Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

APLICAÇÕES POTENCIAIS PARA AS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO: UM ESTUDO EXPLORATÓRIO

Greice Vanin Oliveira

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, julho de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

APLICAÇÕES POTENCIAIS PARA AS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO: UM ESTUDO EXPLORATÓRIO

Greice Vanin Oliveira

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Ao professor João Henrique Zimnoch dos Santos pela sua orientação, paciência e auxílio.

Ao professor Eduardo Rolim de Oliveira pelo estímulo, compreensão e apoio para a conclusão desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora, Dr. Marçal José Rodrigues Pires, Drª. Naira Maria Balzaretti e Dr. Silvio Luis Pereira Dias pela contribuição ao trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial ao William Leonardo da Silva pela grande colaboração e presteza e ao Diego Ivan Petkowicz pelo auxílio com as zeólitas.

A Karen Breitenbach da Silva, pelo importante suporte na realização dos experimentos e por perder vários finais de semana comigo no laboratório.

Aos colegas e ex-colegas do CGTRQ, especialmente Alexandre e Marco pela parceria, auxílio e compreensão. Agradeço também por contribuírem para mantermos um ambiente de trabalho agradável.

Ao Instituto de Química por toda a infraestrutura oferecida e aos seus técnicos e bolsistas que realizaram análises fundamentais para este trabalho.

Ao PGCIMAT e a UFRGS pela oportunidade de qualificação.

Aos meus pais Ana e Sergio pelo amor incondicional, pelos princípios e valores ensinados. Vocês são exemplos para mim. À minha irmã Deise pelo carinho e torcida.

Ao meu noivo Rafael por todo carinho, paciência e compreensão.

Aos familiares e amigos que sempre torcem por mim.

À Deus, pela vida e pelas bênçãos que me são concedidas.

E, finalmente, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

Neste trabalho, areias descartadas de fundição, que representam um dos resíduos industriais de maior volume gerados, foram caracterizadas e testadas como material alternativo para uma série de aplicações, a saber: fotocatálise, polimerização, adsorção e na síntese de zeólitas. Amostras de diferentes areias foram testadas como suportes em fotocatálise para degradação de rodamina B. Para fins comparativos, titânia comercial (P25) foi utilizada. Os catalisadores de titânia suportados sobre as areias apresentaram maior atividade catalítica que a titânia comercial sob luz solar. Os catalisadores metalocênicos suportados *in situ* apresentaram capacidade catalítica superior à do sistema homogêneo na polimerização de etileno. Areia verde foi testada como material alternativo para a adsorção de corantes (rodamina B e azul de metileno) em solução aquosa cuja capacidade máxima de adsorção para cada corante foi de 28,50 $mg.g^{-1}$ para o azul de metileno e 32,34 $mg.g^{-1}$ para a rodamina B. Dos quatro modelos de equilíbrio de adsorção aplicados, o de Langmuir foi o mais adequado para explicar o processo. Areia verde, previamente tratada com solução de NaOH (24 h) permitiu a obtenção de Zeólita A com alta pureza, porém com baixo rendimento. O conjunto de resultados indicou que as areias descartadas de fundição têm potencial de uso para as aplicações propostas.

ABSTRACT

In this work, discarded foundry sands, which represent an industrial waste generated at a higher volume, were characterized and tested as an alternative material for a number of applications, namely: photocatalysis, polymerization, adsorption and zeolite synthesis. Samples of different sands were tested as supports for degradation photocatalysis for rhodamine B. For comparative purposes, commercial titania (P25) was also evaluated. Titania supported catalyst on the sands had higher catalytic activity than the commercial one under sunlight irradiation. The in situ supported metallocene catalysts have shown catalytic activity higher than the homogeneous one in the polymerization of ethylene. Green sand was tested as an alternative material for the adsorption of dyes (rhodamine B, methylene blue) in aqueous solution. The maximum adsorption capacity for each dye was 28.50 mg g-1 for methylene blue and 32.34 mg g-1 for rhodamine B. Of the four applied adsorption equilibrium models, Langmuir was suitable to describe the process. Green sand after pretreatment with NaOH solution (24 h) allowed to obtain high purity Zeolite A, but with low yield. This set of results indicated that the discarded foundry sands may have potential use for the proposed applications.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE METAIS 3

2.2 A AREIA DE FUNDIÇÃO 4

2.3 A QUESTÃO AMBIENTAL DA AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO (ADF) 5

2.4 CLASSIFICAÇÃO DAS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO 6

2.5 RECICLAGEM DAS AREIAS DE FUNDIÇÃO 7

2.6 SÍLICA E SUAS APLICAÇÕES 8

2.7 PROCESSOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA ADF 9

2.7.1 Adsorção 9

2.7.2 Fotocatálise 11

2.7.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs) 11

2.7.2.2 Princípios Básicos da Fotocatálise Heterogênea 12

2.7.2.3 Fotocatalisadores suportados 14

2.7.3 Zeólitas 15

2.7.3.1 Propriedades e aplicações das zeólitas 16

2.7.3.2 Síntese de zeólitas 17

2.7.4 Polimerização de Olefinas 17

2.7.4.1 Metalocenos suportados 18

2.7.4.2 Métodos de imobilização do catalisador 19

3. OBJETIVOS 21

3.1 OBJETIVO GERAL 21

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 21

4. PARTE EXPERIMENTAL 22

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS 22

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 23
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX) 23
4.2.2 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta Visível (UV-DRS) 23
4.2.3 Potencial Zeta (PZ) 24
4.2.4 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) 24
4.2.5 Análise Porosimétrica (Método BET) 25
4.2.6 Difratometria de Raios X (XRD) 25
4.2.7 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis) 25
4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 25
4.2.9 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) 26

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 27
4.3.1 Teste Preliminar 27
4.3.2. Ensaios de Adsorção de Corantes 27
4.3.2.1 Efeito do Tempo de Adsorção 29
4.3.2.2 Ensaio para determinação dos Modelos de Equilíbrio de Adsorção 29
4.3.2.3 Efeito da Granulometria do Adsorvente 29

4.4 FOTOCATÁLISE 29
4.4.1 Preparação dos Fotocatalisadores 29
4.4.2 Caracterização dos Fotocatalisadores 30
4.4.3 Testes de Fotocatálise 30

4.5 SÍNTESE DE ZEÓLITA 31
4.5.1 Metodologia de Síntese 31
4.5.1.1 Preparação da Solução de Silicato de Sódio 31
4.5.1.2 Procedimento de Síntese a Partir da Solução de Silicato de Sódio 32
4.5.2 Caracterização dos Materiais Sintetizados 32

4.6 IMOBILIZAÇÃO *IN SITU* DE CATALISADORES METALOCÊNICOS 32

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 33

5.1 FOTOCATÁLISE..... 33
5.1.1 Caracterização dos Fotocatalisadores 33
5.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)..... 33
5.1.1.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)..... 35
5.1.1.3 Potencial Zeta (PZ) 38
5.1.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta (UV-DRS) 39
5.1.1.5 Análise Porosimétrica..... 39
5.1.2 Atividade Fotocatalítica..... 41

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 42
5.3.1 Teste Preliminar de Adsorção de Corante..... 42
5.3.2 Adsorção em Função do Tempo 43
5.3.3 Estudos de Equilíbrio..... 44
5.3.4 Efeito da Granulometria do Adsorvente..... 49

5.5 SÍNTESE DE ZEÓLITA..... 50

5.6 ADFs COMO SUPORTES NA IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES METALOCÊNICOS..... 54

6. CONCLUSÃO..... 59

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 60

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem do metal fundido sendo vazado em um molde com areia. Fonte: a autora..... 3
Figura 2. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. 13
Figura 3: Representação das ligações químicas existentes em zeólitas, onde M representa o cátion de compensação. 15
Figura 4. Exemplos de estruturas de metalocenos. 18
Figura 5. Representação gráfica do método de imobilização in situ de complexos metalocênicos em sílica. 20
Figura 6 – Estrutura molecular dos corantes Rodamina B (a) e Azul de Metileno (b). . 28
Figura 7. Micrografia com a distribuição de Ti nos catalisadores suportados sobre as areias. 34
Figura 8. Micrografia e mapeamento da distribuição de elementos químicos na amostra AVD-CAT. 35
Figura 9. Curvas de espalhamento de SAXS dos fotocatalisadores suportados produzidos com as diferentes ADFs. 36
Figura 10: Isotermas de adsorção de N_2 (BET) para a AVD e respectivo fotocatalisador (CATAVD). 40
Figura 11. Degradação de RhB por radiação UV pelos fotocatalisadores suportados nas ADFs. 41
Figura 12. Degradação de Rodamina B por luz visível para os fotocatalisadores suportados nas ADFs. 41
Figura 13. Imagem das soluções de RhB de concentração inicial 10 $mg.L^{-1}$ após 2h de contato com cada areia de fundição. 43
Figura 14. Percentual de remoção e quantidade adsorvida (q) de AM em função do tempo. Concentração inicial da solução: 50 $mg.L^{-1}$; massa de adsorvente: 0,1g. 43
Figura 15. Percentual de remoção e quantidade adsorvida (q) de RhB em função do tempo. Concentração inicial da solução: 50 $mg.L^{-1}$; massa de adsorvente: 0,1g. 44
Figura 16. Isotermas de adsorção de AM utilizando AVD como adsorvente. O tempo de contato foi de 10 min, pH natural, massa de adsorvente de 0,1g e temperatura de 23 ± 2°C. Obs.: a curva de Redlich-Peterson se sobrepõe a de Langmuir..... 45

Figura 17. Isotermas de adsorção de RhB utilizando AVD como adsorvente. O tempo de contato foi de 10 min, pH natural, massa de adsorvente de 0,1g e temperatura de 23 ± 2°C..... 45
Figura 18. Comparativo do percentual de remoção de RhB de soluções com diferentes concentrações iniciais (A-J): 5; 10; 20; 40; 50; 80; 100; 150; 200; 250 mg.L^{-1}. Adsorvente: AVD; massa de adsorvente: 0,1g; tempo de contato: 2 horas..... 49
Figura 19. Comparativo do percentual de remoção de AM de soluções com diferentes concentrações iniciais (A-J): 5; 10; 20; 40; 50; 80; 100; 150; 200; 250 mg.L^{-1}. Adsorvente: AVD; massa de adsorvente: 0,1g; tempo de contato: 2 horas..... 50
Figura 20. Difratograma de raios X da amostra obtida por síntese direta..... 51
Figura 21. Imagem de SEM do material resultante da síntese direta. 51
Figura 22. Difratograma de raios X da zeólita A obtida com tratamento prévio da AVD. 52
Figura 23. Micrografia da zeólita A obtida com tratamento prévio da AVD..... 52
Figura 24. Isoterma de adsorção de N2 da zeólita A obtida. No detalhe: distribuição de volume de poros. 54
Figura 25. Relação entre a atividade catalítica e fator P (SAXS) das areias. 56
Figura 26. Distribuição dos sítios ativos dos polímeros formados a partir de seus respectivos resíduos, obtidos a partir da deconvolução de Schultz-Flory. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados 12
Tabela 2. Principais fontes alternativas de Si para a síntese de diferentes zeólitas. 17
Tabela 3. Composição original das areias utilizadas no processo de fundição 22
Tabela 4. Massa molar e polidispersão obtidos dos padrões de polietileno NBS 1475. 26
Tabela 5. Fotocatalisadores preparados a partir das areias de fundição..... 30
Tabela 6. Composição química dos suportes de areia (S) e os catalisadores (TiS) em termos de relação atômica determinada por SEM-EDX, considerando Si como padrão interno..... 34
Tabela 7. Dados de SAXS para areias de fundição (S) e fotocatalisadores (TiS) determinada a partir de ajuste de curvas de SAXS. 37
Tabela 8. Potencial Zeta das amostras de areia (S) e dos fotocatalisadores (TiS). 38
Tabela 9. Energia de gap (Eg) dos suportes de areia (S) e dos fotocatalisadores (TiS) 39
Tabela 10. Propriedades texturais das amostras de areia (S) e fotocatalisadores (TiS) 40
Tabela 11. Parâmetros das isotermas para adsorção de AM e RhB utilizando a AVD como adsorvente. 46
Tabela 12. Comparação entre a capacidade de adsorção em monocamada ($Q_{máx}$) de RhB e área superficial específica (S_{BET}) de diferentes resíduos industriais e agrícolas. 47
Tabela 13. Comparação entre a capacidade de adsorção em monocamada ($Q_{máx}$) de AM e área superficial específica (S_{BET}) de diferentes resíduos industriais e agrícolas 48
Tabela 14. Composição da zeólita A sintetizada 53
Tabela 15. Valores obtidos pela análise porosimétrica da zeólita sintetizada. 53
Tabela 16. Atividade catalítica na polimerização de etileno usando areias de fundição como suporte. Catalisador: (nBuCp)$_2$ZrCl$_2$. Razão Al/Zr=745. Solvente: Tolueno. Temperatura: 60ºC. 55
Tabela 17. Análise GPC dos polímeros produzidos pelas reações de heterogenização in situ do (nBuCp)2ZrCl2 nas ADFs. 56
Tabela 18. Teor de cristalinidade das amostras a partir da análise de DSC. 58

1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento de resíduos e a busca de alternativas para diminuir os impactos ambientais são um dos grandes desafios que diversos setores produtivos têm que enfrentar. As indústrias de fundição, expressivo segmento industrial do país, ainda que reaproveitem sucatas metálicas no seu processo, evitando a extração de matéria-prima, geram um grande excedente de areia, que, junto com aglomerantes, é utilizada para fazer moldes de peças metálicas.

O destino mais comum para a areia descartada de fundição (ADF) são os aterros industriais e sanitários, ou ainda, no pior dos casos, aterros clandestinos. Embora os órgãos ambientais permitam a disposição em aterros controlados, esta é uma solução onerosa e não sustentável.

Conforme dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), a produção de metais fundidos em 2013 alcançou a marca de 3 milhões de toneladas. Estima-se que para cada tonelada de metal fundido se produza igual quantidade de resíduos de areia de fundição no Brasil [1].

Uma das grandes dificuldades em qualquer setor produtivo é conseguir minimizar, reutilizar ou recuperar seus resíduos, porém, por questões de ordem econômica e ambiental, a busca por estas alternativas e por processos mais eficientes e sustentáveis se fazem imperativos.

Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição de ADF no meio ambiente consiste na sua potencialidade de reaproveitamento. Diversos estudos científicos têm mostrado possibilidades de regeneração [2], reciclagem [3,4] e reaproveitamento desta areia [5], sendo a aplicação mais comum na construção civil, através da inserção da areia residual como substituta de matéria-prima na fabricação de concreto [6,7], materiais cerâmicos [8], tijolos [9], entre outras aplicações.

Os estados de São Paulo e Santa Catarina, através de seus órgãos ambientais e secretarias de meio ambiente, têm liberado a utilização da ADF em blocos de concreto e concreto asfáltico. Ainda assim, o uso segue restrito no Brasil.

Tendo em vista esta problemática, busca-se encontrar outras áreas de aplicação para as areias geradas em fundição, de modo que possam ser úteis em processos de tratamento e purificação de outros resíduos. São crescentes as pesquisas utilizando materiais alternativos, tais como resíduos industriais e agrícolas em uma série de

processos, tais como adsorção de poluentes em solução aquosa, síntese de zeólitas e suportes em processos catalíticos. A ADF, pela sua composição e características, parece ter potencial para ser aplicada nesses contextos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE METAIS

Os tipos de processos metalúrgicos mais utilizados na indústria nacional são a fundição, tratamento térmico, usinagem, estampagem e trefilação. A fundição se destaca dos demais processos por ser um dos mais versáteis, principalmente quando se considera os diferentes formatos e tamanhos das peças que é possível produzir [10].

O processo de fundição consiste basicamente na fusão de um metal que é vazado em um molde, e, ao solidificar-se, gera uma peça com o formato desejado. Esse processo aplica-se a vários tipos de metais, tais como ferro, aços, cobre, zinco, alumínio, magnésio e suas respectivas ligas.

O método mais tradicional de fundição de metais ferrosos no Brasil utiliza os moldes confeccionados em areia, devido a sua simplicidade tecnológica, seu baixo custo e à facilidade de recuperação da areia. As desvantagens desse método são o risco de heterogeneidade da areia, o que influencia a qualidade da peça, propiciando um acabamento superficial inferior a outros processos e o risco de erosão do molde para peças de grande tamanho [11]. Os moldes permanentes, confeccionados em metal, grafite ou cerâmica servem apenas para os metais não-ferrosos com baixo ponto de fusão. A Figura 1 ilustra o metal fundido sendo vazado em um molde com areia.

Figura 1. Imagem do metal fundido sendo vazado em um molde com areia. Fonte: a autora.

No processo de fundição, a fusão dos metais ocorre em diferentes tipos de fornos e envolve as seguintes etapas básicas [12]:

a) Projeto e confecção do modelo conforme o desenho da peça (modelação);
b) Confecção dos moldes (moldagem) e machos [a] (macharia);
c) Fusão e vazamento do metal líquido no interior dos moldes;
d) Desmoldagem e acabamento da peça fundida.

Dependendo das exigências do produto, podem ser realizadas ainda operações complementares de usinagem, tratamento térmico e de superfície (pintura, galvanização) na peça fundida [13].

O setor de fundição de metais no Brasil é formado por cerca de 1,3 mil empresas, sendo 95% com perfil de pequeno e médio portes, que geram cerca de 68 mil empregos. A produção (peças fundidas em ferro, aço e ligas não ferrosas) é de aproximadamente 3 milhões de toneladas ao ano e se destina, principalmente, aos setores automotivo, máquinas, equipamentos, energia, ferroviário e mineração [11]. O Brasil ocupa a sétima posição entre os maiores produtores mundiais. Em 2012, o faturamento foi de mais de US$ 13 bilhões [14]. As regiões Sudeste e Sul são as que concentram o maior número de empresas deste segmento.

2.2 A AREIA DE FUNDIÇÃO

A areia é utilizada pela indústria de fundição para criar moldes e núcleos de metal. O principal componente da areia de moldagem ou de macharia utilizada nas fundições é um agregado fino, mineralogicamente puro, denominado “areia base”, ao qual são misturados ligantes que têm a finalidade de garantir a manutenção da forma dos machos e das cavidades internas dos moldes durante o processo de fundição [15].

As areias utilizadas em fundição podem ser divididas em duas categorias: areia verde e areia ligada quimicamente. Na areia verde, são adicionados à areia base bentonita, carvão e água. Nas areias ligadas quimicamente, são adicionados ligantes químicos, tais como resinas fenólicas e ureia-formaldeído. Estes aditivos químicos são adicionados à areia para a confecção de moldes e machos na produção de peças mais complexas ou que necessitam de melhor acabamento e resistência.

[a] Os machos são usados para definir cavidades ou espaços vazios na peça fundida final.

Cada componente da areia de fundição tem sua função: por exemplo, na areia verde, a sílica é a porção maior que resiste à alta temperatura, a bentonita liga os grãos de areia entre si, e a água ativa a ação de ligação de argila na areia e adiciona plasticidade. O aditivo carbonáceo evita a aderência da areia com a peça fundida e impede a penetração do metal líquido no molde.

No processo de moldagem, a areia de fundição é reutilizada inúmeras vezes, porém, com o uso, ocorre abrasão mecânica durante a fabricação de moldes, exposição a temperaturas elevadas e eventual fratura dos grãos no processo de recuperação da areia, até que esta se torna inservível para o processo [16]. Desta forma, após cada ciclo, cerca de 10% da areia usada é substituída por uma nova carga de areia e após vários ciclos, esta areia não possui mais as características necessárias para a fundição e tem que ser totalmente renovada, gerando grande quantidade de resíduo, que é denominado de areia descartada de fundição (ADF) [17].

2.3 A QUESTÃO AMBIENTAL DA AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO (ADF)

De acordo com a ABIFA, estima-se que a geração anual de ADF seja de 3 milhões de toneladas somente no Brasil, sendo o seu descarte uma das maiores despesas para as indústrias do setor. Além do custo, a questão legal e ambiental é outro fator de preocupação para as empresas e, por isso, a redução do descarte de areias de fundição é vista como essencial.

O expressivo volume gerado, aliado à carência de legislações brasileiras específicas às ADF, no que tange a sua utilização como matéria-prima em aplicações fora da indústria de fundição, contribuem para a geração e acúmulo cada vez maior desse passivo ambiental em aterros [18]. Em levantamento publicado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM), de 33 empresas de fundição de ferro pesquisadas, 95% destinavam a ADF para aterros próprios ou de terceiros e os outros 5% destinavam para locais não licenciados pelo órgão ambiental [19].

Dois pontos principais parecem favorecer a prática do descarte de ADF em aterros no Brasil: o primeiro, a abundância da areia na natureza, que a torna matéria-prima de baixo custo; o segundo é que a disposição em aterros sempre foi a alternativa legalmente aceita e é mais cômoda para as indústrias.

Uma iniciativa para mudar essa lógica de descarte, que não é prática exclusiva do setor de fundição, é a Lei n° 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos

Sólidos (PNRS). A lei dispõe que na gestão e no gerenciamento de resíduos sólidos deve ser observada a seguinte ordem de prioridade [20]:

1. Não geração
2. Redução
3. Reutilização
4. Reciclagem
5. Tratamento dos resíduos sólidos
6. Disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos

Com base nesta lei, há de se pensar primordialmente em formas de redução, reutilização e reciclagem. A disposição final será apenas para rejeitos que já apresentarem estas alternativas esgotadas.

2.4 CLASSIFICAÇÃO DAS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO

A norma ABNT NBR 10.004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública da seguinte maneira [21]:

- **Classe I – Perigosos:** são os resíduos que apresentam uma ou mais características de periculosidade, tais como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade;
- **Classe II-A – Não inertes:** são resíduos considerados não perigosos, porém podem apresentar características como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- **Classe II-B – Inertes:** são aqueles resíduos que seguindo os procedimentos de amostragem e solubilização normatizados, não têm seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

Tanto nos Estados Unidos como no Brasil, a maior parte das ADF são classificadas como resíduo não perigoso, porém como a NBR 10.004 da ABNT subdivide a classe de resíduos não-perigosos, as areias podem ser classificadas tanto como II-A (não inerte), quanto II-B (inerte). Segundo Mariotto [22], se não fossem as areias de macho, grande parte das areias descartadas de fundição poderiam ser classificadas como resíduo inerte segundo a norma. Contudo, por falta de gerenciamento e separação nas indústrias, as areias podem acabar sendo misturadas no descarte, fazendo com que os

teores de algumas substâncias nocivas ao meio ambiente estejam acima do permitido pela norma.

Dependendo do processo de fundição e dos insumos utilizados, a areia também pode ser considerada um resíduo perigoso. A classificação pode ser determinada pelas seguintes normas complementares: i) NBR 10.005 – Lixiviação de resíduos [23]; ii) NBR 10.006 – Solubilização de resíduos sólidos [24]; iii) NBR 10.007 – Amostragem de resíduos [25].

2.5 RECICLAGEM DAS AREIAS DE FUNDIÇÃO

As fundições classificam suas operações por reciclagem interna e externa. A reciclagem interna é representada pelas operações de recuperação e regeneração; a reciclagem externa é representada pela reutilização do excedente de areia em aplicações fora do processo produtivo original [26].

Conforme já comentado anteriormente, a areia é aproveitada em vários ciclos de fundição, sendo apenas uma parcela de areia nova adicionada a cada ciclo em substituição à mesma quantidade de areia usada. Isto é considerado reuso, caso em que a areia é reutilizada nas condições em que se encontra. Mesmo assim, essa reposição de areia é responsável pelo grande excedente gerado nos processos de fundição.

Na regeneração, a areia passa necessariamente por processos de limpeza, tornando-a com características mais próximas possíveis da areia nova. Existem várias tecnologias de regeneração, tais como os tratamentos térmico, mecânico e químico. Dependendo do tipo de areia pode ser necessária a combinação de mais de um tratamento. Tais técnicas exigem investimento em equipamentos.

Nos Estados Unidos, é permitida a reciclagem externa das areias em aplicações como: fabricação de artefatos de concreto; tijolos e telhas cerâmicas; pavimentação asfáltica; fabricação de cimento; obras de terraplanagem; cobertura final de aterros; material drenante e em processos de compostagem [27]. Mesmo assim, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), estima-se que menos de 30% dos 10 milhões de toneladas anuais de ADF sejam reciclados no país. Esse reaproveitamento representa uma economia de 212 bilhões de BTU de energia e prevenção de mais de 20 mil toneladas de emissões de gases que contribuem para o efeito estufa [28].

No Brasil, existem algumas regulamentações estaduais que permitem o uso de ADF na fabricação de artefatos de concreto sem função estrutural e como agregado para misturas asfálticas, como são os casos de São Paulo, Minas Gerais e Santa Catarina. Estas atividades são normatizadas pela ABNT através da NBR 15.702 de 2009 [29]. No Rio Grande do Sul, a FEPAM já concedeu autorização para a utilização de ADF em asfalto. Esses avanços foram possíveis através de publicações de pesquisas realizadas e parcerias entre as partes envolvidas (setor produtivo, associações e órgãos ambientais). A Comissão de Estudos de Resíduos de Fundição ABNT/CB-59 busca encontrar novos padrões de referência para que outras aplicações para o resíduo também possam ser exploradas [30].

A minimização do descarte de areia usadas de fundição é um tema cada vez mais em discussão no setor, tanto pelas questões legais e ambientais já discutidas, como pelo ponto de vista da competitividade e lucratividade das empresas. Portanto, a reciclagem das areias de maneira responsável e segura se mostra uma excelente opção para a sustentabilidade do setor.

2.6 SÍLICA E SUAS APLICAÇÕES

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2, nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas e amorfas, naturais ou sintéticas. A sílica é encontrada na natureza em minerais como o quartzo; em plantas como arroz e bambu. Do ponto de vista tecnológico e comercial, a sílica sintética é mais interessante que a natural uma vez que, através de modificações nos métodos de síntese, é possível obter materiais com variáveis áreas específicas, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partículas [31].

As sílicas sintéticas são, na sua maioria, amorfas e compreendem as sílicas coloidais, géis (hidrogel, xerogel, aerogel), pirogênicas e precipitadas. Suas aplicações são variadas, como em catálise e cromatografia; como aditivo em borrachas, polímeros, tintas; em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos.

2.7 PROCESSOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA ADF

2.7.1 Adsorção

A adsorção é um método de separação que ocorre através da retenção de moléculas ou íons em fase líquida ou gasosa na superfície de sólidos por meio de interações físicas (fisissorção) e/ou químicas (quimissorção). A fisissorção ocorre devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente como as de van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Se caracteriza por ser de baixa energia e facilmente reversível. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato (material que é concentrado no adsorvente) e a superfície do adsorvente ocorrendo com energia de adsorção mais alta que na fisissorção.

A adsorção é uma técnica também amplamente usada no tratamento de gases residuais industriais e efluentes, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e fácil operação. Particularmente, o processo de adsorção é adequado para descontaminar os compostos de baixa concentração ou toxicidade elevada, que não são facilmente tratados por processos convencionais e por isso vem ganhando importância como alternativa de tratamento [32].

Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção [32]. Outros parâmetros que afetam a eficiência da adsorção são o pH do meio, a temperatura e as propriedades do adsorvente e do adsorvato.

Os principais adsorventes comerciais são carvão ativado, zeólitas, sílica-gel, alumina, argila e resinas orgânicas. Devido ao custo elevado do carvão, muitos estudos têm sido feitos para a utilização de adsorventes alternativos e de baixo custo. Materiais naturais e resíduos da indústria e da agricultura são geralmente classificados como adsorventes de baixo custo por causa da sua produção e disponibilidade local.

O processo de adsorção pode ser explicado através das isotermas de adsorção, que nos dizem se um processo é favorável ou desfavorável e podem ser obtidas facilmente utilizando uma determinada massa de adsorvente em um volume (V) definido de concentrações iniciais variadas e conhecidas de adsorvato. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, obtém-se a concentração final do soluto na solução (C_f) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q).

As quantidades adsorvidas podem ser determinadas pela equação 1:

$$q = \frac{Ci - Cf}{m} x\ V \qquad (1)$$

onde q é a quantidade adsorvida do adsorvato em $mg.g^{-1}$ do adsorvente; C_i e C_f correspondem à concentração inicial e final dos adsorvatos em $mg.L^{-1}$, respectivamente; m equivale à massa de adsorvente em gramas (g) e V ao volume da solução em litro (L).

As isotermas podem ser representadas por meio de modelos teóricos, empíricos ou pela combinação destes, que, através de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na solução. Existem vários modelos relatados na literatura, sendo testados neste trabalho quatro modelos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich, Liu e Redlich-Peterson.

O modelo de Langmuir é baseado nos seguintes pressupostos: i) os adsorvatos são adsorvidos em um número fixo e bem definido de sítios; ii) todos os sítios são energeticamente equivalentes; iii) um sítio ativo somente interage com uma molécula de adsorbato; iv) não há interação entre as espécies adsorvidas; v) a adsorção ocorre em uma monocamada.

A equação 2 representa a isoterma de Langmuir [33]:

$$q_e = \frac{Q_{\max}.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \qquad (2)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$); C_e é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio ($mg.L^{-1}$); $Q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção do material ($mg.g^{-1}$); K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L.\ mg^{-1}$) e está relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

O modelo de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. A isoterma de Freundlich segue um comportamento exponencial, matematicamente expresso pela equação 3 [34]:

$$q_e = K_F.C_e^{1/n_F} \qquad (3)$$

onde K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$mg.g^{-1}(mg.L^{-1})^{-1/nF}$] e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

O modelo proposto por Liu *et al* [35] corresponde a uma combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill [b] e é representado pela equação 4:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g . C_e)^{n_g}}{(1 + (K_g . C_e)^{n_g})} \qquad (4)$$

onde K_g é a constante de equilíbrio de Liu ($L.mg^{-1}$), n_g é o expoente de Liu (adimensional) e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$).

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson é descrito por uma equação empírica que pode ser aplicada para processos adsortivos em amplas faixas de concentração [36]. A equação 5 representa esse modelo:

$$q_e = \frac{K_{RP} . C_e}{1 + a_{RP} . {C_e}^{\beta}} \text{ , sendo } 0 \leq \beta \leq 1 \qquad (5)$$

em que K_{RP} ($L.g^{-1}$) e a_{RP} ($mg.L^{-1}$) $^{-g}$ são as constantes de Redlich-Peterson, β é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional). A equação de Redlich-Peterson combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero.

2.7.2 Fotocatálise

2.7.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs englobam todas as técnicas que utilizam o radical livre hidroxila ($HO^{\cdot}$) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. Resumidamente, todos os

[b] O modelo de Hill parte do princípio que o processo de adsorção é um fenômeno de cooperação, no qual a capacidade de ligação do ligante em um sítio na macromolécula influencia a ligação do ligante nos diferentes sítios na mesma macromolécula. (Ringot, D.; Lerzy, B.; Chaplain, K. et al. *In vitro* biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models. Bioresour. Technol., 2007, 98 (9), 1812).

processos apresentam baixa seletividade, relativa simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação de poluentes orgânicos, inclusive os persistentes, podendo levar à completa mineralização destas moléculas.

O radical hidroxila é altamente reativo (E^o = 2,8V), o que faz com que a sua produção seja necessária no próprio meio reacional, justificando o seu grande potencial para utilização em tratamentos biológicos de substâncias tóxicas e refratárias [37].

Os POAs são divididos em dois sistemas: homogêneos e heterogêneos. Esses últimos caracterizam-se pela presença de catalisadores semicondutores. Já em sistemas homogêneos, não há a presença de catalisadores sólidos, onde a degradação da molécula orgânica ocorre via presença de irradiação ultravioleta (fotólise direta), com oxidantes fortes (ozônio, peróxido de hidrogênio) com ou sem irradiação. Os radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma [38]. A Tabela 1 lista os principais sistemas de POAs [39].

Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (adaptada da referência 39).

Sistema	***Com irradiação***	***Sem irradiação***
Homogêneo	O_3/UV UV (fotólise) UV/vácuo H_2O_2/UV Feixe de elétrons H_2O_2/Fe^{+2} (Fe^{+3}) / UV (foto-Fenton) Ultrassom (US) H_2O_2/US	O_3/ H_2O_2 O_3/OH^- H_2O_2/Fe^{+2} (reagente Fenton) H_2O_2/Fe^{+3} (Fenton like)
Heterogêneo	Semicondutor/O_2/UV Semicondutor/H_2O_2/UV	Eletro-Fenton

2.7.2.2 Princípios Básicos da Fotocatálise Heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2 na forma anatase) através de luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) totalmente preenchidas e bandas de condução (BC) totalmente vazias, sendo a região entre elas chamada de *band gap*, que é uma região onde não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados. A

energia de *band gap* (E_{gap}) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência (menor energia) para a banda de condução (maior energia). Para o dióxido de titânio, essa energia é da ordem de 3,2 eV.

Uma representação esquemática mostrando os processos que ocorrem no semicondutor após sua ativação é apresentada na Figura 2 [40].

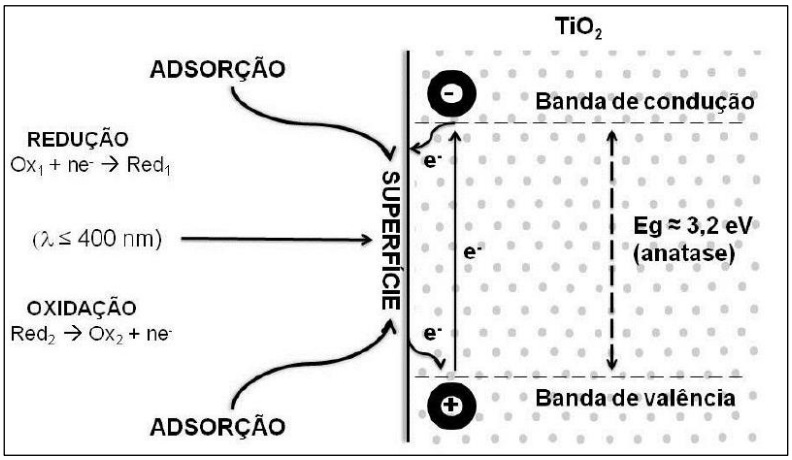


Figura 2. Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

A absorção de fótons com energia superior à energia da *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração concomitante de uma lacuna na banda de valência (par elétron-lacuna, apresentado na Equação 6), que apresentam potenciais suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 7), os quais podem subsequentemente oxidar o composto orgânico [41].

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+) \quad (6)$$

$$TiO_2 (h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + HO^{\cdot}_{ad} + H^+ \quad (7)$$

As cargas geradas (e^- e h^+) formam sítios oxidantes e redutores, e a efetividade de todo o sistema reacional está diretamente ligada com as possíveis recombinações entre elas. Um possível caminho é a reação com doadores ou aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do catalisador ou presentes na interface sólido-líquido. Outro mecanismo provável é a recombinação dessas espécies, dissipando a energia absorvida

e, nesse caso, o consumo de elétrons por uma espécie aceptora é necessário para o balanço de cargas no processo [42,43].

Um dos inconvenientes da utilização operacional prática da fotocatálise heterogênea reside na dificuldade de penetração dos fótons provenientes da irradiação no meio reacional e também na separação no final do processo do catalisador envolvido, pois este geralmente está na forma de suspensões finas, o que adiciona ao processo mais uma operação unitária de separação do semicondutor [44].

O uso de fotocatalisadores suportados melhora significativamente o processo, pois é uma forma de separar as reações aniônicas e catiônicas, e assim, reduzir drasticamente as recombinações e aumentar a degradabilidade dos compostos orgânicos. Além disso, evita tratamentos adicionais como a separação do catalisador após o período reativo, o que também favorece o tratamento de regeneração do catalisador de maneira mais simples diminuindo custos no processo.

2.7.2.3 Fotocatalisadores suportados

Entre os fotocatalisadores existentes, o TiO_2 é o que apresenta melhor rendimento e aplicabilidade para os processos de fotocatálise heterogênea. Sua alta estabilidade química e poder de oxidação conferem alta capacidade de degradação de poluentes em meio aquoso. Além disso, destacam-se outras características favoráveis para o processo, como insolubilidade em água, baixo custo, alta resistência química e mecânica, natureza não tóxica, alta atividade catalítica, e possibilidade de ativação por luz solar [45].

O TiO_2 existe em duas formas cristalográficas principais: anatase e rutilo. A forma comercial mais popular de TiO_2 é produzida pela empresa alemã Degussa sob o nome P-25, o qual é constituído por 80% anatase e 20% rutilo, sendo o fotocatalisador mais estudado [46]. O uso de catalisadores suportados também tem sido relatado em vários trabalhos, no qual a principal vantagem é a elevada superfície específica proporcionada pelo suporte [47,48].

A atividade fotocatalítica do TiO_2 suportado em materiais baseados em sílica tem se mostrado superior, quando comparado com o fotocatalisador de TiO_2 mássico. Especialmente quando o TiO_2 é preparado dentro dos poros e estruturas das zeólitas e materiais mesoporosos, a formação do íon Ti^{3+} apresenta alta reatividade em reações fotocatalíticas na fase gasosa [49].

Materiais naturais também têm sido utilizados como suportes do TiO_2 pelas suas elevadas capacidades de adsorção. Dentre esses materiais incluem-se a bentonita [50], zeólita [51], caolinita [52], sepiolita [53] e montmorillonita [54]. Apesar desses materiais serem cataliticamente inativos, sua capacidade superior de adsorção tem sido um atrativo para aumentar o contato superficial durante a reação fotocatalítica [55]. Existem na literatura alguns estudos relatando a aplicação de resíduos ou subprodutos da indústria em fotocatálise [47,56-58].

2.7.3 Zeólitas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Tratam-se de aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti...) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio, e podem ser representados pela fórmula química da célula unitária:

$$\mathbf{M_{x/n}[AlO_2]_x(SiO_2)_y.mH_2O}$$

onde **M** é o cátion intercambiável ou de compensação de valência **n**; **m** é o número de moléculas de água, **x** + **y** é o número de tetraedros por célula unitária e x/y é razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 ao infinito. Na maioria das zeólitas, a composição relativa Si/Al determina a estrutura dimensional do aluminosilicato. Para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura é necessária a presença de cátions compensadores de carga. Para cada átomo de Al substituído estará sendo criada uma carga negativa que será neutralizada pela carga positiva de um cátion de compensação, que se mantém eletrostaticamente preso à estrutura da zeólita, conforme a Figura 3 [59]. É graças a este desequilíbrio eletrônico que as zeólitas tem propriedades de troca catiônica.

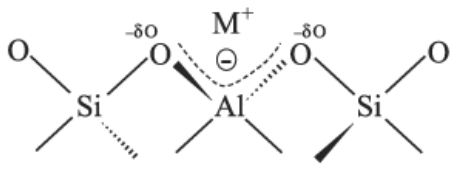


Figura 3: Representação das ligações químicas existentes em zeólitas, onde M representa o cátion de compensação.

As zeólitas naturais são representadas por mais de 100 minerais, mas apenas algumas delas ocorrem em formas acessíveis para a mineração (mordenita, chabazita, clinoptilolita, philipsita) [60]. Assim, as zeólitas sintéticas são mais empregadas comercialmente devido à sua maior uniformidade em composição, pureza elevada e possibilidade de se modelar suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicações industriais específicas [61].

2.7.3.1 Propriedades e aplicações das zeólitas

Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor a pelo menos uma de três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e atividade catalítica [62].

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área específica e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros, sendo esta propriedade que originou o termo peneira molecular. Esta propriedade permite que as zeólitas sejam utilizadas tanto em processos de separação como de purificação [63].

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está relacionada com sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser utilizados para trocar seus cátions com os cátions de líquidos no qual elas estejam imersas [64].

As propriedades catalíticas das zeólitas contemplam ainda a possibilidade de formação de sítios ácidos e complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma. Esse fenômeno pode ser usado para conduzir uma reação catalítica direcionada ao produto desejado, evitando reações paralelas indesejáveis. Quando zeólitas atuam como catalisadores heterogêneos em meio líquido, o solvente da reação influencia o tipo de substrato que terá acesso ao sítio ativo no interior das cavidades: deverá existir uma compatibilidade entre as características físico-químicas da zeólita com o substrato para a zeólita poder extrair da fase líquida as suas moléculas.

Outras áreas de aplicação das zeólitas são a agricultura, nutrição animal, carga de papel, energia solar, tratamento e purificação de líquidos e gases [65].

2.7.3.2 Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas ocorre mais comumente pelo processo hidrotérmico alcalino com os reagentes que são: uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante como OH^-, e, para zeólitas com alta razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estrutura.

Existem diversos trabalhos publicados nos quais materiais alternativos foram utilizados como substitutos de reagentes padrões para a síntese de zeólita, como cinzas de carvão mineral, argila natural - especialmente o caulim, crisotila, diatomita e casca de arroz. A Tabela 2 lista as principais fontes alternativas para a síntese de diferentes zeólitas. O uso de ADF para a síntese de zeólita é relatado em breve nota na literatura. De acordo com a publicação, zeólitas estavam sendo sintetizadas a partir desse resíduo no Japão [66]. Não foram encontradas outras fontes sobre o assunto na literatura.

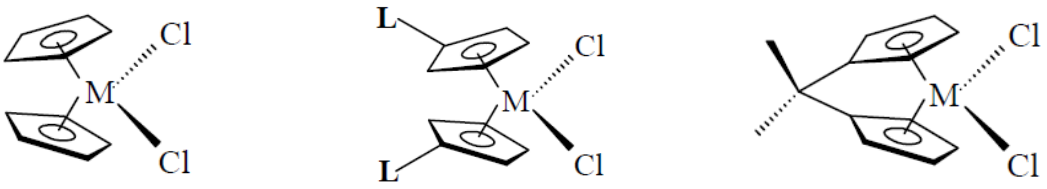
Tabela 2. Principais fontes alternativas de Si para a síntese de diferentes zeólitas.

Fonte de Si	Tipo de zeólita	Referência
Casca de arroz	NaA ; NaX	67
	ZSM-5	68
	A ; Y	69
Caulim (rejeito)	NaA, KA, MgA, CaA	70
Cinzas de carvão	4A, Na-P1	71
	Na-P1	72
	NaX	73
Crisotila	NaA	74
Diatomita	Y	75
Argilas	NaX; hidroxisodalita	76
	NaA	77

2.7.4 Polimerização de Olefinas

A otimização dos processos de polimerização de olefinas em escala industrial é uma busca contínua desde a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta na década de 1950. Muitos avanços foram alcançados desde então, especialmente com a utilização dos catalisadores metalocênicos a partir dos anos 80. Ambos revolucionaram a tecnologia de polimerização. Ainda nos dias atuais são intensas as pesquisas envolvendo a utilização, modificação e combinação de catalisadores para melhoria da performance destes.

Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição (M) dos Grupos 4 a 8, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático tal como a ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações π, formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel [78]. A Figura 4 ilustra exemplos de estruturas de metalocenos.



metaloceno sem ponte | metaloceno sem ponte com ligantes nos anéis | metaloceno com ponte (ansa-metaloceno)

Figura 4. Exemplos de estruturas de metalocenos.

Para que os complexos metalocênicos possam atuar como catalisadores em escala industrial, é necessária a presença de um cocatalisador, no caso, metilaluminoxano (MAO) é o mais utilizado.

Os metalocenos possuem três propriedades que os tornam especialmente competitivos em relação aos catalisadores Ziegler-Natta convencionais e Phillips: (i) a alta atividade catalítica, (ii) a possibilidade de produzir polímeros estero-específicos (p.ex.: isotático, sindiotático, atático), (iii) a produção de polímeros dotados de estreita e uniforme distribuição de massa molar. Esta última propriedade possui vantagens e desvantagens. Embora uma distribuição estreita permita uma melhora nas propriedades mecânicas do polímero, as propriedades reológicas, importantes para a processabilidade da resina, principalmente para elevadas massas molares, são prejudicadas [79].

2.7.4.1 Metalocenos suportados

Os compostos metalocênicos são essencialmente solúveis no meio de polimerização (sistemas homogêneos), o que traz uma série de inconvenientes para seu emprego em escala industrial. São alguns exemplos: (i) a elevada quantidade de MAO necessária, que tem alto custo, (ii) incrustação do polímero nas paredes do reator devido à produção excessiva de partículas finas (fenômeno conhecido como *fouling)*, (iii) uso de

grande quantidade de solventes e impossibilidade de controle na morfologia do polímero produzido, visto que a polimerização ocorre em solução. Assim, é necessário que o catalisador metalocênico seja imobilizado em suportes insolúveis no meio reacional (sistema heterogêneo).

Uma ampla variedade de materiais vem sendo testada como suporte para os compostos metalocênicos, tais como titânia, alumina, cloreto de magnésio, zeólitas e mais comumente, a sílica. Tem uso mais restrito os suportes orgânicos (polímeros) e os suportes inorgânicos citados podem ser funcionalizados com grupos orgânicos [80].

A escolha do suporte é um fator muito relevante, pois a composição química do mesmo, as características da superfície, as propriedades texturais, bem como a resistência mecânica são fatores determinantes para a polimerização de olefinas [81]. A sílica é mais utilizada por ser um suporte inerte, ter boa estabilidade térmica e mecânica, ter baixo custo e por ser disponível em variadas faixas de tamanhos de partícula, de área específica, de volume e de distribuição de tamanhos de poro [78].

2.7.4.2 Métodos de imobilização do catalisador

Diversas técnicas de imobilização do metaloceno em sílica são relatadas na literatura, variando de complexidade e custo.

Neste estudo, é utilizada a técnica de imobilização *in situ*, na qual a imobilização do metaloceno é realizada diretamente no reator de polimerização usando sílica pré-tratada com MAO. É um procedimento mais simples, pois são eliminadas etapas de reação prévia do catalisador com o suporte, e consequentemente torna-se mais econômico [82].

A Figura 5 representa o esquema da preparação do catalisador suportado pelo método *in situ*. Inicialmente, o MAO está suportado em sílica e o metaloceno é adicionado, estando dissolvido no meio de reação (A). Por difusão, o metaloceno em solução é transportado para o interior das partículas de suporte que já contém o MAO formando o complexo ativo (B). Na presença do monômero, o sítio ativo formado pela reação do metaloceno em solução com o MAO suportado passa a polimerizar (C) [82].

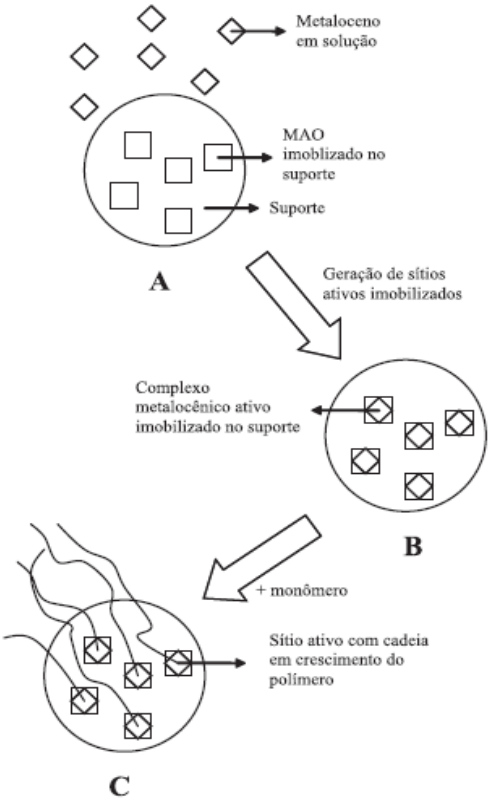


Figura 5. Representação gráfica do método de imobilização in situ de complexos metalocênicos em sílica.

A revisão bibliográfica sobre alguns processos que fazem uso da sílica levou-nos a alguns questionamentos:

- ADF poderia ser utilizada como suporte em fotocatálise e polimerização?
- ADF poderia ser utilizada para adsorver contaminantes em solução aquosa?
- ADF poderia ser utilizada como fonte alternativa de silício na síntese de zeólitas?

Tendo em vista a importância ambiental da ADF e as diversos usos possíveis para a sílica, o presente estudo visou a explorar novas potenciais aplicações para a mesma.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral investigar as potencialidades e limitações do uso de resíduos de areia de fundição como fonte alternativa e substitutiva de sílicas em aplicações como suporte catalítico e fonte de silício para síntese de zeólitas, além de uso como adsorvente de corantes em solução aquosa.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Correlacionar a composição elementar e textura da areia de fundição com a atividade catalítica dos catalisadores gerados;
- Avaliar o efeito das variáveis de síntese na produção de zeólitas tipo A;
- Avaliar a capacidade da areia de fundição em promover a adsorção de poluentes em solução aquosa (corantes).

4. PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório K106 e no Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ), ambos no Instituto de Química (IQ). A maioria das análises foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS. No caso em que o ensaio tiver sido executado em outra instituição, essa será devidamente informada no texto.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

As amostras de areia foram fornecidas por uma indústria metalúrgica de fundição de ferro localizada na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. As areias descartadas nesta fundição são classificadas como resíduo classe II – não inerte de acordo com a NBR 10.004/2004 da ABNT [20].

A composição original de cada areia utilizada nos processos desta fundição é detalhada na Tabela 3 (informado pela empresa). Para identificação das amostras, será adotado o nome do processo de aglomeração das areias, exceto para a areia denominada quebra de canal, que se trata de uma etapa do processo.

Tabela 3. Composição original das areias utilizadas no processo de fundição

Nome da amostra	Sigla	Composição
Areia *Shell* (Fundição em casca)	ASH	Areia base Resina fenólica – 1,1 - 5% Hexametilenotetramina 0,2- 0,9% Estearato de cálcio 0,03- 0,20%
Areia CO_2 (Endurecida através de gaseificação com CO_2)	ACO_2	Areia base Resina fenólica alcalina – 2%
Areia *Cold Box* (Cura a frio)	ACB	Areia base Resina fenólica – 0,5 – 1,0% Metileno difenilisocianato – 0,5 -1,0% Trietilamina (catalisador) – 3 - 6% sobre o total de resina Solvente aromático
Areia verde (AVD – areia verde para descarte)	AVD	Areia base Bentonita – 0,35% Carvão – 0,35% Água – 3%
Areia quebra de canal (Areia proveniente da quebra dos moldes e machos)	AQC	Areia base nova – 1,40% + areia de retorno - 94,9% Bentonita – 0,35% Carvão – 0,35% Água – 3%

Abaixo estão relacionados os reagentes utilizados nos experimentos:

- Ácido nítrico (Nuclear)
- Aluminato de sódio (Sigma)
- Azul de metileno (Merck)
- Di-*n*-Butildiclorozirconoceno (Aldrich)
- Dióxido de titânio P25 (Degussa)
- Eteno (White Martins)
- Hidróxido de sódio (Synth)
- Metilaluminoxano (MAO) (Witco)
- Rodamina B (Próton Química)
- Sulfato de cobre penta hidratado (Reagen)
- Tetracloreto de titânio (Merck)
- Tolueno (Nuclear)

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)

Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX) foi realizada utilizando um microscópio Carl Zeiss Inc. modelo EVO 50 operando entre 5 e 20 kV. As amostras foram fixadas em fita de carbono e, em seguida, revestidas com ouro por pulverização convencional. Esta técnica foi utilizada para os fotocatalisadores e a zeólita.

4.2.2 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta Visível (UV-DRS)

Para os fotocatalisadores, foram obtidos espectros UV-Vis utilizando um espectrofotômetro VarianCary 100 de digitalização com acessório DRA-CA-301 (Labsphere) no modo de refletância difusa para determinar o *band gap* de energia por meio da função de Kubelka-Munk. A varredura foi realizada entre 200 e 800 nm.

4.2.3 Potencial Zeta (PZ)

O PZ dos fotocatalisadores (ca. 250 mg) foi medido com o equipamento Zetamaster (instrumento Malvern). Fotocatalisadores foram dispersos em água deionizada e, em seguida, introduzidos numa célula capilar fechada (DTS 1060).

4.2.4 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), utilizando um comprimento de onda (λ) de 1,488 nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um sistema com geometria do tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas diferentes distâncias amostra-detector (491 mm e 1605 mm) para aumentar a faixa do vetor de espalhamento ($q = (4\pi / \lambda) \operatorname{sen} \theta$; 2θ = ângulo de espalhamento) coletada. As amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta amostra de aço inoxidável.

Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. Behenato de prata em pó foi utilizado como padrão de calibração para a distância amostra-detector, para a inclinação e também posição do feixe direto. A transmissão e correção da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte de dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi realizada radialmente.

A análise de dados de SAXS foi realizada utilizando a rotina de avaliação Irena implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, EUA) [83]. O ajuste unificado de múltiplos níveis foi usado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural revelado nos dados de espalhamento. Neste método, a dispersão fornecida por cada nível estrutural é a soma de uma forma exponencial de Guinier e uma cauda de lei de potência estruturalmente limitada. A equação geral (8), representando qualquer número de níveis, pode ser escrita da seguinte forma [84,85]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n} G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right)\left[\frac{(\operatorname{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{Pi} \qquad (8)$$

em que n é o número de níveis estruturais observados, G_i é o prefator de Guinier, R_g é o raio de giro e B é um prefator específico para o espalhamento correspondente à lei de potência, o qual é especificado como o decaimento exponencial P.

4.2.5 Análise Porosimétrica (Método BET)

Isotermas de sorção e dessorção de N_2 foram determinadas em um aparelho Gemini 2375 (Micromeritics). As amostras foram pré-aquecidas a 120°C durante 12 horas sob vácuo. A área específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a -196°C para a pressão relativa de 0,01 <P / P_{atm} <0,35. O diâmetro médio dos poros e a sua distribuição foram avaliados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a isoterma de dessorção.

4.2.6 Difratometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas da zeólita sintetizada foram obtidos através de difratômetro Siemens D500 com monocromador de grafite utilizando radiação *Cu-Kα* (*λ = 1,54 Å*) no intervalo de 2θ, de 5 a 40°.

4.2.7 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Nos ensaios de adsorção e de fotocatálise, as concentrações finais de corante foram determinadas em espectrofotômetro UV-Visível Varian Cary 100. A absorbância foi correlacionada com a concentração de corante por meio de curvas de calibração.

4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão (Tm) e a cristalinidade (Xc) dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial Exploratória em um equipamento DSC Q20 TA Instruments com aquecimento de 20 a 160°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min e com vazão de N2 de 50 mL/min. As temperaturas de fusão e as cristalinidades dos polímeros foram medidas utilizando a segunda rampa de aquecimento. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação mostrada na Equação 9.

$$X_c = \frac{\Delta Hf}{\Delta Hf^o} \times 100 \qquad (9)$$

onde X_c representa o grau de cristalinidade, ∆Hf o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ∆Hf° o calor de fusão do polietileno completamente cristalino, 290 J/g [86].

4.2.9 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O peso molecular e a polidispersão dos polímeros foram calculados por meio de Cromatografia de Permeação em Gel. As análises foram realizadas na Braskem (Triunfo, RS) em um cromatógrafo GPC PL 220 Polymer com detector de índice de refração e um detector viscosimétrico. Para a calibração do equipamento foi utilizada uma série de padrões de poliestireno monodispersos para a criação da curva de calibração. Para verificar a curva, foi utilizado um padrão de polietileno polidisperso NBS 1475. Os valores de massa molar e polidispersão teórico do padrão NBS 1475 e o obtido estão descritos na Tabela 4.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes: Colunas: 4 colunas Waters (HT^3, HT^4, HT^5, HT^6) e uma pré-coluna de 500 Å; Solvente: 1,2,4 triclorobenzeno (HPLC). Adicionou-se 0,1 g/L de hidroxitolueno butilado (BHT). As análises foram realizadas a 140°C com uma taxa de fluxo de 1 mL/min; Volume de injeção: 250 mL; calibração: tipo universal; Concentração da amostra: 1 mg/mL. A constante de Mark-Houwink dos polietilenos para o cálculo do Mw são K= 0,000406; α= 0,725; para T=140 ºC.

Tabela 4. Massa molar e polidispersão obtidos dos padrões de polietileno NBS 1475.

	Mn (g/mol)	**Mw (g/mol)**	**Mz (g/mol)**	**PD**
Valor teórico	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	17.300	52.000	127.000	3,0

Mn: massa molar média ponderada pelo número de cadeias; Mw: massa molar média ponderada pela massa das cadeias; Mz: massa molar z média; PD: Polidispersão

A curva de distribuição de massa molar de polímeros pode ser interpretada como uma distribuição estatística. A curva de distribuição é dita unimodal se possuir apenas uma moda; bimodal, se possuir duas modas e multimodal se possuir mais de duas modas. A deconvolução de curvas experimentais de massa molar para a obtenção de parâmetros cinéticos pode ser realizada descrevendo-se a curva experimental como uma soma de distribuições de Schulz-Flory.

A distribuição de massa molar dos polietilenos foi realizada através da deconvolução de curvas de GPC a partir de um processo contínuo de polimerização em lama empregando um catalisador metalocênico encapsulado.

As curvas de GPCs dos polímeros gerados pelos sistemas mistos foram deconvoluídas usando o método proposto por Soares e colaboradores [87-89]. A medida da distribuição de massa molar foi realizada até a obtenção do menor erro residual, sendo estimado através do valor de χ^2.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Teste Preliminar

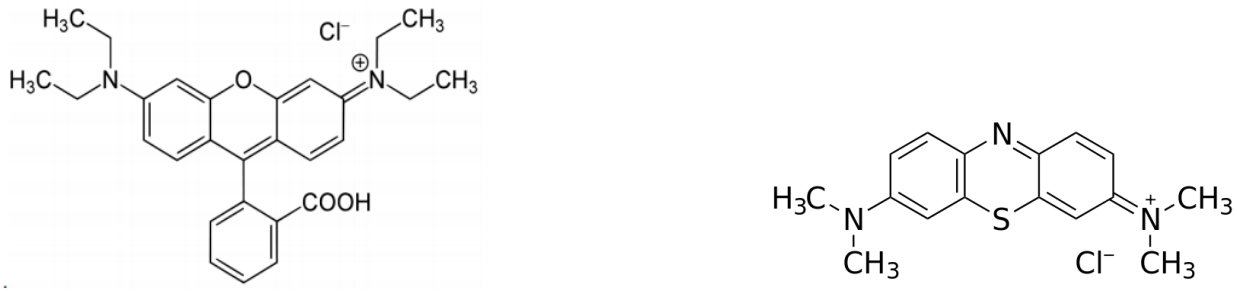
Inicialmente foram testadas todas as areias fornecidas para verificar quais apresentariam propriedades de adsorção de corante. Para este teste foram utilizados 0,03 g de cada areia sem qualquer tratamento prévio em contato com 4 mL de uma solução de Rodamina B (RhB) 10 $mg.L^{-1}$ por duas horas em agitador GFL 3005 a 400 rpm. Em seguida foi realizada a análise das amostras em espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 100.

A partir dos resultados do teste preliminar, além de testes para verificar a influência da dosagem de adsorvente e a velocidade de agitação, estabeleceram-se os procedimentos seguintes, com estas condições já otimizadas. Na sequência, optou-se por testar ainda a capacidade de adsorção de azul de metileno e cobre pela AVD.

4.3.2. Ensaios de Adsorção de Corantes

Para a realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas do corante fluorescente RhB, cuja fórmula química é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, PM = 479,01g mol^{-1}, $\lambda_{máx}$ = 553 nm e do corante azul de metileno (AM), de fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$, PM

= 319,85 g/mol, $\lambda_{máx}$= 665 nm. A Figura 6 apresenta as estruturas moleculares destes corantes.



(a) (b)

Figura 6 – Estrutura molecular dos corantes Rodamina B (a) e Azul de Metileno (b).

As curvas de calibração foram obtidas pela diluição de solução estoque de cada corante, sendo para a RhB (y = 0,0129x + 0,008; R^2 = 0,9919; N = 7) e AM (y = 0,1923x + 0,004; R^2 = 0,9998; N = 7).

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema de batelada, à temperatura de 23 ± 2°C, em pH natural das soluções (em torno de 7 para ambos os corantes), em agitador mecânico com movimento reciprocante (DeLeo) e velocidade constante a 150 rpm. Após ocorrida a adsorção, alíquotas do sobrenadante eram recolhidas e diluídas se necessário para análise no espectrofotômetro UV-Vis. A AVD foi previamente seca em estufa à 100°C por 2 horas para remoção da umidade. Os resultados representam a média de três valores experimentais.

O percentual de remoção de corante pelo adsorvente foram calculados mediante a aplicação da equação 10:

$$\%\ \text{de remoção} = 100\ \text{x}\ \frac{(\text{Ci}-\text{Cf})}{\text{Ci}} \qquad (10)$$

onde C_i é a concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$) e C_f a concentração final do corante na solução ($mg.L^{-1}$) após a adsorção.

4.3.2.1 Efeito do Tempo de Adsorção

Este teste foi realizado para determinar o comportamento do processo de adsorção em decorrência do tempo de contato. Para isso, foram colocados em contato 20 mL de solução de cada corante a 50 $mg.L^{-1}$ e 0,1 g de AVD sob agitação de 150 rpm por diferentes períodos: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos.

4.3.2.2 Ensaio para determinação dos Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Nesse estudo utilizou-se 0,1g de AVD em tubos cônicos com 20 mL de solução com concentrações que variaram entre 5 $mg.L^{-1}$ a 250 $mg.L^{-1}$ para cada corante. A temperatura foi mantida em 23 ± 2°C. O tempo de contato para cada corante foi definido pelo experimento anterior, que aferiu o tempo necessário para o que o equilíbrio fosse atingido.

4.3.2.3 Efeito da Granulometria do Adsorvente

Para se determinar a influência da granulometria do adsorvente foram realizados testes com a AVD entre 50 e 80 mesh (0,177 a 0,297 mm), que é a faixa de granulometria principal da areia base, e abaixo de 200 mesh (<0,075mm). Para isso foram utilizadas 0,1 g de cada areia em contato com 20 mL de solução de cada corante, em concentrações que variaram entre 5 e 250 $mg.L^{-1}$. O tempo de contato foi definido como de 2 horas para RhB e 10 minutos para AM.

4.4 FOTOCATÁLISE

4.4.1 Preparação dos Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram preparados adicionando-se 3 mL de $TiCl_4$ a 1,0 g de areia de fundição e mantidos sob agitação durante 90 minutos. Em seguida, a solução foi colocada em um forno de mufla durante 4 horas a 450°C para calcinação. Os códigos adotados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Fotocatalisadores preparados a partir das areias de fundição.

Amostra	Código
$TiCl_4$ + areia SHELL (ASH)	ASH-CAT
$TiCl_4$ + areia QUEBRA CANAL (AQC)	AQC-CAT
$TiCl_4$ + areia VERDE DESCARTE (AVD)	AVD-CAT
$TiCl_4$ + areia CO_2 (ACO_2)	ACO_2-CAT
$TiCl_4$ + areia COLD BOX (ACB)	ACB-CAT

4.4.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores preparados foram caracterizados pelas técnicas descritas nos itens: 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.6.

4.4.3 Testes de Fotocatálise

Estudos fotocatalíticos foram realizados em reator de 50 mL. Em uma reação típica, 25 mL de solução aquosa de RhB (9,5 $mol.L^{-1}$, pH ~ 4,3) foi introduzida no reator, juntamente com 0,0175 g de catalisador. A mistura foi então agitada e iluminada com luz UV-visível usando uma lâmpada de vapor de Hg 125W (General Electric). A fonte de luz visível foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W associada a um filtro de corte de policarbonato para comprimentos de onda abaixo de 385 nm. Para a configuração de ultravioleta, foi utilizada uma lâmpada semelhante com uma lâmpada modificada. A radiação foi ajustada para 202 W m^{-2} para a faixa visível (Piranômetro Tipo SL 100, Skilltech Instruments) e 30 W m^{-2} (Radiometer Series 9811, Cole-Parmer Instrument Company) para a faixa de UV.

Uma jaqueta de água circulante foi usada para arrefecer o recipiente de reação, e a temperatura foi mantida a 30°C. Antes da lâmpada ser ligada, a suspensão contendo a solução de corante e fotocatalisadores foi agitada magneticamente durante 60 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a luz foi ligada, e uma alíquota da solução de amostra foi retirada do reator em intervalos regulares (0, 5, 15, 30 e 60 min). O fotocatalisador foi separado da solução por centrifugação (Cientec CT-5000R) durante 20 minutos a 5000 rpm. A absorbância do corante remanescente na solução foi medida

utilizando um espectrofotômetro UV-VIS Varian Cary 100 (a um comprimento de onda de 553 nm). A absorbância foi correlacionada com a concentração de corante por meio de uma curva de calibração: Abs = 0,2053 C ($mg.L^{-1}$) (R^2 = 0,9911; N = 7). Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicata (com valores de erro inferiores a 5%).

4.5 SÍNTESE DE ZEÓLITA

Neste teste foi utilizada a AVD como fonte alternativa de silício na síntese de zeólita A.

4.5.1 Metodologia de Síntese

Seguiu-se a metodologia da IZA[90] (International Zeolite Association) para a síntese de zeólita A. Para isso, foram testados dois métodos: síntese direta utilizando a areia como fonte de silício e síntese a partir de solução de silicato de sódio preparada a partir da dissolução da areia com solução de NaOH.

O procedimento realizado para a síntese direta consistiu em dissolver cerca de 0,2g de NaOH em 16 mL de água deionizada (sol. 1). Essa solução foi dividida em duas partes iguais (sol.2 e 3). Na solução 2 foi adicionado cerca de 1,65g de aluminato de sódio. Na solução 3 foi adicionado cerca de 1g de AVD, 1,17g de NaOH e 1,4 mL de água deionizada. Ambas soluções foram mantidas sob agitação por 10 minutos à temperatura ambiente. Após, verteu-se a solução 2 na solução 3 e seguiu-se com agitação por mais 20 minutos para a formação do gel de síntese. O gel foi transferido para uma autoclave de Teflon® e mantido em estufa a 100°C por 4 horas para a cristalização em modo estático. O sólido resultante foi lavado com água deionizada até pH 9 e seco em estufa a 110°C por mais 4 horas.

4.5.1.1 Preparação da Solução de Silicato de Sódio

A solução de silicato de sódio a partir da AVD foi preparada dissolvendo-se cerca de 10,8 g da NaOH em 81 mL de água deionizada e adicionando-se 28,5g de AVD a essa solução. A mistura foi mantida a 100°C em banho de óleo sob agitação constante através de agitador magnético por 24 horas. Após, a solução foi filtrada e utilizada no procedimento de obtenção de gel de síntese.

4.5.1.2 Procedimento de Síntese a Partir da Solução de Silicato de Sódio

Adicionou-se 4 mL da solução de silicato de sódio obtida em uma solução contendo cerca de 15 mL de água deionizada, 0,9 g de NaOH e 1,65 g de aluminato de sódio misturados previamente por 10 minutos. Essa mistura foi mantida sob agitação por cerca de 20 minutos e após foi colocada na autoclave seguindo os procedimentos já descritos anteriormente.

4.5.2 Caracterização dos Materiais Sintetizados

Os sólidos obtidos foram caracterizados por SEM-EDX, análise porosimétrica e XRD conforme metodologias descritas nos itens 4.2.2, 4.2.5 e 4.2.6, respectivamente.

4.6 IMOBILIZAÇÃO *IN SITU* DE CATALISADORES METALOCÊNICOS

O procedimento metodológico adotado envolveu etapas de (i) ativação do resíduo (desidroxilação dos resíduos); (ii) polimerização de etileno e (iii) caracterização dos polietilenos resultantes.

Em uma preparação típica, areia de fundição foi lavada com HNO_3 (10% em volume), seguido de lavagem com água. O material resultante foi ativado a 220°C por 16h. Posteriormente, dissolvido em 10 mL de tolueno seco em um Schlenk, bem como o metaloceno $(nBuCp)_2ZrCl_2$. Desses 10 mL foram retirados uma quantidade com a seringa tal que a razão Zr/SiO_2 e a razão Al/Zr no reator fossem, respectivamente, 0,5 e 745. Então colocou-se 150mL de tolueno seco no reator de vidro, seguido de 4,8 mL do cocatalisador MAO (metilaluminoxano) para proporcionar a razão Al/Zr anteriormente descrita. Também foram introduzidos no sistema o resíduo e o catalisador metalocênico, seguido da alimentação de eteno no sistema para o início da polimerização. A reação foi executada a 60°C por 30 min.

O procedimento acima descrito foi utilizado para os cinco diferentes resíduos de ADF. Foram realizadas duas polimerizações para cada resíduo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes ao potencial uso das ADFs serão apresentados e discutidos, separadamente, de acordo com cada uma das potenciais aplicações investigadas, a saber: fotocatálise, adsorção, síntese de zeólitas e polimerização de olefinas.

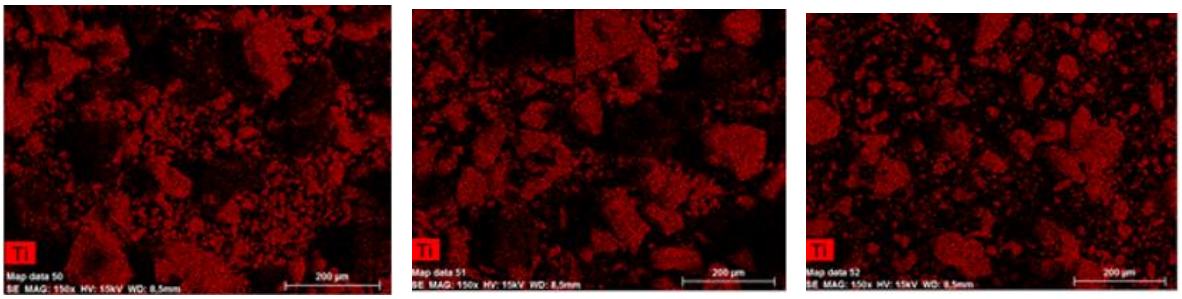
5.1 FOTOCATÁLISE

5.1.1 Caracterização dos Fotocatalisadores

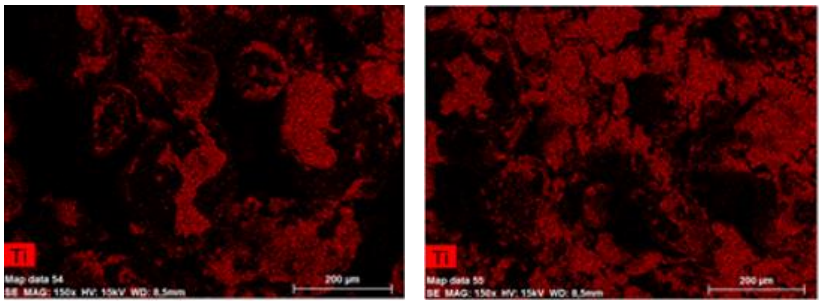
Os catalisadores produzidos foram caracterizados do ponto de vista elementar (SEM-EDX), morfológico (SEM), estrutural (DRS e PZ) e textural (SAXS, adsorção de N_2).

5.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)

A composição química dos catalisadores resultantes em nível macroscópico foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX). A Figura 7 ilustra a distribuição de titânio nos catalisadores resultantes usando as areias de fundição como fonte de suporte do catalisador.



ASH-CAT AQC-CAT AVD-CAT



ACO_2-CAT ACB-CAT

Figura 7. Micrografia com a distribuição de Ti nos catalisadores suportados sobre as areias.

De acordo com a Figura 7, o titânio está uniformemente distribuído sobre os grãos dos suportes. A análise elementar completa dos catalisadores resultantes é mostrada na Tabela 6. Os dados são expressos em termos de razão de metais, tomando o Si como padrão interno, pois a sílica está presente em todas as amostras. A percentagem atômica média de Ti foi de 16%.

Tabela 6. Composição química dos suportes de areia (A) e os catalisadores (CAT) em termos de relação atômica determinada por SEM-EDX, considerando Si como padrão interno.

Areia	**C/Si**		**Ti/Si**		**Fe/Si**		**Al/Si**		**K/Si**		**Na/Si**	
	A	CAT	A	CAT	A	CAT	A	CAT	A	CAT	A	CAT
ASH	6,43	2,99	-	7,91	0,03	0,20	-	-	-	-	-	-
AQC	6,70	3,06	-	11,22	0,06	-	0,18	0,25	-	-	-	-
AVD	6,20	3,15	0,01	34,15	0,08	-	0,32	0,35	-	-	-	-
ACO_2	0,84	0,62	-	4,67	-	-	-	-	0,04	0,05	0,02	0,02
ACB	1,81	0,46	-	1,48	-	-	-	-	0,003	-	-	-

Como mostrado na Tabela 6, carbono está presente em todas as amostras. Dependendo da areia, Ti, Fe, Al, K e Na estavam também presentes. Na literatura, a dopagem dos fotocatalisadores suportados com íons metálicos (Fe, Cr, V, Nb, Si, Al, Li, Na, K, Cu, Mn, Co e Gd) e não-metais (C, N, S e P) aumenta a atividade do fotocatalisador, especialmente sob irradiação de luz visível [91-93]. O estado químico do dopante e a sua distribuição podem influenciar a eficácia do processo de dopagem [94]. Assim, de acordo com a análise elementar, os presentes catalisadores suportados têm potencial de exibir propriedades fotocatalíticas.

Sendo a amostra AVD-CAT a de maior teor de titânio, na Figura 8 encontra-se detalhada sua distribuição de Ti e Al.

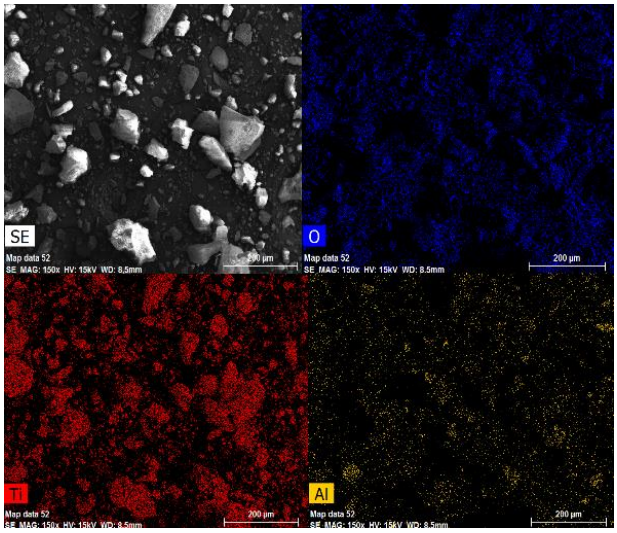


Figura 8. Micrografia e mapeamento da distribuição de elementos químicos na amostra AVD-CAT.

É possível observar pela Figura 8 que Ti está distribuído de maneira uniforme no suporte, mesmo a superfície apresentando irregularidades.

5.1.1.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

SAXS é uma excelente ferramenta para a caracterização de fotocatalisadores porque permite que a estrutura multiescala de partículas com tamanho entre 1 e 100 nm possa ser elucidada. As curvas de SAXS destes materiais têm uma estrutura formada por níveis organizacionais compostas de uma região Guinier e por uma lei de potência. A primeira permite uma estimativa do raio de giro de Guinier (Rg), ou seja, o tamanho das partículas primárias, enquanto a segunda fornece detalhes sobre a organização do

sistema. A Figura 9 mostra as curvas de espalhamento resultantes dos sistemas pesquisados.

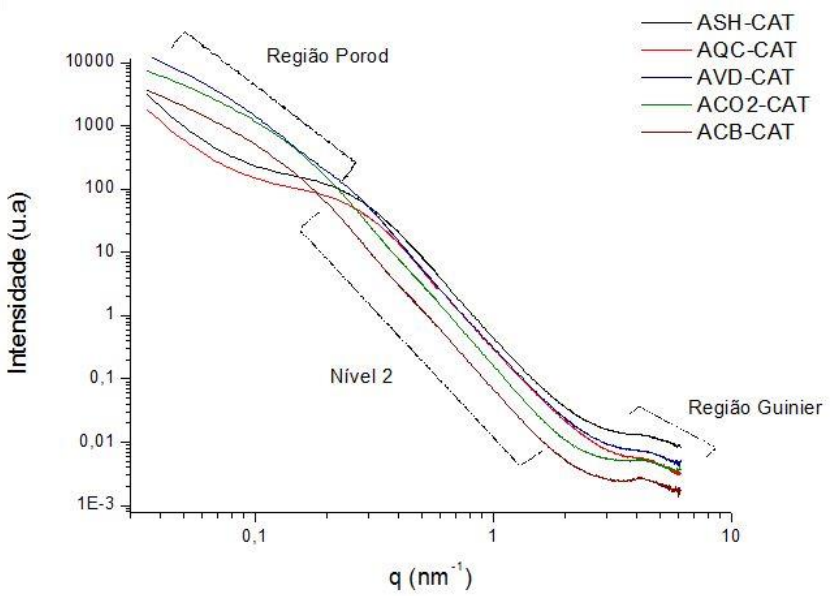


Figura 9. Curvas de espalhamento de SAXS dos fotocatalisadores suportados produzidos com as diferentes ADFs.

De acordo com a Figura 9, os suportes apresentam uma estrutura multiescala que consiste em três níveis organizacionais. Pela análise, a Região de Guinier (Nível 1), que está localizada na região de *q* superior a 4 nm^{-1}, o raio de giro (Rg) das partículas primárias pode ser determinada. O Nível 2, que está localizado em região *q* entre 0,2 e 4 nm^{-1}, pode ser utilizado para determinar o Rg das partículas secundárias. O Nível 3 (Região Porod), que está localizado na região de q abaixo de 0,2 nm^{-1}, fornece informações sobre a organização dessas partículas, ou seja, sobre a estrutura dos conjuntos fractais resultantes da agregação de partículas primárias [95].

A estrutura dos aglomerados de partículas primárias que constituem o Nível 3 pode ser obtida por meio da análise do expoente da lei de potência (P) da curva de espalhamento. Se o expoente da lei de potência está entre 1,0 e 3,0, as partículas têm uma estrutura fractal de massa. Quando P está entre 3,0 e 4,0, as partículas têm um fractal de superfície. No caso de P igual a 4,0, as partículas possuem um núcleo denso e uma superfície uniforme [84]. No presente estudo, as curvas de SAXS para todos os sistemas, revelaram a presença de dois níveis organizacionais distintos. Os resultados

obtidos a partir do conjunto unificado das curvas de SAXS para as amostras de fotocatalisadores preparados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados de SAXS para areias de fundição (A) e fotocatalisadores (CAT) determinados a partir de ajuste de curvas de SAXS.

Amostra	**Nível 1** Rg (nm)		**Nível 2** Rg (nm)		**Nível 3** P	
	A	CAT	A	CAT	A	CAT
ASH	0,84	0,63	-	7,10	3,7	3,8
AQC	0,73	0,21	-	6,96	3,8	3,4
AVD	0,84	0,80	-	6,59	3,4	2,4
ACO_2	0,81	0,71	-	11,29	3,7	1,7
ACB	0,83	0,68	-	11,43	3,7	1,8

Como mostrado na Tabela 7, tendo em conta o Nível 1, houve uma diminuição no Rg das partículas de areia de fundição (A) depois da preparação de catalisador (CAT). O Rg das partículas primárias de fotocatalisadores variou entre 0,63 e 0,80 nm. O maior valor de Rg (0,80 nm) foi observado para AVD-CAT, enquanto o mais baixo (0,63 nm) foi observado para ASH-CAT.

Comparando-se os valores de Nível 3 para os sistemas A e CAT, a diminuição foi observada em P depois da preparação do catalisador (com a exceção de ASH-CAT), sugerindo que se formou um sistema mais ramificado. Quanto à organização das partículas em termos de P, valores entre 1,7 e 3,8 foram observados. Para AVD-CAT, ACO_2-CAT e ACB-CAT, a formação de partículas com estruturas condensadas pode ser observada porque os valores de P situavam-se entre 1,7 e 2,4. Para ASH-CAT e AQC-CAT, a formação de partículas com características de um fractal de superfície foi observada, pois os valores de P ficaram entre 3,4 e 3,8. É evidente que há uma diminuição no tamanho da partícula (diminuição do Rg) e as alterações na estrutura organizacional (três níveis organizacionais para fotocatalisadores contra dois para as amostras de areia), provavelmente devido à interação do $TiCl_4$ com a superfície da areia, o que por sua vez resulta em estruturas mais agregadas. Esta redução da dimensão das

partículas pode levar a uma maior área superficial, o que aumenta a disponibilidade dos sítios ativos [96].

5.1.1.3 Potencial Zeta (PZ)

Medidas de Potencial Zeta (PZ) foram utilizados para verificar a estabilidade das suspensões do suporte e do catalisador, e o seu potencial de superfície foi medido para determinar a sua influência sobre a adsorção das partículas do corante RhB. A Tabela 8 mostra o PZ das areias e dos fotocatalisadores preparados.

Tabela 8. Potencial Zeta das amostras de areia (A) e dos fotocatalisadores (CAT).

Amostra	**PZ (mV)**	
	A	CAT
ASH	-30	-19
AQC	-39	-20
AVD	-33	-24
ACO_2	-51	-21
ACB	-47	-19

Conforme mostrado na Tabela 8, todos os suportes apresentam PZ elevado. Com a formação de TiO_2 foi observada uma redução no módulo de PZ. AVD-CAT foi a amostra que apresentou maior PZ (em módulo). O corante RhB é caracterizado pela sua natureza catiônica, e a compatibilidade entre o potencial de superfície do fotocatalisador e a carga da molécula a ser degradada pode melhorar a atividade fotocatalítica [97]. Fotocatalisadores relatados na literatura mostraram PZ com valores entre -30 e +30 mV, o que indica que as suspensões eram mais estáveis porque a sua carga de superfície não permitiu aglomeração de partículas [98]. No presente caso, as amostras de areia apresentaram valores fora dessa faixa, indicando que se tratam de suspensões não estáveis. No entanto, os catalisadores resultantes ficaram dentro desta faixa de estabilidade.

5.1.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta (UV-DRS)

As amostras foram analisadas por espectroscopia de refletância difusa na região UV (UV-DRS). A energia de gap (Eg) é um parâmetro relevante para o processo fotocatalítico porque menores valores de Eg correspondem a menos energia de radiação necessária para ativar o processo, o que pode reduzir a radiação necessária para a faixa de luz visível. Para determinar as propriedades de fotoabsorbância, UV-DRS foi empregue em uma faixa de comprimentos de onda de 200-800 nm. A Tabela 9 mostra os valores de Eg calculados para os sistemas A e CAT.

Tabela 9. Energia de gap (Eg) dos suportes de areia (A) e dos fotocatalisadores (CAT)

Amostra	**Eg (eV)**	
	A	CAT
ASH	3,39	3,09
AQC	3,41	2,73
AVD	3,46	2,51
ACO_2	3,38	3,03
ACB	3,41	3,01

Comparando os valores, por exemplo, entre os suportes de areia e os respectivos fotocatalisadores preparados, no presente caso em estudo, conforme mostrado na Tabela 9, o Eg dos catalisadores variou entre 2,51 - 3,09 eV. Em todos os casos, os valores foram inferiores ao relatado para P25 (cerca de 3,34 eV) [99]. Além disso, os catalisadores preparados apresentaram menor Eg do que os das amostras de areia, possivelmente devido às interações do $TiCl_4$ com a superfície do suporte. Cabe salientar que a amostra AVD-CAT exibiu o menor valor de Eg entre os fotocatalisadores preparados.

5.1.1.5 Análise Porosimétrica

A Tabela 10 mostra as características texturais dos fotocatalisadores resultantes. Para fins de comparação, também foram incluídos dados das areias. A amostra AVD-CAT apresentou a maior área superficial e volume de poros específico, o que provavelmente se deve à presença de carvão na areia.

As isotermas de adsorção (BET) do suporte de areia (AVD) e do correspondente catalisador (AVD-CAT) encontram-se ilustrados na Figura 10. A isoterma é do tipo IV com curva histerese H3, de acordo com a classificação de Brunauer-Deming e Deming-Teller (BDDT), e a distribuição do diâmetro dos poros sugere estruturas mesoporosas (2-50 nm) [100].

Para fotocatálise, uma estratégia adequada para melhorar a degradação é desenvolver um catalisador que apresente uma elevada área específica para promover a adsorção do poluente a ser degradado na superfície do catalisador / suporte e um volume de poro significativo para permitir a difusão do poluente até o sítio catalítico [101]. Conforme mostrado na Tabela 10, a área específica, o diâmetro dos poros e do volume das amostras preparadas com $TiCl_4$ aumentaram em comparação àquelas das areias.

Tabela 10. Propriedades texturais das amostras de areia (A) e fotocatalisadores (CAT)

Amostra	**S_{BET} ($m^2 . g^{-1}$)**		**Dp (nm)**		**Vp ($cm^3.g^{-1}$)**	
	A	CAT	A	CAT	A	CAT
ASH	25,8	182,0	3,4	8,0	0,07	0,14
AQC	39,9	91,1	8,0	10,0	0,09	0,30
AVD	160,5	562,3	7,3	8,1	0,24	1,53
ACO_2	22,2	28,4	2,3	8,0	0,02	0,27
ACB	27,3	39,3	2,2	2,8	0,05	0,21

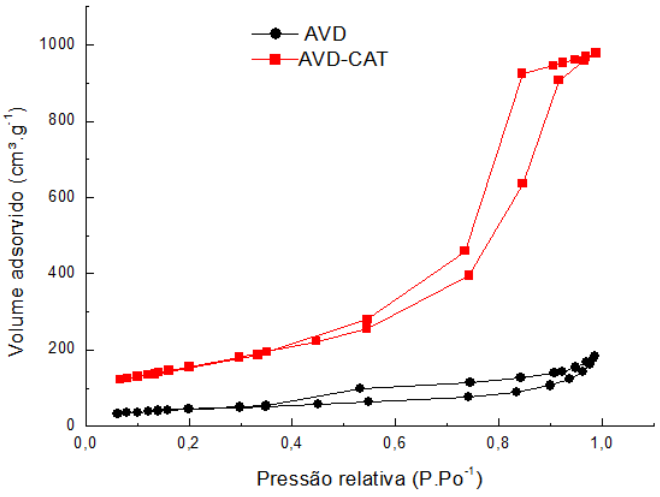


Figura 10: Isotermas de adsorção de N_2 (BET) para a AVD e respectivo fotocatalisador (CATAVD).

5.1.2 Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi avaliada através da análise da percentagem total de degradação do corante RhB alcançada após 60 minutos de reação, assumindo que a reação foi de pseudo primeira ordem, conforme observado em estudos anteriores [102]. As Figuras 11 e 12 mostram a percentagem de degradação do corante após 60 min de reação sob radiação UV e sob luz visível, respectivamente. Levando-se em conta que o catalisador suportado apresentou aproximadamente 16% de Ti em peso, uma quantidade comparável de P25 comercial foi empregada.

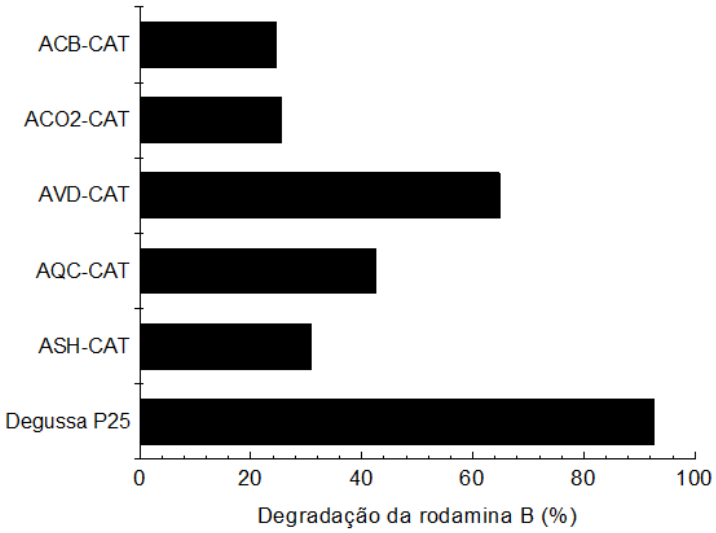


Figura 11. Degradação de RhB por radiação UV pelos fotocatalisadores suportados nas ADFs.

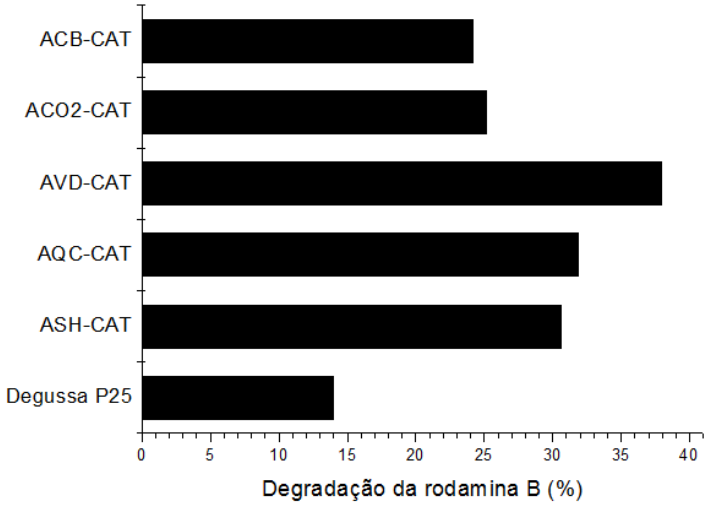


Figura 12. Degradação de Rodamina B por luz visível para os fotocatalisadores suportados nas ADFs.

Segundo mostrado nas Figuras 11 e 12, todos os fotocatalisadores suportados exibiram atividade fotocatalítica na degradação do corante, embora com atividade catalítica menor do que o da Degussa P25 sob radiação UV. Por outro lado, todos os fotocatalisadores exibiram atividade mais elevada do que a de P25 sob radiação visível, sugerindo uma potencial aplicação de tais fotocatalisadores sob irradiação solar.

A amostra AVD-CAT apresentou a melhor atividade fotocatalítica sob irradiação UV (65%) e visível (38%). Esta maior eficácia da ação fotocatalítica da amostra AVD-CAT em comparação com as demais pode estar relacionada com o fato de que AVD-CAT tem o menor valor de Eg, o maior valor de PZ (em módulo), e maiores valores de S_{BET} e V_p dentre as amostras. Estes resultados ilustram o papel desempenhado pelo Eg no processo fotocatalítico, bem como os efeitos de textura (área específica, volume de poros) e características elétricas (PZ). Além disso, AVD possui Fe e Al, além de C e Ti. As investigações sobre o desenvolvimento de materiais fotocatalíticos ativos sob luz visível vêm se intensificando. Por exemplo, estudos têm sido realizados em óxidos de metais nobres com dopagem de metais de transição ou elementos não-metálicos visando à atividade na faixa de ativação da luz visível [103].

A dopagem com vários ânions (N, S, C) [104-106] e cátions (Al, Fe, Cu, Ag, Au, Pt e Pd) [107-112], tem sido utilizada para prolongar a absorção de fotocatalisador na região de luz visível. Portanto, no sistema AVD-CAT, a presença de tais metais na areia pode ter favorecido a atividade catalítica sob luz visível. Mais estudos são necessários para otimizar as condições experimentais para fotocatálise sob irradiação solar.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Teste Preliminar de Adsorção de Corante

Nesta avaliação preliminar, como a Figura 13 ilustra, apenas as amostras de AQC e AVD apresentaram capacidade adsortiva significativa do corante RhB a 10 $mg.L^{-1}$ (frascos 1 e 2, respectivamente). Este fato se deve à presença de carvão e bentonita nestes resíduos de areia, que proporcionam sítios de sorção[113]. Dentre estas duas areias, a AVD apresentou um desempenho ligeiramente superior e, por representar o maior volume de areia descartada na indústria de fundição, esta foi a escolhida para a continuidade dos experimentos de adsorção.

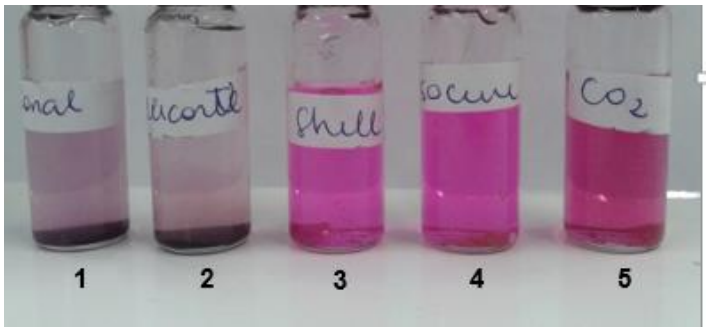


Figura 13. Imagem das soluções de RhB de concentração inicial 10 mg.L^{-1} após 2h de contato com cada areia de fundição.

Na sequência dos experimentos, além de RhB, soluções de azul de metileno (AM) foram utilizadas para avaliar o comportamento de adsorção da AVD.

5.3.2 Adsorção em Função do Tempo

A Figura 14 ilustra o comportamento da adsorção em função do tempo de contato para o corante azul de metileno (AM).

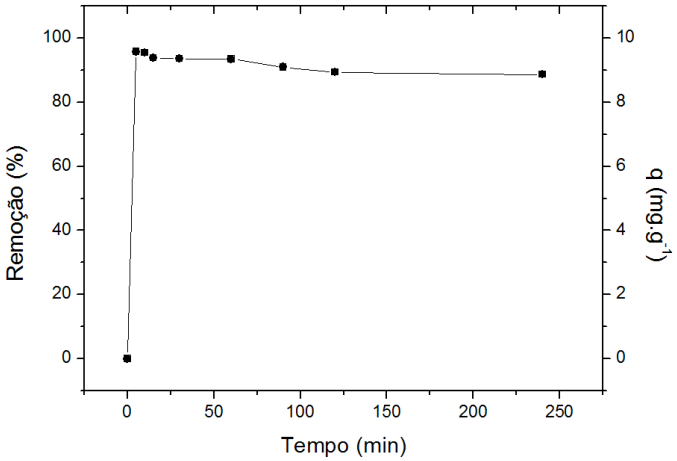


Figura 14. Percentual de remoção e quantidade adsorvida (q) de AM em função do tempo. Concentração inicial da solução: 50 mg.L^{-1}; massa de adsorvente: 0,1g.

Observa-se pela Figura 14 que o sistema atinge o equilíbrio rapidamente, ocorrendo uma alta taxa de adsorção já nos primeiros minutos. Neste experimento, a remoção máxima do corante atingiu 95,8% correspondendo a uma quantidade adsorvida (q) de 9,58 mg.g^{-1}. Com base nos resultados deste ensaio, o tempo definido para os experimentos subsequentes foi de 10 minutos.

O comportamento da adsorção para a RhB está ilustrado na Figura 15. Nos primeiros cinco minutos de contato, a remoção do corante já foi superior a 70%, porém não alcançando os mesmos patamares de adsorção do corante AM. Neste ensaio, a remoção máxima alcançada foi de 86,05% correspondendo a uma quantidade adsorvida (q) de 8,60 $mg.g^{-1}$.

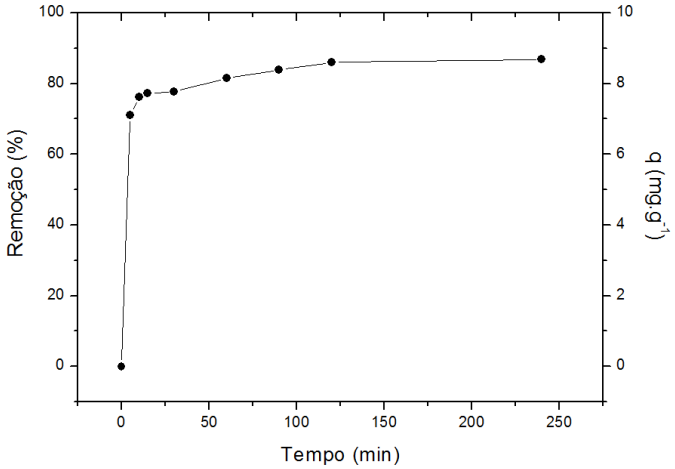


Figura 15. Percentual de remoção e quantidade adsorvida (q) de RhB em função do tempo. Concentração inicial da solução: 50 $mg.L^{-1}$; massa de adsorvente: 0,1g.

A partir desses resultados, o tempo de contato considerado adequado para atingir o equilíbrio foi de 120 minutos para os testes subsequentes com a RhB.

5.3.3 Estudos de Equilíbrio

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente (q_e) e a concentração remanescente de adsorvato na solução (C_e) no equilíbrio. Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Liu e Redlich-Peterson para a análise dos dados experimentais. Os modelos de equilíbrio de adsorção foram ajustados empregando o método de ajuste não linear, utilizando o *software* OriginLab 2016. As Figuras 16 e 17 apresentam as isotermas de adsorção para o corante AM e RhB, respectivamente.

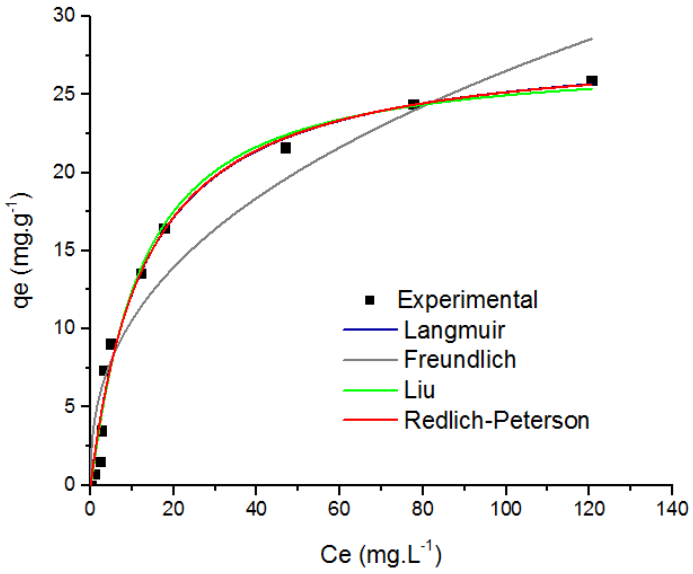


Figura 16. Isotermas de adsorção de AM utilizando AVD como adsorvente. O tempo de contato foi de 10 min, pH natural, massa de adsorvente de 0,1g e temperatura de 23 ± 2°C. Obs.: a curva de Redlich-Peterson se sobrepõe a de Langmuir.

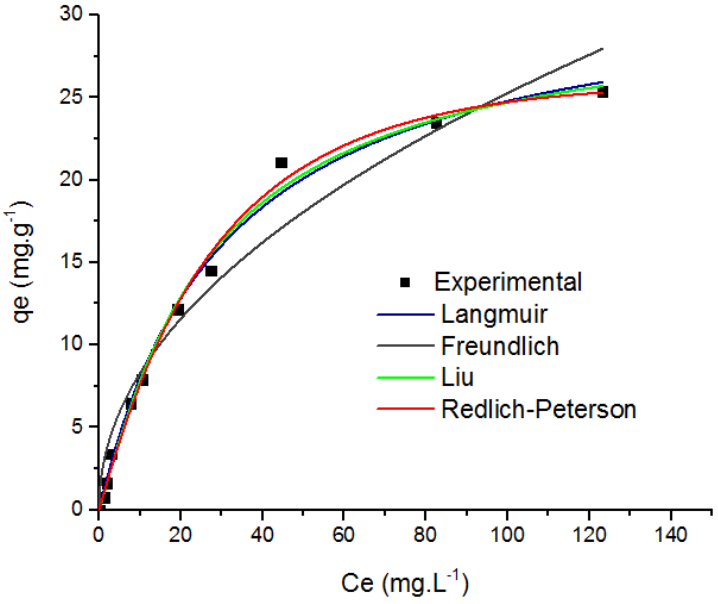


Figura 17. Isotermas de adsorção de RhB utilizando AVD como adsorvente. O tempo de contato foi de 10 min, pH natural, massa de adsorvente de 0,1g e temperatura de 23 ± 2°C.

Os dados ajustados aos modelos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros das isotermas para adsorção de AM e RhB utilizando a AVD como adsorvente.

Modelos e parâmetros	**AM**	**RhB**
Langmuir		
$Q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	28,50	32,34
K_L ($L.mg^{-1}$)	0,0755	0,0328
R^2	0,9818	0,9932
$F_{(error)}$	1,30	0,77
Freundlich		
K_F ($mg.g^{-1.(}mg.L^{-1)-1/nF}$)	4,213	2,7142
n_F	2,503	2,0641
R^2	0,9236	0,9535
$F_{(error)}$	2,67	2,02
Liu		
$Q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	27,40	30,40
K_g ($L.mg^{-1}$)	0,0872	0,0380
n_L	1,088	1,0991
R^2	0,9803	0,9931
$F_{(error)}$	1,73	2,05
Redlich-Peterson		
K_{RP} ($L.g^{-1}$)	2,138	0,8809
a_{RP} ($mg.L^{-1}$)	0,0738	0,0104
β	1,003	1,1951
R^2	0,9795	0,9943
$F_{(error)}$	104,39	36,38

A avaliação dos modelos foi realizada pela função erro (F_{error}) apresentada na equação 11, que compara ponto-a-ponto, os dados experimentais com os previstos pelo modelo ajustado [114]. Os modelos que apresentarem menor valor de F_{error} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

$$F_{error} = \sqrt{\sum_{i}^{p}\left(\frac{q_{i\ modelo} - q_{i\ experimental}}{q_{i\ experimental}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1}\right)} \qquad (11)$$

onde: $qi_{\ modelo}$ é a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo, $qi_{\ experimental}$ é a capacidade de adsorção experimental e p é o número de pontos

experimetais realizados. Também foi usado o coeficiente de determinação (R^2) para avaliar o ajuste.

Com base na função F_{error} o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os corantes. Embora os valores de R^2 tenham sido igualmente elevados nos modelos de Liu e Redlich-Peterson, o modelo de Langmuir apresentou os menores valores de F_{error}, o que significa que o *q* ajustado pelo modelo foi bem aproximado ao *q* medido experimentalmente.

Considerando que os resultados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir, a quantidade máxima adsorvida pela areia verde foi de 28,50 $mg.g^{-1}$ para o corante AM e 32,34 $mg.g^{-1}$ para RhB. Esses valores correspondem à saturação da monocamada. A Tabela 12 permite a comparação entre a capacidade de absorção de RhB e a área específica de adsorventes provenientes de resíduos industriais e agrícolas.

Tabela 12. Comparação entre a capacidade de adsorção em monocamada ($Q_{máx}$) de RhB e área superficial específica (S_{BET}) de diferentes resíduos industriais e agrícolas.

Adsorvente	**Qmáx ($mg.g^{-1}$)**	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**Ref.**
Carvão ativado a partir de pneus	280,1	720	115
Casca de banana	13,2	20,6-23,5	116
Casca de laranja	9,1	20,6-23,5	116
Cinzas volantes	10,0	8,9	117
Resíduos de curtume (superfície modificada)	250	10,4	118
Lodo ativado	4,6	-	119
Lama de alto forno	10,0	24,0	120
Escória de alto forno	3,4	4,0	120
Adsorvente carbonáceo a partir de resíduos de indústrias de aço e fertilizantes	82,8	380	120
AVD	32,3	160,5	Neste trabalho

A Tabela 13 permite a comparação entre a capacidade de absorção de AM e a área específica de adsorventes provenientes de resíduos industriais e agrícolas.

Tabela 13. Comparação entre a capacidade de adsorção em monocamada ($Q_{máx}$) de AM e área superficial específica (S_{BET}) de diferentes resíduos industriais e agrícolas

Adsorvente	**Qmáx ($mg.g^{-1}$)**	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**Ref.**
Cinzas volantes de carvão	12,7	21,1	121
Casca de banana	15,9	20,6-23,5	116
Casca de laranja	13,9	20,6-23,5	116
Lodo de efluente de indústria de óleo de palma (ativado com KOH)	23,5	68	122
Carvão ativado a partir de resíduos de couro	303	638,6	123
Resíduo de papel ativado	99,0	244,8	124
Zeólita sintetizada a partir de resíduo de manganês eletrolítico	39,12	35,4	125
Casca de avelã	76,9	-	126
Carvão ativado a partir de casca de arroz	27,8	417	127
AVD	28,5	160,5	Neste trabalho

Analisando as Tabelas 12 e 13, é possível observar que a AVD apresenta capacidades semelhantes ou mais elevadas que de outros resíduos não tratados para a adsorção de RhB. Para o AM, a areia apresentou inclusive capacidade de adsorção superior a materiais ativados termicamente. Os resultados obtidos também foram superiores aos alcançados em estudo onde a areia descartada de fundição foi usada para adsorver o corante vermelho neutro, no qual o $Q_{máx}$ foi 1,52 $mg.g^{-1}$ [5].

Tendo em vista que a areia verde descartada de fundição tem capacidades de adsorção comparáveis a outros resíduos industriais e agrícolas, pode-se afirmar que a mesma possui grande potencial de uso para os corantes testados.

É comum a ativação ou um certo tratamento prévio no adsorvente para modificar suas características superficiais e texturais para possivelmente aumentar sua capacidade de adsorção[119]. No entanto, são etapas adicionais que podem encarecer o processo.

5.3.4 Efeito da Granulometria do Adsorvente

As Figuras 18 e 19 ilustram a influência da granulometria do adsorvente na eficiência de remoção dos corantes. A AVD com granulometria inferior a 0,075 mm apresentou maior eficiência na adsorção de ambos os corantes. Isso se deve ao fato que deve haver maior quantidade de carvão e bentonita nessa faixa granulométrica, como foi apontado por Carnin *et al* [128]. Observa-se que para concentrações de RhB mais baixas, a adsorção foi apenas ligeiramente superior e conforme vai aumentando a concentração inicial do corante essa diferença vai aumentando, chegando a adsorções próximas de 100%. A partir de 150 $mg.L^{-1}$ a eficiência vai diminuindo, porém ainda bastante superior à AVD de maior granulometria.

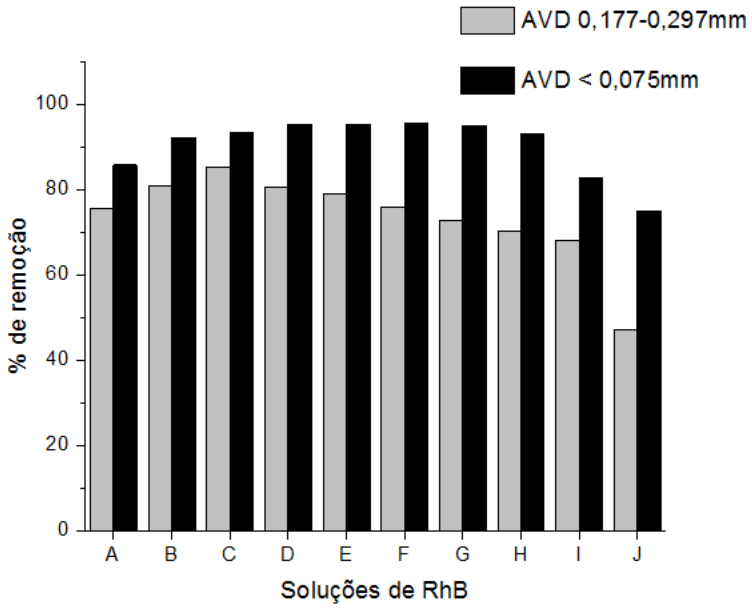


Figura 18. Comparativo do percentual de remoção de RhB de soluções com diferentes concentrações iniciais (A-J): 5; 10; 20; 40; 50; 80; 100; 150; 200; 250 $mg.L^{-1}$. Adsorvente: AVD; massa de adsorvente: 0,1g; tempo de contato: 2 horas.

Para o corante AM, a eficiência de remoção usando a AVD de menor granulometria foi de quase 100% para a grande maioria das soluções testadas. Para soluções mais concentradas (acima de 100 $mg.L^{-1}$), a eficiência foi muito superior à da AVD bruta, indicando que o peneiramento do resíduo pode ser uma alternativa viável para a melhora na *performance* da adsorção. Os melhores resultados foram para concentrações iniciais de AM de 200 e 250 $mg.L^{-1}$, onde houve um aumento de quase

50% na remoção do corante. Em média, a eficiência aumentou em cerca de 20% para ambos os corantes.

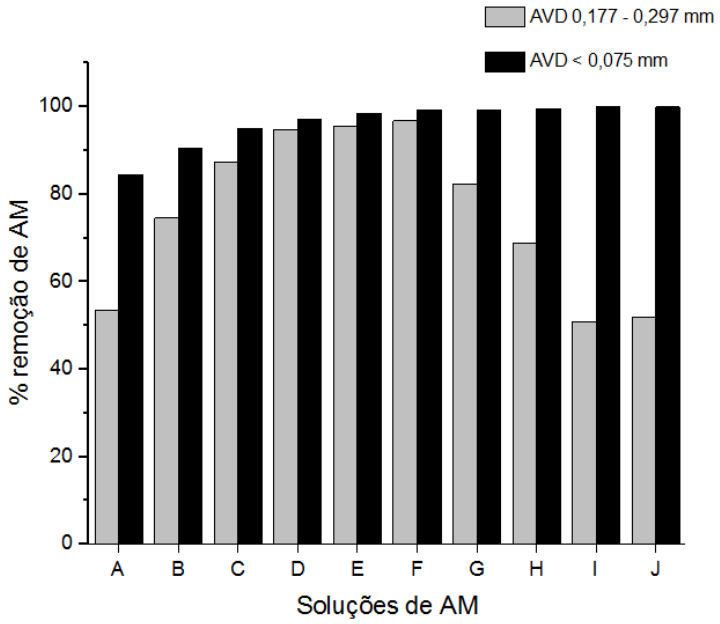


Figura 19. Comparativo do percentual de remoção de AM de soluções com diferentes concentrações iniciais (A-J): 5; 10; 20; 40; 50; 80; 100; 150; 200; 250 $mg.L^{-1}$. Adsorvente: AVD; massa de adsorvente: 0,1g; tempo de contato: 2 horas.

5.5 SÍNTESE DE ZEÓLITA

A síntese de zeólita a partir da AVD foi realizada por dois métodos: síntese direta e síntese a partir de uma solução de silicato de sódio. Pela síntese direta não foi possível obter a zeólita, como pode ser observado pela análise de DRX e SEM nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Os picos observados no difratograma são característicos do quartzo [129].

Assim, é possível concluir que o meio reacional alcalino não foi suficiente para converter a sílica na forma amorfa, e com isso a reação da areia com o aluminato de sódio não produziu o precursor da zeólita A. Pela imagem de SEM pode-se observar que os cristais de quartzo se encontram parcialmente íntegros.

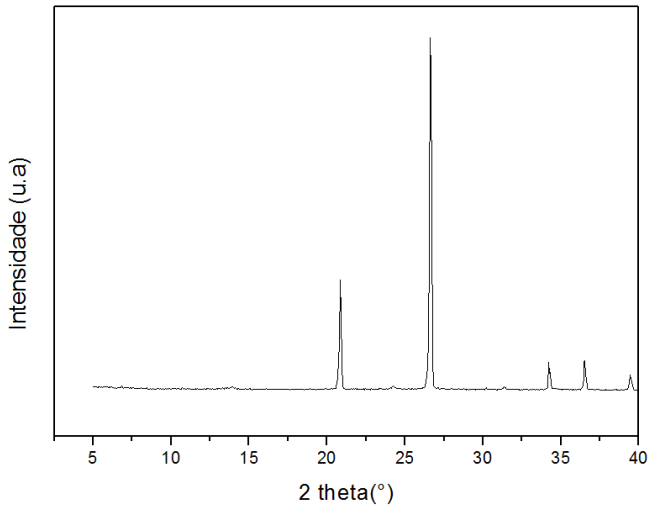


Figura 20. Difratograma de raios X da amostra obtida por síntese direta

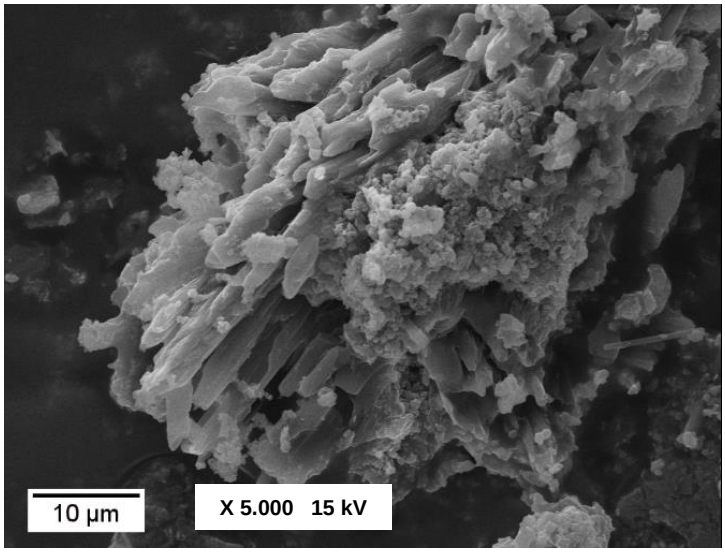


Figura 21. Imagem de SEM do material resultante da síntese direta.

Pelo método de preparação prévia de solução de silicato de sódio a partir da reação da AVD com NaOH sob agitação e aquecimento, pode-se obter a zeólita A. É possível observar pela análise de DRX na Figura 22 a presença dos picos característicos conforme relatado na literatura para esse material [90]. Ainda que a reação tenha produzido a zeólita, o rendimento ficou abaixo do esperado, correspondendo a cerca de 30%, que pode ser atribuído à conversão parcial da sílica em silicato de sódio.

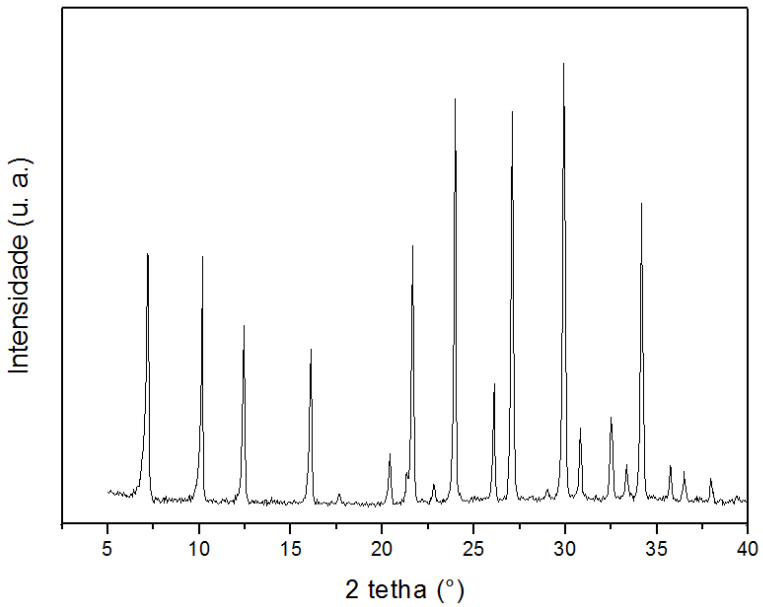


Figura 22. Difratograma de raios X da zeólita A obtida com tratamento prévio da AVD.

A Figura 23 apresenta a imagem obtida por SEM da zeólita sintetizada. É possível observar que a morfologia é composta por cristais cúbicos bem desenvolvidos, característicos da zeólita A, com a predominância de cubos com arestas arredondadas.

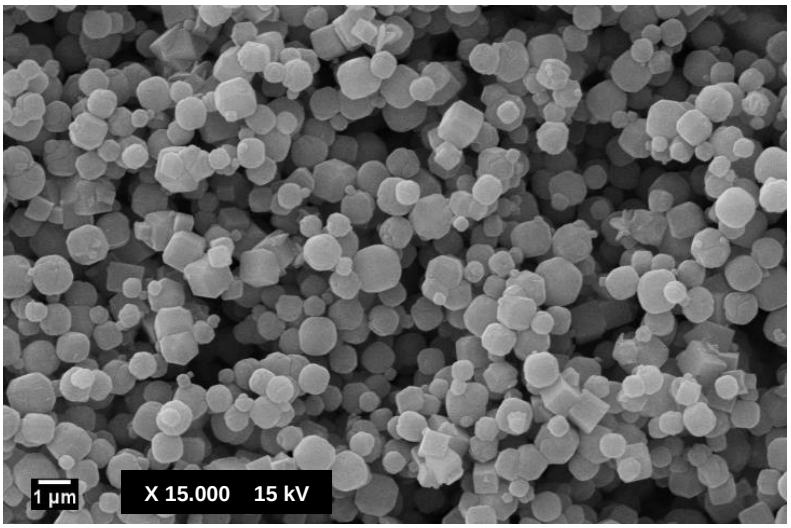


Figura 23. Micrografia da zeólita A obtida com tratamento prévio da AVD.

A composição química do material sintetizado foi obtida por SEM-EDX e está apresentada na Tabela 14. A razão Si/Al foi de 1,05, condizente com a zeólita A.

Tabela 14. Composição da zeólita A sintetizada

Elemento	% mássico
O	45,30
Al	19,71
Si	20,66
Na	14,34

Com base nesses resultados pode-se inferir que o pré-tratamento na areia ainda não foi suficiente para tornar toda a sílica disponível para o procedimento de síntese. A fusão alcalina prévia à síntese hidrotérmica é uma alternativa relatada na literatura que pode ser testada para aumentar o rendimento da zeolitização, bem como podem ser testados diferentes condições de cristalização.

Os resultados da análise porosimétrica da zeólita encontram-se na Tabela 15. A área específica é coerente para este tipo de zeólita na forma sódica e pode ser aumentada através de troca iônica. O diâmetro de poro da zeólita a classifica como material mesoporoso.

Tabela 15. Valores obtidos pela análise porosimétrica da zeólita sintetizada.

Parâmetro	Valor
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	5,03
Volume de poro ($cm^3.g^{-1}$)	0,0082
Diâmetro de poro (nm)	7,75

A Figura 24 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita sintetizada. A curva indica uma isoterma tipo II, com histerese tipo H3, conforme classificação de Brunauer-Deming e Deming-Teller (BDDT).

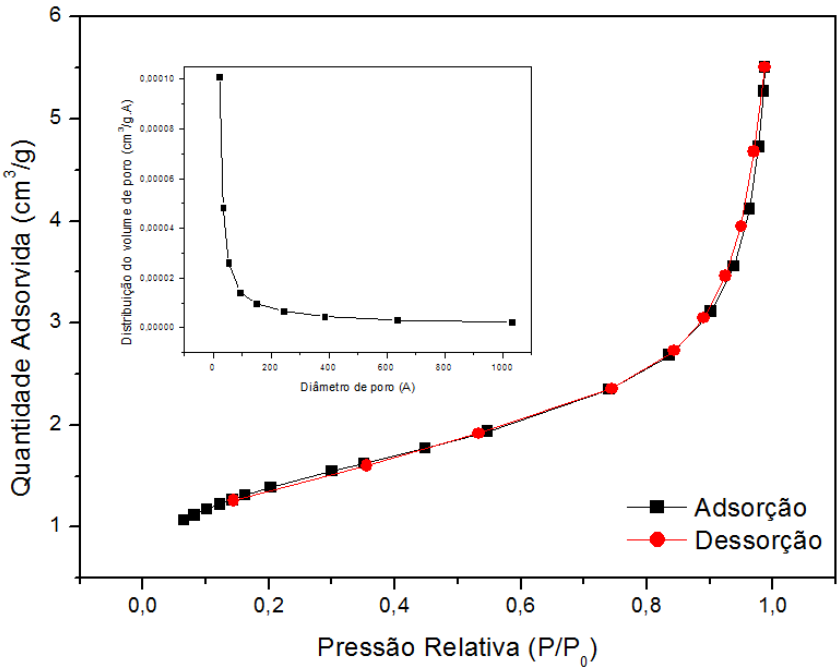


Figura 24. Isoterma de adsorção de N2 da zeólita A obtida. No detalhe: distribuição de volume de poros.

5.6 ADFs COMO SUPORTES NA IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES METALOCÊNICOS

Sílica é utilizada como suporte para catalisadores em polimerização de etileno. Os metais presentes podem fazer as areias atuarem como promotoras (aumentar a atividade catalítica) ou inibidoras (diminuir a atividade catalítica) da reação de polimerização. Dessa forma, o objetivo dessa etapa foi avaliar a viabilidade de utilização das ADFs como suporte catalítico para imobilização de catalisadores metalocênicos. O catalisador comercial (nBuCp)$_2$ZrCl$_2$ foi imobilizado nas cinco diferentes amostras de areia, previamente tratadas conforme descrito no item 4.6.

A Tabela 16 apresenta os resultados de atividade catalítica na polimerização do etileno, tendo metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Para fins comparativos, os resultados da atividade do catalisador homogêneo foram acrescentados.

Tabela 16. Atividade catalítica na polimerização de etileno usando areias de fundição como suporte. Catalisador: (*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$. Razão Al/Zr=745. Solvente: Tolueno. Temperatura: 60ºC.

Amostra	S_{BET} areias ($m^2.g^{-1}$)	Atividade Média (kg PE/(mol.h))
ASH	25,8	2830
AQC	39,9	3800
AVD	160,5	6760
ACO_2	22,2	5540
ACB	27,3	5360
Sistema Homogêneo		3030

De acordo com a Tabela 16, todos os sistemas demonstraram atividade na reação de polimerização. As atividades catalíticas atingiram entre 2830 e 6760 kg/(mol.h). Com exceção do sistema que utilizou ASH como suporte, todas os demais apresentaram atividade catalítica superior ao sistema homogêneo, sugerindo que o suporte deva estar atuando de forma positiva na estabilização da espécie ativa de polimerização.

O sistema que utilizou a AVD apresentou a maior atividade, que pode estar relacionada à presença de Al e Fe na areia, como indicado na análise por SEM-EDX no item 5.5.1.1.

A análise de porosimetria por adsorção/dessorção de N_2 revela que o resíduo de maior área específica formou o catalisador de maior atividade. Porém, o resíduo de menor área superficial formou o catalisador de segunda maior atividade, indicando que há outros fatores que influenciam a quantidade de polímero formado.

A análise dos dados de atividade catalítica com relação aos parâmetros de SAXS obtidos (fator P) sugerem uma tendência em que a atividade catalítica esteja relacionada ao caráter mais ramificado do suporte, tendo em vista que a maior atividade catalítica foi observada para o sistema com menor valor de P (3,4), conforme ilustra a Figura 25.

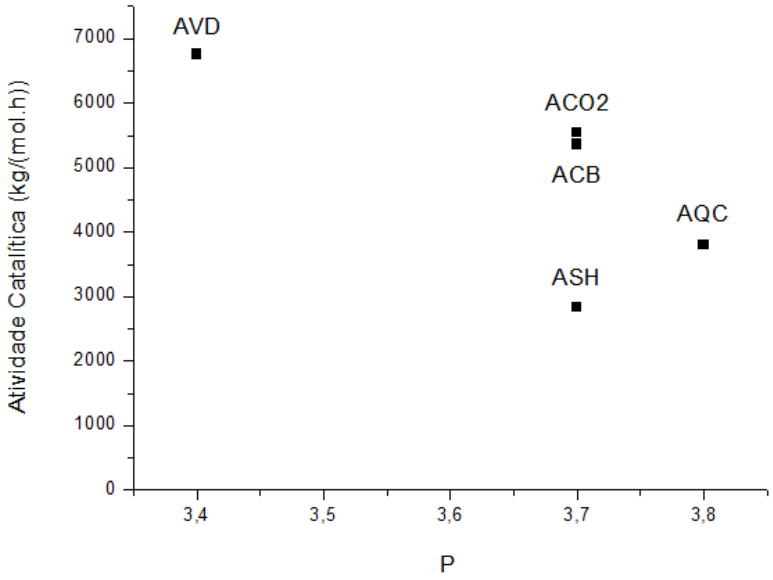


Figura 25. Relação entre a atividade catalítica e fator P (SAXS) das areias.

Os polímeros resultantes foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) conforme apresentando na Tabela 17.

Tabela 17. Análise GPC dos polímeros produzidos pelas reações de heterogenização *in situ* do $(nBuCp)_2ZrCl_2$ nas ADFs.

Amostra	**Mw (g/mol)**	**Mw/Mn**	**Sítios Ativos (%)**		
			I	**II**	**III**
ASH	346.000	2,9	28	48	24
AQC	134.200	3,4	35	40	24
AVD	127.600	3,0	39	44	17
ACO_2	134.700	3,1	36	40	24
ACB	113.200	2,6	38	48	14
Homogênea	229.000	2,0			-

De acordo com a Tabela 17, todos os polímeros apresentaram peso molecular (Mw) inferior àquele obido com o sistema homogêneo, com exceção da ASH. Com relação à polidispersidade (Mw/Mn), todos os sistemas suportados geraram um alargamento da distribuição de peso molecular, indicando a existência de mais um tipo ativo gerado sobre a superfície do suporte. A Figura 26 apresenta a distribuição dos sítios ativos a partir da deconvolução do sinal detectado nos cromatogramas de GPC.

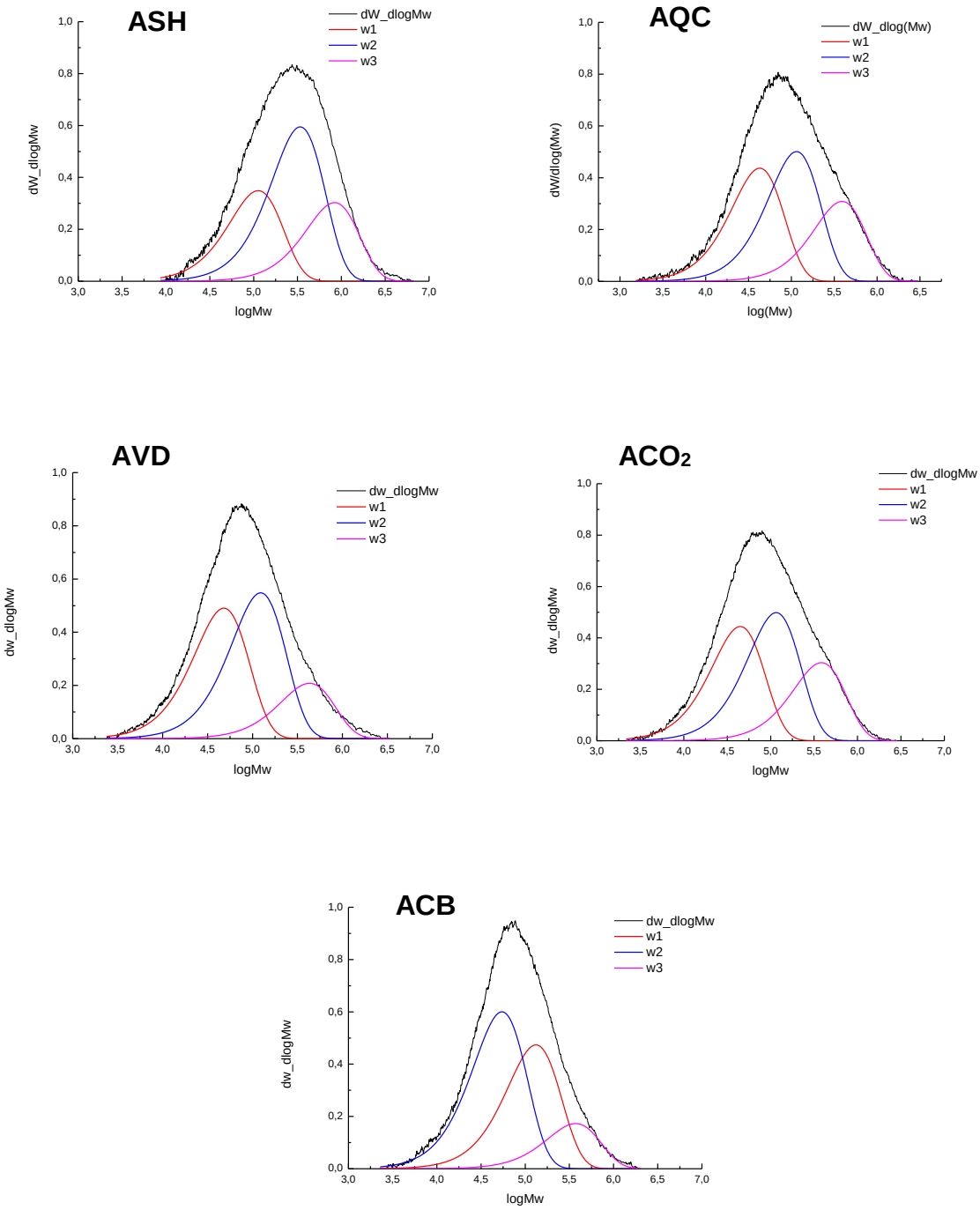


Figura 26. Distribuição dos sítios ativos dos polímeros formados a partir de seus respectivos resíduos, obtidos a partir da deconvolução de Schultz-Flory.

De acordo com a Figura 26, foi possível deconvoluir os cromatogramas em três sinais (tipos de sítios), cuja proporção foi praticamente equivalente entre as cinco areias empregadas.

A Tabela 18 apresenta o teor de cristalinidade das amostras a partir da análise de DSC.

Tabela 18. Teor de cristalinidade das amostras a partir da análise de DSC.

Amostra	Teor de Cristalinidade (%)
ASH	58
AQC	68
AVD	71
ACO_2	76
ACB	67
Sistema Homogêneo	62

De acordo com a Tabela 18, à exceção do polímero usando ASH como suporte catalítico, os polímeros formados são mais cristalinos do que aqueles produzidos pelo catalisador homogêneo.

Os resultados demonstraram o potencial uso dessas areias como promotores catalíticos. Caracterização mais aprofundada e detalhada dos resíduos faz-se necessária para melhor entendimento dos resultados obtidos.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou alternativas de aplicações para as areias descartadas de fundição, resíduo gerado em grandes quantidades em indústrias de fundição de ferro no Brasil. Testes preliminares em fotocatálise, polimerização, adsorção e síntese de zeólitas foram aplicados.

Foi possível obter catalisadores com atividade fotocatalítica considerável a partir de areias descartadas de fundição. No fotocatalisador preparado com a amostra de AVD, para além das porções de Ti, a presença de Al formou um sistema de catalisador que foi ativo mesmo sob luz visível. As características texturais e estruturais do catalisador suportado, ou seja, de baixo Eg (2,51 eV), a área específica elevada (562,3 $m^2.g^{-1}$), o volume de poro elevado (1,53 $cm^3.g^{-1}$) e alto valor PZ (-24 mV) podem terem sido responsáveis pela sua alta atividade.

A AVD também mostrou ser um bom adsorvente alternativo para a remoção dos corantes azul de metileno (AM) e a rodamina B (RhB) em solução aquosa. A capacidade máxima de adsorção para cada corante foi de 28,50 $mg.g^{-1}$ para o AM e 32,34 $mg.g^{-1}$ para a RhB. Dos quatro modelos de equilíbrio de adsorção aplicados, o de Langmuir foi o mais adequado para explicar o processo. A diminuição da granulometria da areia fez aumentar o percentual de remoção em média 20% para ambos os corantes.

Zeólita A foi sintetizada pelo método hidrotérmico utilizando a AVD como fonte alternativa de silício com 30% de rendimento. Testes envolvendo a fusão alcalina prévia à síntese hidrotérmica são necessários com vistas a aumentar seu rendimento. Apesar disso, pode-se dizer que a AVD tem grande potencial de ser fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita A.

Ensaios envolvendo o uso das ADFs como suporte para polimerização de olefinas mostraram que as areias apresentaram maior atividade catalítica que em sistema homogêneo. Com exceção da ASH, todos os polímeros apresentaram peso molecular inferior ao obtido em sistema homogêneo. Porém, todos os sistemas suportados apresentaram alargamento da distribuição de peso molecular, o que os torna atrativos do ponto de vista de processamento desses materiais poliméricos.

A partir destes resultados preliminares é possível afirmar que as ADFs têm grande potencial para as aplicações propostas neste trabalho.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo são listadas algumas propostas para continuidade dos trabalhos:

- Otimizar as condições experimentais para a degradação de RhB sob luz solar utilizando o fotocatalisador suportado na areia verde;
- Testar o método de fusão alcalina anterior à etapa de síntese hidrotérmica de zeólita e testar diferentes condições de síntese visando maior rendimento da zeólita;
- Verificar a influência do pH inicial na adsorção de RhB, AM e Cu^{2+} pela areia verde; realizar testes cinéticos e termodinâmicos;
- Avaliar a potencialidade de aplicação da ADF como carga em polímero.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira de Fundição (ABIFA). Revista da ABIFA, 2014, Ano XVII. Ed. 171.
2. Park, C., Kim, B., Yu, Y.; The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 203, 176.
3. Andrade, R.M., Cava, S.; Silva, S.N. *et. al*. Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, 159, 125.
4. Alonso-Santurde, R., Andrés, A., Viguri, J.R. *et. al*. Technological behavior and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. *J. Environ. Manage*. **2011**, 92, 994.
5. Çoruh, S., Gürkan, E.H. Adsorption of neutral red from aqueous solutions using waste foundry sand: full factorial design analysis. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2013**, 33 (4), 1087.
6. Guney, Y., Sari, Y.D., Yalcin, M., Tuncan, A., Donmez, S. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. *Waste Manage.* **2010**, 30, 1705.
7. Navarro-Blasco, Í., Fernández, J.M., Duran, A., Sirera, R., Álvarez, J.I. A Novel Use of calcium aluminate cements for recycling waste foundry sand (WFS). *Constr. Build. Mater.* **2013**, 48, 218.
8. Furlani, E., Tonello, G., Aneggi, E., Maschio, S. Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 2619.
9. Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C. Recycling of waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resour. Conserv. Recycl.* **2012**, 65, 1.
10. Peixoto, A.A. *et al*. *Processos Metalúrgicos de Fabricação*, disponível em *http://fgh.escoladenegocios.info/revistaalumni/artigos/ed07/artigo_17.pdf* (acesso em 06/10/2015).
11. BNDES. *Indústria de fundição: situação atual e perspectivas*, disponível em: *http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3304.pdf* (acesso em 06/10/2015).
12. Scheunemann, R. Regeneração de areia de fundição através de tratamento químicos via processo fenton. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

13. Cunha, A.B. Estudo da contaminação por compostos fenólicos de uma área impactada por resíduo de areia de fundição. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
14. APEX-BRASIL. Apex-Brasil e ABIFA assinam novo Convênio para Promoção do Setor de Fundição.In: REVISTA DA ABIFA: Fundição e Matérias-primas Ed. 156. Ano XVI, 2013, disponível em http://www.abifa.org.br/Imagens/File/REVISTAABIFA156.pdf (acesso em 15/01/2016).
15. Carnin, R.L.P. Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2008.
16. Singh, G., Siddique, R. Abrasion resistance and strength properties of concrete containing waste foundry sand (WFS). *Constr. Build. Mater.* **2012**, 28, 421.
17. Siddique, R., Noumowe, A. Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* **2008**, 53, 27.
18. Fagundes, A. B. *et al.* Caminhos para a Sustentabilidade do Setor de Fundição no Brasil. *Gepros-Gestão da Produção, Operações e Sistemas*, **2010**, 2, 27.
19. Adegas, R.G.,Bernardes, A.M. Avaliação do gerenciamento das areias geradas nas fundições de ferro do estado do Rio Grande do Sul, disponível em *http://www.fepam.rs.gov.br/fepamemrevista/downloads/Revista_2008_BAIXA.pdf* (acesso em 08/01/2016).
20. BRASIL. Lei n° 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. (acesso em 03/01/16).
21. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.
22. Mariotto, C.L. Regeneração de Areias: Uma Tentativa de Discussão Sistemática. Revista Fundição & Matérias-Primas. Caderno Técnico, 2000, 42, 33.
23. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
24. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10006: Procedimento para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

25. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
26. Fagundes, A.B., Vaz, C.R., Oliveira, I.L.D. O Fortalecimento do Setor de Fundição Através da Aplicação de Conceitos e Metodologias Ambientais: os Excedentes de Areia de Fundição em Foco. Revista ADMpg Gestão Estratégica, **2009**, p. 27-34.
27. United States Environmental Protection Agency (EPA); Beneficial reuse of foundry sand: a review of state practices and regulations, USA, 2002.
28. United States Environmental Protection Agency (EPA); *Risk Assessment Says Use of Spent Foundry Sands Safe in Soil-Related Applications*. Disponível em http://www.afsinc.org/news/news.cfm?ItemNumber=17690 (acesso em 21/03/16).
29. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.702: areia descartada de fundição – diretrizes para aplicação em asfalto e em aterro sanitário. Rio de Janeiro, 2009.
30. Alves, B.S.Q. Estudo da viabilidade ambiental da reutilização das areias descartadas de fundição. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
31. Vansant, E.F.; Voort, P.V.D.; Vrancken, K.C. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier: Amsterdam, **1992**, p.1.
32. Nascimento, R. F, et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.* Imprensa Universitária: Fortaleza, **2014**, p. 14.
33. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc*. **1918**, 40, 1361.
34. Freundlich, H. Adsorption in solution. *Phys. Chem. Soc.* **1906**, 57, 385.
35. Liu, Y. Xu, H. Yang, S.F., Tay, J.H. A general model for biosorption of Cd 2+, Cu 2+ and Zn2+ by aerobic granules. *J. Biotechnol.* **2003**, 102, 233.
36. Redlich, O; Peterson, D.L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1024.
37. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*. **1999**, 53, 51.
38. Teixeira, C.P.A.B; Jardim, W.F. *Processos Oxidativos Avançados*. Caderno Temático, v.3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP, 2004.
39. Huang, C.P.; Dong, C.; Tang, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.* **1993**, 13, 361.
40. Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B.* **2010**, 99, 461.

41. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova*. **1998**, 21 (1), 69.
42. Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem*. **2004**, 32, 33.
43. Mazzarino, I.; Piccinini, P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 3107.
44. Buth, D.F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
45. Kordouli, E., Dracopoulos, V., Vaimakis, T., *et al.* Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. *J. Solid State Chem*. **2015**, 232, 42.
46. Litter, M.I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal., B.* **1999**, 23, 89.
47. Silva, W.L.da, Lansarin, M.A., Stédile, F.C., Santos, J.H.Z dos. The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 393, 125.
48. Vu, T.T., Valdés-Solís,T., Marbán,G. High surface area stainless steel wire mesh-supported TiO2 prepared by sacrificial template accelerated hydrolysis. A monolithic photocatalyst superior to P25 TiO2. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2 (4), 2229.
49. Yamashita, H. *et al*. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalysts: Ti-containing Beta zeolite and TiO_2 loaded on HMS mesoporous silica. *Catal.Today.* **2007**, 126, 375.
50. Sun, Z. *et al.* Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO_2/bentonite nanocomposite. *J. Photochem. Photobiol., A*. **2002**,149,169.
51. Fukahori, S. *et al.* Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO_2-zeolite sheets. *Appl. Catal., B.* **2003**, 46, 453.
52. Chong, M. N. et al. Synthesis and characterization of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 233.
53. Xie, Z.M.; Chen, Z.; Dai, Y.Z. Preparation of TiO_2/sepiolite photocatalyst and its application to printing and dyeing wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 32, 123.

54. Kun, R.; Moyorosi, K.; Dekany, I. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO_2/montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2006**, 32, 99.
55. Sanches, S.G. Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H_2 a partir da água. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.
56. Wang, X., Huang, S., Zhu, N., Lou, Z., Yuan, H. Facile synthesis of porous TiO_2 photocatalysts using waste sludge as the template. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 359, 917.
57. Liou, T-H., Lai, B-C. Utilization of e-waste as a silica source for the synthesis of the catalyst support MCM-48 and highly enhanced photocatalytic activity of supported titania nanoparticles. *Appl. Catal., B.* **2012**, 115-116, 138.
58. Lu, Z., Xhou, W., Huo, P., Luo,Y., He,M., Pan,J., Li,C., Yan,Y. Performance of a novel TiO_2 photocatalyst based on the magnetic floating fly-ash cenospheres for the purpose of treating waste by waste. *Chem. Eng. J.* **2013**, 225, 34.
59. Martins, L.; Cardoso, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Quím. Nova* **2006**, 29, 358.
60. Bandura, L.; Panek, R.; Rotko, M.; Franus, W. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. *Microporous Mesoporous Mater.* ***2016*** 223, 1.
61. Grecco, S. T. F.; Rangel, M. C.; Urquieta-González, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Quím. Nova*. **2013**, 36, 131.
62. Luz, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM; CNPq, 1994. 37 p.
63. Ursini, O.; Lilla, E.; Montanari, R. The investigation on cationic exchange capacity of zeolites: the use as selective ion trappers in the electrokinetic soil technique. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1079.
64. Ferret, L.S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
65. Molina, A.; Poole, C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Miner. Eng.* **2004**, 17, 167.
66. Japan Chemical Week, 2003, 44 (2221), 2 apud Focus on Surfactants, **2003**, 7, 3.
67. Santasnachok, C.; Kurniawan, W.; Hinode, H. The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3, 2115.

68. Kordatos, K.; gaveka, S.; Ntziouni, A. Pistiolas, K. N. et al. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 115, 189.
69. Hamdan, H.; Muhid, M. N. M.; Endud, S.; *et al*. ^{29}Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. *Non-Cryst. Solids*. **1997**, 211, 126.
70. Maia, A.A.B.; Neves, R.F.; Angélica, R.S. Pöllmann, H. Synthesis, optimization and characterization of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of zeolites KA, MgA and CaA. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 108, 55.
71. Cardoso, A, M.; Horn, M.B.; Ferret, L.S.; Azevedo, C.M.N.; Pires, M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 287, 69.
72. Sommerville, R.; Blissett, R.; Rowson, N; Blackburn, S. Producing a synthetic zeolite from improved fly ash residue. *Int. J. Miner. Process.* **2013**, 124, 20.
73. Izidoro, J. de C; Fungaro, D. A.; Santos, F. S. dos.; Wang, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Process. Technol.* **2012**, 97, 38.
74. Petkowicz, D.I.; Rigo, R.T.; Radtke, C.; Pergher, S.B.; Santos, J.H.Z. dos. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2008**, 116, 548.
75. Garcia, G.; Cardenas, E.; Cabrera, S.; Hedlund, J.; Mouzon, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Mat.* **2016**, 219, 29.
76. Musyoka, N.M.; Missengue, R. Kusisakana, M.; Petrik, L.F. Conversion of South African clays into high quality zeolites. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 97, 182.
77. Chauduri, A.R.; Dey, G.K.; Pal, T.K. Synthesis and characterization of detergent-grade zeolite from indian clay. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 91.
78. Marques, M.F.V., Junior, P.A.C., Guimarães, M.J.C., Coutinho, F.M.B. Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização. *Polim.: Cienc. Tecnol.*, **1998**, 8 (3), 26.
79. Hlatky, G.G. Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (4), 1347.
80. Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4073.

81. Barrera, E.C.G. Modulação das características de polietilenos produzidos por metalocenos e pós-metalocenos suportados através da natureza do suporte. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
82. Fisch, A.G., Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R., Santos, J.H.Z dos. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. *Quím. Nova.* **2011**, 34 (4), 646.
83. lavsky, J.; Jemian, P. R. *Irena*: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 347.
84. Beaucage, G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 717.
85. Beaucage, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 134.
86. Quinn Jr., F.A.; Mandelkern, L. Thermodynamics of crystallization in high polymers: poly-(ethylene). *J. Am. Chem. Soc*. **1958**, 80 (13), 3178.
87. Soares, J.B.P.; Hamielec, A.E. Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. *Polymer* **1995**, 36(11), 2257.
88. Soares, J.B.P. Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 4131.
89. Alghyamah, A.A.; Soares, J.B.P. Simultaneous deconvolution of the molecular weight and chemical composition distribution of polyolefins made with Ziegler-Natta catalyst. *Macromol. Symp.* **2009**, 285, 81.
90. International Zeolite Association, disponível em http://www.iza-online.org/ (acesso em 29/05/16).
91. Shon, H.; Phuntsho, S.; Okour, Y.; Cho, DL. *et al.* Visible light responsive titanium dioxide (TiO_2). *J. Ind. Eng. Chem*. **2008**, 19, 1.
92. Wang, J.; Huang, B.; Wang, Z.; Qin, X.; Zhang, X. Synthesis and characterization of C, N-codoped TiO_2 nanotubes/nanorods with visible-light activity, *Rare Met.* **2011**, 30, 161.
93. Lai, C.W.; Juan, J.C.; Ko, W.B., Hamid, S.B.A. An overview: Recent development of titanium oxide nanotubes as photocatalyst for dye degradation. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 1, 1.
94. Marschall, R.; Wang, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catal.Today.* **2014**, 225, 111.

95. Silveira, F. Brambilla, R.; da Silveira, N.P.; Alves, M.C.M.; Stedile, F.C.; Pergher, S.B.C.; dos Santos, J.H.Z. Effect of textural characteristics of supported metallocenes on ethylene polymerization *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1760.
96. Liu, S.; Jaffrezic, N.; Guillard, C. Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO_2 catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2704.
97. Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photoch. Photobio. B* **2008**, 9, 1.
98. Mohanraj, V. J.; Chen, Y. Nanoparticles – A Review. Trop. *J. Pharm. Res.* **2006**, 5, 561.
99. Gogate, P.; Pandit, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, 8, 501.
100. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Manual of symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 578.
101. Wang, M.; Song, G.; Li, J.; Miao, L.; Zhang, B. Direct hydrothermal synthesis and magnetic property of titanate nanotubes doped magnetic metal ions *J. Univ. Sci. Technol. B.* **2008**, 15, 644.
102. Soares, E.T.; Lansarin, M.A.; Moro, C.C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Braz. J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 29.
103. Chen, X., Mao, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891.
104. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **2001**, 293, 269.
105. Feng ,C., Wang, Y.; Zhang, J.; Yu, L.; Li, D. Yang, J.; Zhang, Z. The effect of infrared light on visible light photocatalytic activity: An intensive contrast between Pt-doped TiO_2 and N-doped TiO_2. *Appl. Catal. Environ.* **2012**, 113, 61.
106. Wang, Y.; Feng, C.; Zhang, M.; Yang, J.; Zhang, Z. Visible light active N-doped TiO_2 prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity. *Appl. Catal. Environ.* **2011**, 104, 268.
107. Adán, C.; Bahamonde, A.; Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO_2 catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Appl. Catal. B*. **2007**, 72, 11.
108. Li, X.Z.; Li, F.B. Study of Au/Au^{3+}-TiO_2 Photocatalysts toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2381.

109. Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Neppolian, B.; Anpo, M. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO_2 catalysts: Fe ion-implanted TiO_2. *Catal. Today.* **2003**, 84, 191.
110. Behar, D.; Rabani, J.; Kinetics of hydrogen production upon reduction of aqueous TiO_2 nanoparticles catalyzed by Pd^0, Pt^0, or Au^0 coatings and an unusual hydrogen abstraction; Steady state and pulse radiolysis study. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8750.
111. Zeng, Y.; Wu, W.; Lee, S.; Gao, J. Photocatalytic performance of plasma sprayed Pt-modified TiO_2 coatings under visible light irradiation. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 906.
112. Wang, W.; Zhang, J.; Chen, F.; He, D.; Anpo, M. Preparation and photocatalytic properties of Fe^{3+}-doped Ag@TiO_2 core–shell nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci*. **2008**, 323, 182.
113. Lee, T.; Park, J.; Lee, J. Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water. *Chemosphere* **2004,** 56 (6), 571.
114. Lima, E.C; Royer, B.; Vaguetti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Simon, N.M. *et al*. Adsorption of Cu (II) on Araucaria angustifolia wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *J. Hazard. Mat.* **2007**, 140, 211.
115. Li, L.; Liu, S.; Zhu, T. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *J. Environ. Sci.* **2010**, 22(8), 1273.
116. Annadurai, G., Juang, R.-S., Lee, D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **2002**, 92, 263.
117. Changa, S-H.; Wanga, K-S.; Li, H-C.; Wey, M-Y, Chou, J-D. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 172, 1131.
118. Anandkumar, J.; Mandal, B. Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 1088.
119. Ju, D.J.; Byun, I.G.; Park, J.J.; Lee, C.H.; Ahn, G.H.; Park, T.J. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 7971.
120. Bhatnagar, A.; Jain, A.K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 281, 49.

121. Wang, S.; Ma, Q. Zhu, Z.H. Characteristics of coal fly ash and adsorption application. *Fuel* **2008**, 87, 3469.
122. Zaini, M.A.A.; Zakaria, M.; Mohd.-Setapar, S.H.; Che-Yunus, M.A. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, 1, 1091.
123. Konga,J.; Yuea,Q.; Wang,B.; Huanga, L.; Gaoa, B.; Wanga, Y.; Li, Q. Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, 104, 710.
124. Reza, R.A.; Ahmaruzzaman, M. Comparative study of waste derived adsorbents for sequestering methylene blue from aquatic environment*. J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3, 395.
125. Li, C.; Zhong, H.; Wang, S.; Xue, J.; Zhang, Z. Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 23, 344.
126. Ferrero, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 144.
127. Reddy, P.M.K.; Krushnamurty, K.; Mahammadunnisa, S.K. Dayamani, A.; Subrahmanyam, C. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, 12, 1363.
128. Carnin, R.L.P.; Folgueras, M.V.; Luvizão, R.R. et al. Use of an integrated approach to characterize the physicochemical properties of foundry green sands. *Thermochim. Acta* **2012**, 543 (10), 150.
129. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. Disponível em: http://digicoll.manoa.hawaii.edu/techreports/PDF/NBS25-18.pdf (acesso em 02/04/16).