e acima da superfície, transformando-se nas denominadas rochas metamórficas. Com o surgimento das chuvas, as condições climáticas globais mudaram, promovendo novamente mudanças químicas e físicas nas rochas expostas à superfície, como resultado da oxidação e intemperismo. Os materiais menos estáveis foram dissolvidos e convertidos a novas formas minerais e os mais resistentes quebrados e transportados a rios e posteriormente aos oceanos onde ficaram depositados. Estes depósitos, chamados de rochas sedimentares, são constituídos por grãos de areia, os quais representam as partículas menores liberadas pelo efeito desta desagregação (GARNAR, 1977).

A constituição da rocha original, o tipo de intemperismo sofrido até a formação do depósito e as condições climáticas que o mesmo é submetido são fatores que determinam a constituição química e morfológica dos seus grãos. Minerais que foram transportados por longa distância ou redepositados diversas vezes, freqüentemente apresentam-se como grãos arredondados enquanto sedimentos mais novos, com menos movimentação, tendem a apresentar formato angular. Como exemplos podemos citar as areias de praia e deserto (grãos arredondados) e de rio (grãos angulares). Os depósitos localizados em regiões tropicais tendem a sofrer intensas mudanças químicas em função da ação da lixiviação e intemperismo (MARIOTTO, 1978; GARNAR, 1977; FERNANDES, 2001).

#### ***3.2.1.2 Areia de Fundição***

O principal componente da areia de moldagem ou de macharia utilizada nas fundições é um agregado fino, mineralogicamente puro, denominado “areia-base” (ABIFA, 1999; MARINO, 2003) com granulometria que varia de 0,05 mm a 2 mm em seu diâmetro,

sendo os tipos mais usados na indústria de fundição a areia de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), de olivina ( $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ), de zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_5$  ou  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) (WEDDINGTON et al, 1991; FERNANDES, 2001; RAMPAZZO et al., 1989; MARINO, 2003).

Os requisitos básicos para um desempenho satisfatório destas areias de fundição são:

- Possuir estabilidade dimensional e térmica a elevadas temperaturas;
- Possuir tamanho e formato de partículas adequados;
- Ser quimicamente inerte a metais fundidos;
- Não ser facilmente molhada por metais fundidos;
- Não conter elementos voláteis que produzam gás no aquecimento;
- Ser disponível em grandes quantidades e preços razoáveis;
- Possuir pureza e pH de acordo com os requisitos dos sistemas ligantes;
- Ser compatível com os atuais e novos ligantes químicos à medida que são desenvolvidos (GARNAR, 1977; LE SERVE et al, 1976).

A areia de fundição mais comumente usada ao longo dos anos tem sido a areia de sílica por tratar-se do mais abundante – o silício é o elemento mais abundante da crosta terrestre - e mais facilmente extraído dos minerais da face da terra (GARNAR, 1977; MARIOTTO, 1978; IYER et al., 1992). Segundo LORÈ (1978), as areias de moldagem classificam-se segundo os critérios de constituição como: origem, uso, emprego na caixa de fundição, estado de umidade e qualidade do metal.

a) Quanto à origem:

- Areias Naturais, que são originadas de arenitos de cimento argiloso ou de alteração de rochas feldspáticas (saibros), que são usados diretamente na moldagem, sofrendo apenas uma correção na umidade;

- Areias Semi-sintéticas, que são resultantes das modificações introduzidas nas areias naturais, por meio de adição de substâncias que visam corrigi-las, melhorando suas qualidades;

- Areias Sintéticas, que são obtidas pela mistura correta da areia-base e aglomerantes em proporção adequada e umidade determinada;

b) Quanto ao uso:

- Areia nova, quando utilizada pela primeira vez na fundição;
- Areia usada, quando recuperada de fundições anteriores;

c) Quanto ao emprego na caixa de fundição:

- Areia de faceamento é a parte da areia que fazia o modelo e entra em contato com o metal de vazamento;

- Areia de enchimento é a parte da areia que constitui o restante da caixa de moldagem;

- Areia de macho é aquela destinada ao preparo dos machos, conformadores das cavidades internas das peças;

d) Quanto ao estado de umidade da areia:

- Areia úmida ou verde é a que mantém no momento do vazamento, aproximadamente a mesma umidade do preparo;

- Areia estufada é aquela preparada com composição adequada para macho e moldes e que sofrem cozimento em estufa antes do vazamento;

e) Quanto à qualidade do metal:

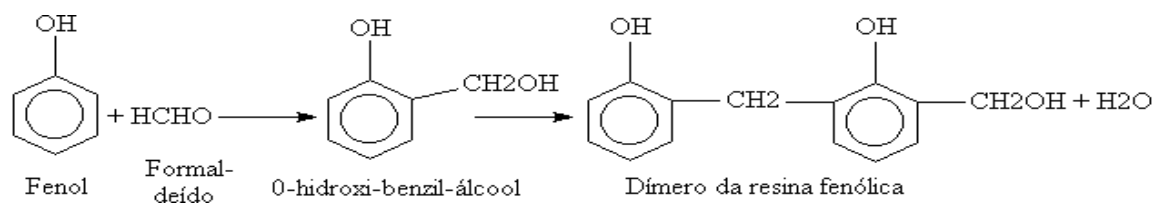
- Areias para metais ferrosos (ferro de fundido cinzento, maleável e aço);

- Areia para metais não ferrosos (bronze e latão, cobre e níquel, alumínio e magnésio).

### 3.2.2 Resina Fenólica

Foram as primeiras resinas sintéticas produzidas pela primeira vez em 1912. Por suas características, se desenvolveram rapidamente, alcançando grande escala de utilização. São obtidas através da reação de um fenol ou um fenol substituído, formando grupos metilol (-CH<sub>2</sub>OH) no anel fenólico em posições orto e para. Os grupos metilol reagem entre si, formando pontes de metileno, criando assim uma macromolécula. É de rápida secagem, bom aspecto, ótima resistência a agentes químicos e à umidade, mas amarela muito, por isso é evitada em cores claras. É uma resina muito pouco utilizada atualmente, pois sua matéria-prima é muito tóxica. Possui excelente resistência à água, muito boa a solventes fortes, detergentes, ácidos, abrasão, e boa ao calor, álcalis, flexibilidade além de uma dureza muita elevada (TINTAS E VERNIZES, 2004).

Na Figura 3.2 podemos observar o esquema reacional de polimerização da resina fenólica:



**Figura 3.2** – Esquema Reacional de Polimerização da Resina Fenólica (TINTAS E VERNIZES, 2004).

No processo de fundição de metais e suas ligas são utilizados moldes de areia. Atualmente a fabricação dos mesmos é feita por dois processos distintos: o primeiro utiliza areia, bentonita e pó de carvão; e o segundo processo utiliza areia, resina fenólica e pó de carvão. A utilização da resina fenólica ocorre porque esta confere um melhor acabamento na peça e uma boa resistência no molde, ganhando importância nos processos atuais de fundição. Contudo, após o uso é realizada a desmoldagem da peça, ficando a areia contaminada com a resina fenólica (ABIFA, 1999; MARIOTTO, 2000).

O termo resina fenólica é empregado para se referir a uma grande variedade de produtos que resultam da reação de fenóis com aldeídos. Vários derivados fenólicos são utilizados na preparação dessas resinas, entretanto o fenol propriamente dito é o mais empregado. Dentre os aldeídos, embora sejam utilizados acetaldeído, benzaldeído ou ainda furfuraldeído, na realidade o formol é empregado quase que 100% como fonte de aldeído na produção de resinas fenólicas. O produto da reação do fenol e formol pode ser líquido, sólido, solúvel em vários solventes (inclusive água) e obviamente depende das matérias-primas e processos empregados para síntese. Em 1909, Baekland apresentou na reunião da ACS (American Chemical Society) sua teoria sobre resinas fenólicas ditando o seguinte: “A reação de fenol e formol na presença de catalisadores ocorre em três etapas”:

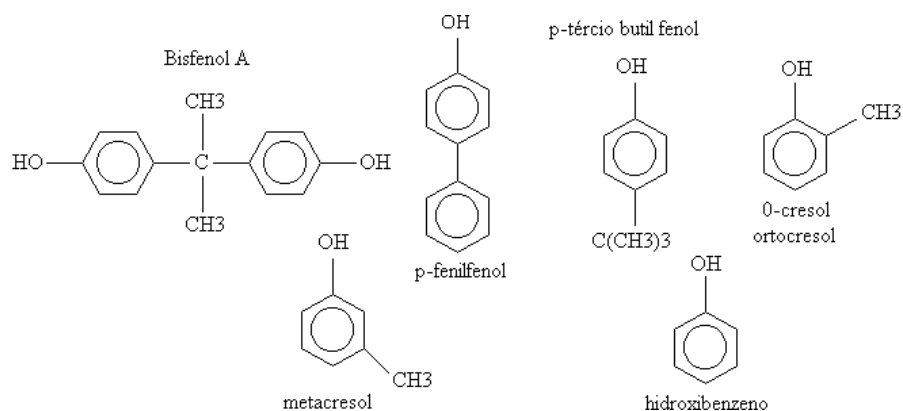
- 1º estágio de condensação: formando produtos líquidos viscosos ou sólidos;
- 2º estágio de condensação: formando produtos de condensação intermediária, sendo infusíveis, porém moldáveis à quente;
- 3º estágio de condensação: estágio final, formando produtos insolúveis e infusíveis.

Atualmente os conceitos de Baekland prevalecem, porém apenas deram-se nomes aos produtos das três etapas que correspondem respectivamente: resol e novolacas, resitol e resites, conforme explicado abaixo:

- **Resol:** são resinas termofixas ou de um estágio, do tipo líquida e preparadas com excesso de formaldeído em relação ao fenol em condições alcalinas e não necessitam de um agente de cura.
- **Novolaca:** são termoplásticas ou de dois estágios, são do tipo sólida e preparadas com excesso de fenol em relação ao formaldeído sob compensação ácida e com catalisador ácido requerem um agente de cura. São solúveis em vários tipos de solventes orgânicos como álcool, éteres e cetonas.

- **Resitol:** são resinas em estágio intermediário de endurecimento irreversível (polimerização).
- **Resites:** são resinas complementares insolúveis em solventes (RESINAS FENÓLICAS, 2004; TINTAS E VERNIZES, 2004).

Na Figura 3.3 podemos observar os fenóis mais utilizados na formação da resina fenólica:



**Figura 3.3** - Fenóis mais utilizados na formação da Resina Fenólica (TINTAS E VERNIZES, 2004)

Atualmente são dois os processos empregados para a produção da resina fenol-formol (baquelite): o primeiro conhecido como processo de etapa única, é usado para a obtenção das resinas líquidas. Neste processo, o fenol e um excesso de formaldeído, juntamente com um catalisador alcalino (em geral NaOH ou amônia) são colocados em um reator de níquel ou aço inox e aquecidos a 70<sup>0</sup>C por períodos que variam entre 10 minutos e 3 horas. A reação é exotérmica, liberando 89 cal/g. Um maior tempo de processamento, aliado a temperaturas mais baixas, possibilita maior controle das propriedades da resina; por isso, em certas fases do processo, resfria-se o reator circulando água fria. Durante a reação, a água se separa, formando um lençol superior que é extraído a vácuo; a mistura escurece levemente e sofre aumento de viscosidade. Tempo de processamento, controle de pH, temperatura e viscosidade são os fatores principais a serem observados. O tempo de cura é de aproximadamente 3 a 10 dias, a uma temperatura de 85<sup>0</sup>C.

O processo úmido, ácido ou alemão produz as novolacas. Na reação do fenol com o formaldeído emprega-se um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico, e um excesso de fenol. Esta mistura é aquecida num reator durante 3 a 6 horas, a uma temperatura que varia entre 140 e 165°C. Durante a reação de condensação há formação de água, a qual é retirada a vácuo; a resina quente, desidratada e viscosa é vazada em bandejas rasas, onde esfria e endurece. Depois, forma o aglutinante para compostos fenólicos de moldagem (RESINAS FENÓLICAS, 2004).

### *3.3 Histórico e Processo de Fundição*

O Brasil é tradicionalmente um dos maiores produtores mundiais de peças fundidas, tendo produzido em 1998 aproximadamente 1.658.000 toneladas. Essa produção exige que a indústria de fundição brasileira processe anualmente entre 6 e 7 milhões de toneladas de areia de moldagem e de macharia, das quais 5 a 6 milhões de toneladas são recicladas diretamente no processo e a diferença (da ordem de 1 milhão de toneladas) torna-se um excedente que tem sido descartado. O volume desses excedentes, somado ao fato de que ele pode não ser totalmente inerte, faz com que sua deposição em aterros afete adversamente o ambiente. Em decorrência disso, os órgãos responsáveis pela política ambiental procuram restringi-la através da imposição de exigências que oneram crescentemente a produção de peças fundidas (ABIFA, 1999). Fundição é definida como processo metalúrgico que consiste em obter um produto sólido a partir do metal em estado líquido, mediante solidificação desse metal em um molde. Existem muitas técnicas usadas em fundição de metais, sendo que a escolha do processo depende do tamanho, quantidade, complexibilidade da peça e qualidade superficial desejada para o produto acabado (MATOS, et al. 1997; MARINO, 2003).

As operações básicas de um processo de fundição geralmente se dividem em:

- Projeto e confecção do molde;
- Confecção dos moldes e machos;
- Fusão e vazamento do metal líquido para dentro dos moldes;
- Desmoldagem e acabamento da peça fundida.



O material usado na confecção do modelo depende do processo de moldagem que está sendo utilizado. O modelo deve ter ângulos favoráveis à saída do molde, senão o molde quebra durante a desmoldagem. O macho é usado quando a peça a ser fundida necessita de reentrâncias ou furos, nesse caso o modelo já é projetado com os alojamentos dos machos, que são moldados em material refratário (geralmente o mesmo do molde) e montados dentro do molde. O vazamento da peça pode ser feito sob pressão, a vácuo, por centrifugação ou por gravidade, sendo que por gravidade é o processo mais barato dentre eles. A principal diferença entre os processos de fundição está na forma de como é obtido o molde.

### ***a) Fabricação do Macho***

Pega-se o molde do macho que é dividido em duas partes, unem-se as partes e enche-se o molde com areia e resina, aquece-se a placa a 250°C, após o aquecimento, abrem-se às placas e retira-se o macho.

### ***b) Fabricação da Casca e Colagem***

Coloca-se o molde da casca na máquina giratória (moldadora), a máquina gira e despeja areia com resina por cima do molde até completar uma volta, aquece a areia e retira-se a casca. Primeiro fabrica-se uma parte da casca, logo após coloca-se os machos e em seguida coloca-se a outra casca por cima, colando as duas cascas com uma cola especial. Para um melhor acabamento interno, o macho é mergulhado em uma tinta especial (Zirconita e álcool) para melhorar a rugosidade interna. Dependendo da peça, podem ser fabricadas várias peças no mesmo molde.

### ***c) Fixação do Molde para o Vazamento***

Colocam-se alguns moldes em uma caixa (quantos couberem) com o furo de alimentação para cima, acrescenta-se pedra britada entre os moldes, passa-se pelo vibrador para a compactação e melhor acomodação da pedra britada para que não tenha problemas na hora do vazamento do metal líquido.

#### *d) Vazamento e Desmoldagem*

Nesta etapa as caixas que contém os moldes já bem acomodados e fixos com as britas são levadas para fazer o vazamento onde o metal em estado líquido é vazado no molde a uma temperatura adequada e com vazão controlada. Após o enchimento, a caixa vai para uma máquina vibradora onde lá é quebrado o molde e tudo é separado por sistema de peneiras. A areia e o molde depois de retirados são tratados e queimados para o reaproveitamento.

#### *e) Acabamento*

Depois de retirado o molde, as peças são retiradas da árvore ou por um martelo de madeira ou se a peça for grande, por corte. As peças podem apresentar possíveis defeitos que são:

- Descascamento: Ocorre em lugares onde uma película da casca foi removida ou deslocada.
- Contração superficial: É mais acentuada nas peças fundidas em casca.
- Penetração do metal: O defeito é ocasionado pelo aparecimento de cavidades no molde.
- Superfície carbonetada: A carbonetização ocorre de maneira irregular na superfície da peça, podendo estar ausente em algumas áreas e concentrada em outras.
- Defeito de casca: Este defeito ocorre devido à presença de resina fenólica usada no processo.

As peças uma a uma são passadas pelo rebolo para eliminar as rebarbas, e depois levada a um jateamento por granalha para melhorar o acabamento externo. Algumas peças não precisam ser usinadas, mas a maioria passa pela usinagem para um melhor acabamento e para fazer alguns detalhes não permitidos no molde. Após a peça pronta, ela é pintada ou é dado um banho de óleo para evitar a corrosão (DANTAS, 2003; MARINO, 2003).

### ***3.4 Excedentes de Areias de Fundição***

As fundições utilizam areias com características refratárias para a preparação dos moldes e machos que conformam as peças metálicas. De modo simplificado, pode-se dizer que os moldes conformam as faces externas da peças e os machos às faces internas. (ABIFA, 1999). Segundo apresenta MARIOTTO (2000), uma vez montado o molde com os respectivos machos, o metal líquido é vertido em seu interior e ali permanece até solidificar. Após a solidificação, o molde é desagregado (desmoldagem) e a peça metálica é separada da areia, que retorna quase integralmente para ser repreparada e destinada à confecção de novos moldes. Assim, a areia para a moldagem propriamente dita, é quase totalmente proveniente da reciclagem interna de areia já usada, a qual inclui parte da areia que constituía os machos e que, então, fica misturada à areia do molde. No entanto, a atual tecnologia de confecção de machos requer areias excepcionalmente limpas, empregando-se, para essa finalidade, areia nova. Essa entrada de areia nova na fundição gera um excedente de areia.

Para manter constante a quantidade total de areia em processamento na fundição, é necessário descartar regularmente uma quantidade de areia usada equivalente à quantidade de areia nova comprada. A areia a ser descartada é colhida em um ponto conveniente do sistema de transporte interno. Os pedaços de machos que não se desagregaram totalmente (torrões) e que ficaram retidos em uma peneira rotativa, também são rejeitados. Não fosse a presença de areia de macho, muitas areias descartadas pelas fundições poderiam ser classificadas como “inerte” (classe III) segundo a NBR 10.004. Entretanto, a maioria acaba sendo classificada como “não-inerte” (classe II), enquanto que algumas, por conter quantidades elevadas de torrões (que têm concentrações de fenóis superiores aos limites admissíveis na norma), são classificadas como resíduo “perigoso” (classe I).

As areias descartadas também incorporam teores de elementos constituintes das ligas fundidas, mas estes raramente superam os limites da norma, constituindo exceções notáveis as areias descartadas por fundições de bronzes ou de ferros fundidos brancos de alto cromo. O total de excedentes de areia de fundição gerados apenas no Estado de São Paulo atinge cerca de 1 milhão de toneladas anuais, requerendo a mineração de igual

quantidade de areia nova. Considerando os demais Estados, esses números praticamente dobram.

A disposição dessa areia em aterros gera problema ambiental sério, principalmente devido às quantidades envolvidas. A implementação de regulamentos ambientais mais restritivos nos últimos anos tem obrigado as fundições a destinar seus excedentes de areia para aterros controlados, muitas vezes distantes até 200 km, onerando consideravelmente seus custos.

Para minimizar os custos associados ao descarte de areia, as fundições precisam urgentemente adotar as seguintes medidas no sentido de:

- a) reduzir desperdícios: redução de machos e moldes quebrados, dimensionamento correto da diluição do sistema de areia;
- b) identificar usos externos à fundição para a areia que seria enviada para aterro;
- c) tratar a areia que seria descartada, de modo a remover e inertizar os contaminantes prejudiciais, possibilitando sua reintrodução na macharia ou na moldagem (regeneração).

Conforme ABIFA (1999), para atender as exigências tecnológicas específicas dos moldes, as fundições utilizam vários tipos de ligantes ou aglomerantes, além de aditivos. Considerando o sistema ligante adotado, a indústria de fundição distingue dois tipos genéricos principais de areias de moldagem/macharia: a “areia verde” e a “areia ligada quimicamente”. A moldagem em areia a verde é o processo mais econômico, rápido e convencional de se dar forma a peças de ferro através do processo de fundição, sendo aplicada para a fabricação dos moldes que proporcionarão as faces externas das peças.

Nesse tipo de processo o agente aglomerante principal é uma argila umedecida, porém toda areia verde contém uma parcela ponderável de materiais orgânicos decorrentes do emprego de aditivos, tais como pó-de-carvão ou amido, e/ou da incorporação de machos desagregados à areia recirculante.

O termo “areia ligada quimicamente” aplica-se a uma grande variedade de materiais de moldagem e macharia que utilizam sistemas ligantes orgânicos (tais como resinas furânicas, fenólicas, uretânicas, etc.), inorgânicos (como o silicato de sódio e o cimento

portland) e mistos (como as resinas fenólicas alcalinas), e podem conter também aditivos (em geral inorgânicos, como o óxido de ferro), sendo empregadas na maioria das fundições para confeccionar os machos e, em vários casos, também para confeccionar os moldes.

Qualquer que seja o tipo genérico da areia de moldagem empregado em uma dada fundição, a areia resultante da desmoldagem é, em proporções variáveis reutilizada no próprio processo de moldagem que a originou, constituindo assim um *sistema de areia* recirculante, ao qual fica agregada, parcial ou totalmente, a areia que constituía os machos. Essa reciclagem ou recirculação interna envolve, via de regra, operações visando, por exemplo, à remoção de materiais metálicos e de torrões e o esfriamento da areia. Os resíduos de materiais que podem prejudicar a qualidade dos moldes, tais como restos de resinas curadas ou de argilas, carvões e outros aditivos termicamente degradados no processo de fundição, continuam presentes e, a menos que se utilizem técnicas de regeneração, seus teores só serão mantidos sob controle através da diluição da areia recirculada com a adição de areia nova. Isso cria um excedente de areia na fundição, que exige o descarte de parte da areia vinda de desmoldagem. As proporções dessa diluição decorrem das condições tecnológicas de cada fundição, as quais podem variar não apenas de fundição para fundição, mas também com a programação da produção de uma dada fundição.

### ***3.5 Regeneração de Areias de Fundição***

De acordo com MARIOTTO (2000), não se deve confundir **regenerar** com **recuperar** ou **recircular**. A recirculação da areia usada no próprio sistema que a gerou, requer, em geral, tratamentos tais como desagregação de grumos, remoção de poeiras e remoção de materiais metálicos, que em seu conjunto constituem o que no Brasil denominamos recuperação da areia usada. A regeneração de uma areia de fundição implica a limpeza superficial de seus grãos (destacamento das substâncias aderentes aos mesmos) e remoção das partículas resultantes dessa limpeza, com o objetivo de reconduzir a areia usada a uma condição semelhante à de uma areia nova, permitindo sua reutilização no processo sem detrimento das qualidades dos moldes ou machos produzidos.

De acordo com a definição acima, uma areia é considerada regenerada quando pode substituir a areia nova em qualquer das situações em que se usa areia nova na fundição, isto é:

- a) fabricação de machos (aglomeração com ligantes químicos);
- b) fabricação de moldes com areia ligada quimicamente ou não ligada;
- c) diluição do sistema de areia verde.

A regeneração de uma dada areia usada consiste de uma seqüência de tratamentos específicos ou operações unitárias. Portanto a regeneração deve compreender as seguintes etapas:

- 1ª etapa: desagregação de torrões e grumos, ou seja, liberação dos grãos individuais da areia, etapa sempre necessária; em muitos casos corresponde aproximadamente ao que se definiu anteriormente como recuperação.
- 2ª etapa: remoção dos resíduos metálicos, seja na forma de óxidos, seja na forma de gotas.
- 3ª etapa: limpeza superficial dos grãos, ou seja, remoção dos resíduos de aglomerantes, aditivos e seus produtos de decomposição aderidos aos grãos.
- 4ª etapa: classificação da areia regenerada, de modo a restabelecer a granulometria desejada.

A existência da 3ª etapa no processamento da areia é que efetivamente distingue a regeneração da recuperação, sendo considerada a essência do processo de regeneração.

### ***3.6 Tecnologias de Regeneração***

Para realizar a etapa de limpeza dos grãos, os seguintes tipos de tratamentos têm sido empregados mais freqüentemente, isoladamente ou de forma combinada:

- Tratamento Mecânico
- Tratamento Úmido
- Tratamento Térmico

- Tratamento Químico

Os processos citados estão relacionados aos principais sistemas utilizados para a regeneração de areias ligadas quimicamente (MARIOTTO, 2000; ABIFA, 1999).

### ***3.6.1 Tratamento Mecânico***

No processo mecânico os grãos de areia são submetidos a uma agitação mecânica com o objetivo de remover as capas de resíduos aderentes aos grãos através de impactos e ou esfregamento de grãos contra grãos, ou de grãos contra partes do equipamento. Esse sistema de regeneração torna-se eficiente quando as capas de resíduos a remover são duras e frágeis. O rendimento tende a ser baixo, com perdas na ordem de 5 a 15% (tanto para atrição mecânica ou pneumática) já que a obtenção de alta eficiência exige atrição intensa, que tende a fraturar os grãos (MARIOTTO, 2000; ABIFA, 1999).

A regeneração mecânica poderá ser realizada através dos seguintes métodos:

- Destorroamento
- Atritores Pneumáticos
- Atritores mecânicos rotativos

A etapa denominada de **destorroamento** é obrigatória na regeneração de areias ligadas quimicamente. Os destorroadores mais largamente utilizados consistem de um recipiente vibratório dotado de grades superpostas com aberturas progressivamente menores - de cima para baixo - onde as colisões e o atritamento mútuo entre os torrões vai promovendo sua progressiva desagregação.

As areias usadas contendo torrões de grandes dimensões, uma operação prévia de britagem pode preceder o destorroamento, melhorando o rendimento do equipamento e a uniformidade do resultado. Nesta operação ocorrerá fratura de grãos de areia resultando em uma perda efetiva que situa-se tipicamente na faixa de 4 a 8%, dependendo da intensidade da ação mecânica empregada. A quantidade de pó gerada na operação estará acrescida de

películas de aglomerante que são aí parcialmente removidas (ABIFA, 1999; FERNANDES, 2001).

Os **atritores pneumáticos** consistem de um sistema contínuo de regeneração o qual usa ar como força motriz e a abrasão entre os grãos de areia. A areia é transportada juntamente com uma corrente de ar ao longo de um tubo, ao fim do qual existe um alvo. Durante o transporte, e também ao atingir o alvo, onde os grãos de areia colidem entre si e com partes do equipamento, causando a remoção de parte das capas de resina e/ou outros materiais que os envolvem.

No atritor pneumático mais conhecido o tubo percorrido pela mistura ar-areia está na posição vertical, com o alvo em forma de “chapéu chinês” na extremidade superior e um bocal tipo “venturi”, que fica imerso no reservatório de areia a tratar, na parte inferior. A pressão reduzida do fluxo de ar no “venturi” permite a captação da areia e sua ascensão pelo tubo até colidir com o alvo a uma velocidade de aproximadamente 50 m/s. Cada conjunto tubo-venturi-alvo constitui uma célula de atrição pneumática. Para que se obtenham graus de limpeza razoáveis, cada grão de areia exige várias passagens por uma célula.

Os principais parâmetros de operação são a velocidade e a vazão de ar, que controlam a intensidade dos impactos e a vazão de areia em cada célula. Na maioria dos atritores pneumáticos disponíveis comercialmente os impactos sofridos pelos grãos de areia são relativamente brandos, de modo que as perdas de grãos por fratura são reduzidas, limitando-se provavelmente a grãos previamente trincados. Não se dispõe de dados precisos a respeito dessas perdas, mas alguns dados indiretos permitem deduzir que elas se situem entre 1 e 2 % (ABIFA, 1999).

Este processo possui como principais vantagens à possibilidade de ser aplicado a uma ampla variedade de areias de fundição, necessitar baixa manutenção e proporcionar um excelente controle do módulo de finura e finos indesejados. Como desvantagem, pode ser citada a necessidade da areia ser alimentada com torrões menores que 0,3 cm, necessitando uma operação adicional para esta função, além disso, este sistema não pode



ser considerado substituto direto da regeneração térmica (AFS PLANT ENGINEERING COMMITTEE (TC-1), 1982).

Nos **atritores mecânicos rotativos** a areia é alimentada sobre um rotor aletado que, girando a 2.000 - 2.500 rpm, acelera os grãos para que colidam entre si e contra partes do próprio equipamento. Em outro tipo de atritor rotativo, a areia não é arremessada pelo rotor, mas arrastada por ele provocando a atrição entre os grãos à medida que eles são esfregados uns contra os outros. Nos atritores rotativos projetados para trabalhar em regime contínuo, cada rotor, em geral de eixo vertical, caracteriza uma célula de atrição. É possível efetuar o retorno de uma parte do fluxo de saída por meio de um elevador mecânico, de modo que um dado porcentual dos grãos passe mais de uma vez por uma dada célula. Nesses tipos de atritores a aceleração imprimida aos grãos de areia é significativamente maior que a proporcionada pelos atritores pneumáticos, resultando, de um lado, maior remoção das capas contaminantes por passagem em cada célula e, de outro lado, maiores perdas de grãos por fraturamento (ABIFA, 1999).

### ***3.6.2 Tratamento Úmido***

O tratamento a úmido pode constituir-se em importante alternativa para a regeneração de excedentes de areia constituídos principalmente de “areia ligada quimicamente inorgânica” (areias ligadas com silicato de sódio) ou de “areia ligada quimicamente via sistema misto” (fenólico alcalino) e tem sido empregada no leste europeu também para “areia verde” (ABIFA, 1999; MARIOTTO, 2000; MARIOTTO, 2001). O sistema emprega técnicas de processamento mecânico de destorroamento e separação magnético, seguido de operações unitárias de elutriação, decantação, secagem e resfriamento (ABIFA, 1999).

O processo a úmido é o método mais eficaz para a limpeza dos excedentes de areia, desde que nas capas dos resíduos a remover predominam substâncias solúveis em água (como o silicato de sódio) ou substâncias hidrofílicas (como a bentonita na areia verde), no entanto, o tratamento das grandes quantidades de água requeridas para o processo (8 toneladas de água/tonelada de areia processada) exige equipamentos de grande porte e a

ocupação de extensas áreas, e o respectivo tratamento de neutralização e remoção de partículas, custos de manutenção, além da necessidade da areia ser seca antes do reuso resultando em alto custo de investimento (MARIOTTO, 2000; ABIFA, 1999).

Este processo, quando combinado com a regeneração térmica, produz areia para reuso com qualidade equivalente à areia nova, apresentando taxas de regeneração da ordem de 90%. Areias de sílica processadas no sistema a úmido com conteúdo inicial de argila de 2,5 a 5% reduzem para valores uniformes de 0,3% (AFS PLANT ENGINEERING COMMITTEE (TC-1), 1982).

### ***3.6.3 Tratamento Térmico***

O processo térmico usa aquecimento para remover os ligantes da areia, sendo considerado o processo mais eficiente para limpeza dos ligantes orgânicos - os quais sofrem decomposição e volatilização a temperaturas elevadas - materiais carbonáceos e resinas químicas dos grãos (AFS PLANT ENGINEERING COMMITTEE (TC-1), 1982; MARIOTTO, 2001; ABIFA, 1999). Os projetos mais usuais de regeneradores térmicos a alta temperatura são baseados em fornos de leito fluidizado devido aos menores custos de construção e de manutenção, aliados a uma maior homogeneidade de temperatura (MARIOTTO, 2001; MARIOTTO, 2000; ABIFA, 1999).

Segundo MARIOTTO (2001) o tratamento térmico de regeneração de areias de fundição é normalmente realizado em um dos seguintes tipos de equipamentos:

- (a) Fornos rotativos (aquecimento a combustível)
  - (a.1) aquecimento direto
  - (a.2) aquecimento indireto
  
- (b) Fornos de leito fluidizado
  - (b.1) aquecimento elétrico
  - (b.2) aquecimento a combustível

Os **fornos rotativos** são equipamentos que tem estado no cenário industrial aplicados para o processamento de diversos tipos de materiais incluindo a regeneração de areias. Os fornos rotativos podem sofrer aquecimento indireto ou direto. Nos equipamentos de aquecimento indireto, a areia a calcinar é alimentada na extremidade mais alta de um tubo rotativo ligeiramente inclinado, feito de aço resistente ao calor. O aquecimento é obtido por queima de combustível numa câmara de combustão que envolve este tubo. O ar insuflado no interior do tubo garante a combustão da matéria orgânica da areia. Nos sistemas com aquecimento direto, o queimador de gás ou óleo está disposto axialmente na mesma extremidade em que a areia a regenerar é alimentada. Para garantir a combustão da matéria orgânica contida na areia, pode-se trabalhar com excesso de ar de combustão ou injetar ar ou oxigênio através de uma lança em pontos estratégicos do forno (ABIFA, 1999; MARIOTTO, 2001).

O tratamento térmico através de **fornos de leito fluidizado** está baseado na suspensão de um agregado por um fluxo de ar até que este assuma algumas das características de um fluido. Este princípio é aplicado à regeneração, sendo a areia fluidizada suspensa por um fluxo de ar quente em contato com os grãos em uma câmara onde é queimada a matéria orgânica e calcinada a argila. O mesmo princípio é aplicado para o resfriamento da areia, substituindo o ar quente por ar frio.

O processo consiste na alimentação da areia no topo do leito pré-aquecido do reator, onde é seca e aquecida por gases oriundos do compartimento de calcinação. A fração fina presente no gás é captada por um ciclone onde é coletada e descarregada no leito fluidizado. O gás de aquecimento flui através do sistema em uma direção enquanto os sólidos fluem na direção oposta, proporcionando uma troca de calor em contra-corrente (MARIOTTO, 2001). O aquecimento pode ser efetuado por combustão de gás natural ou GLP ou, mais raramente, por resistências elétricas ou emissores infravermelhos que ficam em contato direto com a areia (ABIFA, 1999).

A alta eficiência e qualidade da areia regenerada constituem os pontos fortes deste processo, tendo sua demanda aumentada durante os anos 80 (AFS PLANT ENGINEERING COMMITTEE (TC-1), 1982). Os calcinadores, independentemente do

tipo são capazes de remover quase todo o resíduo de resina da superfície dos grãos de areia, reconduzindo-a praticamente à condição de nova, desta forma, este processo apresenta um rendimento final de regeneração próximo a 100% (ABIFA, 1999).

### ***3.6.4 Tratamento Químico***

O Tratamento Químico da areia proveniente da etapa do processo de desmoldagem será realizado através do Processo de Oxidação Avançado conhecido como Processo Fenton, o qual utiliza uma mistura de peróxido de hidrogênio e um íon ferroso, gerando radicais hidroxil altamente reativo, que atacam e destroem a matéria orgânica.

#### ***3.6.4.1 Oxidação Química***

A oxidação química é um processo que demonstra grande potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reações químicas de oxidação podem degradar-se componentes orgânicos tóxicos. Os processos oxidativos convencionais utilizam como agentes oxidantes o oxigênio, ozônio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio (GUEDES, 1998 apud CASTRO, et al. 2001). Existem numerosos compostos que são resistentes à ação direta dos agentes oxidantes convencionais. Nestes casos torna-se necessário recorrer a processos de oxidação avançados, os quais se baseiam na formação de radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), que apresentam um potencial de oxidação bastante elevado ( $E^0=2,06\text{V}$ ) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (HIGARASHI et al. 2000 apud CASTRO, et al. 2001). O poder de oxidação deste radical é unicamente superado pelo flúor conforme podemos observar na Tabela 3.1 (MARTINEZ, et al. 2001).

**Tabela 3.1** - Agentes Oxidantes relativos ao Cloro (MARTINEZ, et al.2001).

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação E <sup>0</sup> (V)
Flúor	2,23
Radical Hidroxil	2,06
Oxigênio Atômico	1,78
Peróxido de Hidrogênio	1,31
Permanganato	1,24
Dióxido de Cloro	1,15
Ácido Hipocloroso	1,10
Cloro	1,00
Bromo	0,80
Iodo	0,54

A grande vantagem destes processos é serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como sucede, por exemplo, em processos de adsorção, filtração, etc. Se a extensão da oxidação for suficiente, pode até atingir-se a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos (NEYENS, 2003).

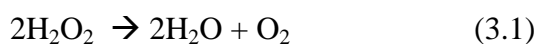
Os vários processos de oxidação química avançada encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxil. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, etc). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxil e a consequente oxidação do efluente. A fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada tanto com o catalisador em suspensão como suportado em reatores (HIGARASHI et al. 2000 apud CASTRO, et al. 2001). Diversos tratamentos de oxidação avançada estão apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Processos de Oxidação Avançada (HIGARASHI, et al. 2000 apud CASTRO, et al. 2001).

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cat./UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Cat./ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)		

### 3.6.4.2 Peróxido de Hidrogênio

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio é de grande importância para a manipulação segura deste reagente (SCHUMB, et al. 1955 e KLAIS, 1993 *apud* MATTOS, et al. 2003). O peróxido de hidrogênio possui aparência de água e tem odor característico, não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é geralmente vendido como solução aquosa com concentrações na faixa de 20 a 60% (KLAIS, 1993 *apud* MATTOS, et al. 2003). A sua reação de decomposição é representada como segue:



Dependendo da concentração das soluções o peróxido de hidrogênio pode ser classificado em função das classes de risco (MATTOS, et al. 2003). Na Tabela 3.3 apresentamos a seguinte classificação.

**Tabela 3.3** - Classe de Riscos para o Peróxido de Hidrogênio (MATTOS, et al. 2003).

Concentração (m/V)	Riscos	Empregos
Solução < 8%	Irritação nos olhos	<p>Creme de Dental a 0,5%.</p> <p>Detergentes para lentes de contato a 0,2%.</p> <p>Detergente para branqueamento a 5%.</p> <p>Loção para tratamento de cabelos a 7,5%.</p>
Entre 8% e 27,5%	<p>Dependendo das condições de armazenamento e manipulação apresenta risco de queima e explosão. São consideradas de Classe 1.</p> <p>Consideradas de Classe 2.</p>	Empregadas para fins industriais.
Entre 27,5% e 52%	<p>Queimaduras na pele e tecido se forem colocadas em contato.</p> <p>Causa moderado incremento na taxa de queima de combustíveis.</p> <p>Consideradas de Classe 3.</p>	Empregadas para fins industriais.
Entre 52 e 91%	<p>Podem levar a morte, São altamente corrosivas.</p> <p>Reação explosiva sob tratamentos a altas temperaturas.</p> <p>Reação explosiva.</p>	Soluções empregadas em processos químicos especiais.
Solução > 91%	<p>Podem causar ignição espontânea de combustíveis.</p> <p>Altamente reativas.</p>	Empregadas como propulsores de foguetes.

SCHUMB, et al.1955 e EVERSE, et al. 1991 sumarizando o exposto por MATTOS, et al. (2003), descrevem que, além de agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,77V) o peróxido de hidrogênio também pode ser empregado como agente redutor ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ , -0,15V). Acredita-se que tanto na forma isolada ou combinada (principalmente) este reagente seja um dos mais empregados nas mais diversas aplicações industriais (COOPER, et al. 1988 e STEINER, 1992 *apud* MATTOS, et al. 2003).

### ***a) Principais Empregos***

O peróxido de hidrogênio pode ser empregado tanto na forma isolada como na forma combinada. A escolha da metodologia a ser usada vai depender do tipo de processo a ser tratado. Entre as aplicações envolvidas com o uso deste reagente na forma isolada, tem-se o controle de odores (oxidação de sulfeto de hidrogênio), redução da demanda química e bioquímica de oxigênio, oxidação de componentes inorgânicos (cianetos,  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ , nitritos, hidrazinas, etc.), oxidação de componentes orgânicos (hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados, destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros), controle de bioprocessos (desinfecção, inibição de crescimento de bactérias etc). A forma combinada pode ser empregada em procedimentos de floculação e/ou precipitação (oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos), tratamento de bioprocessos (desinfecção, fonte de oxigênio dissolvido etc) (INTRODUCTION TO HYDROGEN PEROXIDE, 2004).

O tratamento de solos através da oxidação química de contaminantes (hidrocarbonetos - resíduo de petróleo, solventes, pesticidas, madeiras, etc.) usando peróxido de hidrogênio também tem sido explorado. O peróxido de hidrogênio oxida os contaminantes em produtos mineralizados ( $\text{CO}_2$ , sais minerais e fragmentos orgânicos biodegradáveis) e oferece inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais no que se refere a preço, disponibilidade, produtos como água e oxigênio, química do processo bem conhecida, rapidez (algumas horas a poucas semanas) (SCHUMB, et al.1955 e EVERSE, et al. 1991 *apud* MATTOS, et al. 2003, GHISELLI, et al. 2001, SOIL TREATMENT, 2004; MILLIOLI, et al. 2002).



O processo Fenton é o mais rápido POA para a degradação de fenol (ESPLUGAS et al. 2002), porém existem alguns compostos que se mostram resistentes à oxidação através da reação Fenton, como os alcanos clorados de baixo peso molecular, n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia pequena (CHAMARRO, et al. 2001).

### ***3.6.4.3 Reagente Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ )***

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons  $Fe^{2+}$  (FENTON, 1876 apud CASTRO, et al. 2001). Utilizando este reagente muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexo. A reação Fenton é definida hoje, como a geração catalítica de radicais hidroxil a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), em meio ácido, gerando  $CO_2$ ,  $H_2O$  e sais inorgânicos como produto final de sua reação (FLAHERTY, et al. apud CASTRO, et al. 2001; COSTA, et al. 2003; GOLDSTEIN, et al. 1993; ESPLUGAS, et al. 2002).

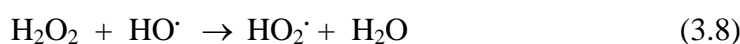
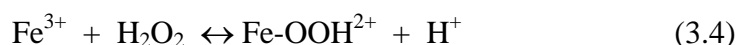
Atualmente é utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Podem ser aplicados para tratar águas residuais, lamas ou mesmo na remediação de solos contaminados (FENTON'S REAGENT, 2004; MILLIOLI, et al. 2002; BIGDA, 1995 apud CASTRO, et al. 2001). Conforme apresenta KANG et al. (2000), o processo Fenton pode ser dividido em quatro estágios: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Dessa maneira, as substâncias orgânicas são removidas nos estágios de oxidação e coagulação/precipitação.

#### ***a) Mecanismo da Reação Fenton***

Na literatura encontramos muitos estudos relacionados com o estabelecimento do mecanismo e com a cinética desta reação. Apesar de não existir ainda um consenso geral, em parte condicionado pela complexidade do mecanismo, parece ser geralmente aceito que um passo limitante é a formação dos radicais hidroxil ( $\cdot OH$ ). O íon ferroso inicia e catalisa

a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando na geração destes radicais, conforme a reação (3.2). A geração dos mesmos envolve uma seqüência complexa de reações em solução aquosa. Nas reações (3.4) e (3.7) notamos a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico que reage com peróxido de hidrogênio e com os radicais hidroperoxil, dando sustentabilidade ao processo Fenton.

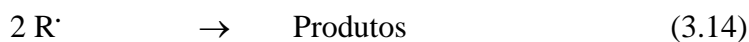
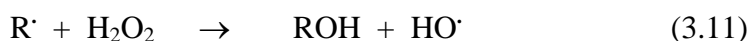
O peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como seqüestrante de radicais hidroxil conforme a reação (3.8), ou como iniciador através da reação (3.2). O mecanismo de geração catalítica dos radicais hidroxil provado e aceito desde 1971, está descrito abaixo (NEYENS, 2003; FLAHERTY, et al. apud CASTRO, et al. 2001; WALLING, 1972).



O estudo deste mecanismo levou às seguintes conclusões: Com excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocorrem preferencialmente as reações (3.2) e (3.3); Já com excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido ocorrem preferencialmente às reações (3.2), (3.8) e (3.6) e as reações (3.7) e (3.4) são desprezáveis. Para concentrações semelhantes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorrem apenas às reações (3.2), (3.3), (3.8) e (3.6).

A oxidação de compostos orgânicos com reagente Fenton pode ocorrer através de um mecanismo de reação em cadeia na qual a etapa limitante é a formação de radicais

hidroxil (FLAHERTY, et al. apud CASTRO, et al. 2001). Pode-se observar pela reação (3.10) que o radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) ataca o composto orgânico (RH) e causa a sua decomposição química formando radicais  $\text{R}\cdot$  os quais são altamente reativos e podem também ser oxidados (SHENG, et al. 1997).



Os estudos realizados em relação à cinética da reação estão condicionados quer pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente, quer pelas condições em que se realiza a oxidação. No entanto, é consensual que a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido e de ferro influenciam a velocidade da reação. Vários estudos indicam que a reação global é de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico (GUEDES, 1998 apud CASTRO, et al. 2001; LAAT, 1999; WALLING, 1975; SHENG, et al. 1997; DE HEREDIA, et al.2001).

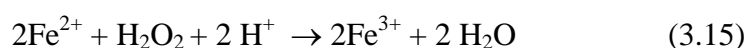
### ***b) Fatores Condicionantes da Reação Fenton***

Existem vários fatores que influenciam a eficiência da reação Fenton. Conforme apresenta (FENTON'S REAGENT, 2004 e NEYENS, 2003) dentre os principais fatores, se pode citar os seguintes:

## ***1- pH***

Vários estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação. O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado e este não depende do tipo de efluente a tratar. O pH ótimo situa-se entre 2 e 5, sendo que pHs próximo a 3 é dado como o ponto ótimo para o sistema Fenton.

A reação (3.15) demonstra que a presença de  $H^+$  é necessária na decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir a máxima quantidade de radicais hidroxil.



O abaixamento da eficiência da reação para pHs superiores a 5 deve-se à transição dos íons  $Fe^{2+}$  hidratados para espécies coloidais férricas –  $Fe(OH)_3$ . Estas espécies decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação dos radicais hidroxil, além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção dos radicais hidroxil.

## ***2 - Temperatura***

Apesar de se tratar de uma reação exotérmica, verifica-se que a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, no entanto, não é conveniente tratar o efluente nas faixas de temperaturas acima de 40 - 50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Muitas aplicações comerciais referenciam temperaturas de operação entre 20 e 40 °C. O controle da temperatura é importante não só por razões econômicas, mas também, por motivos de segurança.

## ***3 – Concentração de Ferro***

Na ausência de ferro não ocorre a formação do radical hidroxil, ou seja, quando  $H_2O_2$  é adicionado em um efluente que contém compostos fenólicos não ocorrerá a redução na concentração de fenol. Com o aumento da concentração de ferro a remoção de fenol

acelera até atingir um ponto onde a adição do catalisador torna-se ineficiente, este ponto marcante - faixa de dosagem ótima do catalisador - é característica do Sistema Fenton, embora há definição de varias faixas entre os efluentes.

### ***3.1 Tipo de Ferro (Ferroso ou Férrico)***

Para a maioria das aplicações, não é problema qual sal de ferro deverá ser usado ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) para catalisar a reação – o ciclo catalítico começa rapidamente se o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o material orgânico estiverem em abundância -, entretanto, se as doses de reagente Fenton que estão sendo usadas forem ( $< 10 - 25 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$ ), algumas pesquisas sugerem preferência pelo íon ferroso. 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.

### ***4 - Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$***

Por causa da natureza indiscriminada pela qual os radicais hidroxil oxidam materiais orgânicos, é importante conhecer o perfil da reação em laboratório para cada efluente a ser tratado. Por exemplo, uma típica aplicação das seguintes séries ocorrerá:

Substrato  $\rightarrow$  oxidação intermediário “A”  $\rightarrow$  “B”  $\rightarrow$  “C”  $\rightarrow$  “D”  $\rightarrow$  “E”  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$

Cada transformação desta série tem sua própria taxa de reação e, como o caso dos fenóis ilustrados, pode ocorrer a formação de intermediários indesejados (quinonas) as quais requerem que seja adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  suficiente para impulsionar a reação além desse ponto. Isto é freqüentemente visto quando pré - tratamos um efluente com orgânicos complexos para redução da toxidade. Para o sistema Fenton a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o fator limitante, ou seja, a altas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais rápida é a degradação.

### ***5 - Tempo de reação***

O tempo necessário para completar a reação Fenton dependerá de muitas variáveis discutidas acima, mais precisamente dosagem de catalisador e tipo de efluente. Para a oxidação de fenol, os tempos de reação estão na faixa de 30 – 60 min. Para efluentes mais complexos ou mais concentrados, o tempo de reação pode levar diversas horas. Nesses casos, executar a reação nas etapas (adição de ferro e  $H_2O_2$ ) pode ser mais efetivo (e seguro) do que aumentar a carga inicial.

### ***6- Efeito de RH***

A presença de RH causa um impacto no comportamento do peróxido de hidrogênio de duas maneiras:

i - não ocorre decomposição de  $H_2O_2$  logo depois da diminuição inicial deste reagente, desde que a reação entre RH com  $\cdot OH$  (reação 3.10), impeça a reação de  $H_2O_2$  com  $\cdot OH$  (reação 3.8).

ii - a presença de excesso de RH pode interferir na reação entre  $\cdot OH$  e o íon  $Fe^{2+}$  (reação 3.3), o qual pode ser a maior rota de consumo de  $\cdot OH$  na ausência de RH.

## ***3.7 Avaliação do Sistema de Regeneração***

### ***3.7.1 Eficiência e Rendimento de Regeneração***

De acordo com MARIOTTO (2001), a eficiência da regeneração refere-se ao grau de limpeza dos grãos conseguido com um dado processo de tratamento. Para uma dada areia, o grau de limpeza obtido é função de parâmetros de processo, tais como intensidade da ação mecânica, temperatura e tempo de tratamento. Pode-se adotar vários critérios para expressar a eficiência da regeneração.

1. Se as capas aderentes aos grãos são essencialmente orgânicas a eficiência do tratamento de regeneração pode ser expressa, por exemplo, pela redução relativa da perda ao fogo, PF:

$$\% = (PF_u - PF_r) / PF_u * 100 \quad (3.16)$$

2. Para a regeneração de areias aglomeradas com argila pode-se adotar como critério o aumento da resistividade elétrica,  $\rho$ :

$$\% = (\rho_u - \rho_r) / \rho_u * 100 \quad (3.17)$$

3. Em qualquer caso, o critério final deverá ser ligado ao desempenho da areia regenerada na sua aplicação final, por exemplo a relação entre a resistência mecânica de machos feitos com areia regenerada reaglomerada,  $\sigma_r$ , e a resistência obtida com areia nova,  $\sigma_n$ :

$$\% = \sigma_r / \sigma_n * 100 \quad (3.18)$$

O rendimento de regeneração refere-se à quantidade,  $Q$ , de areia regenerada que é obtida a partir de uma dada quantidade de areia usada submetida ao tratamento de regeneração:

$$\eta = Q_r / Q_u * 100 \quad (3.19)$$

Os índices **r** e **u** referem-se respectivamente a areia regenerada e areia usada submetida a tratamento e o índice **n** refere-se a areia nova.

É importante notar que nas quantidades  $Q_r$  e  $Q_u$  devem ser consideradas apenas as respectivas partes granulares, deduzidas as frações de contaminantes a remover ou removidas. A Tabela 3.4 resume os valores de rendimento calculados a partir de dados relatados por alguns fabricantes e usuários dos vários tipos de equipamentos empregados para a limpeza dos grãos de areia.

**Tabela 3.4** – Faixas de rendimento de regeneração para alguns tipos de tratamento e tipos de areia (MARIOTTO, 2001).

Tipo de Tratamento	Areia ligada quimicamente	Areia verde
Térmico (leito fluidizado)	96 a 99%	não recomendado
Térmico (forno rotativo)	90 a 92%	90 a 92%
Pneumático	~ 80%	não recomendado
Termo-pneumático	70 a 80%	90 a 95%
Mecânico (alta intensidade)	80 a 95%	65 a 75%
Pneumático-térmico-pneumático	não recomendado	90 a 92%
Moinho atritor	70 a 75 %	—

A Tabela 3.5 apresenta alguns valores de eficiência de limpeza, determinados segundo a expressão (3.16) da redução relativa de perda ao fogo.

**Tabela 3.5** – Valores aproximados de eficiência de limpeza de areia (MARIOTTO, 2001).

Tipo de Equipamento	Ligante			
	Furânica	Fenólica Alcalina	Fenólica Uretânica	Silicato
Térmico (calcinação)	98 a 100	98 a 100	98 a 100	
Pneumático	25 a 45	$9 + 16 \ln(P)$	35 a 42	10 a 40
Mecânico rotativo (esfregamento)	$38 + 16 \ln(P)$	$15 + 16 \ln(P)$	$16 + 16 \ln(P)$	
Mecânico rotativo com atritor		$31 + 16 \ln(P)$		

Obs: P é o número de passes por célula de atrição.

Segundo BOENISH (1991), as classes de limpeza são determinadas pelos contaminantes potenciais que permanecerão retidos na areia após a regeneração. De acordo com seu critério as areias regeneradas classe 3 são fortemente contaminadas, enquanto as classificadas como classe 5, são consideradas fracamente contaminadas. Sugere-se que tais classes de limpeza sejam determinadas pela medição da resistência à tração imediata uma hora após a mistura da areia e resina – para considerar inevitáveis interrupções de produção e espera para a gasagem - e são subdivididas em:



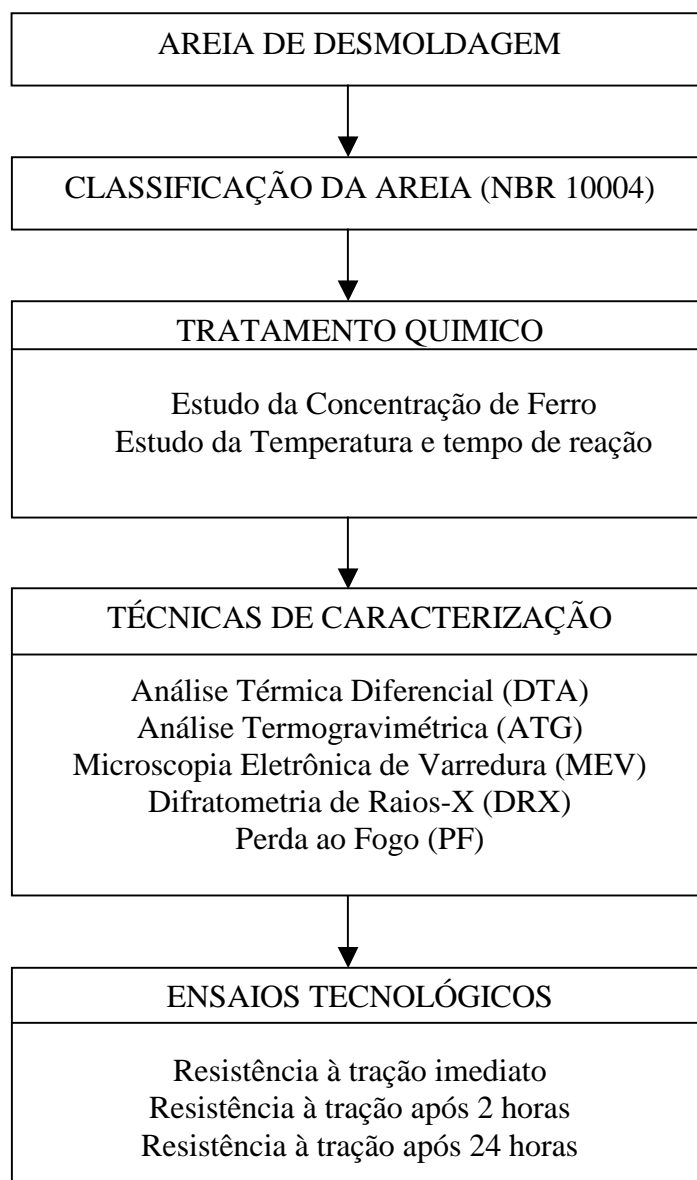
- Classe 3: valores de resistência à tração de até  $1/3$  da areia nova
- Classe 4: valores de resistência à tração entre  $1/3$  e  $2/3$  da areia nova
- Classe 5: valores superiores a  $2/3$  à tração da areia nova

## ***CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS***

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Os testes de Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica foram realizados junto ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), situado em São Paulo. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raio-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica junto a Universidade Federal de Santa Catarina. Os Ensaio Tecnológicos de Resistência à Tração foram realizados junto à empresa Metalúrgica Bom Jesus Piacentini & Cia Ltda localizada em Piracicaba – São Paulo.

## 4.1 Esquema Sintetizado de Trabalho

O diagrama abaixo ilustra de uma forma sucinta os procedimentos experimentais desenvolvidos neste trabalho de pesquisa.



**Figura 4.1** – Diagrama representativo das atividades experimentais.

## ***4.2 Classificação do Resíduo Areia de Fundição***

O resíduo gerado na etapa de desmoldagem do processo de fundição da empresa Metalúrgica Bom Jesus Piacentini & Cia Ltda situada no município de Piracicaba (SP), foi analisado conforme os procedimentos recomendados pelas Normas NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos - Procedimento e NBR 10.006 - Solubilização de Resíduos - Procedimento. Para estudar a viabilidade de regeneração desse resíduo o primeiro passo a ser executado foi analisar e classifica-lo de acordo com as normas da ABNT para determinar em que classe de resíduo este se enquadra visando uma determinada aplicação. A execução dos testes de lixiviação, solubilização e massa bruta, objetivam fornecer subsídios a destinação final do resíduo areia de fundição. Amostras com massa aproximadamente de 2000g, foram coletadas, homogeneizadas e analisadas conforme os procedimentos citados.

## ***4.3 Estudo da Concentração de Ferro***

Segundo NEYENS (2003), a concentração de Ferro é uma variável muito importante para o Sistema Fenton, pois influencia na formação dos radicais hidroxil. O estudo da concentração do íon ferroso foi conduzido num becker cilíndrico com capacidade de 250mL. A mistura dentro do reator, consistindo de 30g de areia contaminada com resina fenólica, 150mL de Sulfato Ferroso Heptahidratado, 3mL de Peróxido de Hidrogênio 30% P.A (NUCLEAR), pH 3,0 e temperatura de 25°C era continuamente agitada com um agitador magnético no período de 30 minutos. Foram estudadas diferentes concentrações de Sulfato Ferroso Heptahidratado (Synth), conforme apresentado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Estudo da Concentração Ferro.

Amostra	Concentração de Ferro (mg/l)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Fe-200	200	25	30
Fe-300	300	25	30
Fe-400	400	25	30
Fe-500	500	25	30

O pH do meio reacional foi ajustado com Ácido Sulfúrico 5N para um valor próximo a 3, e controlado com auxílio de um pHmetro, pois segundo NEYENS (2003), é necessário que o meio reacional seja ácido para produzir a quantidade máxima de radicais hidroxil. Esta etapa do processo é muito importante, pois se o pH estiver fora da faixa ácida ocorrerá à precipitação do íon ferroso solúvel em formas coloidais como hidróxido de ferro -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - as quais diminuem a quantidade de catalisador disponível para a formação dos radicais hidroxil e decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água causando um abaixamento na eficiência da reação. Ao término da reação a areia foi separada através de filtração e seca em estufa com temperatura de 100°C para retirar a umidade.

#### *4.4 Estudo da Temperatura e do tempo de reação*

De acordo com FENTON'S REAGENT (2004), a temperatura tem influência direta na velocidade de reação, no entanto, não é conveniente tratar o efluente nas faixas de temperaturas acima de 40 - 50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Neste trabalho as temperaturas empregadas são de 25°C e 40°C. Já o tempo de reação depende de muitas variáveis, mais precisamente dosagem de catalisador e tipo de efluente. Os tempos de reação que foram usados como base para o desenvolvimento deste trabalho estão na faixa de 30 – 60 minutos.

Para a realização dos testes foi usado um becker cilíndrico com capacidade de 250mL. A mistura dentro do reator, consistindo de 30g de areia contaminada com resina fenólica, 150mL de Sulfato Ferroso Heptahidratado 500mg/L, 3mL de Peróxido de Hidrogênio 30% P A (NUCLEAR) e pH 3,0 era continuamente agitada com um agitador magnético. Ao término da reação a areia foi separada através de filtração e seca em estufa com temperatura de 100°C para retirar a umidade. A relação de massa e volume foi definida com base nos estudos realizados por MILLIOLI, et al. 2002. A Tabela 4.2 resume os testes aplicados na areia.

**Tabela 4.2** – Estudo da temperatura e do tempo de reação.

Amostra	Concentração de Ferro (mg/l)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A500	500	25	30
B500	500	25	60
C500	500	40	30
D500	500	40	60

## *4.5 Técnicas de Caracterização*

### *4.5.1 Análises Termoanalíticas*

As areias obtidas da regeneração via reagente Fenton foram caracterizadas através de análise térmica diferencial com o objetivo de verificar qual a temperatura de decomposição da resina fenólica presente na areia e análise termogravimétrica para identificar a perda de massa decorrente da decomposição da resina fenólica.

O equipamento utilizado para o estudo do comportamento térmico da areia através de DTA foi um Setsys, modelo 1750. Ambos cadinhos utilizados, porta amostra e de referência, foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 10°C/min. O preparo das amostras se fez conforme o procedimento descrito no item 4.3 e 4.4.

### *4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Para o estudo das amostras através da técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizou-se um microscópio Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX.

As amostras de areia submetidas a este ensaio foram preparadas através de metalização com ouro e as imagens foram geradas via microscopia eletrônica de varredura.

Esta técnica permite o fornecimento de informações sobre a remoção das capas de resina fenólica aderidas nos grãos de areia, bem como, informações sobre a estrutura dos grãos de areia.

#### ***4.5.3 Difratometria de Raios-X (DRX)***

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada neste trabalho com o objetivo de verificar possíveis mudanças de fases mineralógicas na areia tratada. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  A), potência de 40 kV e 30mA.

Para a caracterização da areia regenerada, as amostras em pó, com granulometria inferior a  $35\mu\text{m}$ , foram compactadas em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar os efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram: passo de  $0,05^\circ$ , tempo de passo de 1s e intervalo de medida, em  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$ .

#### ***4.5.4 Perda ao Fogo (PF)***

Objetiva determinar o teor de material orgânico contido em areias e outros materiais de fundição. O método aplicado está baseado na norma da ABNT 1988 conforme NBR 10178.

### ***4.6 Ensaios Tecnológicos***

O objetivo dos ensaios tecnológicos é determinar as propriedades da areia regenerada, resultando características que exprimem o seu comportamento nas condições requeridas pelo uso. Os testes foram aplicados para a amostra de areia tratada nas seguintes condições: concentração de ferro de 500mg/l, temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e tempo de reação de 30 minutos (amostra C500). Para a realização dos ensaios de resistência à tração utilizou-se metodologia contida na norma técnica da ABNT 1997 conforme NBR 13818.

O ensaio de resistência à tração imediata consiste no rompimento dos corpos-de-prova imediatamente após a gasagem dos mesmos com o catalisador éster e representa a condição de extração do molde da máquina e manipulação do mesmo imediatamente após gasagem.

A resistência à tração após 2 horas consiste no rompimento do corpo-de-prova estocado em ambiente de laboratório durante 2 horas após gasagem, representando a condição de estocagem do molde antes de sua utilização.

A resistência à tração após 24 horas consiste no rompimento do corpo-de-prova estocado em ambiente de laboratório durante 24 horas após gasagem, representando a condição de estocagem do molde antes de sua utilização.



## ***CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES***

Os resultados desta dissertação de mestrado são apresentados conforme a metodologia já descrita no Capítulo IV.

### ***5.1 Resíduo Areia de Fundição***

O resíduo de areia proveniente do processo de desmoldagem foi submetido aos ensaios de lixiviação e solubilização de resíduos para enquadramento conforme as normas da ABNT NBR 10004. A Tabela 5.1 apresenta os resultados analíticos gerais para os testes de lixiviação e solubilização dos resíduos conforme descrito no item 4.2.

**Tabela 5.1** - Resultados Analíticos Gerais para os testes de Lixiviação e Solubilização.

Determinação	LIXIVIADO		SOLUBILIZADO		MASSA BRUTA	
	Resultado (mg/l)	Listagem 7 (mg/litro)	Resultado (mg/l)	Listagem 8 (mg/l)	Resultado (mg/l)	Listagem 9 (mg/l)
Alumínio			0,05	<0,2		
Arsênio	N.S	<5,0	N.S	<0,05	N.S	<100
Bário	N.S	<100,0	N.S	<1,0	N.S	
Berílio	N.S				N.S	<100
Cádmio	N.S	<0,5	N.S	<0,005	N.S	
Chumbo	<0,1	<5,0	<0,05	<0,05	<0,1	<1000
Cianeto				<0,1		<1000
Cloreto			16,0	<250,0		
Cobre			<0,05	<1,0		
Cromo Total	<0,1	<5,0		<0,05	<0,1	
Cromo ( + 6)	<0,1				<0,1	<100
Dureza Total			11	<500,0		
Fenóis	<0,01		<0,001	<0,001	<0,001	<10
Ferro			2,2	<0,3		
Fluoreto	N.S	<150	0,69	<1,5	N.S	
Líquidos livres					N.S	AUSENTE
Manganês			<0,1	<0,1	N.S	
Mercúrio	N.S	<0,1		<0,001	N.S	<100
Nitrato				<10,0		
Prata	N.S	<5,0	N.S	<0,05	N.S	
Selênio	N.S	<1,0	N.S	<0,01	N.S	
Sódio			200,0	<200,0		
Sulfato			N.S	<400,0		
Surfactantes			N.S	<0,2		
Vanádio	N.S				<0,1	<1000
Zinco			0,6	<5,0		

Através destes dados pode-se concluir que:

- Extrato da Massa Bruta - Listagem 9: para os parâmetros pesquisados, os valores de concentração de poluentes são inferiores aos limites estabelecidos pela NBR 10.0004;
- Extrato de Lixiviação – Listagem 7: para os parâmetros pesquisados, os valores de concentração de poluentes são inferiores aos limites estabelecidos pela NBR 10.005;
- Extrato de Solubilização - Listagem 8: para os parâmetros pesquisados, os valores de concentração de poluentes são inferiores aos limites estabelecidos pela norma, com exceção do parâmetro Ferro, que está acima do estabelecido pela NBR 10.006;

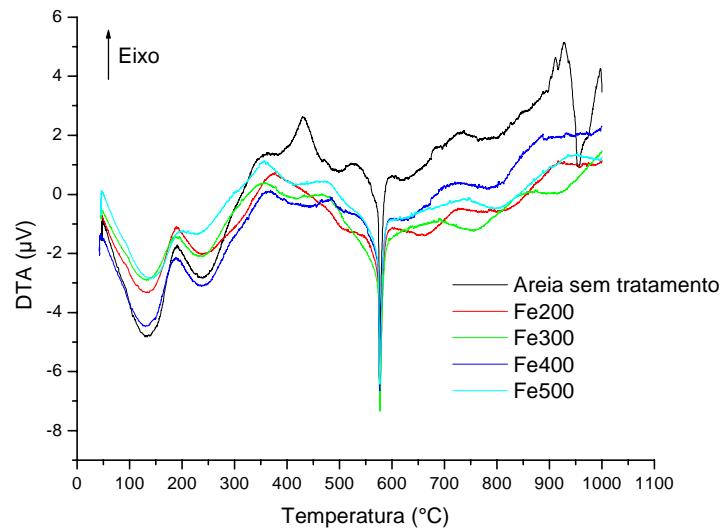
Conforme a NBR 10.004 e em função das análises e ensaios efetuados com o resíduo de areia conclui-se que o mesmo apresenta características físico-químicas **CLASSE II (não inerte)**. Com essa classificação, o resíduo deverá ser encaminhado para aterros industriais ou sofrer um tratamento para enquadramento na **CLASSE III (inerte)**. Devemos ainda salientar que o teor de fenol na amostra solubilizada e massa bruta estão inferior ao especificado.

## ***5.2 Caracterização da areia contaminada com resina fenólica e após reação Fenton***

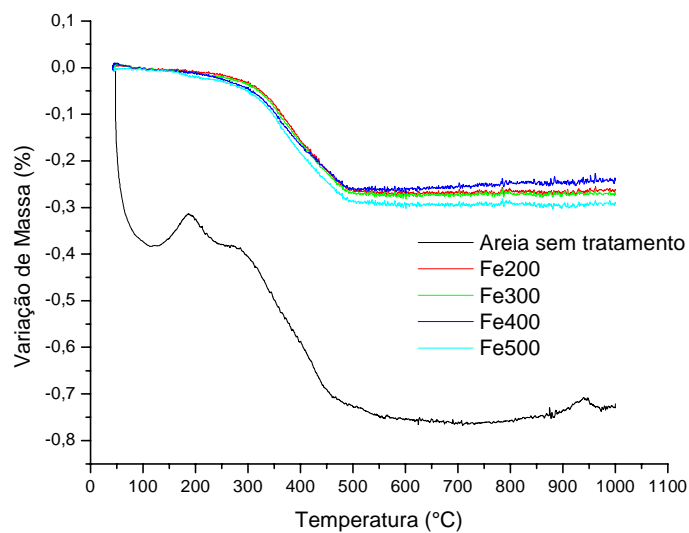
### ***5.2.1 Análises Termoanalíticas***

A areia tratada sob as condições descritas na Tabela 4.1 foi submetida à Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG), visando mostrar a perda de massa decorrente da decomposição da resina fenólica que ocorreu essencialmente na faixa de temperatura de 450 °C a 550°C e as possíveis reações de decomposição. Conforme

a Figura 5.2 observa-se que a amostra Fe500 com concentração de ferro de 500mg/L foi a que apresentou o melhor desempenho em relação a remoção da resina fenólica.

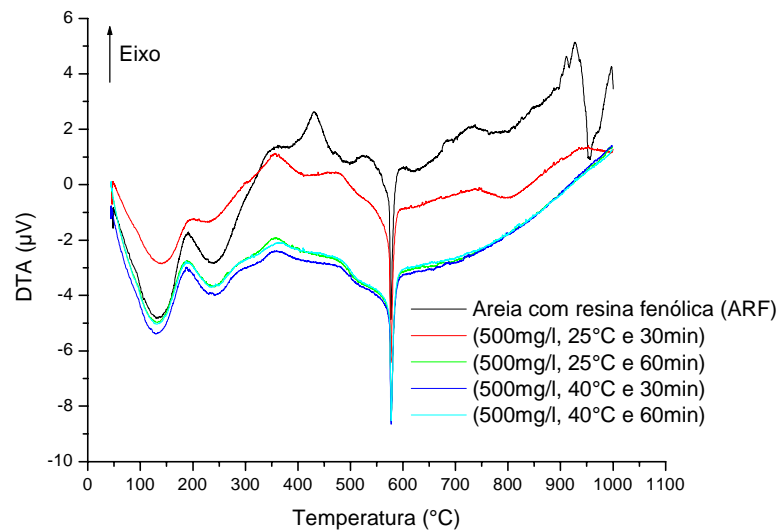


**Figura 5.1** – Análise Térmica Diferencial da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras Fe200, Fe300, Fe400 e Fe500.

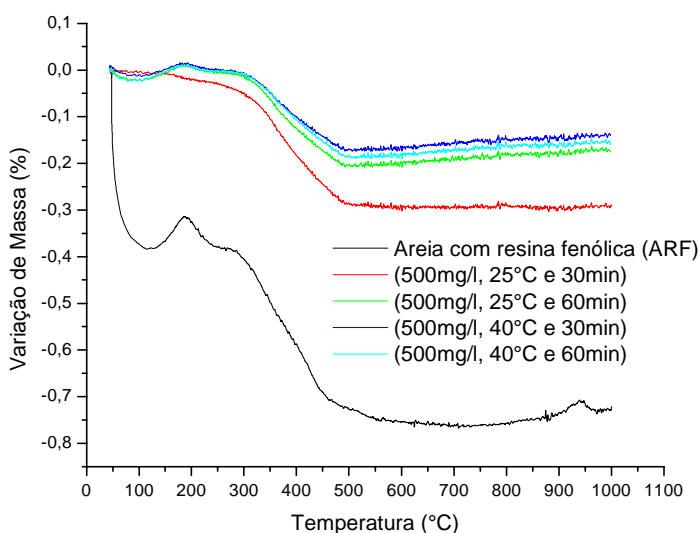


**Figura 5.2** – Análise Termogravimétrica da areia com resina fenólica (ARF) e das amostras Fe200, Fe300, Fe400 e Fe500.

Nas amostras de areia tratadas sob as condições descritas na Tabela 4.2 foram realizados ensaios de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) para que se pudesse avaliar qual a melhor condição de temperatura e tempo de reação para o Processo Fenton, conforme apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4. De acordo com a Figura 5.4 a amostra C500 com temperatura de 40°C e tempo de 30 minutos foi a que apresentou a menor perda de massa após o tratamento Fenton.



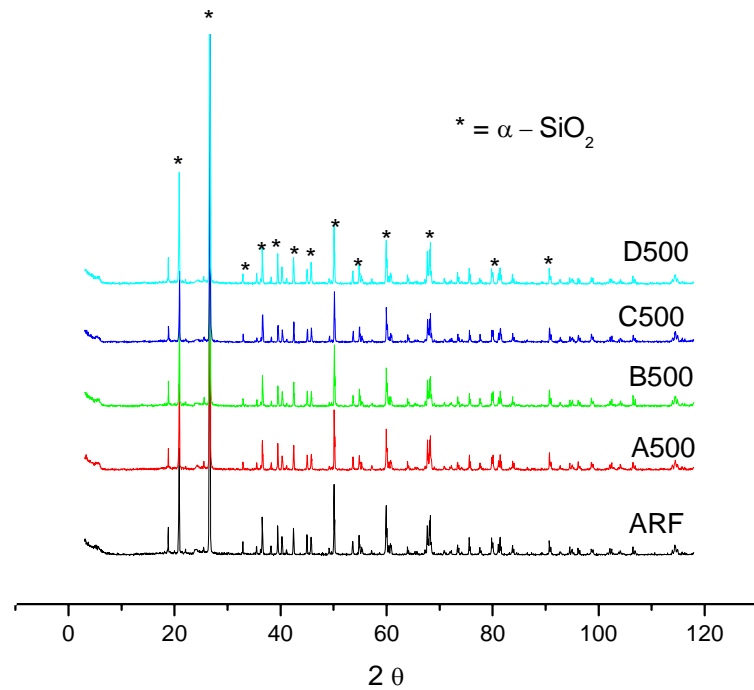
**Figura 5.3** - Análise Térmica Diferencial da Areia com resina fenólica (ARF) e das amostras A500, B500, C500 e D500.



**Figura 5.4** – Análise Termogravimétrica da Areia com resina fenólica (ARF) e das amostras A500, B500, C500 e D500.

### 5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

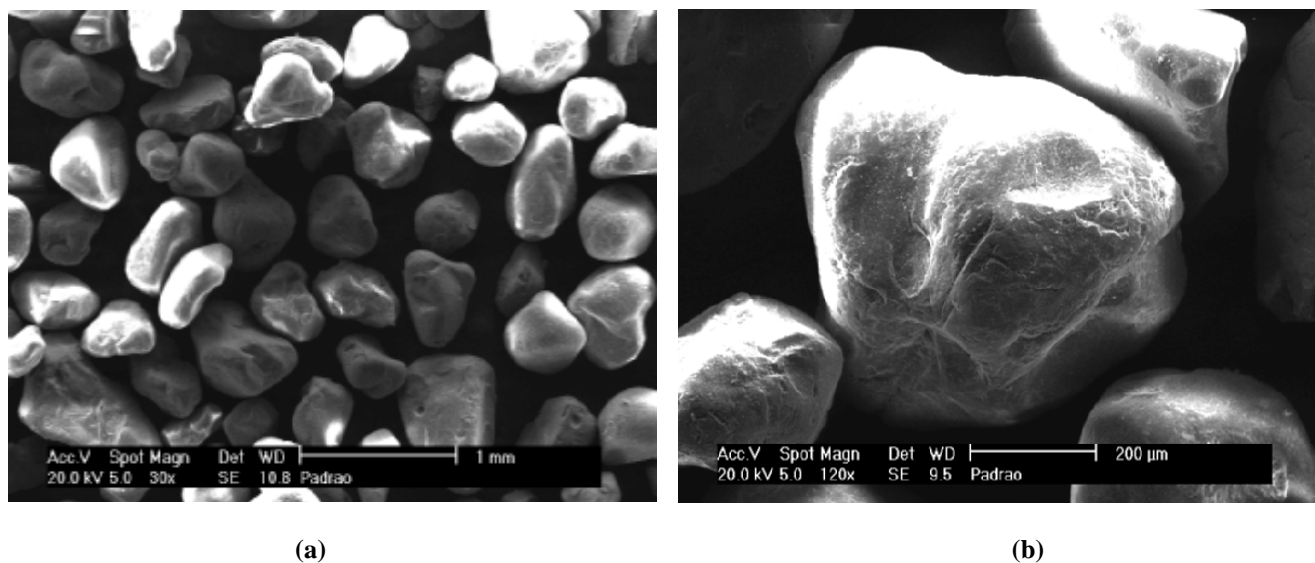
A caracterização da amostra de areia com resina fenólica (ARF) e das amostras após o tratamento via processo Fenton (A500, B500, C500, D500) foi realizada através de difratometria de raios-X, conforme Figura 5.5. Em relação à análise mineralógica da amostra ARF, observa-se a presença da fase cristalina quartzo ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> – JCPDS 5-490). Nas amostras tratadas observa-se, como previsto, a mesma fase cristalina presente na amostra contaminada com resina fenólica, mostrando que o processo de tratamento nas condições empregadas não alterou a formação de fases cristalinas. Este resultado está de acordo com as condições para a reutilização da areia no processo industrial, pois a reação Fenton tem como objetivo remover a resina fenólica aderida nos grãos de areia, sem, contudo, modificar a estrutura cristalina presente na amostra.



**Figura 5.5** – Difratoogramas de Raio-X das amostras ARF, A500, B500, C500 e D500.

### ***5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

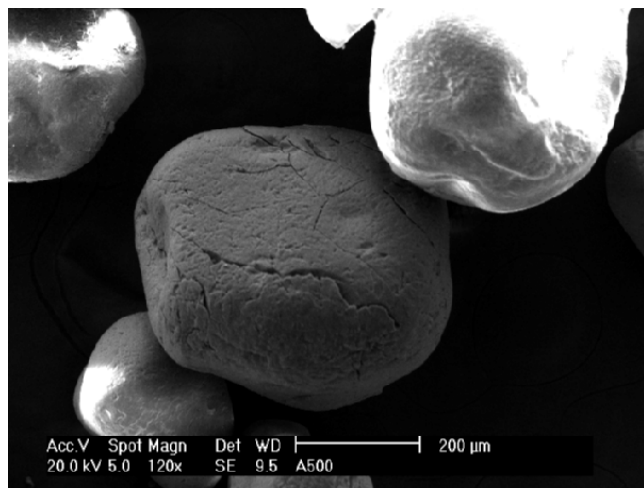
A Figura 5.6 apresenta a análise microestrutural, obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra contaminada com resina fenólica (ARF). Observa-se na Figura 5.6 (a) que os grãos de areia estão aleatoriamente distribuídos na matriz. A Figura 5.6 (b) mostra que os grãos de areia estão envolvidos com uma capa de resina fenólica.



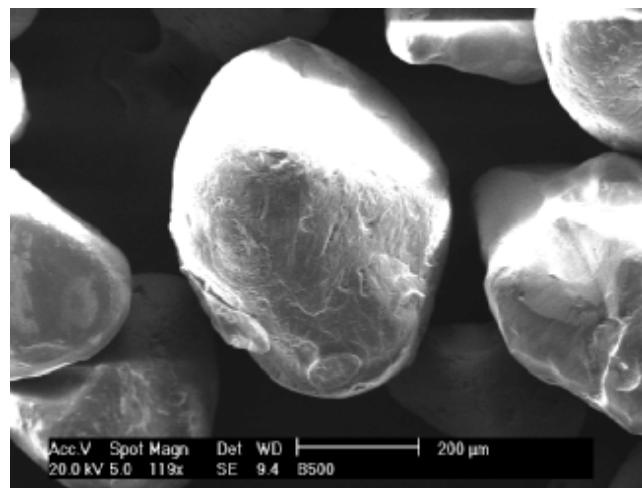
**Figura 5.6** - Micrografia Eletrônica da amostra ARF: (a) aumento de 30 vezes e (b) aumento de 120 vezes.

A Figura 5.7 (a), (b), (c) e (d) apresenta as micrografias das amostras A500, B500, C500 e D500 respectivamente. De uma maneira geral, observa-se em todas as amostras a remoção da capa de resina fenólica nos grão de areia, como resultado do processo de regeneração empregado. Em relação à otimização das melhores condições de processo (temperatura e tempo de reação), a condição empregada para a amostra C500, com temperatura de 40°C e tempo de 30 minutos, mostrou ser a condição mais adequada. Pode-se explicar este fato comparando as micrografias da Figura 5.7. Observa-se visualmente que os grãos de areia da amostra C500 apresentaram uma alta fração de resina fenólica removida, em comparação com as amostras submetidas ao tratamento de regeneração nas demais condições. Esta observação está de acordo com os resultados de análise térmica e análise termogravimétrica discutidos anteriormente.

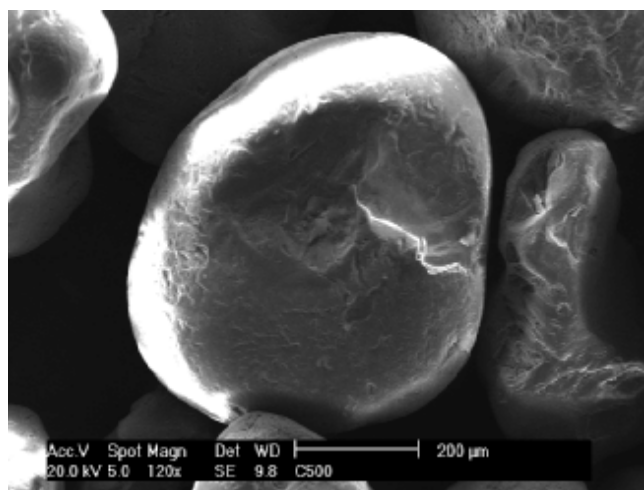




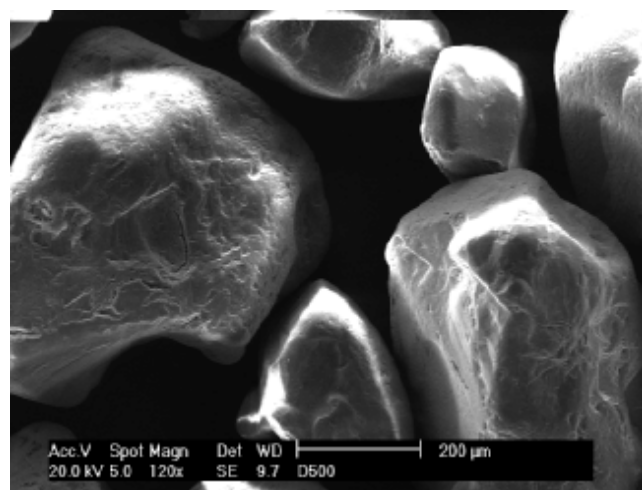
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5.7** - Micrografia Eletrônica das amostras A500, B500, C500 e D500: (a), (b), (c) e (d) aumento de 120 vezes.

### 5.2.4 Perda ao Fogo (PF)

Os resultados de perda ao fogo da areia contaminada com resina fenólica (ARF) e da amostra C500 apresentados na Tabela 5.2 demonstram que a regeneração química promoveu a redução dos teores de materiais carbonáceos da areia de desmoldagem a valores inferiores aos da areia contaminada (ARF).

**Tabela 5.2** – Análise de Perda de Massa ao Fogo (1000°C e 3h).

Amostras	Perda de Massa ao Fogo (%)
ARF	1,42
C500	0,11

## 5.3 Ensaios Tecnológicos

### 5.3.1 Processo fenólico alcalino cura éster

Os ensaios mecânicos realizados com a areia regenerada quimicamente estão apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.4. Observa-se que os valores encontrados de resistência à tração da areia regenerada e da mistura de areias (25% areia nova + 75% areia regenerada) estão acima do especificado pelo setor produtivo. Com esses resultados torna-se viável o reaproveitamento da areia tratada via reação Fenton no processo de produção industrial.

**Tabela 5.3** – Resultados do processo fenólico alcalino cura éster para amostra C500.

Testes	Areia Nova N/cm <sup>2</sup>	Areia regenerada N/cm <sup>2</sup>	Especificação do setor produtivo N/cm <sup>2</sup>
Resistência à tração imediato	30	27	Não especificado
Resistência à tração 2 horas	73	69	50
Resistência à tração 24 horas	95	89	70

**Tabela 5.4** – Resultados do processo fenólico alcalino cura éster (25% areia nova + 75% areia regenerada).

Testes	Areia Nova N/cm <sup>2</sup>	Mistura de Areias (25% areia nova + 75 % areia regenerada) N/cm <sup>2</sup>	Especificação do setor produtivo N/cm <sup>2</sup>
Resistência à tração imediato	30	29	Não especificado
Resistência à tração 2 horas	73	71	50
Resistência à tração 24 horas	95	92	70

### 5.3.2 Processo gaseificado com CO<sub>2</sub>

Os resultados para os ensaios de resistência à tração através da religação da areia tratada quimicamente via processo gaseificado com CO<sub>2</sub> estão resumidos na Tabela 5.5. A partir desses dados pode-se concluir que o processo Fenton foi satisfatoriamente empregado como método de regeneração e que esta areia apresenta as condições necessárias para reaproveitamento no processo industrial, conforme exigido no setor produtivo.

**Tabela 5.5** – Resultados do processo gaseificado com CO<sub>2</sub> para a amostra C500.

Testes	Areia Nova (PSI)	Areia Regenerada (PSI)	Especificação do setor produtivo (PSI)
Resistência à tração imediato	267	215	160
Resistência à tração 2 horas	455	398	300
Resistência à tração 24 horas	463	423	380

## ***CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES***

### ***6.1 Conclusões***

O estudo e o desenvolvimento deste trabalho, em função da regeneração de areias de fundição através de tratamento químico usando o Processo Fenton como técnica empregada, propiciaram as conclusões descritas a seguir.

1. Conforme a NBR 10.004 e em função das análises e ensaios efetuados com o resíduo de areia, podemos concluir que o resíduo apresenta características físico-químicas CLASSE II (não inerte). Com essa classificação o resíduo deverá ser encaminhado para aterros industriais ou sofrer um tratamento para enquadramento na CLASSE III (inerte).
2. Os ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) demonstraram que a areia tratada (amostra C500) foi a melhor condição de tratamento empregada.
3. A caracterização da areia tratada através de difratometria de raio-X demonstrou que não houve mudança na fase cristalina, sendo assim, o Processo Fenton empregado retirou as capas de resina aderida nas partículas de areia não modificando a estrutura cristalina.

4. Através de Microscopia Eletrônica de Varredura pode-se concluir que a amostra C500 com temperatura de 40°C e tempo de reação de 30 minutos, mostrou ser a condição mais adequada para o processo de regeneração, onde se observou que nesta condição houve uma alta fração de resina fenólica removida, em comparação com as demais condições empregadas.
5. O ensaio de Perda ao Fogo mostrou uma redução do material carbonáceo da areia tratada (amostra C500) em comparação com a areia contaminada com resina fenólica (ARF).
6. O Processo fenólico alcalino catalisado com éster apresentou valores de resistência à tração para a areia regenerada e mistura de areias (25% areia nova e 75% areia regenerada) acima do especificado pelo setor produtivo.
7. O Processo de religação gaseificado com CO<sub>2</sub> empregado para a areia regenerada também apresentou valores de resistência à tração especificada para reaproveitamento no processo industrial.

## ***CAPÍTULO VII – TRABALHOS FUTUROS***

### ***7.1 Sugestões***

Como prosseguimento do desenvolvimento do presente trabalho, pode-se sugerir:

1. Avaliação técnica e econômica da implantação de uma unidade para regeneração de areia de fundição utilizando o Processo Fenton.
2. Estudar a possibilidade de reaproveitamento desta areia (ciclos de campanha).
3. Estudar a otimização do peróxido de hidrogênio visando diminuir os custos com este reagente.
4. Análise do efluente líquido gerado na etapa de separação da areia.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

ABIFA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO – COMISSÃO DE MEIO AMBIENTE. **Manual de Regeneração e Reuso de Areias de Fundição**. São Paulo: Associação Brasileira de Fundição, p.1-49, 1999.

ABNT NBR 10.004. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p.33, 1987a.

AFS PLANT ENGINEERING COMMITTEE (TC-1). **Sand reclamation: an equipment update**. Modern Casting, n°.5, v.72, p.37-42, 1982.

BIGDA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Progress, p.62-66, 1995 **apud** CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

BOENISH, D. **Reclamation of spent sands containing bentonite - guidelines for an economical process leading to minimized waste**. In: International Sand Reclamation Conference - American Foundrymen's Society, p.211-244, 1991.

CETESB. **Resíduos Sólidos Industriais**. São Paulo: CETESB/ACETESB, (Série Atlas), v.1, p.182, 1985.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. **Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability**. Water Research. v.35, n°4, p.1047 - 1051, 2001.

CHEHEBE, J. R. **Análise do Ciclo de Vida dos Produtos: Uma Ferramenta Gerencial da ISSO 14000**. Rio de Janeiro: Qualitymark editora Ltda, 1998.

COOPER, W. J.; ZIKA, R. G.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. Environmental Science Technology. v.22, p.1156, 1988 e STEINER, N.; GEE, R. Environmental Progress. v.11, p.261, 1992 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação**. Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

COSTA, R.C.C., SANTOS, F. A., GAMA, L.A., SILVA, L.A., ARDISSON, J.D.A., YOSHIDA, M.I., CARVALHO, C.F., LAGO, R.M. **Novo Sistema Fenton Baseado no Compósito Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Utilizado para Oxidação de Contaminantes Orgânicos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Anais do 12<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise, p.999-1003, 2003.

DANTAS, J. M. **Montagem, Comissionamento e Operação de um Sistema de Recuperação de Areia de Fundição: Regenerador Térmico** - Plano de Trabalho da Fase II. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo. Nov. 2003.

DE HEREDIA, J. B.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PERES, J.A. **Kinetic Model for Phenolic Compound Oxidation by Fenton Reagent**. Chemosphere. n°45, p.85 – 90, 2001.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation**. Water Research. v.36, p.1034–1042, 2002.

FENTON, H.J.H., On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor), Chemical News, 1876 **apud** CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

FENTON'S REAGENT (**Iron-Catalyzed Hydrogen Peroxide**). Disponível em: [www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html](http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html). Acesso em: abril 2004.



FERNANDES, D. L. **Areias de Fundição Aglomeradas com Ligantes Furânicos**. Itaúna: SENAI-DR. MG, 2001.

FLAHERTY, K. A.; HUANG, C. P., Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewaters **apud** CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

GARNAR JR, T.E. **Mineralogy of Foundry Sands and its Effects on Performance and Properties**. American Foundrymen's Society Transactions, v.85, p.399-416, 1977.

GHISELLI, G., ALMEIDA, F.V., JARDIM, W.F. **Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados da Classe dos Drins**. Unicamp – Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, 2001.

GOLDSTEIN, S., MEYERSTEIN, D., CZPSKI, G. **The Fenton Reagents**. Free Radical Biology & Medicine, v.15, p.435-445, 1993.

GUEDES, A. M. F. M, Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Novembro de 1998 **apud** CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J.C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L.F.V., A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente, 2000 **apud** CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

INTRODUCTION TO HYDROGEN PEROXIDE (**Environmental Application Overview**). Disponível em <http://www.h2o2.com/intro/overview.html>. Acesso em: abril 2004.

IYER, S.R. e WEAVER, C. **Bonding Properties of Reclaimed System Sand and their Effect on Casting Quality**. American Foundrymen's Society Transactions, v.100, p.733-735, 1992.

KANG, Y.W.; CHO, M.; HWANG, K. **Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test**. Water Research. v.33, n°5, p.1247 - 1251, 1999.

KANG, Y.W.; HWANG, K. **Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process**. Water Research. v.34, n°10, p.2786 - 2790, 2000.

KLAIS, O. Thermochem Acta. vol.225, p213, 1993 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação**. Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

LAAT, J., GALLARD, H. **The catalytic decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling**. Environmental Science Technology, v.33, p.2726-2732, 1999.

LARISCH, B. C.; DUFF, J. B. Water Science Technology. v.35, p.163, 1997 e FREIRE, R. S.; PEREGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. Química Nova v.23, p.504, 2000 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação**. Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

LE SERVE, F., WARD, G. **The Availability and Technical Requirements of Foundry Sands**. Chemical Binders in Foundries, University of Warwick, BCIRA. p.3.1-3.10, 1976.

LORÉ, V. **Areias de Fundição: generalidades, classificação, técnicas de preparo, componentes.** IN: Fundição. SIEGEL coord., Associação Brasileira de Metais-ABM. 10.ed., aula n.8, 1978.

MARINO, R. **Utilização de areia de fundição em concreto.** Projeto premiado pela Bayer “Prêmio de Meio Ambiente”. USP, 2003.

MARIOTTO, C. L. **Areias de Moldagem Aglomeradas com Argila (Tecnologia Básica).** Notas de aula para o curso “Preparo e utilização de areias de moldagem”. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., p.30-72, 1978.

MARIOTTO, C. L. **Regeneração de Areias: Uma Tentativa de Discussão Sistemática.** Fundição & Matérias-Primas. Caderno Técnico, n°.42, v.33, p.A - T, 2000.

MARIOTTO, L. C. **Regeneração de Areias de Fundição.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A, 2001.

MARTINEZ, E.C., LÓPEZ, G.D. **Tratamiento Químico de Contaminantes Orgánicos – El Proceso Fenton.** Ingenieria Química (España), n°.375, p.149-151, 2001.

MATOS, S. V., SCHALCH, V. **Alternativas de Minimização de Resíduos da Indústria de Fundição.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu, p.176, 1997.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação.** Química Nova. n°.3, v.26, p.373-380, 2003.

MILLIOLI, V. S.; FREIRE, D. D. C.; CAMMAROTA, M. C. **Testing the Efficiency of Fenton’s Reagent in Treatment of Petroleum-Contaminated Sand.** Engenharia Térmica. Edição Especial, p.44 – 47, 2002.

NEYENS, E., BAEYENS, J. **A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique.** Journal of Hazardous Materials, B98, p.33-50, 2003.

PEÑA, R.M.; GARCIA, S.; HERRERO, C.; LUCAS, T. Environmetal Atmosphere. v.35, p.209, 2001 e DENG, Y.; ZUO, Y. Environmetal Atmosphere. v.33, p.1469, 1999 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação.** Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

PROJETO FAPESP – PLANO DE TRABALHO. **Implantação de uma Unidade de Reaproveitamento de Areia de Fundição Contaminada com Resina Fenólica por Processo Térmico.** São Paulo, 2003.

RAMPAZZO, D., JERONYMO, J. R., BEGALLI, L., MONTANARI FILHO, P. **Resinas Sintéticas para Fundição.** ALBA QUÍMICA Indústria e comércio Ltda, 1989.

RESINAS FENÓLICAS. Disponível em: [http://www.geocities.com/quimica\\_hp/resina.htm](http://www.geocities.com/quimica_hp/resina.htm)  
Acesso em: abril 2004.

SOIL TREATMENT (**in-situ chemical oxidation of contaminated soils using hydrogen peroxide**). Disponível em: <http://www.h2o2.com/applications/hazardouswaste/soil.html>  
Acesso em: abril 2004.

SHENG, H. L.; CHO, C. L. **Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater.** Water Research. vol. 31, n° 8, p.2050 - 2056, 1997.

SCHUMB, W.C.; SATTERFIELD, C.N.; WENTWORTH, R.L. Hydrogen Peroxide. Reinhold: New York, 1955 e EVERSE, J.; EVERSE, K.E.; GRISHAM, M.B. Peroxidases in Chemistry and Biology. CRC Press: New York, 1991 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação.** Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

SCHUMB, W.C.; SATTERFIELD, C.N.; WENTWORTH, R.L. Hydrogen Peroxide. Reinhold: New York, 1955 e KLAIS, O. Thermochem Acta. vol.225, p213, 1993 **apud** MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação**. Química Nova. n°3, v.26, p.373-380, 2003.

TINTAS E VERNIZES – Resina Fenólica. Disponível em:

<http://geocities.yahoo.com.br/tintasevernizes/fenolicas.htm>. Acesso em: abril 2004.

WALLING, C. **Fenton's Reagent Revisited**. Accounts of Chemical Research, v.8, n°5, p.125-131, 1975.

WALLING, C.; GOOSEN, A. **Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide - Effect of Organic Substrates**. Journal of the American Chemical Society. v.95, n°9, p.2987 – 2991, 1972.

WEDDINGTON, V.L. e MOBLEY, C.E. **Influence of Sand Surface Chemistry on Bonding**. American Foundrymen's Society Transactions, v.99, p.825-870, 1991.