



UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MULTICAMPI APUCARANA E LONDRINA

JULIANO DELGADO

**SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES À PARTIR DO RESÍDUO DE
FUNDIÇÃO INDUSTRIAL**

APUCARANA
2021

JULIANO DELGADO

**SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES À PARTIR DO RESÍDUO DE
FUNDIÇÃO INDUSTRIAL**

**SYNTHESIS OF ADSORBENT MATERIALS FROM INDUSTRIAL FOUNDRY
WASTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Rubiane Ganascim Marques

Coorientador: Prof. Dr. Murilo Moisés

APUCARANA
2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina



JULIANO DELGADO

SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES À PARTIR DO RESÍDUO DE FUNDIÇÃO INDUSTRIAL

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 15 de Março de 2021

Prof.a Rubiane Ganascim Marques, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fabricio Maesta Bezerra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Flavia Sayuri Arakawa, Doutorado - Centro Universitário de Maringá - Ceumar (Cesumar)

Prof Murilo Pereira Moises, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/03/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades dadas em minha vida, pelo discernimento e forças para todos os momentos que necessitei.

À minha esposa Josiane e ao meu filho Arthur, por estarem ao meu lado nos bons e nos difíceis momentos, apoiando com compreensão, orientação e força para enfrentar todos os obstáculos que surgiram nessa jornada.

Agradeço a toda minha família, em especial minha mãe Aparecida, por estarem ao meu lado, dando apoio essencial nessa nova etapa da minha vida.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Rubiane Ganascin Marques que confiou no potencial da pesquisa sugerida, apoiando com compreensão todos os momentos durante a pesquisa e a Orientação.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Murilo Moisés por sugerir idéias que transformaram o projeto trazendo excelentes resultados, apoiando com compreensão e orientação.

Ao laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas com o Difratorômetro de Raio X.

Ao laboratório Multiusuário do Câmpus Apucarana da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises termogravimétricas realizadas.

DELGADO, Juliano. Síntese de materiais adsorventes à partir do resíduo de fundição industrial. 2021. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

RESUMO

A areia verde de fundição após a desmoldagem das peças é o principal resíduo das indústrias de fundição, sendo um grave problema ambiental que o setor enfrenta nos últimos anos. A grande quantidade gerada desse resíduo associado ao elevado custo para descarte e armazenamento consiste em um grave problema econômico e ambiental. Por ser composta de areia (sílica/ quartzo), carvão (Cardiff), bentonita e ferro impregnado após a produção das peças, esse material mostra ser promissor para síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício, aproveitando o carvão remanescente e ativando-o em parte do processo da síntese do material zeolítico. Este trabalho visa utilizar esse residual de fundição para síntese de materiais adsorventes, com o objetivo de sintetizar a zeólita faujasita, sendo possível a obtenção de ferro/ óxido de ferro e carvão ativado no mesmo processo de síntese. O método utilizado para síntese foi a fusão alcalina a uma temperatura de 500° C com posterior adição de aluminato de sódio como fonte de alumínio a uma proporção de 1:1, obtendo assim zeólita faujasita, endo caracterizada por difração de raio X, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e análise termogravimétrica. A aplicação da zeólita obtida no abrandamento de águas duras proporcionou avaliar a redução da concentração de cálcio, efeito do tempo de contato, o efeito do pH do meio e a quantidade de massa de zeólita adicionada, demonstrando ser um material promissor para tratamento da dureza da água.

Palavras-chave: Areia verde de fundição, materiais adsorventes, óxido de ferro, carvão ativado, zeólita.

DELGADO, Juliano. Síntese de materiais adsorventes à partir do resíduo de fundição industrial. 2021. 60f. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Federal University of Technology Paraná, Apucarana, 2021.

ABSTRACT

The green foundry sand after demoulding the parts is the main residue of the foundry industries, being a serious environmental problem that the sector has faced in recent years. The large amount of this waste generated associated with the high cost for disposal and storage is a serious economic and environmental problem. Because it is composed of sand (silica / quartz), coal (Cardiff), bentonite and impregnated iron after the production of the pieces, this material shows promise for the synthesis of zeolites from alternative sources of silicon, taking advantage of the remaining coal and activating it. o in part of the process of synthesis of the zeolitic material. This work aims to use this foundry residual for the synthesis of adsorbent materials, with the objective of synthesizing faujasite zeolite, making it possible to obtain iron / iron oxide and activated carbon in the same synthesis process. The method used for synthesis was alkaline fusion at a temperature of 500 ° C with subsequent addition of sodium aluminate as a source of aluminum at a ratio of 1: 1, thus obtaining faujasite zeolite, endo characterized by X-ray diffraction, Spectroscopy in Fourier Transform Infrared and thermogravimetric analysis. The application of the zeolite obtained in the softening of hard waters allowed to evaluate the reduction of the calcium concentration, effect of the contact time, the effect of the pH of the medium and the amount of zeolite mass added, demonstrating to be a promising material for the treatment of the hardness of the Water.

Key words: Foundry green sand, adsorbent materials, iron oxide, activated carbon, zeolite.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIFA – Associação Brasileira Fundição
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADF – Areia descartada no processo de fundição
AVF – Areia verde de fundição
BSE/ERE – Imagens de Elétrons Retro Espalhados
CA – Carvão Ativado
CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado Quente
Ca - Cálcio
CaO – Óxido de cálcio
Co – Óxido de carbono
DRX – Difração de Raio X
EDS – Sensor de Energia Dispersiva
FRX – Fluorescência de Raio X
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GLP – Gás liquefeito de petróleo
H₂O – Água
L – Litro
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
mg – Miligrama
ml – Mililitro
h - Hora
NBR – Norma Brasileira
pH - Potencial de hidrogênio
POA'S – Processos Oxidativos Avançados
Ppm – Parte por milhão
Si/Al – Sílica/ Alumínio
TGA – Análise Termo Gravimétrica
W – Watt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção brasileira em 2020 e 2021.....	16
Figura 2 – Distribuição das vendas (%)......	17
Figura 3 –Possibilidade de utilização de resíduo de areia verde de fundição como insumos de novos materiais.....	21
Figura 4 –Estrutura zeólitas.....	22
Figura 5 – Etapas do processo de síntese da zeólita e obtenção de materiais adsorventes	29
Figura 6 – Representação da síntese da zeólita.....	33
Figura 7 – Difratoograma zeólita FAU.....	40
Figura 8 – Difratoograma de comparação das Zeólitas sintetizadas de Z1 a Z10 ..	41
Figura 9 – Espectro da análise FTIR das zeólitas sintetizadas de Z1 a Z10.....	44
Figura 10 – Espectro de sobreposição de FTIR das zeólitas LTA e FAU	45
Figura 11 – Análise Termogravimétrica das zeólitas sintetizadas.....	47
Figura 12 – Curva da derivada (DTG) da zeólita sintetizada.....	48
Figura 13 – Efeito da concentração de Ca com o tempo de 1h.....	49
Figura 14 – Efeito do tempo no abrandamento da água dura na zeólita.....	50
Figura 15 – Efeito do Ph abrandamento da água dura com zeólita como tempo de 1h.....	51
Figura 16 – Efeito do abrandamento de águas de poços (coletada) com o tempo de 1h.....	52
Figura 17 – Efeito da quantidade de massa de zeólita no abrandamento da água dura no tempo de 1 h.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de fundidos em mil toneladas.....	15
Tabela 2 – Produção brasileira em 2020 e 2021.....	17
Tabela 3 – Escala de dureza da água em graus Alemães.....	28
Tabela 4 – Classificação da malha de arame da peneira.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	14
3.2 AREIA DE FUNDIÇÃO	15
3.3 COMPONENTES DA AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO	18
3.4 APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO	20
3.5 ZEÓLITAS	21
3.6 CARVÃO ATIVADO	26
3.7 APLICAÇÃO DA ZEÓLITA	27
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
4.1 COLETA DO RESÍDUO DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO	30
4.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO	30
4.3 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DO FERRO	31
4.4 UTILIZAÇÃO DO FERRO	31
4.5 SÍNTESE DA ZEÓLITA	32
4.3.2 SÍNTESE E ATIVAÇÃO DO CARVÃO	33
5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
5.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	34
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	35
5.3 ANÁLISE ESTRUTURAL POR FTIR	35
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	36
6 APLICAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO	37
6.1 APLICAÇÃO NO ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA	37

6.2 PROCEDIMENTOS DA APLICAÇÃO	37
6.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO	38
6.4 EFEITO DO TEMPO	38
6.5 EFEITO DO pH	38
6.6 ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS COLETADAS	39
6.7 EFEITO DA QUANTIDADE DE MASSA DE ZEÓLITA	39
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
7.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	40
7.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	40
7.3 ANÁLISE ESTRUTURAL POR FTIR	43
7.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	46
7.5 APLICAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO	49
7.5.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO	49
7.5.2 EFEITO DO TEMPO	50
7.5.3 EFEITO DO pH	51
7.5.4 ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS COLETADAS	52
7.5.5 EFEITO DA QUANTIDADE DE MASSA DE ZEÓLITA	53
8 CONCLUSÃO	54
9 REFERÊNCIAS	56
10 ANEXO I	60

1. INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com os descartes de resíduos sólidos no meio ambiente, devido ao seu alto potencial poluidor. Estes resíduos segundo a legislação brasileira (NBR10.004/04) podem ser classificados como perigosos ou não perigosos. Muitos desses resíduos mesmo sendo classificados como não perigosos, e inertes ao meio ambiente, são considerados poluentes devido principalmente a forma e quantidade descartada do mesmo, podendo alterar a fauna e a flora do bioma no qual é descartado.

Entre os resíduos descartados, tem-se os resíduos industriais, o quais devem ser descartados em um aterro industrial adequado gerando custos a indústria.

No Brasil tem-se vários setores industriais de relevância mundial, como o setor de celulose e papel, têxtil, mineração, entre outros. Um setor de grande importância para o país é a indústria de fundição.

A indústria de fundição possui grande importância na economia mundial e na brasileira, em 2020 o país se classificou como o 9º produtor mundial de materiais fundidos, fornecendo seus produtos a diversos setores, com grande destaque para o setor automotivo (ABIFA, 2021).

O setor de fundição possui diversas técnicas de fundir peças metálicas, na qual a mais disseminada é a que utiliza moldes com a areia de fundição, denominada de areia verde. Este é um processo simples, mas que gera em grandes quantidades de resíduo, pois a areia descartada no processo de fundição (ADF) deve ser dispostas em aterros industriais, o que acaba gerando gastos significativos para as indústrias de fundição.

Uma alternativa para esse descarte é utilizar a areia verde como matéria prima para novos produtos. Esta areia pode ser utilizada como um dos insumos na fabricação de asfalto e também para compor camadas de aterros sanitários conforme a norma NBR 15702:2009 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ABNT, 2011).

Uma característica da areia verde de fundição é apresentar em sua composição SiO_2 , ferro e carvão, o que a torna um material com alto potencial para a síntese de materiais adsorventes. No qual o dióxido de silício pode ser utilizado para a produção de zeólitas. E o carvão pode ser ativado para produção de carvão ativo com ou sem

ferro.

Nesse sentido o foco deste trabalho é avaliar a reutilização do residual de areia verde de fundição na produção de materiais adsorventes, possibilitando através do mesmo processo a obtenção de dois adsorventes distintos sendo eles a zeólita e carvão ativado, utilizando somente uma fonte de resíduo, sendo utilizado totalmente evitando assim efeitos negativos ao meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar zeólita FAU a partir do residual de areia verde proveniente de uma indústria de fundição da região metropolitana de Apucarana no estado do Paraná.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a areia verde de uma indústria de fundição da região metropolitana de Apucarana no estado do Paraná;
- Desenvolver e aprimorar uma metodologia para extração de sílica e ativar o carvão presente na areia verde simultaneamente.
- Otimizar os parâmetros da extração da sílica (tempo, razão de areia/NaOH e temperatura) e da ativação do carvão;
- Com a melhor condição de extração de silício, sintetizar zeólita tipo faujasita (FAU);
- Caracterizar os materiais obtidos através de Difração de raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar testes de abrandamento de águas duras com a zeólita obtida, avaliando a redução da concentração de Cálcio, efeito do tempo, efeito do pH e quantidade de massa de zeólita adicionada.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Com desenvolvimento de novas tecnologias e o grande incentivo ao consumo para proporcionar uma melhor qualidade de vida, houve uma expansão na aquisição de produtos industrializados, levando assim ao aumento da produção industrial, acarretando o aumento da geração de resíduos e efluentes em todo o mundo.

Debates em torno do consumo consciente e dos resíduos produzidos pela população das cidades tem cultivado uma nova percepção da sociedade para o problema. Grande parte dessas transformações se deve às ações do setor empresarial, que muitas vezes superam as exigências da lei em busca de sustentabilidade para o planeta e para o próprio negócio, redução de impactos ambientais dos produtos, reputação corporativa e bem-estar para seus diversos públicos. A partir de então, as empresas uniram forças no desafio de estruturar uma base sólida de referências técnicas para a promoção da reciclagem no país, onde o tema ganhou força com o desenrolar do debate global sobre sustentabilidade, o risco de escassez de recursos naturais e sobre as mudanças climáticas, evidenciando a necessidade de um marco legal para os resíduos sólidos. (CEMPRE, 2015).

Com o crescimento das atividades industriais nas últimas décadas a fundição se torna essencial à sociedade e da mesma forma contribui com a reciclagem de materiais considerados “sucata metálica”, transformando-os novamente em bens de consumo e com potenciais valores agregados, recuperando e reincorporando novamente ao ciclo produtivo, reduzindo grandemente os recursos naturais empregados na produção. Mesmo sendo uma alternativa na reciclagem de metais, as empresas de fundição, traz como consequência o aumento significativo no consumo de areia nas fundições e, conseqüentemente a geração de resíduos.

Os resíduos sólidos gerados no processo de fundição constituem-se como um dos maiores problemas desta atividade, devido ao grande volume residual gerado neste processo. De acordo com a ABNT – os resíduos sólidos são classificados em duas classes de acordo com sua periculosidade e reatividade com o meio ambiente, sendo elas descritas na norma NBR 10.004 ABNT.

De acordo com dados da ABIFA (2016), a areia de fundição é um grande problema ambiental para o Brasil, ressaltando que o país encontra-se no ranking dos

maiores produtores mundiais de peças fundidas, atingindo de janeiro a agosto de 2003, uma marca histórica com a produção de 1.315.630 toneladas, sendo que as regiões sudeste e sul concentram 90% da produção nacional, tornando o problema dos resíduos gerados ainda mais grave em nossa região, com a necessidade de ampliar o controle residual aos aterros industriais, dando atenção principalmente a novas pesquisas e destinação alternativa aos residuais, empregando os mesmos em novas tecnologias ou agregando em novos produtos.

3.2. AREIA DE FUNDIÇÃO

A indústria de fundição é de grande importância na economia mundial e brasileira, produzindo e fornecendo seus produtos a diversos setores industriais, destacando principalmente na produção automotiva. De acordo com ABIFA (2016) o segmento industrial de fundição no Brasil, emprega cerca de 58.000 trabalhadores e faturou 5,5 bilhões de dólares em 2015, em cerca de 1.200 empresas (base 2015), sendo que maioria dessas empresas é de pequeno e médio porte, com predomínio do capital nacional.

No cenário mundial o Brasil é o 9º produtor de fundidos (base 2020), superando países como: Coréia, Itália e França, conforme Tabela 1, demonstrando um potencial para se tornar um dos maiores produtores mundiais (ABIFA, 2020).

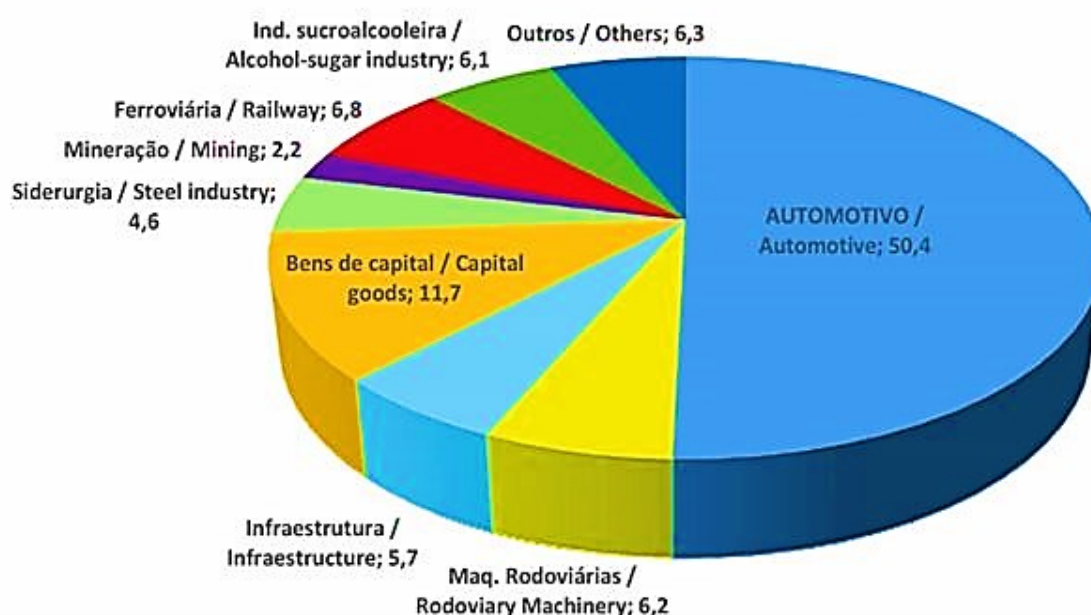
Tabela: 01. PRODUÇÃO MUNDIAL DE FUNDIDOS EM MIL TON.

1º	CHINA	49,35
2º	ÍNDIA	13,39
3º	EUA	10.76
4º	JAPÃO	5.76
5º	ALEMANHA	5.43
6º	RÚSSIA	4.20
7º	MÉXICO	2.91
8º	COREIA	2.57
9º	BRASIL	2.28
10º	ITÁLIA	2,26

Fonte: Adaptado de ABIFA (2020)

Em maio de 2019 a produção de fundidos totalizou 206.483 toneladas o que corresponde a uma alta de 3,5% em relação a abril imediatamente anterior e de 16% comparado a maio de 2018, sendo que a maior parte do volume fundido foi consumida no mercado interno, o que equivale a 84,6% do total. No ano, o setor de produção de fundidos registra uma alta de 6,4%, com 972.931 toneladas de peças fundidas (ABIFA, 2019), onde a distribuição por setores pode ser demonstrada na Figura 2.

Figura 2. DISTRIBUIÇÃO SETORIAL DAS VENDAS - %



Fonte: ABIFA (2020)

Confirmando o otimismo do empresário de fundição, o exercício 2021 começou com alta tanto em relação à produção de dezembro/20 (+10,5%), quanto de janeiro/20 (+9,5%). De acordo com a ABIFA – Associação Brasileira de Fundição (2012), no primeiro mês do ano a produção de fundidos somou 183.069 T, com predominância do ferro fundido (145.907 T), seguido do aço (20.243 T) e metais não ferrosos (16.919 T), e com isso o mercado interno absorveu 86,9% da produção do setor (159.097 T) em janeiro. Em relação a 2020, nessa mesma época, o consumo interno de fundidos aumentou +7,4%.

Tabela 02 – Comparativo da produção brasileira de fundidos nos meses de janeiro e dezembro, nos anos de 2020 e 2021

Metal	Jan 2021 (T)	Dez 2020 (T)	Jan 2020 (T)	Jan21/Dez 20 (%)	Jan21/Jan20 (%)
Ferro	145.907	133.800	131.822	9,0	10,7
Aço	20.243	15.740	19.286	28,6	5,0
Não ferrosos	16.919	16.103	16.126	5,1	4,9
Cobre	1.776	1.773	1.835	–	(3,2)
Zinco	98	98	98	–	–
Alumínio	14.625	13.812	13.773	5,9	6,2
Magnésio	420	420	420	–	–
TOTAL	183.069	165.643	167.234	10,5	9,5

Fonte: Adaptado de ABIFA (2021)

Há muitas técnicas para fundir peças metálicas, a mais disseminada é a que utiliza moldes com a areia de fundição, denominada de areia verde. O processo de moldagem em areia verde é o mais empregado em fundição de peças em ferro, aço e ligas não ferrosas, permitindo a confecção de peças de excelente qualidade a um custo menor e facilidade no manuseio em produção em série (D'ELBOUX, 2000).

A moldagem consiste em compactar uma mistura de areia, bentonita (argila) e aditivos em um molde com o formato pré-definido da peça a ser fundida, proporcionando a peça a ser fabricada as características desejadas. O molde então é fechado e travado recebendo o metal fundido sem a necessidade de cura e secagem, sendo assim caracterizado com o nome de areia verde.

As areias de moldagem podem ser naturais ou sintéticas compostas de areias lavadas e argilas.

Segundo D'ELBOUX (2000), As vantagens do processo de moldagem em areia a verde são várias: elimina necessidade da pintura do molde (apesar de existirem fundições que ainda mantêm esta pintura); o vazamento pode ser feito imediatamente (sendo mais econômico); fácil desmoldagem, não necessitando da interferência de mão de obra para desfazer a areia aglomerada. A desvantagem deste processo é a limitação do tamanho das peças, pois depende muito do tamanho das caixas e dos tipos de máquinas de moldagem. É o processo mais recomendado para peças de até

80 kg em ferro fundido.

A produção anual de fundidos no Brasil nos últimos anos atingiu uma média de três milhões de toneladas e os valores desses fundidos ficou em torno de US\$2,74/kg, totalizando um giro de oito bilhões de dólares, o que demonstra que este seguimento se constitui em um grande setor da economia do brasileira (ABIFA, 2014).

Se levarmos em consideração que a geração de resíduo é equivalente a mais de 10% do total de peças fundidas e são resíduos que não podem ser recuperados, temos então que o descarte promovido por este setor chega a aproximadamente 300 mil toneladas.

As areias verdes de fundição após sua utilização são encaminhadas para descarte em aterros e consideradas como resíduos sólidos. De acordo com a norma ABNT NBR 10004/2004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos da areia de fundição são considerados como não perigosos e não inertes e seu depósito deve ocorrer em aterros industriais.

3.3 - COMPONENTES DA AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO

Os principais componentes de uma areia verde são geralmente a areia base (nova e/ou recuperada), argila (bentonita), aditivo carbonáceo (carvão em pó) e em alguns casos os aditivos amiláceos (amido de milho) (SILVA, 2017; BÄR, 2018) apresentadas a seguir:

a) **Areia base:** A areia base é um material refratário em estado granular que pode ser produzido artificialmente, ou pela decomposição das rochas pela ação natural da água, vento, gelo ou erosões, RIBAS (2016). A areia base ou areia de sílica, utilizada no processo de fundição é constituída de grãos de tamanhos entre 0,05 mm e 2 mm, que são peneirados para separação de acordo com seu tamanho. Essa areia base é extraída de jazidas ou de rios e também é conhecida como areia de sílica, e é a mais utilizada devido à sua maior disponibilidade e menor custo. Para o processo de moldagem, a areia não deve conter impurezas de pedras, folhas e madeiras, sendo necessário que a areia passe pela usina de beneficiamento, onde o minério é lavado com hidróxido de sódio para retirar impurezas que estão agregadas (ALVES, 2015).

b) **Pó de carvão:** O pó de carvão utilizado na composição de areia de moldagem é conhecido como “Cardiff”, sendo o principal aditivo adicionado. É um material de pequenas partículas e extremamente volátil, possui grande poder de expansibilidade ao ser aquecido. A sua adição na mistura visa principalmente reduzir a expansão da sílica, evitar a penetração do metal líquido no molde de areia verde obtendo uma atmosfera de redução, ao qual protegerá o metal da oxidação, melhorando o acabamento final da peça (SILVA,2017).

c) **Argila ativada (bentonita):** A bentonita é uma argila de material lamelar, composta de silicato de alumina hidratado, podendo conter teores de sílica e outras impurezas, sendo o principal aglomerante da areia verde de moldagem, sendo responsável pela coesão entre areia-argila após a adição de água, tornando a caixa de moldagem mais resistente durante o vazamento do metal líquido no molde.

O uso da bentonita na mistura é caracterizado pela escoabilidade, consistência e plasticidade atingidas, obtendo-se moldes uniformemente compactados, que reproduzem fielmente as dimensões do modelo, CARNIN (2008). A bentonita perde suas características físicas quando ocorre o vazamento, devido ao comportamento térmico e volumétrico de sua formação mineralógica. Devido às perdas das características coesivas e refratárias, há a necessidade de constante reposição, (BÄR, 2018).

d) **Água:** A água é um item importante, pois confere a umidade no sistema é responsável pela capacidade coesiva da mistura e deve ser controlada para não prejudicar o processo de moldagem, afetando propriedades como a plasticidade, consistência e compactabilidade (SILVA, 2017). Se tiver pouca umidade a mistura fica sem poder de inchamento, e seu excesso dificulta o trabalho de compactação (BÄR, 2018).

3.4- APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO

O resíduo de areia de fundição pode ser aplicado a misturas de concretos e empregado a blocos de concreto, em uma proporção de 0,50 a 100%, demonstrando

uma argamassa com fluidez e resistência semelhantes aos da referência (MATOS, 2019).

De acordo com (BONET, 2002), o reaproveitamento de resíduos de areia de fundição pode ser incorporado nas massas asfálticas do tipo Concreto Betuminoso Usinado a Quente – CBUQ, atendendo assim as faixas granulométricas e as normas de dimensionamento para pavimentos flexíveis, mostrando que é plenamente adequado, envolvendo totalmente os agregados da mistura, evitando que os mesmos fossem liberados ao meio ambiente.

Há também a possibilidade de reutilizar o resíduo de areia de fundição misturada a solos argilosos, como material para base e sub-bases de pavimentos e para cobertura de aterros sanitários, consistindo em uma combinação de solo e areia, com proporção de 35%, 50% e 65% de resíduo, apresentando nos testes de compactação que o nível de umidade ótima diminuiu e o peso específico aumentou. Já os resultados dos ensaios de resistência à compressão tiveram um aumento significativo de resistência com a adição de 50% de resíduo (BÄR, 2018).

E possível utilizar o residual de areia verde de fundição como fonte para a síntese de materiais adsorventes, agregando valor a um material que seria destinado a aterros, transformando em um material com excelentes propriedades adsorventes e assim reduzindo principalmente o impacto ambiental.

O resíduo da areia verde de fundição pode ser fonte de ferro para óxido de ferro, carbono para carvão ativado e sílica alumina para síntese de zeólitas, conforme pode-se verificar na Figura 03.

Figura 03 - Possibilidades de utilização do resíduo de areia verde de fundição como insumo para novos materiais.



Fonte: Autor

3.5 ZEÓLITAS

Zeólitas são materiais que possuem um arranjo cristalino composto por alumínio-silicatos hidratados elementos do grupo I e II da tabela periódica e podem apresentar ocorrência natural ou serem sintetizadas.

Em relação as naturais, são formadas a partir da precipitação de fluidos que estão presentes nos poros, geralmente em ocorrências hidrotermais ou alteração de vidros vulcânicos. No processo sintético podem ser produzidas através de géis de aluminossilicatos com controle de composição, temperatura e pressão (PACE et al, 2000).

As zeólitas são formadas sob condições hidrotérmicas. O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos necessários.

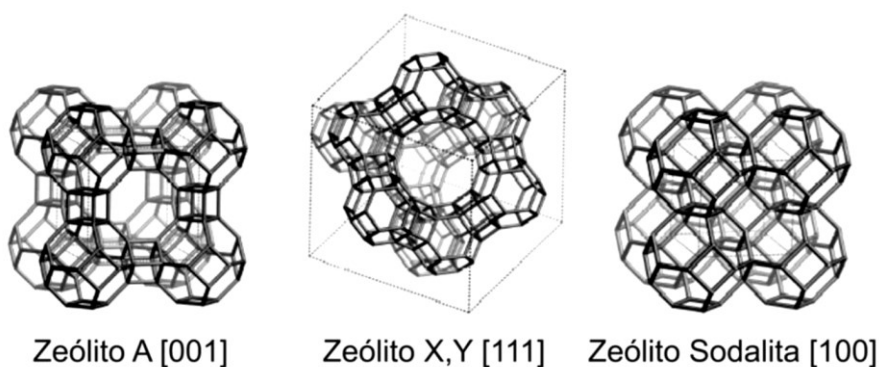
A escolha da síntese representa uma das maiores dificuldades na obtenção de zeólitas sintéticas, pois as mesmas possuem fases metaestáveis, ou seja, de acordo com a reação de síntese, outras formas de zeólitas poderão ser formadas, e prováveis variações nas condições de síntese podem fazer com que o produto desejado seja impuro por meio de co-cristalização de outras fases com uma composição semelhante, mas com propriedades completamente diferentes, por exemplo, a zeólita A e a zeólita X (MAIA, 2011).

Muitas zeólitas são sintetizadas através de procedimentos nos quais se faz uso de aquecimento da mistura reacional e de agentes direcionadores de estrutura, onde podemos dizer que a síntese de zeólitas é um processo de reação-cristalização de multifases, envolvendo fases líquidas e fases sólidas tanto cristalinas quanto amorfas.

Suas estruturas podem ser representadas por uma rede infinita tridimensional tetraédrica de AlO_4 e SiO_4 ligados a través do compartilhamento dos oxigênios (AUEBACH et al, 2003).

As Zeólitas cristalinas desidratadas apresentam uma ampla superfície interna para adsorção, devido aos canais ou poros presentes uniformemente em todo o seu volume, sendo que a superfície externa contribui com uma pequena parte da área superficial total. Pode-se dizer que a Zeólita é uma peneira molecular, selecionando a adsorção total ou parcial de diferentes moléculas Figura 04.

Figura 04 - Etrutura zeólitas.



Fonte: BRAGA et al. (2007).

Portanto pode-se ter diferentes estruturas de zeólitas, sendo elas: A, X e Y (faujazita) e sodalita.

a) Zeólita A

Estruturalmente, a zeólita A pertence ao grupo C4-C4, podendo ser descrita como a união de dois tipos de poliedros: um cubo simples (4-4), formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, e um octaedro truncado, formado pela combinação de 24 tetraedros, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita.

A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros, conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (PACE et al, 2000; RIGO et al., 2009).

A combinação destas supercavidades α entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita, a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades α , que conforme anteriormente mencionado apresenta um diâmetro interno de 11,4 Å, sendo acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de 8 átomos de oxigênio, de diâmetro igual a 4,2 Å; e, um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (PACE et al., 2000; RIGO et al., 2009).

A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, reduzindo o fluxo no espaço intracristalino das moléculas.

Devido ao diâmetro reduzido, o sistema de canais é inacessível por moléculas orgânicas e inorgânicas, já que as mesmas apresentam diâmetro cinético superiores a 2,2 Å. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de 8 átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferiores a 4,2 Å, tais como alcanos lineares, água, CO₂, por exemplo. Cabe salientar que é devido a esse segundo sistema de canais que as zeólitas possuem grande aplicação em processos industriais, graças ao grande poder de peneiramento molecular (RIGO et al., 2009).

Zeólitas A são sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de cela unitária igual a 24,60 Å (PACE et al., 2000).

b) Zeólitas X e Y (Faujasita)

As janelas de zeólitas X apresentam 12 anéis, com a proporção de Si/Al em zeólitas do tipo X e Y varia tipicamente entre 1 a 3. O átomo de alumínio pode ser removido e substituído por silício, reduzindo assim o número de cátion. O tamanho das janelas depende do número de átomos de oxigênio no anel (4, 5, 6, 8, 10, ou 12). O tamanho da abertura, bem como as propriedades de adsorção, pode ser adicionalmente modificado pelo número e tipo de cátions permutados, assim como nas zeólitas A e sodalita (YANG, 2003).

c) Sodalita

A estrutura da sodalita, consiste no compartilhamento pelas extremidades dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , formando os anéis de 4 e 6 tetraedros e resultando na β -cadeia ou cadeia sodalita, a qual é comum em muitas zeólitas. Cada cadeia sodalita é preenchida com o grupo Na_4Cl , que faz o balanço de carga com arcabouço negativo (MEAD e WELLER, 1995).

Segundo JOHNSON et al.(1999) a sodalita pode ser descrita pela fórmula geral $\text{M}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{X}_2$, em que M é o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com grupo M_4Cl localizado no centro de cada cadeia.

As β -cadeias podem conter também uma variedade de sais encapsulados $\text{M}^+ \text{A}^-$, hidróxido $\text{M}^+ \text{OH}^-$ e/ ou moléculas de água. A junção das cavidades β forma o arcabouço da sodalita (ENGELHARDT et al, 1992; apud MAIA, 2011).

Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias-primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como diatomito, perlita, caulim, outros argilominerais e cinzas de carvão, vêm sendo empregadas na síntese de zeólitas (ROGO, 2009)

De acordo com MANIQUE (2016) a Zeólita pode ser sintetizada utilizando cinzas volantes de carvão como alternativa fonte de silício. A forma de sodalita foi produzida com a presença de quartzo, derivados da cinza de carvão, onde a análise revelou a

formação de aglomerados com uma área superficial específica de 10 m²/g, sendo aplicada como catalisador na produção de biodiesel, apresentando ótimas condições em uma concentração de catalisador de 4% em massa (m/m) e uma razão molar de 12: 1 (metanol: óleo). Isto é 95,5% em massa para ésteres metílicos durante 2 horas de tempo de reação. Estas condições demonstram o alto potencial da zeólita sodalita como um produto de baixo preço para ser usado como um catalisador heterogêneo em uma escala industrial.

A aplicação de cinzas volantes para sintetizar zeólitas mostra que um aumento de alcalinidade, relação Si / Al, tempo e temperatura tende a influenciar a capacidade de adsorção gás benzeno, apresentando resultados muito encorajadores quanto à sua capacidade de adsorção, demonstrando uma relação de adsorção do gás benzeno de até 66,51%, sendo possível utilização em grande escala (WEI, 2013).

Segundo RAMÍREZ (2018), o residual de cinzas volantes de uma central elétrica a carvão, quando tratadas hidrotermicamente, resultaram em zeólita com alta área de superfície e teor de ferro. Este material surge como um catalisador Fenton economicamente viável para o tratamento de águas residuais poluentes orgânicos, em particular, para a descoloração.

A partir de argilas e do Caulim pode ser sintetizada zeólitas do tipo A e sodalita com baixo custo e com alta pureza, sendo que a argila natural conduz à fase sodalita e quando calcinada à fase A (RIGO, 2009).

De acordo com MEDEIROS (2016), Zeólitas podem ser obtidas a baixo custo a partir da ativação alcalina do metacaulim, e com posterior tratamento com tensoativo orgânico, sendo o sal quaternário de amônio, visando aprisionar íons amônio na superfície da zeólita e modificar as propriedades químicas do material zeolítico, tornando-as organofílicas, sendo aplicadas como agente viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos.

Através da sílica amorfa obtida a partir das cinzas da casca de arroz, foi possível a síntese de zeólitas utilizando a síntese hidrotermal, através da avaliação de variáveis reacionais, como tempo, temperatura, concentração alcalina do meio e razão Si/Al, obtendo uma ótima formação cristalina da zeólita, demonstrando um processo bastante eficaz, sendo possível ser reproduzida em apenas 48h. (SANTOS, 2017).

3.6- CARVÃO ATIVADO

De modo geral, cinzas de carvão constituem-se de um pó de grãos finos com propriedades pozolânicas, sendo minerais aluminosilicatos, são compostos principalmente por partículas vítreas e esféricas constituídas tanto pela fase amorfa quanto pela fase cristalina (QUEROL et al., 2002).

O carvão ativado (CA) pode ocorrer a partir de qualquer substância orgânica que tenha elevado teor de carbono em sua composição apresenta uma forma micro cristalina, preparado a partir de um material carbonáceo poroso, que contém uma estrutura interna de poros bem desenvolvida com uma elevada área superficial e alta porosidade que consiste de micro, meso e macro poros, possuindo uma elevada área superficial e contendo uma variedade de grupos funcionais na sua superfície. Devido extensa área superficial específica, atua como excelente adsorvente, sendo utilizado para tratamento de água, controle de emissão de poluentes, usos medicinais, catalisadores e suportes catalíticos, entre outras aplicações (RAMOS et al., 2009).

O pó de carvão é muito utilizado na composição de areia verde de moldagem e é conhecido como “Cardiff”. Sua adição na mistura visa principalmente reduzir a expansão da sílica, evitar a penetração do metal líquido no molde de areia verde, melhorando assim o acabamento final da peça. Esse contato com o metal líquido faz com que ocorra a liberação de partículas de ferro, causando a impregnação do metal em meio a areia e ao carvão. Para a síntese de zeólita não são removidas essas partículas de metal, então a reação de ativação do carvão que está presente na amostra contém teores de ferro e essa impregnação do carvão ativado com óxidos metálicos fornece uma matriz sólida com maior porosidade, alterando suas propriedades de adsorção. Os óxidos de ferro são comumente utilizados como catalisadores heterogêneos em processos de oxidação de poluentes em efluentes líquidos, devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo (SILVA et al., 2017). Essa impregnação do carvão ativado, tem o intuito de melhorar a sua capacidade de oxidação catalítica no processo de degradação de corantes dos efluentes líquidos industriais (CHENG et al., 2017).

3.7 Aplicação da zeólita

Há uma enorme gama de aplicações para esse tipo de Zeólita sendo um material extremamente promissor como trocador iônico em remoções de dureza da água.

A aplicação em como finalidade de analisar a atividade da zeólita X como abrandador de águas duras, devido o elevado potencial como trocador iônico relacionado com o custo de produção relativamente baixo comparado com os demais processos.

As águas duras são aquelas que contêm quantidades elevadas de sais de cálcio e magnésio estando presentes como bicarbonatos, cloretos ou sulfatos, onde esses sais resultam em precipitados insolúveis com o sabão e o sulfato; o carbonato ou o silicato de cálcio formam incrustações que baixam a condutividade térmica nas caldeiras.

Na atualidade, reconhece-se com clareza a importância da preparação conveniente da água para a indústria química (SHREVE et al., 1977).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), uma água é designada por água muito dura quando apresenta uma concentração em carbonato de cálcio superior a 180 mg/L; dura com concentração entre 120 e 180 mg/L, moderadamente dura entre 60-120 mg/L e macia quando os teores em carbonato de cálcio são < 60 mg/L.

A dureza é usualmente expressa em termos de sais de cálcio e de magnésio dissolvidos, calculados em equivalentes de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio.

A unidade que se usa para exprimir as análises de água é o ppm, a partir do qual se estabelece uma escala de classificação quanto à dureza, mas pode ser medido em grau francês e em graus alemão, entre outros.

A escala alemã considera a concentração destes íons em termos de CaO, onde cada grau alemão (1 °dH) equivale a 10 mg de CaO/L⁻¹ ou 10 ppm de CaO.

A Tabela 3 mostra a escala de dureza da água em graus alemães.

Tabela 3 – Escala de dureza da água em graus alemães.

CaO/ °dH	Classificação da água
0 – 4	Muito branda

4 – 8	Branda
7- 12	Semi-dura
12 – 18	Dura
18 – 30	Bastante dura
>30	Muito dura

Fonte: Adaptado de Shreve, R.N. e Brink Jr., J.A (1977)

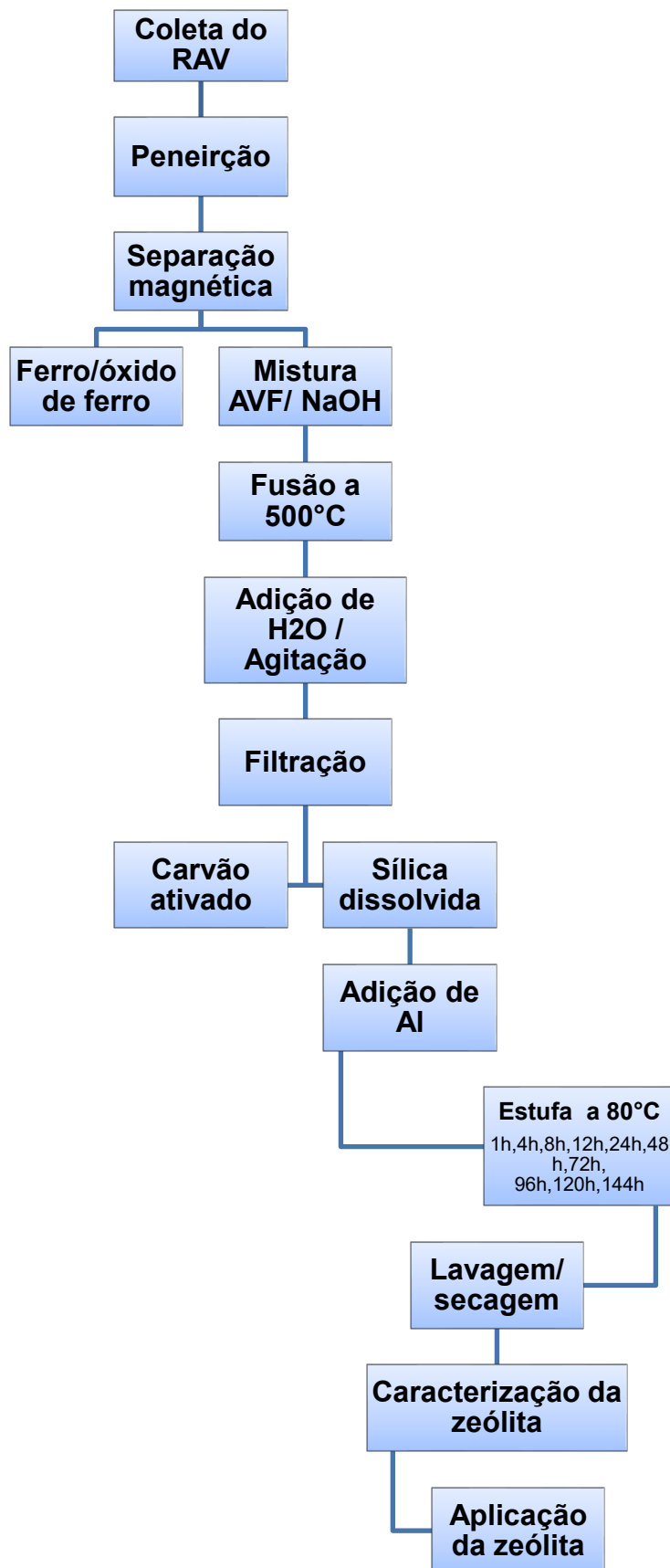
Os abrandamentos da água podem ser realizados por diferentes métodos, dependendo da finalidade a que se visa e cada indústria tem suas exigências especiais de tratamento de água. E o termo Abrandamento se aplica aos processos que removem ou reduzem a dureza da água.

4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para verificar o potencial da utilização da areia verde de fundição será feita a caracterização da mesma. A seguir estão apresentadas as diferentes técnicas de caracterização do material.

O procedimento para síntese da zeólita e obtenção dos dos materiais adsorventes podem ser observados na Figura 5, sendo apresentados todas as etapas do processo.

Figura 5: Etapas do processo de síntese da zeólita e materiais adsorventes.



Fonte: Autor (2021)

4.1 - Coleta do residual de areia verde

A coleta do residual de areia verde foi realizada em uma empresa de fundição de metais localizada na cidade de Apucarana – Paraná, com a devida autorização dos responsáveis locais. A coleta foi realizada no descarte da areia de fundição ao qual seria destinado ao aterro sanitário pelo gerente responsável pelo setor de fundição, seguindo todas as normas e procedimentos especificados pela NBR 10.007 da ABNT.

O tipo de coleta selecionado foi de amostra composta, sendo realizado a composição de amostras simples (sub-amostras) retiradas ao acaso dentro da área uniforme, e misturadas para representar melhor a composição do resíduo.

As amostras de RAF foram acondicionadas em recipientes plásticos estéreis e encaminhadas ao laboratório para posterior caracterização material, síntese zeolítica e ativação do carvão remanescente.

4.2- Preparação do RAF.

Após a coleta do residual e acondicionamento é necessário que seja feita uma preparação para que a síntese do material zeolítico ocorra sem nenhuma interferência.

Então RAF passa por um processo onde o material é peneirado para retirada de impurezas que estão contidas na mistura, como folhas de árvores, pedras e pedaços de materiais diversos (madeiras, metais, plásticos).

O processo é todo manual, utilizando peneira para areia fina com malha de arame 8x28 que é capaz de reter esse tipo de impurezas, que irão causar interferências na síntese.

Aro	Tipo	Malha Arame	Peso Unitário
50	Areia	8x28	0,431
55		8x28	0,532
60		8x28	0,649

Fonte: Castellano Industria Metalurgica, 2020

4.3 - Separação magnética do ferro

A separação é feita colocando 100g do residual em recipiente de material plástico, onde possa ser dispersado formando uma fina camada e em sequencia é submetido a um Imã de Neodímio para retirada de partículas de ferro que estão presentes na areia de macharia.

O Imã escolhido foi o de Neodímio por se tratar de ser um imã com grande potencial atrativo, onde com apenas 2cm de diâmetro pode suportar uma carga de 9kg com sistema de pesca magnética, demonstrando um grande potencial magnético para retirada das partículas de Ferro.

4.4 - Utilização do Ferro

O Ferro extraído no processo de separação magnética pode ser um material promissor quando aplicado em processos oxidativos avançados como Fenton e Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO).

DUARTE et al. (2013) avaliaram a impregnação de partículas de ferro no carvão ativado empregado como catalisador para o tratamento de um efluente têxtil pela reação de Fenton em um reator contínuo de leito empacotado.

Em geral, a combinação de H_2O_2 com radiação UV, O_3 (que serão tratados mais adiante) e sais de ferro (reagente de Fenton) geram radicais hidroxila, que como já visto, possuem alto poder oxidante (PERA-TITUS et al., 2004).

Há estudos sobre a aplicação de barreiras permeáveis reativas instaladas em vários países utilizam esse processo para degradar compostos presentes em águas subterrâneas, essa tecnologia vem sendo reconhecida como uma maneira eficiente e

de alto custo-benefício na remoção de contaminantes (SATAPANAJARU et al., 2003).

4.5 - Síntese da Zeólita

Pesou-se do residual de areia de fundição adicionando NaOH Veltec com pureza de 99% em uma proporção de 1:1,5. Essa mistura foi macerada por aproximadamente 4 min. até que esteja completa a homogeneização da areia com o NaOH.

Após a homogeneização foi transferido uma massa de 20g da mistura a um cadinho de porcelana de capacidade de 200 ml com tampa e fechando totalmente para que não ocorra perda de carbono durante a reação. Leva-se o cadinho a mufla com temperatura de 500° C pelo período de 1h. A reação descrita foi realizada em triplicata. Retirou o material da mufla e transferiu a um dessecador para o resfriamento da amostra. Então adicionou 50 ml de H₂O seguido de agitação até a completa solubilização do material. Então as três amostras são transferidas a um agitador magnético Edutec modelo EEQ9010 por 30 minutos até a dissociação ficar homogênea.

A solução é filtrada com papel filtro qualitativo Qualy de poros 14µm em bomba peristáltica Primatec modelo 131 de 2m³/h, onde é separado o carvão da sílica dissolvida. O carvão remanescente é separado e armazenado para posterior processo.

A Sílica extraída na reação está dissolvida na solução, ao qual será adicionado aluminato de sódio na razão de 1/1(Si/Al) até a formação de um gel. Para que essa razão ocorra é necessário que faça uma análise para determinação de Sílica total, para que se possa determinar a quantidade de alumínio a ser adicionado.

Como os calculos efetuados adiciona -se o aluminato de Sódio para o volume de sílica dissolvida em um becker em um agitador magnético por um período de 30 min.

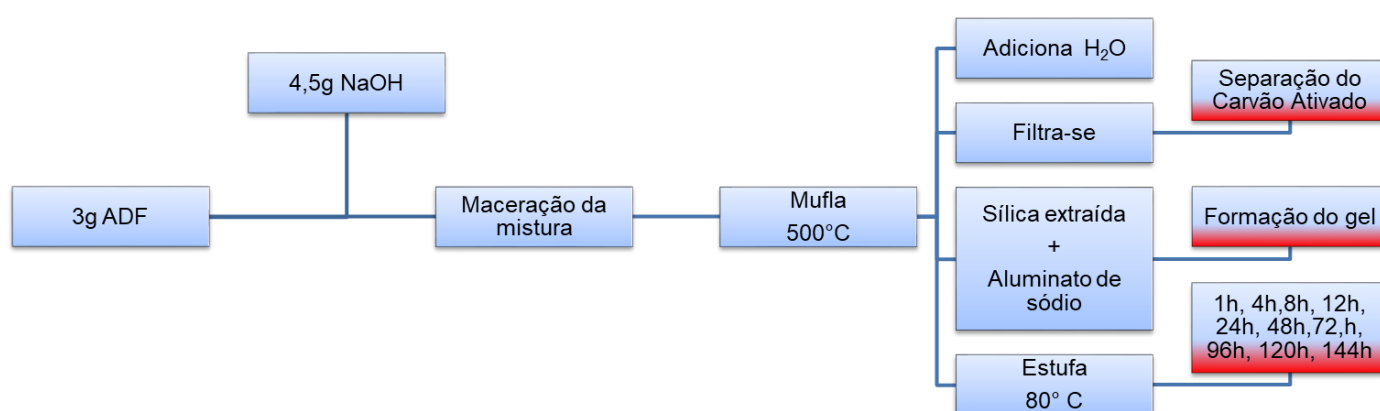
O gel formado na reação é separado em 10 alíquotas com volume de 50 ml em recipientes de polietileno com tampa e levado a estufa com temperatura de 80° C e retirado em tempos de 1h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h,72h, 96h, 120h, 144h.

Após o tempo estimado filtrou o material em bomba peristáltica com papel filtro de poros 14µm efetuado a lavagem com água destilada.

A quantidade de alumínio adicionado a Sílica, juntamente com o tempo de cristalização foram estritamente controlados uma vez que ambos os parâmetros são essenciais para evitar a formação de outras fases à zeólita que se deseja obter quando está sendo formada (Chang et al, 1998; Wang et al., 2008).

A síntese pode ser representada através do fluxograma da Figura 06, destacando todas as etapas do processo.

Figura 6: Representação da síntese da zeólita.



Fonte: Autor (2021).

4.6- Síntese e ativação do carvão.

A ativação do carvão ocorre em parte do processo da síntese da zeólita através do processo químico alcalino com NaOH de pureza de 99%. A mistura de carvão e areia é macerada com NaOH até a completa homogeneização e transferido a um cadinho de porcelana fechando totalmente para que não ocorra perda de carbono durante a reação. Leva-se o cadinho a uma mufla com temperatura de 500° C pelo período de 1 hora, aguarda o resfriamento da amostra e adiciona-se 50 ml de H₂O seguido de agitação até a solubilização e homogeneização do material.

A próxima etapa é a filtração, onde é separado o carvão da sílica dissolvida. Após a separação lava-se o carvão diversas vezes e então leva-se a estufa a temperatura de 100°C por um período de 120 min.

5 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1 - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para o conhecimento do teor de sílica presentes na solução, obtidas após os respectivos experimentos de fusão alcalina.

Esta técnica é baseada na absorção por átomos de energia de uma fonte luminosa externa que emite riscas espectrais que corresponde à energia necessária para uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, num comprimento de onda característico (WILLARD et al., 1974). A coloração das chamas ocorre devido ao fenômeno de emissão espectral, onde uma certa espécie atômica, neutra e no estado gasoso fundamental, é capaz de absorver radiações com comprimento de onda iguais aos que ela emite, ao ser excitada aos níveis de energia mais elevados.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica, na qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. Para isto, utiliza-se lâmpada de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos, conforme o elemento a ser analisado. O processo empregado consiste em introduzir a amostra em forma de um aerosol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama, então, provoca a atomização da amostra.

As amostras foram diluídas a partir do original a fim de que as leituras de absorção caíssem na faixa linear de trabalho do método e encaminhada ao laboratório particular denominado LABSAM (Laboratório Ambiental) localizado na cidade de Maringá.

As leituras de absorbância dos padrões e das amostras foram feitas em triplicata, sendo os resultados apresentados pela média dos valores obtidos. A série de medidas relacionou a concentração dos íons conhecida com a absorbância, possibilitando determinar a concentração de Sílica presente na amostra em solução.

5.2 - Difração de raios X (DRX)

O ensaio de difração de raios X analisa o nível de cristalinidade da amostra, permitindo a identificação de fases quanto ao seu arranjo atômico, classificando quando amorfa ou cristalina e, pode até ser utilizada para quantificar elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Os dados gerados podem ser comparados com um banco de dados específico, o que contribui para a caracterização da amostra. Isso é possível devido ao fato dos átomos organizarem-se em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, portanto quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, outro feixe de raios é difratado, produzindo então a característica do elemento (CALLIGARIS et al., 2015)

As análises foram realizadas no laboratório LABMULT da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca, Buker , modelo D2 Phaser, operando com tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA).

5.3 - ANÁLISE ESTRUTURAL POR FTIR.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), é uma análise, onde a energia no infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa entre o visível e das micro-ondas. A faixa de maior utilidade está situada entre o comprimento de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, denominado de infravermelho médio, correspondentes as vibrações moleculares dos compostos químicos orgânicos, fazendo com que todos os elementos químicos presentes numa espécie sejam excitados por um feixe policromático de raios x com energia suficiente para que haja vibrações com estiramento ou de deformação, emitindo radiações características secundárias, sendo dispersas por cristais sendo captadas e identificadas por detectores e apresentadas em forma de bandas de adsorção (HERNÁNDEZ, 2016).

As zeólitas a partir da AVF foram caracterizadas através do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). O espectro foi obtido em espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho médio por transformada de Fourier MIR-FTIR .

Foi utilizado o modo de análise UATR e os espectros foram coletados em transmitância, com varredura de 256 scans e resolução de 2 cm^{-1} , na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

5.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Entende-se por análises térmicas um grupo de técnicas nas quais uma ou mais propriedades de uma amostra são monitoradas em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é aumentada, de forma controlada sob uma atmosfera específica.

Os métodos refletem mudanças tanto de natureza física quanto química na amostra, permitindo obter informações referentes à variações de massa, estabilidade térmica, água livre e ligada, pureza, ponto de fusão e ebulição, calor de fusão e calor específico, transições vítreas e etc.

O princípio da termogravimetria (TG ou TGA) consiste no monitoramento da massa da amostra em função da temperatura a qual ela é submetida em uma atmosfera controlada. Um gráfico, chamado termograma ou curva de decomposição térmica, é gerado, registrando a massa (ou percentual da massa) em função da temperatura.

A análise termogravimétrica foi utilizada para estabelecer a temperatura de requeima dos materiais. Essa técnica consiste em avaliar a variação da massa da amostra em função da temperatura, sendo caracterizada como um ensaio destrutivo. A importância desse ensaio é devido à necessidade de referência de controle de queima de acordo com a temperatura máxima suportada pelo material até sua perda total de massa. Com o TG pode-se definir patamares de queima e temperatura final, possibilitando o melhor controle de queima conforme o tipo de amostra, visando a um melhor potencial de efeito pozolânico.

6 - APLICAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

6.1 - APLICAÇÃO NO ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA

A zeólita escolhida para ser realizados os testes foi a denominada de Z-7, pois de acordo com os dados obtidos e comparados por DRX com o difratograma de uma zeólita FAU, mostrou-se que sua cristalinidade é muito semelhante.

De acordo com PACE (2000), um maior tempo de envelhecimento, favorece a obtenção de materiais zeolíticos, resultando assim a conversão dos cristais em fases cristalinas mais estáveis, favorecendo a síntese de zeólitas puras, sem a presença de material amorfo, dando um melhor resultado na aplicação desse material.

6.2 - PROCEDIMENTOS DA APLICAÇÃO

O estudo da capacidade de troca catiônica da zeólita X de íons Na^+ por íons Ca^{2+} foi realizado levando-se em consideração a influência de fatores tais como: a concentração de Ca^{2+} , o tempo de contato da zeólita com a solução de água dura, o pH, a relação massa da zeólita/concentração de Ca^{2+} .

Soluções contendo íons Ca^{2+} foram preparadas de modo a se obter concentrações correspondentes água muito dura.

Para a determinação da concentração das soluções estudadas, utilizou-se fotometria de chama, com o equipamento marca Analyser modelo 910, que trabalha com o gás tipo GPL e uma pressão de ar entre 10 a 15 lb/POL², gerado por compressor externo. A calibração do aparelho foi realizada com solução padrão de Ca com concentração de 20ppm da marca Analyser.

A curva de calibração foi preparada com soluções de Ca cujas concentrações encontravam-se dentro da faixa de estudo.

Ressaltando que embora as águas duras sejam compostas majoritariamente por íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , o estudo foi realizado levando em consideração apenas a concentração de íons Ca^{2+} .

Devido a pequenas quantidades de soluções e também a pequenas quantidades de zeólita utilizadas, o uso da fotometria de chama é perfeitamente justificável, pois ao realizarmos titulações complexiométricas necessitaríamos de

volumes relativamente elevados, ressaltando que erros também são maiores quando comparado com o Fotômetro de chama tais como ajuste de PH entre 8 e 10 e interferências que podem ser geradas com a presença de cobre, cobalto, níquel e ferro que acabam bloqueando o indicador.

6.3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO

Alíquotas de 20mL de soluções contendo 90, 100 e 120ppm de Cálcio foram colocadas em Becker de 50ml separados. A cada tubo, foi adicionado 50 mg da zeólita A na forma sódica. Este sistema foi submetido a agitação mecânica por 1 h, em velocidade média. Após o tempo estimado de agitação, permaneceram em repouso por mais 1 h de modo a permitir que o sistema atingisse equilíbrio. Cada solução foi filtrada com bomba peristáltica Primatec, modelo 131 de 2,3m³/h usando papel de filtro qualitativo Qualy de poros 14µm e logo após, as concentrações de Ca foram medidas por fotometria de chama.

6.4 - EFEITO DO TEMPO

Alíquotas de 20mL da solução contendo 90ppm de Ca (água bastante dura) foram transferidas para 5 Becker de 50ml. A cada tubo foi adicionado 50mg da zeólita A. Após a adição da zeólitas, os béckers foram submetidos à agitação por períodos diferentes, variando de 1 a 4h. Após este procedimento, cada tubo permaneceu em repouso por 1h. Então as soluções foram filtradas e medidas por fotometria de chama.

6.5 – EFEITO DO PH

Para a análise, em 4 béckers de 50ml foram adicionadas alíquotas de 20mL de solução 90ppm de Ca, logo após as soluções tiveram o pH ajustados para 4, 7, 10 e 12 com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, medidas em equipamento medidor de pH digital Tecnal modelo R-Tec7/1-MP e adicionados 50 mg da zeólita X. O sistema foi então submetido a agitação por 1h, permanecendo em

repouso por mais 1h. Logo após, as soluções foram filtradas em bomba peristáltica Primatec modelo 131 de 2,3m³/h com filtro qualitativo Qualy de poros 14µm e analisadas por fotometria de chama.

6.6 - ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS COLETADAS

As amostras foram cedidas por um técnico de uma empresa ao qual são coletadas e utilizadas pela empresa após os devidos tratamentos.

Para a análise, foram utilizados 2 Becker, adicionadas alíquotas de 20mL de amostras de água recolhidas de poços artesianos (amostras 1 e 2) e posteriormente adicionados 50mg da zeólita X e submetido a agitação por 1h, seguida de 1h de repouso. As soluções foram filtradas e analisadas por fotometria de chama.

6.7 - EFEITO DA QUANTIDADE DE MASSA DE ZEÓLITA

Para a análise foram utilizados 6 Becker com alíquotas de 20mL de solução 90ppm de Ca e posteriormente adicionada em cada becker a quantidade de 5, 10, 20, 50, 80 e 100mg respectivamente da zeólita A e submetido a agitação por 1h, seguida de 1h de repouso. As soluções foram, então, filtradas e analisadas por fotometria de chama.

7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais zeolíticos sintetizados neste trabalho, bem como a discussão acerca dos mesmos.

Por fim, são apresentados e discutidos os resultados preliminares da aplicação das zeólitas trocador ionico no abrandamento de dureza em águas, sendo apresentados a seguir de forma individualizada para caracterização e propriedades dos materiais estudados.

7.1- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O ensaio realizado pela empresa LABSAN demonstrou conforme o relatório de ensaio n°. 1852.20202.B-V.O sendo que os resultados foram obtidos de acordo com as referências metodológica utilizada para parâmetros de Sílica total utilizando a metodologia SM 4500- Sílica (Sílica total e dissolvida), utilizando referência Normativa – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition* obtendo assim o resultado de sílica total de 880,0 mg/L com limite de quantificação de 0,5mg/L.

Isso demonstra que após a reação de extração de Sílica pelo processo de fusão alcalina a amostra possui uma grande quantidade de sílica dissolvida o que garante um excelente processo para extração quando comparado com outros métodos.

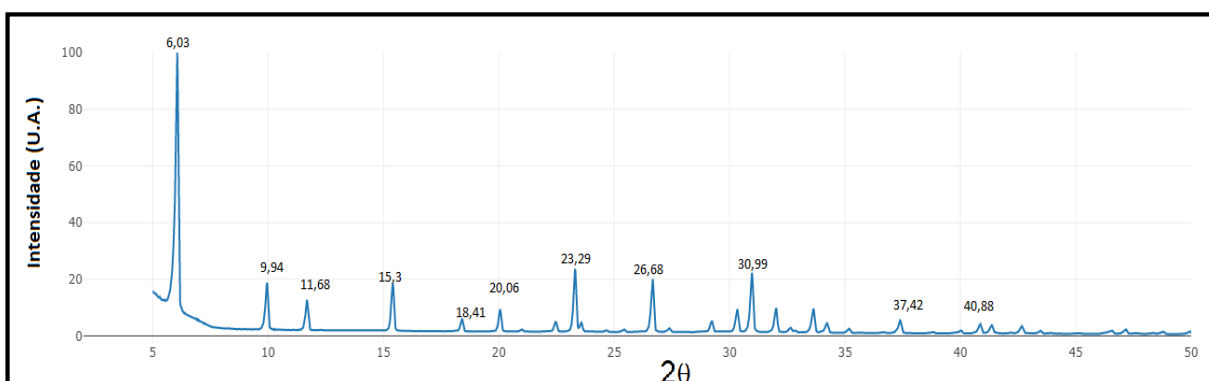
7.2 - Difração de Raios X (DRX)

A análise foi utilizada para determinação da cristalinidade das amostras sintetizadas e verificar se a zeólita foi formada.

Com base nos difratogramas obtidos, observa-se a presença de picos correspondentes entre as amostras com mesmos parâmetros de síntese, porém com intensidades diferentes.

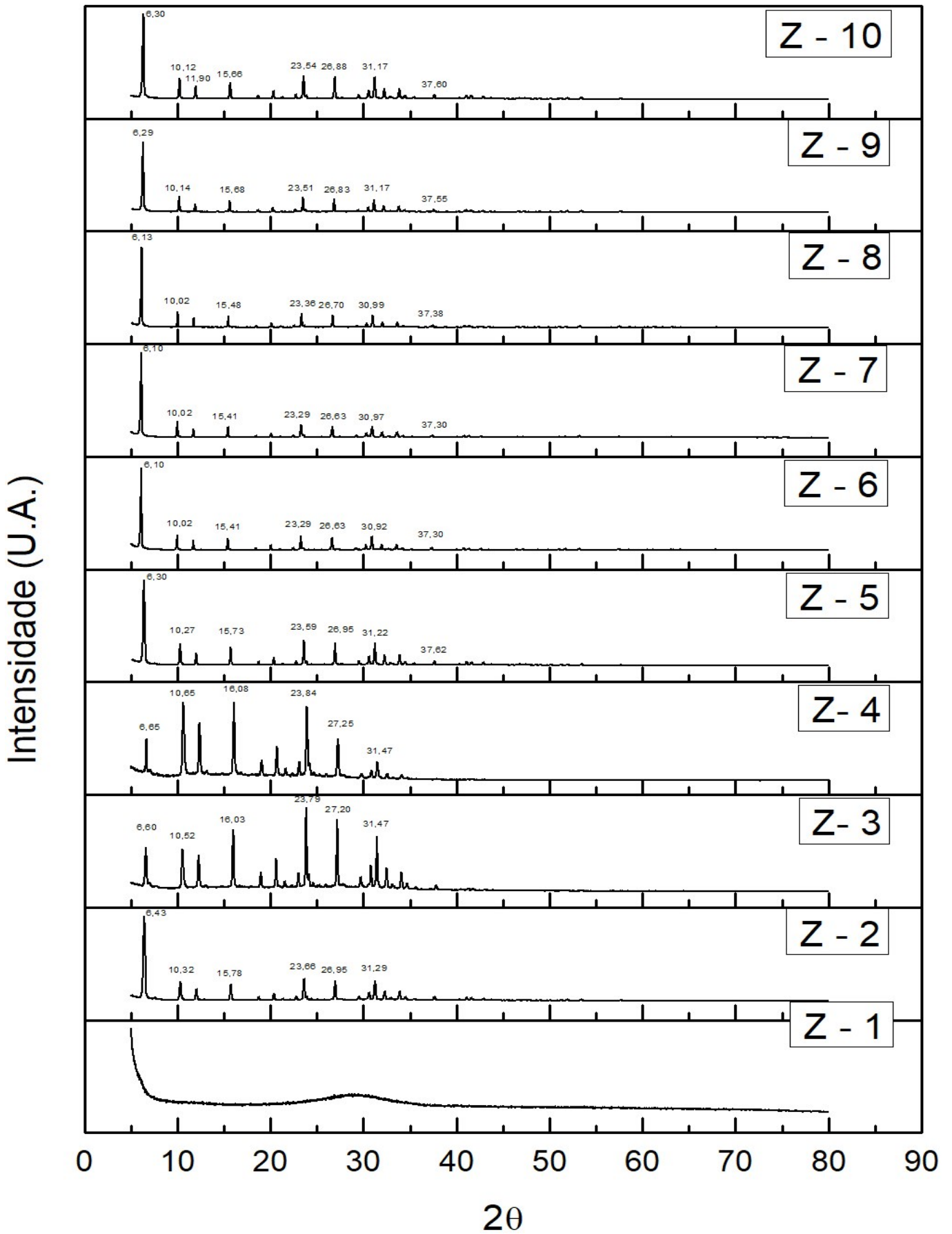
Quando comparamos o difratograma de uma zeólita FAU com a sintetizada, podemos observar que os picos coincidem com os especificados na literatura, demonstrando que os processos aplicados na síntese proporcionaram grande sucesso na obtenção da zeólita.

Figura 7 – Difratograma da zeólita FAU.



Fonte: IZA (International Zeolite Association) – 2021

Figura .11 – Difratograma de comparação das zeólitas sintetizadas de Z1 a Z10.



Comparando entre os diferentes parâmetros de tempo de cristalização, observa-se que há semelhança na presença de picos presentes nas amostras. Os picos correspondentes mostram que há cristalinidade entre as amostras sintetizadas e que houve formação de zeólita a partir de 4 horas em estufa podendo ser comparada ao difratograma padrão da zeólita FAU (IZA) onde observa-se a presença de picos correspondentes, indicando que houve formação de zeólita. De acordo com Anuwattana e Khummongkol (2009), maiores tempos de cristalização acabam levando à síntese de estruturas mais estáveis e com menores tamanhos de poros.

Para a temperatura trabalhada de 80 °C verificou-se a formação de zeólitas mais termodinamicamente estáveis, à partir de 4 horas, evidenciando que com o aumento do tempo de síntese houve aumento da cristalinidade dos materiais, não sendo mais verificada a presença de material amorfo.

Assim, essas transições são consistentes com a regra de estágios de Ostwald, em que estruturas metaestáveis se transformam progressivamente em estruturas termodinamicamente mais estáveis (MALDONADO et al., 2013).

Verifica-se que a conversão hidrotérmica de AVF em zeólitas, a uma concentração mais alta que 1:1 de NaOH, favorece a obtenção de materiais zeolíticos resultando na conversão dos cristais em fases cristalinas mais estáveis, favorecendo a síntese de zeólitas puras, sem a presença de material amorfo. Esta tendência e observação estão em concordância com os trabalhos de ALI et al. (2011) e MALDONADO et al. (2013). De acordo com MALDONADO et al. (2013), há possibilidades de sintetizar zeólitas a partir de soluções usando Na⁺ como cátion extraestrutural, sem o uso de direcionadores orgânicos.

Para conversão de AVF em zeólita, verificou-se que alguns parâmetros de síntese como, temperatura, tempo de síntese e concentração da solução alcalina, influenciaram no tipo de zeólita sintetizada. Essa tendência também pode ser verificada nos trabalhos de KHAJAVI et al. (2010), BIESEKI et al. (2013) e ALDAHRI et al. (2016).

Observa-se que a presença de material amorfo nos materiais sintetizados com AVF pode estar associado a sílica da AVF estar em seu estado amorfo, o que facilitaria a dissolução em NaOH no momento da fusão e dessa forma auxilia a síntese de materiais zeolíticos (CARDOSO et al., 2015; CHENG et al., 2012).

HAMILTON et al. (1993) cita o uso de diferentes fontes de sílica na síntese de zeólita X e conclui que o uso de diferentes fontes de sílica influencia significativamente

nos resultados das sínteses, com produtos de diferentes tamanhos de partículas, diferentes taxas de conversão e diferentes quantidades de fases em zeólitas.

7.3 - Análise estrutural por FTIR

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica bastante útil na caracterização de estruturas zeólitas, sendo utilizada para obter informações sobre as frequências vibracionais das ligações T-O-T (T= Si ou Al) presentes nas zeólitas.

As figura 10 mostram os resultados das espectroscopias das dez amostras de zeólitas sintetizadas, em transmitância, na varredura de número de onda de 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} das amostras sintetizadas nos diferentes tempos, respectivamente.

As bandas características da estrutura de uma zeólita se encontra na região de 450 a 1100cm^{-1} , que seriam como uma impressão digital. Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades TO_4 (T=Si ou Al) com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O em sua estrutura. As unidades TO_4 primárias são combinadas de diversas formas para formar diferentes tipos de poliedros e consequentemente diferentes estruturas. (OLIVEIRA et al, 2014).

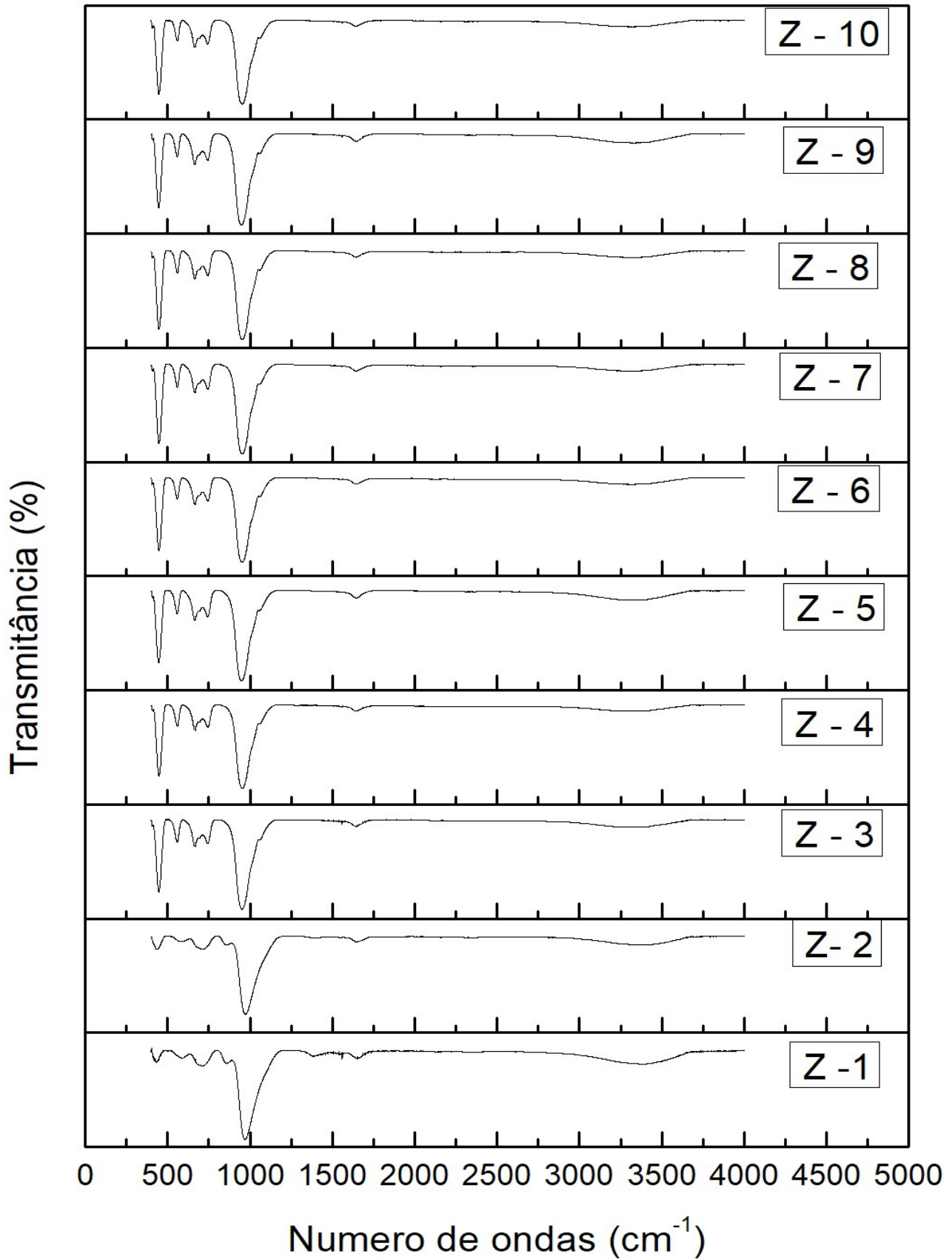
Unidades primárias TO_4 estão ligadas através dos átomos de oxigênio formando um octaedro truncado: unidade sodalita, que é constituída de anéis de 4 e 6 membros.

De acordo com MAIA (2007), em zeólitas comerciais, podemos observar as bandas com número de onda em 3649cm^{-1} , 2334cm^{-1} , 1016cm^{-1} , 793cm^{-1} e 459cm^{-1} , semelhantes ao resultado obtidos nesse trabalho.

Nas zeólitas sintetizadas observa-se as bandas relativas das vibrações internas aos tetraedros TO_4 , uma banda na região de $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, que por sua vez é uma banda característica da ligação Si-O-Al, a qual é atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 de unidades primárias. (MAIA, 2007).

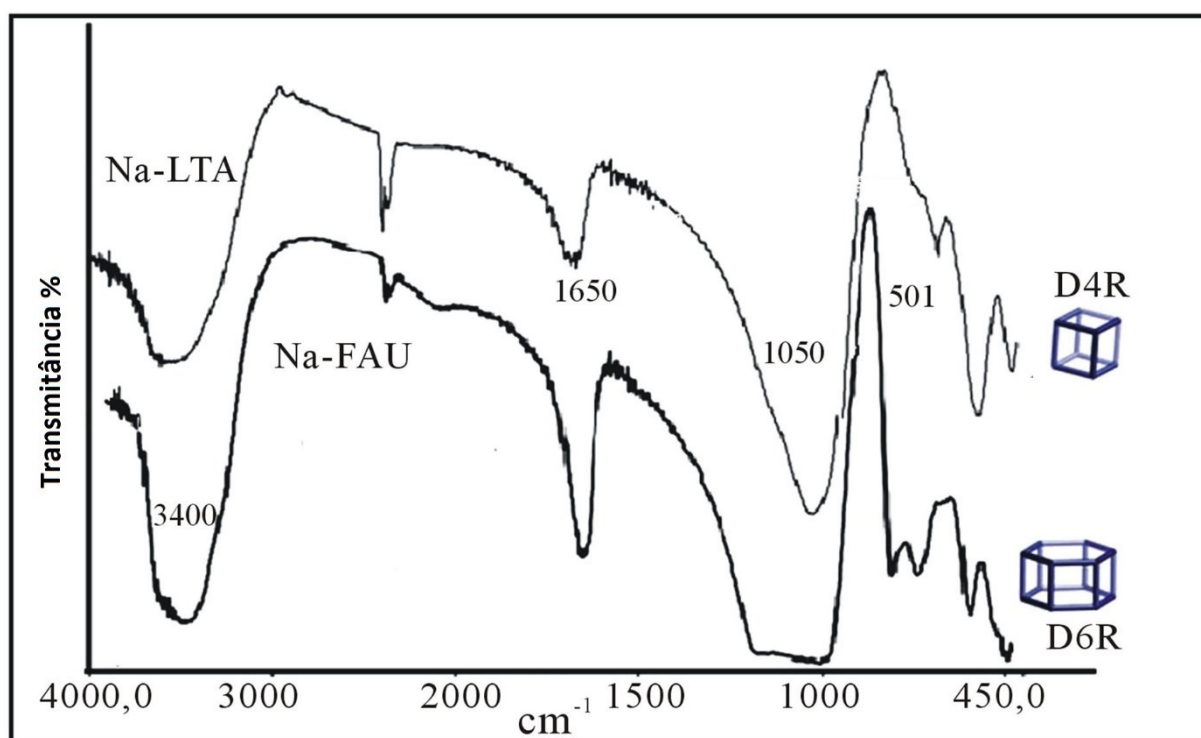
Entretanto, são as bandas ao redor de 456 , 550 e 680cm^{-1} que indicaram a cristalização da zeólita . e outra banda na região de $450 - 500 \text{cm}^{-1}$ atribuída a flexão de ligações T-O (Si, Al). Uma banda em 463cm^{-1} caracteriza a vibração interna (ANDRADE, 2011).

Figura 9 – Espectro da análise FTIR das zeólitas sintetizadas(Z1 a Z10).



As bandas de cristalização aparecem na zona de absorção $501-555\text{cm}^{-1}$ que é atribuída à presença de anéis duplos estruturais de LTA (D4R) e FAU (D6R) zeólitos. Como podemos observar na Figura 13, as zeólitas Na-LTA aparecem bandas fracas na zona $400-500\text{cm}^{-1}$, o que é causado pela deformação por vibração da camada tetraédrica sendo a área de $480-540\text{cm}^{-1}$ particularmente sensível, onde a frequência varia inversamente com o raio iônico dos cátions octaédricos, diferenciando da FAU nessa área que podemos comparar como uma impressão digital, onde podemos comprovar o resultado obtido por DRX que a zeólita obtida é FAU.

Figura - 10 : Espectros de sobreposição de FTIR das zeólitas LTA e FAU.



Fonte: Adaptado de Peña (2013).

Observam-se também as bandas relativas ao estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 , uma na região entre $795-750\text{cm}^{-1}$ devido ao estiramento simétrico dos tetraedros e a segunda na região de $540-590\text{cm}^{-1}$ devido as vibrações de diferentes poliedros da estrutura da zeólita.

As absorções que ocorrem em 1040 a 1020cm^{-1} correspondem às interações Si-O-Si, em 800cm^{-1} temos as interações Al-O e as bandas em 470cm^{-1} são de acoplamento O-Si-O características desta espécie de zeólita (GOMES, 1986).

As bandas observadas próximas a 3500 cm^{-1} ao qual se observa um pico de baixa amplitude, representam o grupo OH é atribuída ao vapor de água, essas moléculas de podem vibrar em diversas maneiras na região de $3600\text{-}3400\text{cm}^{-1}$, envolvem combinações de estiramento simétrico,assimétrico ou flexões.

A ampla banda apresentada entre 3400 cm^{-1} , da zeólita comercial e em torno de 3649 cm^{-1} das amostras sintetizadas pode ser atribuída a pontos de hidroxila (Al(OH)Si) ligando o alumínio e o silício. (KARGE, 2001).

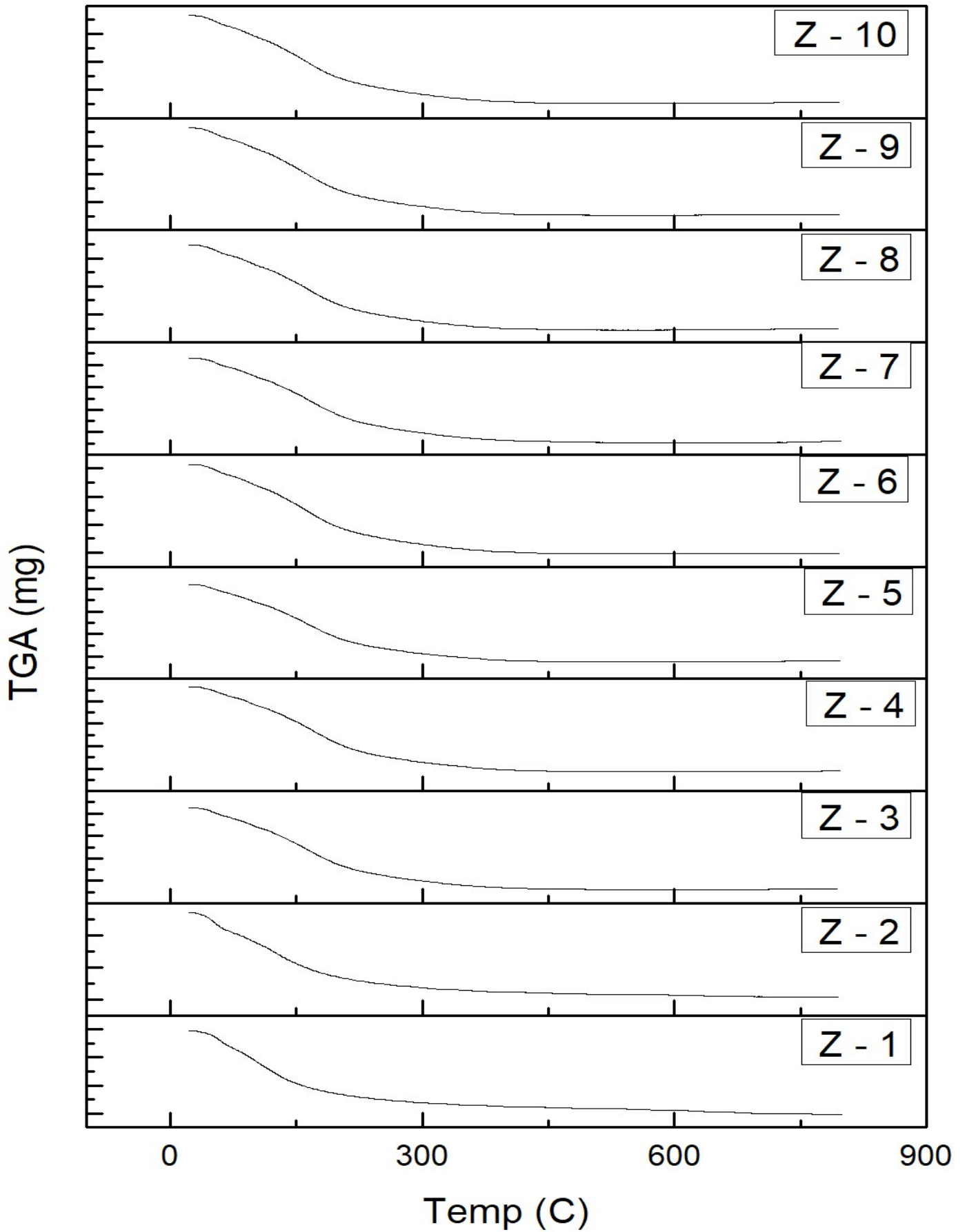
7.4 - Análise Termogravimétrica TG

A análise termogravimétrica revelou uma perda de massa endotérmica devido à desidratação. Essa perda teve início em 50°C e foi quase completa a 400°C , onde de 100 a 280°C está atribuído a eliminação de água intraporo, absorvida na superfície e na faixa de 280 a 370°C é atribuída à desidroxilação, onde muito provavelmente representa a eliminação de resíduos de síntese ou impurezas adsorvidas na superfície do material.

As regiões compreendida entre 25 e 200°C , refere-se a dessorção da água fisiossorvida e de hidratação dos cátions. Regiões entre 200 e 600°C e corresponde a decomposição dos cátions de metais pesados que podem estar na AVF e não foram eliminados, pois para síntese não foi realizado nenhum tratamento térmico para areia, e na região que compreende acima de 600°C segundo o estudo realizado por ALMEIDA et al.(2010) sendo referente a perda de massa devido a desidroxilação das faujasitas.

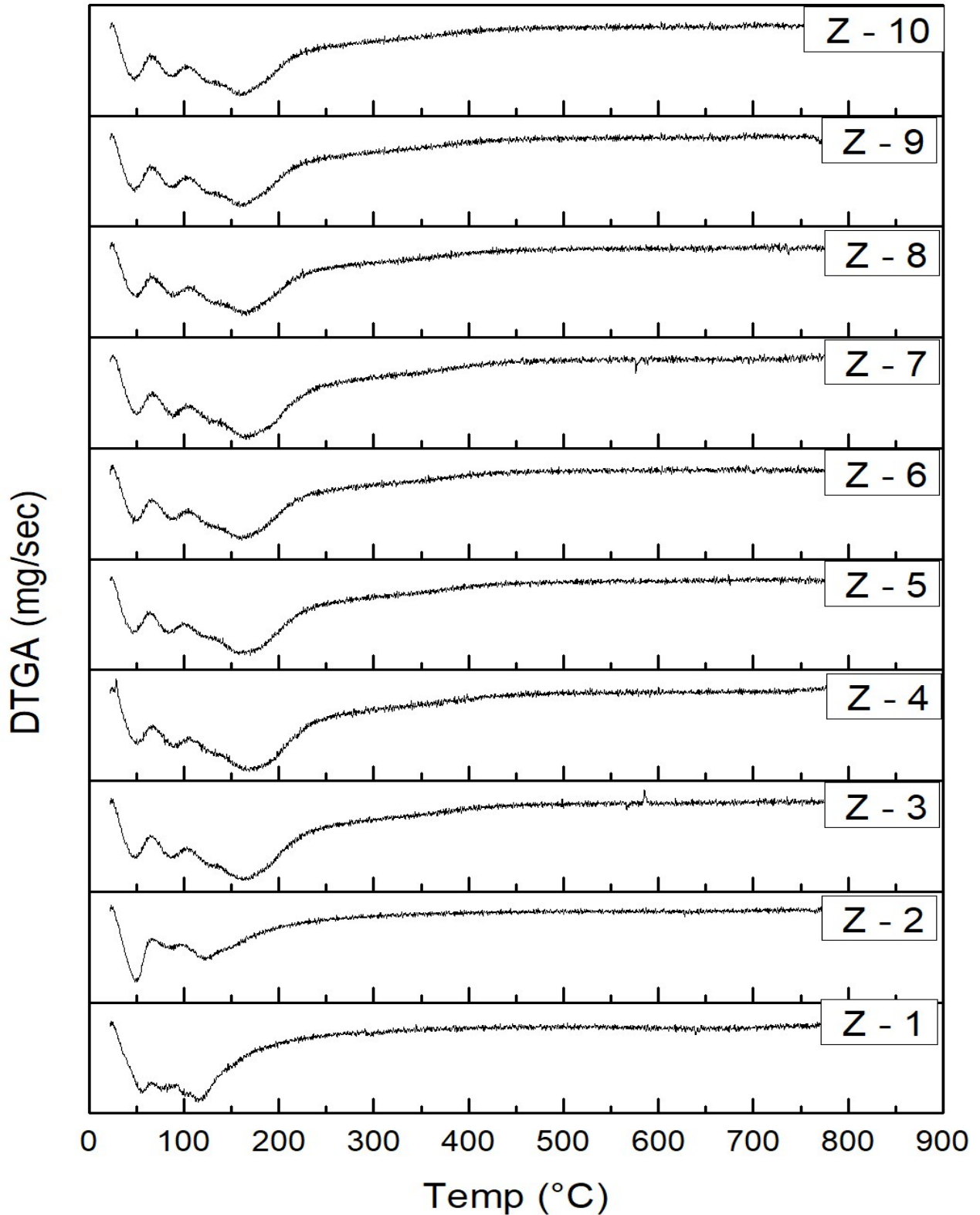
Através dos dados obtidos com a análise termogravimétrica podemos observar que a amostra Z -1 apresentou uma perda de massa de 25% , mas com uma queda menos acentuada após a temperatura de 200°C . A partir da Z-4 a perda de massa se manteve constante até a Z-10 torno em 23% e a faixa de perda de massa também manteve semelhante e está entre 25°C e 400°C e está relacionado a cristalização interna da zeólita.

Figura 11 – Análise termogravimétrica da zeólita sintetizadas de Z 1 a Z 10.



Pode ser observando uma perda de massa em torno de 23% no aquecimento a 800 °C, causada pelo aumento gradual da desidratação, esses resultados estão de acordo com os encontrados para zeólita FAU nas literaturas.

Figura 12 - A curva da derivada (DTG) da zeólita sintetizada.



A curva da derivada (DTG) da zeólita na forma sódica apresentou três eventos envolvendo perda de massa, que pode ser explicado pela aglomeração de partículas, mostrando o intercrescimento dos cristais (SILVA, 2018), cuja temperatura de pico foi a 170°C, essa perda de massa foi de 23% m/m e se dá de forma acentuada. Tal comportamento estaria associado à perda de material com fracas forças de interação com a estrutura da zeólita, e tem sido atribuída a água contida nas supercavidades da estrutura (ANDRADE, 2009).

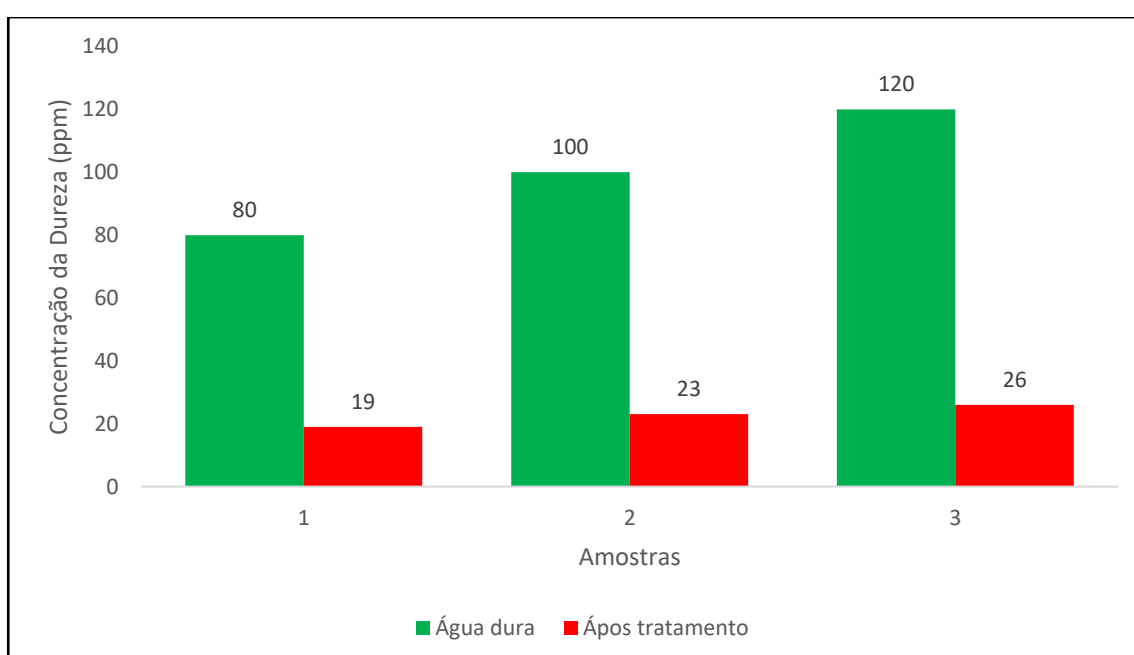
7.5 APLICAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

7.5.1 Efeito da concentração de Cálcio

A Figura 13 mostra o efeito da concentração de cálcio sobre a eficiência da troca catiônica com os íons Na^+ da zeólita X.

Em verde estão representados os valores da concentração de cálcio. Estes valores correspondem a soluções cuja dureza abrange uma faixa que vai desde água bastante dura (80ppm) até água muito dura (120ppm).

Figura 5 – Efeito da concentração de Cálcio com o tempo de 1h.



Em amostras naturais a concentração de Ca^{2+} gira em torno de dois terços da concentração total de sais (SHREVE et al., 1977), enquanto que a concentração de Mg^{2+} vem em segundo lugar. Desta forma, as soluções a serem analisadas foram preparadas de forma a se obter concentração Ca^{2+} compatíveis com estas observações.

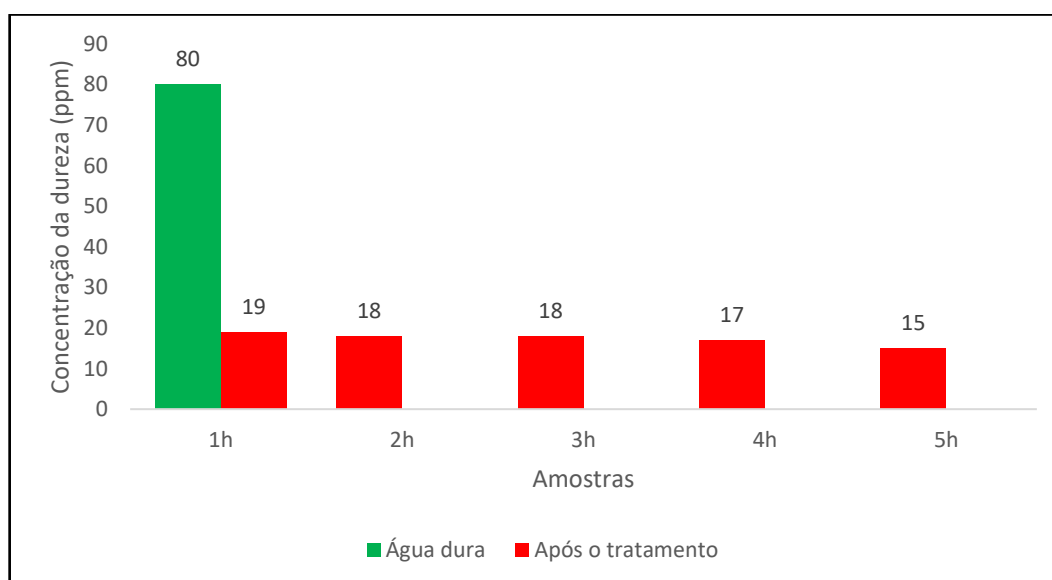
Nos ensaios, foram utilizados 20mL de cada solução juntos a 50 mg da zeólita e após uma hora de agitação mecânica, a concentração de Ca^{2+} foi medida para cada solução, sendo que os resultados obtidos se encontram representados nas colunas vermelhas da Tabela 5.

Os resultados demonstram que a zeólita reduziu a dureza das soluções analisadas em aproximadamente 78%.

7.5.2 - Efeito do tempo

O efeito do tempo sobre a eficiência da zeólita X no abrandamento é mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Efeito do tempo no abrandamento de água dura com a zeólita com tempo de 1h.



De acordo com o gráfico da tabela 5 não são observadas variações significativas nas quatro primeiras horas. A eficiência da zeólita permanece em torno

de 77 a 83 %. A partir da quinta hora de análise, verifica-se um aumento nesta eficiência, que passa a ser de 83 %.

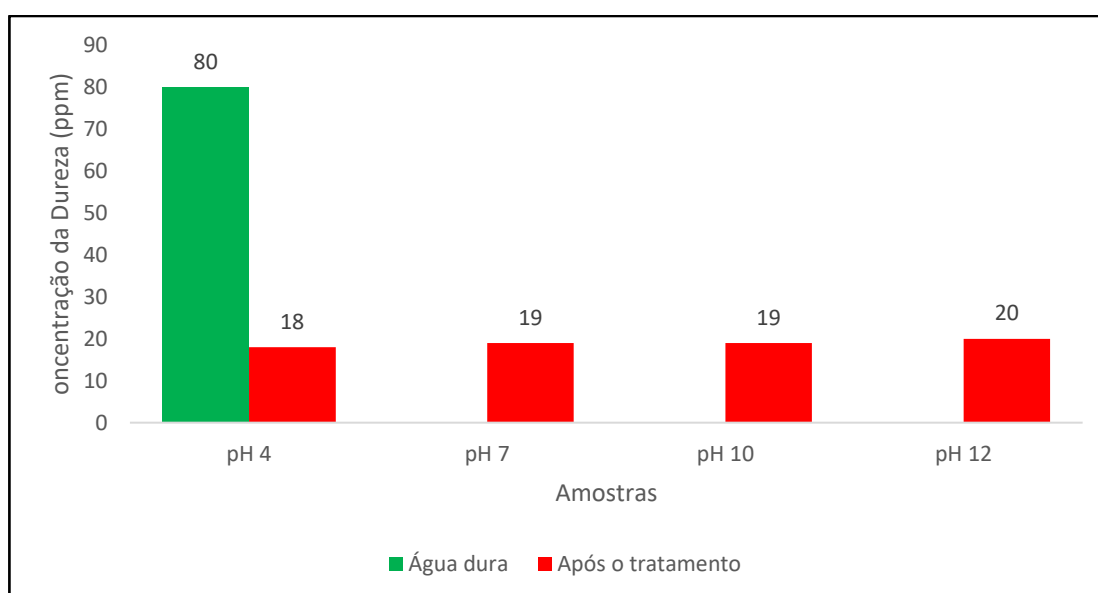
Os resultados obtidos sugerem que, para este determinado tipo de aplicação, não se faz necessário utilizar tempos elevados, uma vez que a troca entre os íons Ca^{2+} da água é feita rapidamente pelos íons Na^+ da zeólita. Isso é interessante para uso em detergentes, pois requerem que a troca iônica ocorra em um curto período (LUCAS, 1992).

7.5.3 - EFEITO DO pH

Neste estudo foram considerados pHs 4, 7, 10 e 12 de forma a abranger uma faixa ampla, sendo que o PH próximo a 10 é comumente utilizado para titulações complexométricas de determinação de Ca. Valores de pHs mais extremos não foram utilizadas de modo a evitar danos ao equipamento do fotômetro de chama.

A Figura 15 mostra a influência do pH sobre a eficiência da zeólita X.

Figura 15 – Efeito do pH no abrandamento de água dura com a zeólita com tempo de 1h.

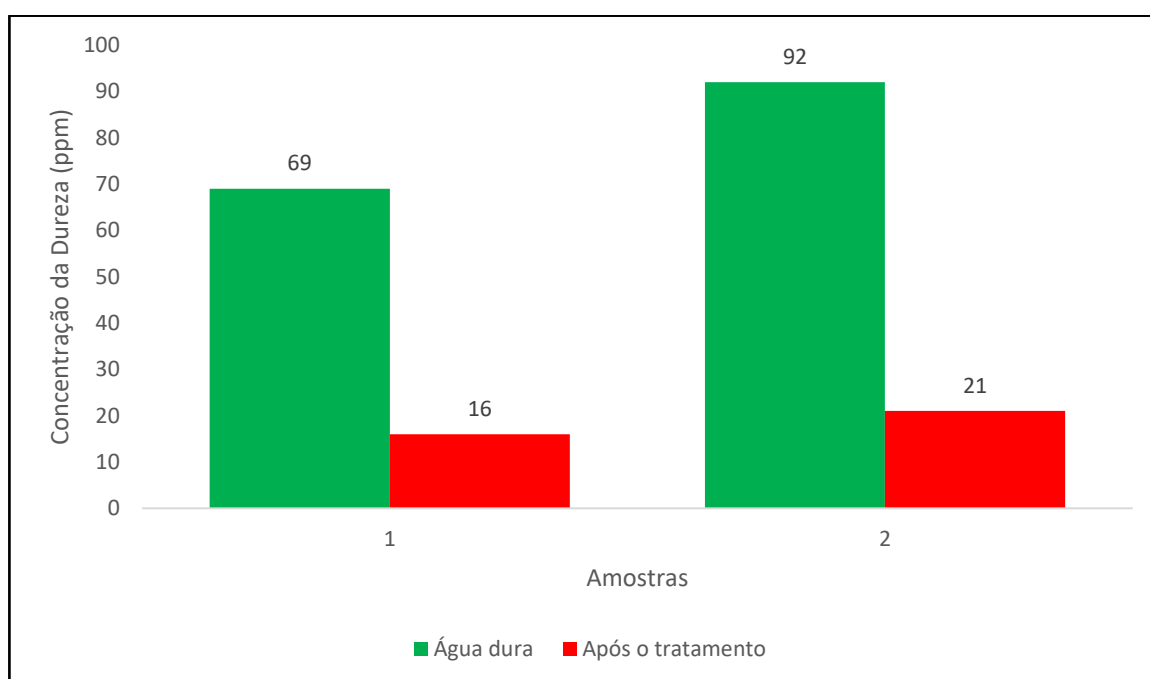


Observou-se que o pH praticamente não interferiu a atividade da zeólita, demonstrado que a mesma pode ser aplicada em ampla faixa de pH.

7.5.4 – Abrandamento de amostras coletadas

Os resultados obtidos no abrandamento de amostras coletadas de poços artesianos estão dispostos na Figura 16.

Figura 16 – Efeito do abrandamento de águas de poços (coletadas) no tempo de 1h.



A escolha da coleta de águas oriundas de poços artesianos deve-se ao fato que são utilizadas por uma ampla quantidade de empresas e essas águas devem ser tratadas antes do uso, pois geralmente possuem elevadas concentrações salinas, em especial sais de cálcio e magnésio.

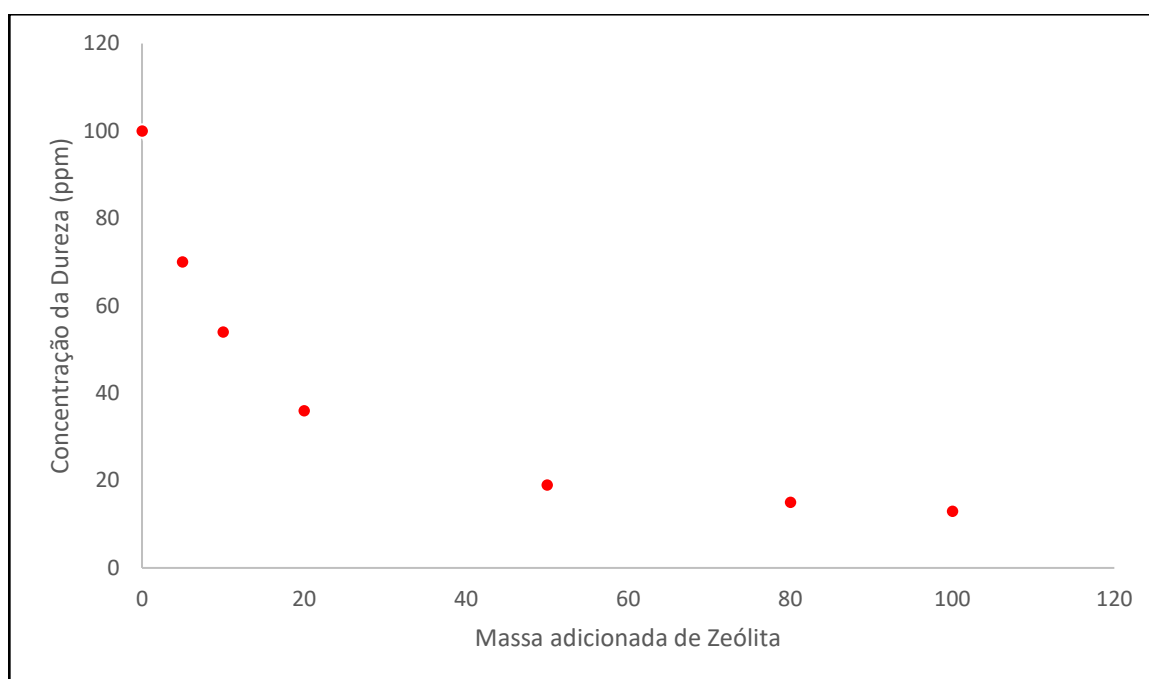
As amostras coletadas não apresentaram uma dureza elevada. De acordo com o gráfico mostrado na tabela 8, embora as amostras possuam diferentes concentrações de Ca^{2+} , verifica uma variação significativa nas concentrações de Ca^{2+} após o abrandamento, semelhantes as obtidas com soluções previamente preparadas.

7.5.5 - EFEITO DA QUANTIDADE DE MASSA DE ZEÓLITA

A análise do efeito da massa adicionada de zeólita é essencial para se determinar qual a quantidade ideal de zeólita a ser utilizada de modo a se obter o melhor rendimento.

A Figura 17 mostra os resultados obtidos neste estudo.

Figura 17 – Efeito da quantidade de zeólita X no abrandamento de água dura.



A quantidade zero de zeólita equivale à solução padrão. De acordo com o gráfico, a eficiência da zeólita tem um aumento considerável com o aumento da massa adicionada. O comportamento da curva sugere que este aumento de eficiência, acaba atingindo um limite, demonstrando que a partir de aproximadamente 50 mg de zeólita adicionada não é visível um aumento significativo no desempenho da zeólita.

8 - CONCLUSÃO

Neste trabalho, conclui-se que as caracterizações físico químicas dos materiais sintetizados foram de extrema importância, apresentando um bom desempenho nas análises morfológicas e estruturais. A síntese das zeólitas pode ser confirmada pelas análises de DRX e FTIR.

De acordo com a análise de DRX, constatou-se uma boa cristalinidade entre todos os materiais sintetizados, com valores próximos para os diferentes parâmetros de tempo e temperatura de síntese.

. Pela técnica de FTIR, as bandas apresentadas para os diferentes parâmetros de síntese mantiveram-se próximos, evidenciando as diferentes vibrações das ligações TO_4 da zeólita.

De maneira geral, foi possível sintetizar a zeólita pelo método de fusão, sendo constatado pelas técnicas de caracterizações físico-químicas, alcançado todos os objetivos previstos neste trabalho.

Como pode ser visto nos difratogramas de raios X dos materiais fabricados com tempo de cristalização entre 1 e 144 horas (tempo de 1h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h nomeados como Z1 a Z10), onde após 4 horas de cristalização é possível obter a estrutura cristalina da zeólita do tipo FAU, livre de impurezas. O aumento do tempo de cristalização para 144 horas não altera a estrutura cristalina do material sólido obtido, fato evidenciado pela manutenção dos sinais de difração apresentados para os materiais fabricados com tempo de cristalização maior do que 4 horas e totalmente indexados a estrutura da zeólita comercial e disponível no estado da arte.

Pelos motivos apontados, resta evidente que a presente invenção alcança os objetivos a que se propõe alcançar, revelando um processo para a fabricação de zeólitas usando resíduo sólido gerado no processo de fundição como matéria-prima.

O processo de fusão alcalina aplicado na síntese se difere dos demais, pois o resíduo de AVF é aplicado diretamente, sem a necessidade de tratamento térmico para a retirada de elementos que podem afetar a síntese.

Em relação aos ensaios de adsorção, os resultados apresentaram que a zeólita obtida tem um grande potencial quando aplicada para abrandamento de dureza da água com elevada dureza, diminuindo a quantidade de cálcio presente na amostra em até 83%, mostrando ser um material precursor de baixo custo de síntese quando

comparado com outros processos de obtenção de zeólitas.

Outro ponto importante é que no mesmo processo de síntese é possível obter três materiais adsorventes diferentes o que diferencia esse trabalho de todos os demais ao qual são sintetizados zeólitas.

O resíduo proveniente das indústrias de fundição, mostrou-se como uma excelente matéria-prima para produção de zeólita FAU, sendo dessa forma mais uma alternativa na tentativa de minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto desse material.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIFA. **Associação Brasileira de Fundição**. Disponível em: <http://www.abifa.org.br>. Acesso em: 10 fev. 2021.
- ABIFA. **Anuário ABIFA**. Guia ABIFA de Fundição. São Paulo, p.196;2016.
- ABIFA. **Anuário ABIFA**. Guia ABIFA de Fundição. São Paulo, p.140;2018.
- ABNT. **Resíduos sólidos - Classificação - NBR 10004**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, p. 71 pgs. 2004.
- ALDAHRI, T. et al. **Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment**. Fuel, v. 182, p. 494–501, 2016.
- ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio**. Quim. Nova, 2010, Vol. 33, No. 5, 1077-1081.
- ALVES, M. A. **Areia Verde**. Marco Assessoria em areia verde; Disponível em: <http://www.areiaverde.com/materias-primas/bentonita>. Acesso em: jun. 2019.
- ANUWATTANA, R.; KHUMMONGKOL, P. **Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge**. Journal of Hazardous Materials. v. 166, p. 227–232, 2009.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite Science and technology**. New York: M. Dekker, 2003.
- BAR, D.T.. **Determinação da resistência de um solo com adição de areia de fundição**. UFFS, Cerro Largo, 2018.
- BIESEKI, L. et al. **Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio**. Cerâmica, v. 59, p. 466–472, 2013.
- BONET, I.I. **Valorização do resíduo areia de fundição (RAF). Incorporação nas massas asfálticas do tipo C.B.U.Q**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2002.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4ª e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergentes e descontaminação ambiental**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Programa de pós- graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, UFRS, Porto Alegre, 2012.
- CARDOSO, A. M. et al. **Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment**. Fuel, v. 139, p. 59–67, 2015.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas**. UFPR. Curitiba, p. 152. 2008.

CEMPRE – **Compromisso Empresarial para Reciclagem**. Revista CEMPRE Review 2015.

CHANG, H. L.; SHIH, W. H. **A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 71-78, 1998.

CHENG, S.; ZHANG, L.; MA, A.; XIA, H.; PENG, J.; LI, C.; SHU, J.; **Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater**. Journal of Environmental Sciences, n. 01117, p. 11, 2017.

CHENG, Y. et al. **Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions**. Journal of Colloid And Interface Science, v. 369, n. 1, p. 388–394, 2012.

CTESB. **Procedimento para gerenciamento de Areia de Fundição**. Relatório à Diretoria Nº 002/2007/C/E, de 01/08/2007; São Paulo, 2008.

D'ELBOUX, Francisco Augusto. **Minimization of discarded foundry sand**. Santa Bárbara d 'Oeste: UNIMEP, 2000. 138p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Metodista de Piracicaba, 2000.

DUARTE, F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. **Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packedbed reactor using Fe/activated carbon as catalyst**. Chemical Engineering Journal, v. 232, p. 34–41, 2013.

HERNÁNDEZ, R. S.; DELGADO, A. L.; PADILLA, I.; GALINDO, R.; ANDRÉS, S. L. **One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste**. Microporous and Mesoporous Materials. v. 226, p. 267-277, 2016.

KHAJAVI, S. et al. **Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 132, n. 3, p. 510–517, 2010.

LIMA. R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2010.

IZA, **International Zeolite Association**; <https://asia.iza-structure.org/IZA>, 2021

Lucas, A., Uguina, M.A., Covián, I. e Rodrigues, L., **Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents**. Ind. Eng. Chem. Res., 1992. 31: p. 2134-3140.

MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção.** Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – UFPA. Belém, 2011.

MALDONADO, M. et al. **Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites.** Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 7, p. 2641–2652, 2013.

MANIQUE, M. C. **Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst.** FUEL (2016).

MATSINHE, J. V. **Formulação de Materiais Vítreos a partir de Cinzas de Carvão Mineral: Efeitos de Fundentes.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química) Programa de pós- graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2012.

MATOS, P.R. **Novel applications of waste foundry sand in conventional and dry-mix concretes.** Journal of Environmental Management 244, p 294-303: 2019.

OLIVEIRA, T.G. et. al. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas.** Quím. Nova, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 610-614, 2014.

PEREIRA, F. D., ZIMMER, G. V., SILVA, J.D. **Reaproveitamento da areia de desmoldagem como substituto parcial da areia em artefatos de concreto.** Mix Sustentável v.4: p.66-72; 2018.

PACE, G. G., RENDÓN, A. M., FUENTES, G. R., **Zeólitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales.** 2 ed, EdiT, Caracas, 2000.

Peña, Yaneira P. de, **Linde Type a Zeolite and Type Y Faujasite as a Solid-Phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry.** American Journal of Analytical Chemistry, 4, 387-397, 2013.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2004) **Degradation of Chlorophenols by Means Advanced Oxidation Processes: A General Review,** Applied Catalysis B: Environmental, vol. 47, p. 219-256.

QUEROL, X., MORENO, N., UMANÑA, J. C., ALASTUEY, A., HERNANDEZ, E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F. **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview.** Int. Journal Coal Geol, v.50, p. 413 - 423, 2002.

YANG, R. T.; **Adsorbents : Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons Inc. USA. p. 157-190. 2003.

Ramírez, H. **Synthesis of coal fly ash zeolite for the catalytic wet peroxide oxidation of Orange II.** Environ Sci Pollut Res v. 26: p. 4277–4287; 2018.

RAMOS, Paulize H. et al. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.** Quim. Nova, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. **Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais.** Química Nova, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

SANTOS, E.S.W. dos. **Avaliação dos Parâmetros Reacionais na Obtenção da Zeólita NaP1 por Síntese Hidrotérmica Utilizando SiO₂ Extraído das Cinzas da Casca de Arroz.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2017.

SATAPANAJARU, T.; COMFORT, S. D.; SHEA, P. J. (2003) **Enhancing Metolachlor Destruction Rates with Aluminum and Iron Salts during Zerovalent Iron Treatment,** Journal of Environmental Quality, vol. 32, p. 1726-1734.

SILVA, A. F. da; VIEIRA, C. A.; CANÇADO, F. M.; FARIA, L.; GUIMARÃES, R. P.; SANTOS, J. A. S. **Caracterização Físico-Química e Avaliação da Viabilidade de Reuso de “Areias de Fundação” para Fabricação de Blocos de Concreto sem Função Estrutural.** Revista Brasileira de Gestão e Engenharia, XIV; p. 83-104, 2016.

SILVA, L.A.d. et al. **Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls.** Catalysis Today, v. 289, p. 237-248, 2017.

SILVA, L. N. **Síntese conjunta de zeólita A-hidróxidos duplos lamelares a partir de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

SHREVE, R.N. e BRINK Jr., J.A., **Indústrias de Processos Químicos.** 4ª ed. 1977, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A.

SCHEUNEMANN, R. **Regeneração de Areia de fundição através de Tratamento Químico via Processo Fenton.** Dissertação Mestrado. UFSC, Florianópolis, 2005.

WANG, S-F., LI, J-S., WANG, L-J., SUN, X-Y. **Influence of NaOH concentrations on synthesis on pure-form zeolite A from fly ash using two stage method.** J. Hazard Mater., v. 55, p. 58-64, 2008.

Wei, L. **Synthesis of highly selective zeolite topology molecular sieve for adsorption of benzene gas.** Solid State Sciences 16, p. 39 a 44. 2013.

ANEXO I



Rua João Alfredo, 355 - Fone/Fax (44) 3225-0675
Maringá - PR, 87014-220, E-mail comercial@labsam.com.br
CNPJ 11.898.088/0001-27

Relatório de Ensaio Nº: 1852.2020.B- V.0

01. Dados Contratação:

Solicitante:

Razão Social: Juliano Delgado
CNPJ/CPF: 007.340.339-31
Proposta Comercial: 774.2020.V0
Contato: Juliano Delgado **E-mail:** julianouel@yahoo.com.br

02. Dados da Amostra fornecida pelo Cliente:

Descrição do Ponto de Coleta: Amostra 1
Endereço Coleta: Rua das Pombas,s/n, Nucleo Habitacional Michel Soni - Apucarana/PR **CEP:** 86813330
Matriz e Origem Amostra: Efluente - Efluente Intermediário
Característica da Amostra: Simples
Data de Coleta: 30/04/2020 11:20:00 **Data de Recebimento:** 11/05/2020 09:21:42
Responsável pela Amostragem Solicitante **Data Conclusão Amostra:** 15/05/2020

Resultados

Parâmetros	Resultados Analíticos	Sem Legislação	Un	L.Q./ Faixa	Início Ensaio
Sílica Total	880,0	-	mg/L	0,5	12/05/2020

Referências Metodológicas

Parâmetros	Metodologia
Sílica Total	SM 4500-Silica (Sílica total e dissolvida)

Legislação: Valores de referência estabelecidos conforme Sem Legislação

Referência(s) Normativa(s): - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition

Legenda

mg/L - Miligrama por Litro,

Relatório de Ensaio tipo B

L.Q. - Limite de Quantificação, VMP - Valor Máximo Permitido, N.A. - Não Aplicável

3. Resultados

Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Os resultados apresentados são válidos somente para a amostra analisada.

Os valores de incerteza de medição dos ensaios e declarações de conformidade, serão disponibilizados sob solicitação do cliente

Verifique a autenticidade deste documento inserindo o código de verificação que consta no final do documento, no seguinte endereço: <https://labsam.ultralims.com.br/public/validacao/>

Consulte nossas certificações e escopo acreditado no site: www.labsam.com.br

4. Plano de Amostragem

O Plano de Amostragem é composto pelos registros RQ-15, RQ-18, RQ-47 e procedimento POP-LAB-07.

Thaís França Carginin
Supervisora Técnica

Aparecida Izelli
CRF-Pr 2566