

Bianca Goulart de Oliveira Maia

**Valorização de Areias de Fundição e Conchas de Ostras na
Produção de Vidros Sódico – Cálcicos**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a. Therezinha Maria N. de Oliveira

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Maia, Bianca Goulart de Oliveira
Valorização de areias de fundição e conchas de
ostras na produção de vidros sódico-cálcicos / Bianca
Goulart de Oliveira Maia ; orientador, João Batista
Rodrigues Neto, coorientadora, Therezinha Maria
Novais de Oliveira, 2017.
107 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
valorização de resíduos. 3. vidros. 4. areia de
fundição. 5. conchas de ostra. I. Rodrigues Neto,
João Batista. II. Novais de Oliveira, Therezinha
Maria. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. IV. Título.

Bianca Goulart de Oliveira Maia

Valorização de resíduos sólidos na produção de vidros sódico-cálcicos.

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, setembro de 2017.

Coordenador do Programa

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto (Orientador – UFSC)
Prof.^a Dr.^a Therezinha Maria N. Oliveira (Co-orientadora – UNIVILLE)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Adriane Lawisch Rodríguez (UNISC)

Prof. Dr. Dachamir Hotza (EQA/UFSC)

Dra. Elisângela Guzi de Moraes (PGMAT/UFSC)

Dr. Luis Carlos Guedes (TUPY S.A)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (UNESC)

*Dedico esse trabalho às mulheres
na ciência.*

*“Tive sempre o sentimento de não estar em
conformidade com a ordem estabelecida.”*

Ernst Jünger

*“Eu disse SIM para tudo o que eu podia, e eu
podia mais do que eu sabia”.*

Autor desconhecido

Agradeço...

...Aos meus pais. Pai, você sempre teve razão. Mãe obrigada por estar sempre presente e pelos puxões de orelha.

....A minha irmã Karine. Sister, você é metade do meu coração.

...Ao Bruno. Obrigada por ter feito o curso de adultos nessa vida e me ensinar tantas coisas, e por todos os outros motivos que ele sabe quais são.

...Aos meus orientadores Prof. João Batista Rodrigues Neto e Prof.^a Therezinha Maria N.de Oliveira, pela importante colaboração no desenvolvimento deste trabalho e troca de ideias.

...Ao laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do EMC/UFSC por toda a estrutura e apoio disponibilizados nesses 4 anos, e aos colegas e amigos do laboratório, Sabrina, Francielly, Marcelo, Gilberto, Alexandre, Luyza, Ana Claudia, Kamilla, Lara, Naiane, Liz, André, Hugo, Carol e Vivi, e tantos outros que passaram por lá, obrigada pela parceria sempre!

...Ao secretário do PGMAT, Rogério Antonio Campos, por estar sempre disponível.

...Aos membros da banca que se dispuseram a ler, corrigir e discutir cada ponto desta tese de forma tão cuidadosa.

...Ao CNPq pelo apoio financeiro, à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho de Doutorado, em especial um sincero agradecimento aos laboratórios LABMAT e CERMAT.

...Pela ajuda fundamental nas etapas finais do trabalho, agradeço, à Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), em especial à Tamila, Aline, Claudia, Ana Paula e Daniela. Da mesma forma, agradeço imensamente a UFRGS e ao Tiago.

...A toda a minha família, avós, sogros, tios e primos queridos que estão sempre presentes e me contagiam com sua alegria.

...À Princesa, Menina, Belinha, Tico, Frida e Juquinha, por me amarem exatamente do jeito que sou e suportarem tantas vezes a minha ausência.

...Aos maricultores que doaram as conchas de ostra e à indústria de fundição que forneceu as areias descartadas utilizadas neste estudo.

E por fim, mas não menos importante agradeço a Deus, ao Universo, ao Cosmo e a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

*Vidros sódico-cálcicos são amplamente utilizados para a produção de vidraças para janelas, garrafas e algumas lâmpadas. Uma forma de obter parte das matérias-primas (CaO e SiO₂) necessárias para a produção desses vidros é por meio do reaproveitamento de resíduos. No estado de Santa Catarina, duas fontes geradoras de resíduos ricos em óxido de cálcio e sílica são as atividades de cultivo de ostras (ostreicultura) e fundição de metais, respectivamente. Devido à importância desses dois setores econômicos e a oportunidade de valorização dos resíduos gerados, o objetivo principal deste trabalho foi demonstrar a viabilidade técnica e ambiental da utilização de conchas de ostras e areias descartadas de fundição como potenciais alternativas de matérias-primas para a fabricação de vidros sódico-cálcicos. Para tanto, os resíduos foram primeiramente classificados e caracterizados e então diferentes proporções destes resíduos e demais matérias-primas complementares foram preparadas e fundidas, em cadinho de platina, a 1550 °C por 2 h para a produção de amostras de vidros. Em uma segunda etapa, as amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, químicas e térmicas. Os resíduos e os gases emitidos durante a fusão dos vidros foram ainda investigados quanto aos seus potenciais toxicológicos a organismos aquáticos e terrestres considerando o uso de lavadores de gás e sedimentação no solo dos possíveis poluentes gerados no processo produtivo. Para isso foram desenvolvidos ensaios de ecotoxicidade aguda e crônica com *Daphnia magna* e sementes de rúcula. Como resultados, foram obtidos vidros transparentes incolores e de coloração verde com propriedades similares àquelas de vidros comerciais de mesma natureza química. Os vidros obtidos apresentaram em média condutividade térmica de 1,18W/m.K, densidade entre 2,45 e 2,51 g/cm³, coeficientes de expansão térmica linear variando de 8,16 a 9,31 x 10⁻⁶ °C⁻¹, e microdureza Vickers de acordo com valores descritos na literatura, chegando a 6 GPa. Além disso, as amostras de vidro demonstraram ter boa resistência hidrolítica podendo ser indicadas inclusive para a contenção de produtos farmacêuticos. Quanto à toxicidade, as areias descartadas de fundição utilizadas neste trabalho apresentaram toxicidade aguda para a *Daphnia*, enquanto que os gases gerados na fusão dos vidros não apresentaram toxicidade ambiental o que torna estes resíduos valorizáveis podendo ser de grande importância na cadeia produtiva do vidro.*

Palavras-chave: Vidros; areia de fundição; conchas de ostra, resíduos; ecotoxicidade.

ABSTRACT

*Soda-lime glasses are widely used for windowpanes, bottles and some types of lamps. One way to obtain some of the raw materials (CaO and SiO₂) required for the production of these glasses is through the reuse of wastes. In the state of Santa Catarina, two sources of waste rich in calcium oxide and silica are oyster farming and metal casting, respectively. Due to the importance of these two economic sectors and the opportunity for recovery of the waste generated, the main objective of this work was to demonstrate the technical and environmental feasibility of the use of oyster shells and discarded sand castings as potential substitutes and/or alternatives of the traditional raw materials used for the manufacture of soda-lime glasses. The wastes were first classified and characterized and then different proportions of these residues and other complementary raw materials were prepared and melted in a platinum crucible at 1550 ° C for 2 h for glass samples production, which, in a second step, were characterized according to their typical physical, chemical and thermal properties. The residues and the gas emissions generated during the glass production were further investigated for their toxicological potentials to aquatic and terrestrial organisms. For this purpose, acute and chronic ecotoxicity tests were performed with *Daphnia magna* and arugula seeds. Colorless and green colored transparent glasses with similar properties to those of commercial glasses of the same chemical nature were obtained. In general, the glasses obtained presented thermal conductivity of 1.18 W/mK, density between 2.45 and 2.51 g / cm³, coefficients of linear thermal expansion ranging from 8.16 to 9.31 x 10⁻⁶ ° C⁻¹, and Vickers microhardness according to values reported in the literature, reaching 6 GPa. In addition, the samples showed good hydrolytic resistance being indicated therefore for containers of pharmaceutical products. With respect to toxicity, the discarded foundry sands have shown acute toxicity to *Daphnia*, while effluents generated from glass melting have not shown environmental toxicity.*

Keywords: Glass; foundry sand; oyster shell, wastes; ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de coordenadas CIELAB	36
Figura 2 - Caixa de moldagem e molde de areia.....	40
Figura 3 - Exemplo de fundição de peça com macho. (a) Molde com detalhe para o macho e o canal de vazamento de metal líquido. (b) Peça fundida com canal de vazamento (desmoldada). (c) Peça final (peça acabada).....	41
Figura 4 - Esquema da concha da ostra <i>Crassostrea gigas</i>	52
Figura 5 – Fotografias mostrando o aspecto geral de amostras de ADF utilizadas como matérias-primas. Areia de macharia <i>shell</i> , Areia A (a) e areia de processo de moldagem a verde, Areia B (b).	54
Figura 6 – Fotografias das amostras de conchas de ostra <i>in natura</i> (a) e após moagem (b).	55
Figura 7- Fotografia mostrando as soluções teste das areias de fundição, Areia A (a) e Areia B (b).	59
Figura 8 - Esquema representativo do teste de toxicidade aguda com <i>D. magna</i>	60
Figura 9 - Esquema representativo do ensaio com sementes de rúcula.....	61
Figura 10 – Fotografia mostrando o método de medição do comprimento das plântulas de rúcula.	62
Figura 11- Difractogramas das amostras de Areia A, Areia B e de areia comercial. Q = quartzo.....	65
Figura 12 - Difractogramas de amostras de conchas de ostra e de carbonato de cálcio comercial. C = CaCO ₃	66
Figura 13 - Curvas de análise termogravimétrica (ATG) das amostras dos resíduos.	67
Figura 14 – Fotografia mostrando garrafas de vidro utilizadas como referencial teórico nos ensaios de caracterização (V_v e V_c).	76
Figura 15 - (a) Cadinho sendo retirado do forno após fusão do vidro; (b) Vazamento do vidro fundido no molde; (c) Amostra final do vidro produzido.	76
Figura 16 - Corpo de prova de um dos vidros produzidos utilizado para o ensaio de dilatométrica de contato.	77
Figura 17 – Fotografia mostrando um corpo de prova de um dos vidros produzidos (V_2) o qual foi utilizado para determinação da condutividade térmica, densidade, cor, transmitância e microdureza Vickers.	78
Figura 18 - Esquema representativo do sistema de lavador de gases.	83
Figura 19 - Esquema representativo do teste de toxicidade crônica com <i>D. magna</i>	84
Figura 20 – Valores médios de condutividade térmica medida dos vidros produzidos e do vidro comercial (V_c).	87
Figura 21 – Densidades dos vidros.	89
Figura 22 - Microdureza Vickers (HV) medida para os vidros produzidos e um vidro comercial.	90

Figura 23 - Amostras dos vidros produzidos e coordenadas colorimétricas CIELAB dos vidros produzidos neste trabalho e comerciais, V_C e V_V	90
Figura 24 - Transmitância dos vidros claros produzidos (V_1 , V_3 e V_5) e do vidro comercial claro (V_C).....	92
Figura 25 - Transmitância dos vidros verdes produzidos (V_2 , V_4 e V_6) e do vidro comercial verde (V_V).....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química típica de vidros comerciais .	33
Tabela 2 – Localização dos laboratórios das análises realizadas.	55
Tabela 3 – Métodos utilizados para determinação dos parâmetros analisados nos testes de lixiviação e solubilização.	57
Tabela 4 - Composição química de areias de fundição; areia de macharia (Areia A) e areia verde (Areia B) e resultados da literatura. P.F.: Perda ao Fogo.....	64
Tabela 5- Análise química das conchas de ostra estudadas (CDO) e resultados da literatura.....	65
Tabela 6- Parâmetros químicos no extrato lixiviado e solubilizado da Areia A, conforme ABNT 10.004/04 (VMP = Valor máximo permitido).	68
Tabela 7 - Parâmetros químicos no extrato lixiviado e solubilizado da Areia B, conforme ABNT 10.004/04 (VMP = Valor máximo permitido).	69
Tabela 8 - Resultados dos ensaios agudos com <i>Daphnia magna</i> para as duas amostras de ADF. Percentual de mobilidade dos organismos ao final dos ensaios (%).	70
Tabela 9 - Porcentagem de germinação e crescimento das sementes de rúcula testadas, submetidas a soluções com concentrações de 100% dos resíduos, Areia A e Areia B.	71
Tabela 10 – Localização dos laboratórios dos procedimentos realizados nas amostras dos vidros produzidos.	74
Tabela 11 – Matérias – primas (% em massa) dos vidros formulados.	75
Tabela 12- Classificação quanto ao tipo de vidro de acordo com a Farmacopéia Brasileira	81
Tabela 13 - Composição química dos vidros produzidos, vidros comerciais e resultados da literatura. P.F.: Perda ao Fogo.....	86
Tabela 14- Valores de Tg e Ts medidos e α medido e calculado de acordo com Appen [78] dos vidros produzidos e do vidro comercial transparente/claro (Vc)....	88
Tabela 15 - Resistência hidrolítica do vidro V ₄ .	94
Tabela 16 - Resultados dos ensaios agudos com <i>Daphnia magna</i> para as amostras de efluentes E ₁ , E ₂ e Ec. Percentual de mobilidade dos organismos ao final dos ensaios (%).	94
Tabela 17 - Sobrevivência para <i>Daphnia magna</i> no teste de toxicidade crônico realizado com as amostras de efluentes E ₁ , E ₂ , Ec e controle.	95
Tabela 18 - Número médio de filhotes gerados pelas fêmeas de <i>Daphnia magna</i> em cada amostra.	95
Tabela 19 - Porcentagem de germinação e crescimento das sementes de rúcula testadas, submetidas a soluções com concentrações de 100% dos efluentes E ₁ , E ₂ e Ec, além da solução controle.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIFA: Associação Brasileira de Fundição
ABRAVIDRO: Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros
ADF: Areia Descartada de Fundição
AFS: *American Foundry Society*
AL: Areia quimicamente Ligada
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATG: Análise Termogravimétrica
AV: Areia Verde
CETEA: Centro de Tecnologia de Embalagem
CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CDO: Concha de Ostra
CONSEMA: Conselho Estadual do Meio Ambiente
DRX: Difração de Raios X
EPAGRI: Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FAO: *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
LABMAT: Laboratório de materiais
LABTOX: Laboratório de toxicologia ambiental
LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAMIR: Laboratório de análise de minerais e rochas
LAPROM: Laboratório de Processamento Mineral
LCM: Laboratório de Caracterização Microestrutural
LDCM: Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
IPAT: Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
MMA: Ministério do Meio Ambiente
MME: Ministério de Minas e Energia
PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos
POLICOM: Laboratório de Polímeros e Compósitos
T_g: Temperatura de Transição Vítrea
T_s: Temperatura de Amolecimento Dilatométrico
UFPR: Universidade Federal do Paraná
UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNESC: Universidade do Extremo Sul Catarinense
UNIVILLE: Universidade da Região de Joinville
VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
V₁: Vidro com areia A (fonte de sílica) e demais matérias-primas comerciais;

V₂: Vidro com areia B (fonte de sílica) e demais matérias-primas comerciais;

V₃: Vidro com concha de ostra (CDO) como fonte de carbonato de cálcio, e demais matérias primas comerciais;

V₄: Vidro com Areia A, Areia B, CDO e carbonato de sódio comercial;

V₅: Vidro com Areia A e CDO e carbonato de sódio comercial;

V₆: Vidro com Areia B e CDO e carbonato de sódio comercial;

Vv: vidro de garrafa verde;

Vc: vidro de garrafa claro;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA, MOTIVAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE	27
1.1 INTRODUÇÃO	27
1.2 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	28
1.3 OBJETIVOS	30
1.3.1 Objetivo geral	30
1.3.2 Objetivos específicos	30
1.4 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE	30
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
2.1 VIDROS	32
2.1.1 Composição e tipos de vidro	33
2.1.2 Cor e transparência dos vidros	34
2.1.3 Cenário do setor vidreiro no Brasil	36
2.1.4 Vidro de embalagem	37
2.2 VITRIFICAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS	37
2.3 INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO	38
2.4 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO	39
2.5 AREIAS PARA FUNDIÇÃO	41
2.5.1 Areia verde (AV)	42
2.5.2 Areia quimicamente ligada (AL)	42
2.6 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO E O MEIO AMBIENTE	43
2.6.1 Caracterização ambiental das areias descartadas de fundição (ADF)	47
2.7 OSTREICULTURA	50
2.6.1 A ostreicultura e o meio ambiente	51
2.6.2 Caracterização das conchas de ostra	52
2.6.3 Reaproveitamento das conchas de ostra	52
CAPÍTULO 3 - AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO E CONCHAS DE OSTRA: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	54
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1.1 Distribuição do tamanho de partículas	55
3.1.2 Análise química por Fluorescência de raios X	56
3.1.3 Difração de raios X	56
3.1.4 Análises térmicas	56
3.1.5 Classificação conforme normas ambientais	56
3.1.6 Ensaio de Toxicidade	58
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas	62
3.2.2 Análise química por Fluorescência de raios X	63
3.2.3 Composição mineralógica	65
3.2.4 Comportamento térmico	66

3.2.5 Classificação ambiental: ensaios de lixiviação e solubilização	67
3.2.6 Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	70
3.2.7 Ensaio de toxicidade com <i>Eruca sativa</i> (Rúcula).....	71
3.3 DISCUSSÃO GERAL.....	71
CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS A PARTIR DOS RESÍDUOS	74
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.1.1 Formulação dos vidros	75
4.1.2 Fusão das misturas preparadas	75
4.1.3 Análise química por Fluorescência de raios X	77
4.1.4 Dilatometria de contato.....	77
4.1.5 Condutividade térmica	78
4.1.6 Densidade	79
4.1.7 Microdureza Vickers	79
4.1.8 Determinação da cor	79
4.1.9 Transmitância	80
4.1.10 Resistência Hidrolítica.....	80
4.1.11 Ensaios de toxicidade – efluente do lavador de gás.....	81
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.2.1 Análise química por fluorescência de raios X	85
4.2.2 Propriedades térmicas dos vidros	86
4.2.3 Densidade dos vidros	88
4.2.4 Microdureza Vickers	89
4.2.5 Cor e transparência dos vidros.....	90
4.2.7 Resistência hidrolítica	93
4.2.8 Ensaios de toxicidade – efluente do lavador de gás.....	94
4.3 DISCUSSÃO GERAL.....	97
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
5.1 CONCLUSÕES	98
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS.....	100

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA, MOTIVAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE

1.1 INTRODUÇÃO

As preocupações com temas relacionados à degradação, poluição, contaminação, as quais são intimamente ligadas às ações e atividades antrópicas danosas ao meio ambiente, crescem em ritmo acelerado considerando que a população mundial atualmente é de cerca de 7 bilhões de habitantes demandando por bens de consumo. O aumento desenfreado na produção e como consequências, a extração incessante de recursos naturais, o acúmulo de resíduos sólidos e os impactos gerados ao meio ambiente também fazem parte desta pauta. Por isso, desde a aprovação da lei brasileira nº 12.305 de 2010, mais conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a necessidade de adequar as atividades produtivas públicas ou privadas nos termos da lei, também ganhou lugar de destaque.

É sempre importante frisar que não existe atividade industrial que não gere impactos ambientais, em pequena, média ou larga escala, seja pela extração de recursos da natureza, seja pelos rejeitos gerados nos processos produtivos [1]. Somado a essas questões tem-se a falta de espaço e as altas taxas cobradas para o aterramento dos resíduos, prática mais empregada atualmente no Brasil na disposição de resíduos industriais, o que torna imprescindível nos dias de hoje pensar na minimização desses impactos, como práticas de reutilização destes resíduos e subprodutos como matérias-primas alternativas.

Uma forma de obter parte das matérias-primas (portadoras de CaO e SiO₂) necessárias para a produção de vidros sódico-cálcicos, foco de estudo deste trabalho, pode ser o reaproveitamento de resíduos. No estado de Santa Catarina, duas fontes geradoras de resíduos ricos em sílica e óxido de cálcio são as atividades de fundição de metais e cultivo de ostras (ostreicultura), respectivamente.

O aproveitamento de resíduos é uma grande oportunidade de se alongar os ciclos de vida de elementos na antroposfera, reduzindo as necessidades de sua extração do meio ambiente. Isso é tanto mais necessário quando se considera que resíduos são, frequentemente, fontes de grandes problemas ambientais, mas poderiam ser soluções se vistos como subprodutos ao invés de rejeitos. No Brasil, progressos na reutilização de resíduos têm sido lentos, seja pela falta de implementação de tecnologias bem comprovadas tanto tecnicamente quanto ambientalmente, seja pela falta de pesquisa e desenvolvimento necessários à solução destes problemas [2].

Nesse contexto, este trabalho propõe, como principal contribuição, a valorização dos resíduos oriundos do processo de fundição de metais (fonte de sílica) e resíduos da ostreicultura (fonte de cálcio) como alternativas de matérias-primas para a indústria do vidro considerando a geração de dados técnicos referentes ao processo produtivo e produto e dados ambientais que possam contribuir para a possibilidade efetiva de uso.

1.2 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

A indústria vidreira brasileira faturou, em 2016, um total de R\$ 4,12 bilhões e foi responsável pela geração de 27 mil empregos diretos com uma produção de 6.920 t por dia de vidro plano. Os vidros planos e de embalagens representam quase 90% de toda a produção sendo o restante representado pelos vidros de uso doméstico e vidros técnicos. Em 2016, só no Brasil, foram consumidas cerca de 1,5 milhões de toneladas de vidros planos [3] que representaram cerca de 2,7% da produção mundial que foi de 55 milhões de toneladas. No mundo, 80% desses vidros foram consumidos em aplicações na construção civil, 10% em aplicações automotivas e 10% em aplicações especiais [4].

A indústria de vidro, no Brasil, é fortemente influenciada pelo desempenho da atividade econômica dos mercados em que as empresas atuam, o que tem resultado em taxas de crescimento positivas nos últimos anos e que com isto vem aumentando a demanda pelas matérias-primas para a produção dos vidros. Considerando que hoje no planeta a população é de cerca de sete bilhões de pessoas, é imprescindível encontrar saídas sustentáveis para o atendimento desta demanda como, por exemplo, buscar fontes alternativas das matérias-primas empregadas na produção de vidros.

As principais matérias-primas empregadas na fabricação dos vidros sódico-cálcicos são a sílica, proveniente de areias de quartzo mineradas e o carbonato de cálcio. No Brasil, 90% das areias de quartzo são produzidas em leito de rios e são extraídas anualmente cerca de 200 milhões de toneladas de areia da natureza. A extração de areia é uma das principais causas da rápida degradação dos rios em diversas partes do Brasil [5]. Estima-se que cerca de 60% da produção nacional atual destinam-se às indústrias de vidro e de fundição, 30% para a fabricação de argamassa e os 10% restantes distribuem-se entre os demais usos [4]. O carbonato de cálcio é encontrado nas rochas calcárias e é a matéria-prima (não renovável) usual para introduzir óxido de cálcio nos vidros [6].

Areia é o principal resíduo gerado nas indústrias de fundição proveniente da fabricação de moldes e machos, com 86% do volume total de resíduos gerados [7]. Quando as areias não podem ser mais reintroduzidas no

processo elas são descartadas recebendo o nome de areias descartadas de fundição (ADF) [8]. Conforme a American Foundry Society (AFS), o Brasil ocupa a nona posição no ranking dos países produtores de fundidos [9]. De acordo ainda com dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA) [10] a indústria brasileira fechou o ano de 2016 com uma produção acima de dois milhões de toneladas indicando sua relevância no contexto mundial e consolidando o avanço deste setor.

Estima-se que a geração anual pode chegar de 6 a 7 milhões de toneladas de ADF no Brasil [11]. Apesar de a ADF ser tecnicamente viável para ser reaproveitada e utilizada como matéria-prima em diversos processos, seu destino mais comum ainda é o aterro industrial. A ADF depositada em aterros além de representar um passivo ambiental, representa também um desperdício de matéria-prima e um elevado custo para as indústrias de fundição, já que o preço da tonelada de areia descartada pode chegar a R\$ 400,00 [7] [8].

Já os maiores geradores de carbonato de cálcio na forma de resíduos têm sido a maricultura por meio da concha de ostra entre outros moluscos. Em 2015, somente no Estado de Santa Catarina, que é também o maior produtor nacional de ostras, foram comercializadas cerca de 3 mil toneladas do molusco, proporcionando uma movimentação financeira de 22 milhões de reais [12]. Para uma aquicultura sustentável é de primordial importância uma correta destinação destes resíduos. As opções atuais adotadas na destinação final dos resíduos não são compatíveis à preservação do meio ambiente, considerando que mais da metade das conchas são devolvidas ao mar e/ou depositada em lixões, praias e aterros sanitários [13].

A concha da ostra é composta basicamente por carbonato de cálcio (CaCO_3), cerca de 96%, na forma de cristais de calcita e aragonita, motivo pelo qual esse resíduo tem sido alvo de pesquisas ligadas à sua utilização principalmente em materiais de construção como agregada em concreto [14], no tratamento de efluentes [15], entre outras aplicações [16].

A recuperação de resíduos sólidos e sua respectiva incorporação em outros processos permitem não apenas minimizar os impactos ambientais, mas sua valorização e comercialização no mercado como matéria-prima, já que estudos [17] apontam que somente o comércio brasileiro de resíduos sólidos, movimenta em torno de R\$ 250 milhões por ano, no entanto, existe o potencial estimado para R\$ 1 bilhão por ano.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese é avaliar a viabilidade técnica/ambiental de valorização de areias descartadas de fundição e conchas de ostra empregando-os como matérias-primas na produção de vidros sódico-cálcicos.

Para atingir o objetivo principal foram definidos os seguintes objetivos específicos.

1.3.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar física e quimicamente resíduos de areia de fundição (areia do processo shell e processo a verde), e conchas de ostra a fim de avaliar os seus potenciais de utilização como substitutos totais ou parciais das matérias-primas tradicionalmente empregadas para a fabricação de vidros sódico-cálcicos.
- b) Produzir vidros sódico-cálcicos a partir dos resíduos selecionados e caracterizá-los física e quimicamente e comparar suas propriedades com aquelas de vidros comerciais para avaliar aplicações técnicas dos produtos desenvolvidos.
- c) Avaliar a toxicidade ambiental das areias descartadas de fundição e do efluente gerado no processo de fusão dos vidros produzidos tal que seja possível realizar análise ambiental dos resíduos e do processo de fabricação dos vidros.

1.4 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese se organiza em cinco principais tópicos: Introdução Geral, Fundamentação Teórica, Procedimentos Experimentais e seus Resultados, Discussão Geral, Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros. No Capítulo 1, do qual faz parte essa seção, é apresentada a introdução geral que contempla a descrição da problemática associada ao tema do reaproveitamento de resíduos sólidos no Brasil como forma de substituir matérias-primas que são usualmente empregadas na indústria vidreira destacando a relevância deste estudo no contexto ambiental brasileiro. Também no Capítulo 1, são apresentadas a justificativa e a motivação do trabalho, bem como os objetivos, gerais e específicos.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica visando dar ao leitor um panorama geral sobre vidros sódico-cálcicos, suas características e propriedades e dados da indústria vidreira. Outros assuntos abordados no Capítulo 2 estão relacionados à indústria de fundição de metais e seu principal resíduo gerado, a areia descartada de fundição, incluindo os aspectos fundamentais relacionados às questões ambientais e a sua reutilização em outros processos e sobre a ostreicultura e a reutilização de conchas de ostra. No final do Capítulo 2, descreve-se também o estado da arte sobre o reaproveitamento de areias descartadas de fundição e conchas de ostra na indústria cerâmica.

Os procedimentos experimentais adotados e os resultados obtidos foram divididos nos Capítulos 3 e 4. Estes capítulos contêm materiais e métodos, resultados e discussão. O Capítulo 3 apresenta os estudos preliminares realizados nesta tese o qual teve como objetivos, quantificar e caracterizar os resíduos utilizados na produção de vidros sódico-cálcicos. A partir de toda a caracterização realizada, o Capítulo 4 apresenta os detalhes da produção dos vidros em escala laboratorial, bem como todo o resultado da caracterização dos vidros obtidos e comparações com vidros comerciais.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões do estudo trazendo importantes relações e mostra os ganhos ambientais originados a partir da proposta desta Tese. Além disso, este capítulo traz algumas sugestões para trabalhos futuros.

Para finalizar é apresentada a lista de referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 VIDROS

A palavra vidro deriva do termo em latim *vitrum* e era utilizada para indicar materiais brilhantes, transparentes e duráveis. Os vidros existem na natureza desde que se formou a crosta terrestre e o homem tem feito uso deles muito antes de saber produzi-los. Por serem esteticamente atraentes, devido ao brilho e transparência, os vidros foram inicialmente utilizados como artefatos decorativos [6] [18].

Vidro pode ser definido como um material amorfo (não cristalino) que apresenta temperatura de transição vítrea. À temperatura ambiente os corpos vítreos têm a aparência de sólidos já que apresentam viscosidade $\gg 10^{22}$ Pa.s (típica de materiais sólidos) mas apresentam uma estrutura desordenada a longas distâncias que se assemelha aos líquidos [18]. Os materiais vítreos não se solidificam da mesma forma que os materiais cristalinos. De fato, com a diminuição da temperatura (resfriamento da massa líquida viscosa), o líquido se torna cada vez mais viscoso. Não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido como no caso dos materiais cristalinos. No caso dos vidros, estes apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g), característica de cada vidro, e não corresponde a um ponto definido, mas a uma faixa de valores de temperatura na qual o material de transforma de um líquido super-resfriado (líquido viscoelástico) em um sólido elástico rígido (vidro) [6] [19] [18].

Pode-se dizer que de maneira geral, o vidro possui uma série de propriedades físicas que o tornam um material muito apreciado pela civilização moderna. O vidro tem uma alta durabilidade, elevada transparência, ótima resistência à água, a solventes e ácidos (exceto para o ácido fluorídrico e o ácido fosfórico). Essas características, aliadas ao baixo preço se comparado ao alumínio, por exemplo, garantem a sua praticidade e versatilidade de usos [5] [20].

Entre as propriedades dos vidros, algumas são particularmente importantes para o consumo de artefatos desse material [21]:

- a) Caráter inerte: o vidro, no caso de embalagens, não interage quimicamente com o conteúdo;
- b) Transparência: além de favorecer o uso em embalagens, essa propriedade é fundamental para a utilização do vidro plano em automóveis e edificações;
- c) Possibilidade de reutilização: as embalagens de vidro, desde que submetidas a procedimentos adequados de limpeza, podem ser utilizadas diversas vezes;

d) Possibilidade de reciclagem: os cacos de vidro podem ser usados como insumo na produção de novos artigos, de forma praticamente indefinida.

2.1.1 Composição e tipos de vidro

Cerca de 99% dos vidros comerciais são constituídos por óxidos e, a grande maioria, baseados em sílica e divididos em cinco principais grupos, de acordo com seus componentes majoritários: vidros sódico-cálcicos; vidros de alta sílica; vidros plúmbicos ou contendo elevados teores de chumbo (vidro cristal); vidros de boro-silicatos e vidros alumino-boro-silicatos [18].

A composição de um vidro pode ser expressa na forma de percentagens molares ou ponderais dos vários óxidos constituintes. Conhecendo a composição ponderal em óxidos do vidro que se pretende fundir e as matérias-primas que dão origem a esses óxidos é possível calcular a quantidade de carga necessária para obter determinada quantidade de vidro [20]. Na Tabela 1, é possível visualizar uma faixa de valores (composição ponderal) dos principais vidros comerciais.

Tabela 1- Composição química típica de vidros comerciais [6] [18] [20] [22].

Tipo de Vidro	Composição (% em massa)							
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Sílica de alta pureza	>99,5	-	-	-	-	-	-	-
Sódico-cálcico	70-75	12-18	0-1,5	7-14	0,5-4,5	-	-	0,5-2,5
Plúmbico	56-63	4,0-7,6	6-12	0,3	0,2	21	0,2	0,6
Boro-silicato	79-80,5	3,8-5,5	0,4	-	-	-	13	2,0-2,2

O principal componente dos vidros é a sílica. A fabricação de um vidro de sílica de alta pureza requer temperaturas muito elevadas (da ordem de 2000°C), o que tornaria o processo de fusão inviável economicamente e energeticamente para a produção de vidros em grande escala. Para diminuir a temperatura de fusão da sílica são adicionados óxidos de elementos alcalinos como por exemplo, óxidos de sais de sódio e potássio [20] [22].

Os vidros sódico-cálcicos, foco desse estudo, são provavelmente os vidros comerciais mais comuns, mais baratos e os mais antigos. Esses vidros são utilizados para fabricar janelas para edificações em geral e para a indústria automobilística (vidros planos), garrafas, frascos e demais embalagens além de alguns tipos de bulbos de lâmpadas por exemplo. Apresentam boa durabilidade química e alto coeficiente de expansão térmica ($9,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), o que acarreta em falhas devido ao choque térmico, e este

fator impede sua utilização em algumas aplicações específicas. Além disso, apresentam em média condutividade elétrica da ordem de $10^{13} (\Omega\text{-m})^{-1}$, condutividade térmica de 1 W/m.K , índice de refração de 1,51, densidade de $2,47 \text{ g/cm}^3$, resistência à flexão de 69 MPa e microdureza Vickers de 5,4 a 6 GPa [6] [22].

As principais matérias-primas empregadas na fabricação de vidros sódico-cálcicos são a sílica, proveniente de areias de quartzo mineradas, e os óxidos de cálcio e sódio, obtidos a partir da mineração do calcário (constituído essencialmente de carbonato de cálcio) e da barrilha (majoritariamente constituída de carbonato de sódio) [4], respectivamente. Outros minerais, em particular, dolomitas e feldspatos [18] que são fontes de MgO , K_2O e Al_2O_3 , também são utilizados para a fabricação de vidros desta natureza [22].

Estas matérias-primas podem ser classificadas seguindo um critério empírico baseado no papel que desempenham durante o processo de fusão, em quatro grupos principais: a) Vitrificantes; b) Fundentes; c) Estabilizantes e d) Componentes secundários [6] [21].

Do ponto de vista estrutural, os vitrificantes correspondem aos óxidos formadores de retículo como a sílica (principalmente), os fundentes ou modificadores de retículo são os óxidos que diminuem o ponto de fusão da sílica, como os óxidos alcalinos (ex. Na_2O , K_2O , Li_2O , BaO) e por fim os estabilizantes ou intermediários, como os óxidos alcalinos terrosos (ex. CaO , Al_2O_3 e MgO) [6]. Os componentes secundários (elementos cromóforos ou pigmentantes) são acrescentados em menor quantidade e quando se deseja alguma propriedade específica como cor.

Além disso, dependendo do tipo de produto a ser fabricado, podem-se usar cacos de vidro (vidro reciclado). De fato, na fabricação de alguns produtos como garrafas, já se utiliza até 40% de vidro reciclado. Esta prática traz vantagens de economia de energia, de matéria prima e de uso de água. Para cada 10% de cacos de vidro na mistura economizam-se 3 a 4% da energia necessária para a fusão nos fornos industriais e reduzem-se em 10% a utilização de água, considerando que o consumo médio de água na indústria vidreira é cerca de $1,0 \text{ m}^3$ por tonelada produzida [4].

2.1.2 Cor e transparência dos vidros

Os vidros possuem a propriedade de transmitir boa parte da luz que incide sobre eles, sendo esta a razão da sua transparência. Um vidro parecerá colorido a partir do momento em que esta transmissão de luz se der de forma desigual em relação aos comprimentos de onda que compõem a luz visível [23].

A cor dos vidros é determinada pela incorporação de íons metálicos (grupo dos metais de transição e terras raras) geralmente em concentrações muito pequenas (óxidos cromóforos). O óxido de ferro misturado ao vidro, dependendo da quantidade pode causar a cor verde e a cor marrom, o óxido de cobre produz tons avermelhados, óxido de manganês tons amarelados (âmbar) e óxido de cobalto, tons azuis [22]. Muitas vezes a areia de quartzo contém alguns desses óxidos na forma de impurezas, e quando se deseja um vidro incolor é necessário diminuir a quantidade deles na mistura, o que requer muitas vezes um beneficiamento da areia [6] [18].

Vidros comerciais típicos de embalagem, por exemplo, apresentam sua coloração basicamente condicionada à presença de Fe_2O_3 , que costuma ser uma impureza comum nas areias industriais e atua como um corante não intencional [5] [21]. Ou seja, vidros transparentes e claros apresentam teores de Fe_2O_3 menores que 0,1%, enquanto vidros transparentes de cor verde ou âmbar apresentam teores de Fe_2O_3 compreendidos entre 0,4 e 0,8% [18] [22].

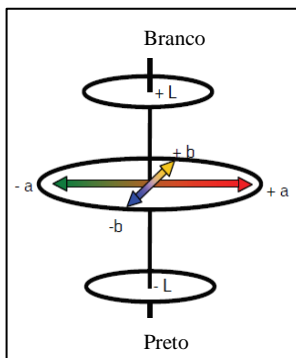
De um ponto de vista físico, a cor nos vidros é um fenômeno causado pela absorção e reflexão de comprimentos de ondas de luz que incidem no objeto em estudo, isto é, as substâncias possuem cor pela sua capacidade de absorver alguns comprimentos de onda. Portanto, para cada substância existe uma absorção característica, e a sua cor é determinada pela luz refletida, ou seja, que não foi absorvida [22].

Existem vidros que são considerados absorventes da radiação ultravioleta e que desempenham um papel importante em vários campos. Os vidros incolores utilizados na oftalmologia, por exemplo, contém de 1 a 2% de óxido de cério, que assegura uma boa absorção ultravioleta sem produzir coloração [6].

Uma forma comum de medir cor nos vidros é através do sistema de coordenadas de cor CIE $L^*a^*b^*$, também conhecido como sistema CIELAB, o qual foi desenvolvido em 1976 pela Comissão Internacional de Iluminação, conhecida internacionalmente como CIE (Commission International de l'Eclairage). A CIE é um organismo oficial e internacional encarregado de todos os problemas de normalização e definição de iluminação e como consequência da colorimetria [24] [25].

O sistema CIELAB permite a especificação de percepções de cores num espaço tridimensional. A cor é medida por intermédio de um espectrofotômetro ou colorímetro que fornece o espectro de transmissão em toda a faixa de luz visível [25]. Por meio de operações matemáticas, em que se considera o observador padrão e o iluminante escolhido como dados definidos, se definem as coordenadas de um ponto em um sistema cartesiano como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Sistema de coordenadas CIELAB



Fonte: [26]

A localização de qualquer cor neste espaço pode ser determinada por suas coordenadas de cor: L^* , a^* , e b^* [24]. O valor L^* representa a luminosidade (brilho) e pode variar de 0 a 100. Um branco perfeito, por exemplo, teria um L^* igual a 100 [27]. Quanto maior for o L^* maior será a transmissão de luz por meio do vidro. Um vidro incolor sempre terá a coordenada L^* maior que um vidro colorido [26] [27]. A coordenada a^* representa a tendência à cor verde ($-a^*$) e ao vermelho ($+a^*$) enquanto a coordenada b^* correlaciona a diferença entre azul ($-b^*$) e amarelo ($+b^*$) [25]. Sendo assim, quanto maior for o valor de a^* , mais avermelhada será a amostra [26].

2.1.3 Cenário do setor vidreiro no Brasil

De acordo com a Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros (ABRAVIDRO), a indústria do vidro, de um modo geral, tem apresentado um bom desempenho, acompanhando a evolução tecnológica que ocorre nesse segmento. Novos produtos têm surgido, contribuindo de forma significativa para ampliação da utilização de vidros em determinados ramos, como os de arquitetura, construção civil, automotivo, moveleiro e eletrodomésticos [3].

Os últimos dados divulgados sobre a indústria vidreira brasileira de responsabilidade da ABRAVIDRO mostram que o país produziu cerca de 6.920 toneladas por dia de vidros planos. O setor faturou em 2016 R\$ 4,12 bilhões e foi responsável pela geração de 27 mil empregos diretos. Os vidros planos e de embalagem representam quase 90% de toda a produção sendo o

restante representado pelos vidros para fins domésticos e vidros para fins técnicos, como as lãs e fibras de vidro [3] [4].

2.1.4 Vidro de embalagem

Dados do Ministério de Minas e Energia (MME) [4] mostram que as embalagens de vidro são consumidas, em ordem decrescente de volume de utilização, no setor de bebidas, em frascos e garrafas, principalmente para cervejas; no setor de alimentos e, por último, na embalagem de produtos não alimentícios (farmacêuticos e cosméticos). A maior parte dos vidros para embalagens comerciais é fabricada a partir de vidros sódico-cálcicos. Outras embalagens utilizadas na indústria química e farmacêutica podem ser feitas de vidros borossilicatos, os quais possuem maior durabilidade e maior resistência ao ataque químico [22]. Por ser um material físico e quimicamente inerte, o vidro é um ótimo material para ser utilizado no acondicionamento de alimentos e bebidas, já que não transfere sabores indesejáveis aos produtos [21].

As embalagens de vidro mais utilizadas para produtos alimentícios são as garrafas, potes e copos. As garrafas de bebidas com volumes inferiores a 5 litros representam a maior porcentagem de uso no mercado brasileiro [28]. A diferenciação no vidro de embalagem ocorre fundamentalmente no formato e na coloração. Apesar de não existir restrição quanto ao uso da cor, há alguns produtos que utilizam embalagens quase exclusivamente de uma cor definida, como acontece com as garrafas de cerveja, que são predominantemente de cor âmbar, que apresentam propriedades de proteção contra a radiação ultravioleta [21].

Por fim, mas não menos importante, as embalagens de vidro são totalmente retornáveis ou totalmente recicladas, aspectos fundamentais do ponto de vista ambiental. O vidro como embalagem é dificilmente substituível, em diversos produtos, por causa da exigência de maior qualidade da embalagem, como é o caso do vinho, do azeite, da cerveja e de alguns produtos em conserva [21].

2.2 VITIRIFICAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS

Uma forma eficiente de inertizar materiais com potencial tóxico como, é por meio da vitrificação. Vitrificação é uma tecnologia bem estabelecida que envolve a conversão dos resíduos em um material vítreo estável e homogêneo por meio de um tratamento térmico de fusão [29].

O processo de vitrificação assume uma importância ímpar na imobilização de diferentes resíduos, mesmo os de natureza radioativa ou

metais pesados e pode ser empregado seja para originar novos produtos, e como forma de tratamento de resíduos perigosos [29] [30]. A desvantagem desta técnica como tratamento de disposição de resíduos, é o alto custo do processo comparado com a disposição tradicional em aterro [29]. As principais vantagens da vitrificação [31] são:

a) vidros inorgânicos podem incorporar grandes quantidades de íons de metais pesados, unindo-os quimicamente no interior de sua rede amorfa inorgânica;

b) os vidros obtidos são inertes em relação a produtos químicos e agentes biológicos, de forma que podem ser dispostos sem problemas em aterros ou utilizados para estradas, pavimentação, taludes, etc;

c) a vitrificação é um processo que pode aceitar resíduos de diferentes composições e formas, como os líquidos, lamas, sólidos ou suas misturas, como amianto e produtos derivados, solos contaminados, resíduos radioativos, cinzas de incineração, etc.

d) reduz drasticamente o volume do resíduo.

Sendo assim, resíduos com características adequadas para serem processados pela indústria vidreira e com potencial de periculosidade, poderiam substituir as matérias primas tradicionais empregadas na produção de vidros sódicos cálcicos. Os itens 2.3 e 2.4 descritos a seguir trazem respectivamente informações sobre dois resíduos que poderiam ser aplicados neste caso; as areias descartadas de fundição (ADF) e as conchas de ostra (CDO).

2.3 INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

A Indústria de Fundição produz peças fundidas em ferro, aço e ligas não ferrosas. É um segmento industrial que empregou cerca de 58.000 trabalhadores, e faturou R\$ 5,5 bilhões em 2015, em cerca de 1.200 empresas [10] no Brasil. A Indústria de Fundição está intimamente relacionada com o nível de desenvolvimento industrial de um país. O metal fundido é um produto básico na maioria das cadeias produtivas. A sua essencialidade é indiscutível e ele é fundamental na indústria automotiva, ferroviária, bens de capital e eletrodomésticos entre outras [10].

De acordo com a *American Foundry Society* - AFS, a produção mundial de metais fundidos em 2015 foi de cerca 104 milhões de toneladas, com o Brasil ocupando o nono lugar no ranking dos 10 maiores países produtores de fundidos [9]. Segundo dados da Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), a indústria brasileira fechou o ano de 2016 com uma

produção acima de pouco mais de 2 milhões de toneladas, sendo a região sul do país responsável por quase 800 mil toneladas desse total [10].

Entre as matérias-primas utilizadas pelas fundições, destacam-se principalmente o ferro gusa, alumínio e os ferros ligas. O ferro gusa é a principal matéria-prima das fundições de ferro. É produzido a partir do minério de ferro, sendo o Brasil o 2º maior produtor mundial deste minério e abastece plenamente o consumo interno permitindo ainda a exportação de aproximadamente 50% de sua produção. O Brasil é autossuficiente também na produção em ferros ligas, existindo um excedente equivalente a 40% que é exportado. O mesmo cenário ocorre para o alumínio que é básico na fundição de peças deste metal. O mercado abastece todas as suas necessidades e ainda exporta 36,5% do que é produzido [10].

2.4 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO

O processo de fundição consiste basicamente na fusão de um metal que é vazado, no estado líquido, no interior de um molde (negativo da peça) que, ao solidificar-se gera uma peça com forma e dimensões definidas. A forma da cavidade do molde pode ser tal que corresponda praticamente à forma definitiva da peça projetada [19] [8]. Antes da fusão propriamente dita, é necessário definir o modelo da peça final e confeccionar o macho (quando necessário) e o molde.

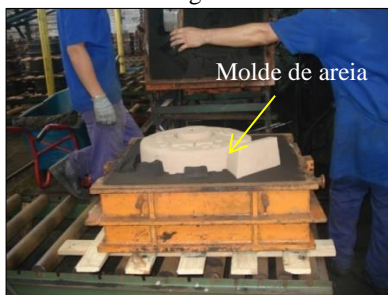
Dependendo do metal vazado, as fundições podem ser divididas em duas classes principais: fundições ferrosas e não-ferrosas. Fundições ferrosas são aquelas que fundem ferro (cinzento, branco, nodular, vermicular, etc.) e aço e, as fundições não ferrosas fundem outros metais como alumínio, latão/bronze, cobre etc. [7].

O molde é o dispositivo no qual o metal fundido é despejado/vazado e cuja cavidade tem formato similar ao da peça final. Feito em material refratário, o molde deve ser capaz de resistir às altas temperaturas dos metais líquidos sem fundir ou degradar [32].

A caixa de moldagem (em geral bipartida) contendo o modelo (positivo) da peça a ser fabricada é preenchida com areia de fundição a qual, subsequentemente, é compactada. Em uma etapa sucessiva, o modelo é retirado da caixa e são feitos ainda os canais de distribuição e de vazamento (respiros) de metal líquido. Após este processo as caixas (duas metades simétricas) são montadas formando um bloco cujo interior corresponde ao negativo da peça, isto é, vazio a ser preenchido pelo metal líquido [19]. Se a peça apresentar orifícios ou cavidades ocas um macho de areia deverá ser previsto de maneira a não ser preenchido com metal. A Figura 2 apresenta

uma fotografia de uma caixa de moldagem e um molde confeccionado em areia.

Figura 2 - Caixa de moldagem e molde de areia.



Fonte: Autor.

O método de moldagem mais utilizado em todo o mundo para a produção de peças fundidas é a moldagem em areia. A areia de moldagem é preparada homogeneizando-se os ingredientes em um misturador. Depois de misturada a areia é colocada em depósitos ou silos, de onde é transferida mecanicamente para as bancadas de moldagem [33] [34]. Os processos de fundição diferem, principalmente, quanto ao tipo de molde ou processo de moldagem. Os processos mais conhecidos são os de moldagem em areia verde, caixa à frio (*Cold-box*), moldagem em casca (*Shell*), caixa à quente (*Hot-box*), cera perdida (ou microfundição), moldes permanentes (coquilha e fundição sob pressão) entre outros. Estes processos podem ser utilizados individualmente ou em combinação [8].

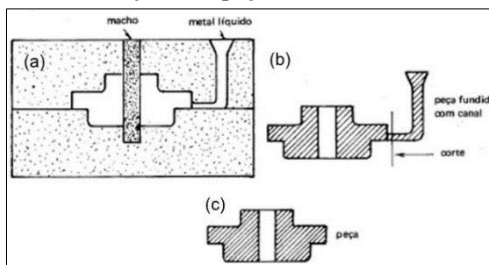
A moldagem em areia a verde é o método mais empregado e serve para todos os metais. Os moldes em areia verde são constituídos, basicamente, de areia base (areia quartzosa), pó de carvão, argila bentonítica (ligante) e água. A água confere à argila a plasticidade necessária para a conformação do molde. Além disso, a moldagem em areia a verde é o processo convencional mais rápido e econômico utilizado. Entretanto, a moldagem em areia verde possui uma limitação quanto a peças mais complexas e que exigem um acabamento superficial de melhor qualidade [10] [19] [35].

Os moldes reproduzem as partes externas da peça que será fundida, já os machos são utilizados para reproduzir as cavidades internas da peça. Assim, na desmoldagem, isto é, na desmontagem do molde e a remoção da peça solidificada, os machos são removidos, resultando nos espaços vazios das peças [36]. Já o macho é constituído de areia (refratária), e durante o vazamento fica completamente envolto em metal líquido [37] [8]. Geralmente, os machos são fabricados com areias mais finas e misturadas

com materiais que proporcionam uma resistência mecânica a verde maior, como as resinas [19]. A escolha do ligante irá depender de fatores como tamanho da peça, taxa de produção, metal a ser vazado entre outros. As resinas mais empregadas são poliéster, ureia formaldeído ou fenol formaldeído [8] [33]. A confecção de um macho por meio do processo *Shell* (casca) resulta em peças com maior precisão dimensional, porém este é um processo limitado à fabricação de peças pequenas e médias [35] [19].

Na Figura 3 pode ser visualizado um esquema de uma peça fundida com macho.

Figura 3 - Exemplo de fundição de peça com macho. (a) Molde com detalhe para o macho e o canal de vazamento de metal líquido. (b) Peça fundida com canal de vazamento (desmoldada). (c) Peça final (peça acabada).



Fonte: [19]

2.5 AREIAS PARA FUNDIÇÃO

A principal matéria prima para o processo de fundição é a areia. Em Santa Catarina foram produzidas aproximadamente 1 milhão de toneladas de areia industrial no ano de 2013, correspondendo a quase 90% de toda a produção da Região Sul do país de acordo com dados do DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral [39]. Deste total cerca de 50% são destinados às indústrias de fundição, particularmente aquelas situadas no município de Joinville e região [40].

O principal componente das areias de moldagem ou de macharia utilizadas nas fundições é um agregado fino, mineralogicamente puro, denominado “areia-base” também chamada de areia industrial, com tamanho de partícula que varia de 0,05 mm a 2 mm, sendo os tipos mais usados na indústria de fundição a areia de sílica (SiO_2), de olivina ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$), de zirconita (ZrSiO_4) e de cromita (FeCr_2O_5 ou FeCr_2O_4) [40] [41].

Para a fabricação de moldes e machos, além do agregado fino, as areias de fundição recebem misturas de ligantes e aditivos. Areias que

utilizam ligantes a base de argila, como bentonitas, são chamadas de areias verdes (AV) e, areias contendo ligantes orgânicos sintéticos são chamadas de areias quimicamente ligadas (AL), resinadas ou de macharia. Os aditivos (resinas) incluem catalisadores para promover o processo de cura a frio [8] [7] [40].

2.5.1 Areia verde (AV)

A areia verde é a matéria-prima mais utilizada para a confecção de moldes nas fundições, dada a simplicidade tecnológica, baixo custo e facilidade de recuperação da areia. Como desvantagens, esse método oferece risco de heterogeneidade da areia, o que influencia a qualidade da peça, propiciando um acabamento superficial inferior ao dos demais processos e um risco de erosão do molde para peças de tamanho grande [38].

A areia verde é composta por areia de sílica quartzosa de alta pureza (85 - 95%), argila bentonítica (4 - 10%) como ligante/aglutinante, pó de carvão (2 - 10%) para melhorar a superfície de acabamento da peça e água (2 - 5%) [34]. O pó de carvão é normalmente adicionado às areias verdes para moldagem de peças de ferro já que melhora a plasticidade da areia, reduz expansão térmica da sílica e garante um melhor acabamento superficial da peça fundida [32].

Essa areia possui coloração preta, devido ao carbono do pó de carvão. A areia verde também contém traços de óxidos tais como MgO, K₂O, e TiO₂. O termo “verde” significa que o compacto de areia não passou por um processo térmico de consolidação, isto é, as partículas de areia não estão ligadas primariamente, não há continuidade e a ligação química é do tipo secundária. Todavia, a resistência mecânica à verde é tal que permite a extração do modelo e a confecção de canais de distribuição e de alimentação sem apresentar deformações [34]. No entanto, como será visto posteriormente, a areia de moldagem corresponde ao maior volume de resíduos gerados pela indústria de fundição, com características quantitativas e qualitativas diferenciadas em função das peculiaridades de cada processo em particular. Depois de utilizada em moldes a areia pode ficar contaminada por metais pesados, dependendo do material de fundição [35] [8].

2.3.2 Areia quimicamente ligada (AL)

Areia quimicamente ligada (AL), pode ser denominada também de areia de macharia, areia fenólica ou areia resinada. Estas areias se diferenciam das areias verdes por utilizarem ligantes/resinas orgânicas para

originar tanto machos, quanto moldes em alguns casos, como nos sistemas *Pep-Set*, comuns em fundições de aço, [8].

Essas areias são constituídas por cerca de 90 a 99% de sílica e 1 - 3% de ligante químico. Os sistemas de areias quimicamente ligadas costumam necessitar aproximadamente de 2-3% de água como solvente ou catalisador para ativar os ligantes orgânicos [8] [34]. As areias quimicamente ligadas são levemente amareladas [7] [34].

Os ligantes mais comuns incluem várias resinas fenólicas, resinas de uretano e furano. Machos e moldes são submetidos a calor intenso a partir do contato com metal fundido [8]. Durante o vazamento do metal líquido, as areias quimicamente ligadas ficam sujeitas a temperaturas que variam de 1510 °C na interface com o ferro fundido líquido até 300 °C ao longo do macho [42]. Como resultado, os materiais orgânicos (ligantes e aditivos) sofrem degradação térmica e oxidação (queima). A natureza dos produtos dessa degradação e combustão é complexa e não totalmente previsível [7].

Após esta etapa, ocorre a desmoldagem da peça metálica de seu molde e macho de modo que a areia possa ser removida das cavidades da peça fundida produzida. A areia da interface, que é considerada areia queimada (parte superficial que entra em contato com o metal fundido em altas temperaturas), é normalmente descartada. Em algumas fundições, principalmente as que produzem peças pequenas, a areia queimada pode ser responsável pela maior parte dos resíduos gerados [8].

2.6 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO E O MEIO AMBIENTE

Atualmente, o principal agravante, quanto à sustentabilidade ambiental das indústrias de fundição de metais, está relacionado à gestão de seus resíduos. A areia descartada de fundição (ADF) é o principal resíduo resultante dessa atividade com 86% do volume total de resíduos gerados, os quais podem ser incluídos além da ADF, poeira de filtros, escórias, lamas de depuração e finos de rebarbação e limpeza [7].

É possível reutilizar cerca de 98% dessas areias as quais são recuperadas por vários ciclos dentro do processo de fundição [39]. No entanto, existe um número limitado de vezes que essas areias podem ser efetivamente reinseridas dentro do processo, pois as partículas de areia perdem o formato angular necessário para a formação de moldes com resistência a verde e permeabilidade adequadas. Quando esse limite é atingido a areia passa a ser um resíduo [40] [43] [44]. Como a areia resultante da desagregação dos moldes e machos é, na maioria das vezes, misturada na etapa da desmoldagem, como descrito anteriormente, estas não

são usualmente distinguidas, sendo denominadas simplesmente “areia descartada de fundição - ADF” [10].

O índice de consumo de areia como matéria-prima em uma indústria de fundição, dependendo do tipo de peça, costuma variar de 800 a 1.000 kg de areia para cada 1.000 kg de fundidos produzidos. Essa areia normalmente é extraída de jazidas naturais ou leito de rios, sendo considerado um bem não renovável [7] [34]. Somente nos Estados Unidos, até o ano de 2009, a indústria de Fundição de metais, utilizou cerca de 100 milhões de toneladas de areia como matéria-prima. Deste total, de 6 a 10 milhões de toneladas de areia foram descartadas e poderiam ser reutilizadas em outros produtos e/ou processos industriais [34].

No Brasil estima-se a geração anual de cerca de 6 a 7 milhões de toneladas de ADF. Só no estado de São Paulo, as indústrias geram cerca de 1 milhão de toneladas deste resíduo por ano [11] [10]. No estado de Santa Catarina, são estimadas na ordem de 600 mil toneladas de areia descartadas anualmente [10]. Devido à falta de espaço, às altas taxas cobradas para o aterramento, e à busca pela sustentabilidade, práticas de reutilização destes resíduos como matérias-primas alternativas em outros processos industriais se tornam cada vez mais atrativas [8].

As empresas do setor de fundição procuram alternativas como: reaproveitamento externo dos seus resíduos, redução dos desperdícios, redução no número de moldes e um tratamento das areias de fundição que são normalmente descartadas em aterros industriais [40]. A disposição das ADF em aterros industriais além de representar um alto custo para as empresas e um impacto ambiental, representa um desperdício de matéria-prima que poderia estar sendo reutilizada em outros processos gerando ganhos econômicos, melhorando a sustentabilidade do setor, proporcionando redução em emissões de gases de efeito estufa e economizando energia por ajudar na preservação de áreas naturais [8] [1].

A reutilização das ADF como substituto das areias virgens, contribui para a preservação de ambientes naturais a partir da redução do consumo de recursos naturais, redução de emissões gasosas e resulta em ganhos econômicos com a redução do descarte em aterros. Além disso, é um subproduto muito viável para a substituição de materiais convencionais por causa do seu baixo custo, alta disponibilidade e desempenho satisfatório [1]. O tipo de ADF mais comum para aplicações de reutilização são as areias verdes principalmente de fundições ferrosas e de alumínio, por não apresentarem em sua composição resinas orgânicas que podem apresentar toxicidade [8].

A literatura internacional indica que as práticas de reutilização das ADF podem ser classificadas em três áreas principais: (a) produtos

fabricados (cerâmica vermelha e artefatos de concreto); (b) aplicações geotécnicas e (c) aplicações diretas no solo para fins agrícolas [45]. O departamento de gestão ambiental do estado de Indiana nos Estados Unidos indica ainda que a areia de fundição pode ser utilizada como matéria-prima na fabricação de plásticos, lâ de rocha, vidros, fibras de vidro, gesso entre outros [44].

No Brasil, até 2008 já existiam normativas que permitiam o reaproveitamento do resíduo apenas como artefatos de concreto, sem função estrutural, e agregado para misturas asfálticas [40]. Em Santa Catarina, a partir da publicação da Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 26 de 2013, determinaram-se outras alternativas de aplicação para as ADF de acordo com a atividade industrial:

- a) Usinas de produção de concreto asfáltico - para produção de asfalto;
- b) Usinas de produção de concreto e argamassa - para fabricação de artefatos de concreto;
- c) Implantação pioneira de estradas e rodovias; implantação e/ou pavimentação de rodovias; retificação e melhorias de rodovias pavimentadas; para uso em base, sub-base e reforço de subleito para execução de estradas, rodovias e vias urbanas;
- d) Disposição final de rejeitos urbanos em aterros sanitários; disposição final de resíduos e/ou rejeitos Classe I, em aterros; disposição final de resíduos e/ou rejeitos Classe II em aterros – para uso como cobertura diária em aterros sanitários e industriais;
- e) Fabricação de telhas, tijolos e outros artigos de argila queimada para fabricação de artigos em cerâmica;
- f) Sistemas de coleta e tratamento de esgotos sanitários – como substituto de minerais no assentamento de tubulações.

Mais recentemente, no município de Joinville, grande polo industrial de fundição, aprovou o Projeto de Lei Complementar 49/2017, para que as obras públicas usem no mínimo 30% de areia verde de fundição quando necessária a utilização de areia. O objetivo é usar material reciclável, reduzindo o consumo de recursos naturais não renováveis.

Diversos são os estudos envolvendo o reaproveitamento da areia de fundição. Na Bélgica o efeito da areia descartada de fundição foi investigado nas propriedades mecânicas do concreto. A areia regular foi substituída por três concentrações de ADF (10%, 20% e 30%). Foram realizados testes para as propriedades do concreto com 28, 56, 91 e 365 dias, como resistência à compressão, resistência à tração, resistência à flexão e módulo de

elasticidade. Os resultados dos testes indicaram um aumento gradual nas propriedades de resistência do concreto quando se utilizou areia de fundição. A resistência à compressão teve um aumento que variou entre 8% e 19% dependendo do percentual de ADF e idade do concreto, da mesma forma a resistência à flexão aumentou entre 6,5% e 14,5%, a resistência à tração, de 7% a 12% e o módulo de elasticidade de 5 a 12% [34].

Em 2005 em estudo [43] realizado no Brasil, o autor utilizou areia verde de fundição de ferro para a produção de blocos cerâmicos de seis furos com adições de 5, 10 e 20% de ADF em misturas com argila. Os melhores resultados em relação à resistência mecânica foram obtidos com dosagens de 5 e 10% de ADF e temperatura de queima de 900 °C. Esta dosagem de areia verde não elevou a concentração de poluentes nas emissões gasosas e contribuiu para a redução de monóxido de carbono segundo o autor. Em 2012, pesquisadores espanhóis [46] reportaram que também incorporaram areia verde de fundição (de 0 a 50%) em misturas com argila para fabricação de tijolos. As amostras foram queimadas de 850 a 1050 °C. Os resultados indicaram como melhor condição os tijolos que foram submetidos à queima a 1050 °C com adição de 35% de areia verde.

Novamente no Brasil, cerâmicas brancas triaxiais foram produzidas utilizando ADF como matéria-prima [47]. Neste estudo, além de ADF como substituta da sílica, utilizou-se um fundente à base de silicatos no lugar do feldspato. As massas formuladas foram conformadas por prensagem uniaxial e queimadas em diferentes temperaturas (1100 a 1300 °C). Os corpos de prova foram caracterizados antes da queima quanto à densidade geométrica (densidade aparente), e após quanto à resistência mecânica, retração linear, absorção de água e microestrutura. A partir destes resultados foram feitos testes quanto a possível liberação de compostos poluentes das peças cerâmicas produzidas, por meio de ensaios de lixiviação e solubilização, segundo normas brasileiras. Os resultados mostraram que não houve variação significativa da densidade das composições formuladas em função do teor de areia de fundição, podendo-se inserir até 45% de areia de fundição na massa cerâmica triaxial. A resistência mecânica para as peças queimadas a 1200 e 1250 °C alcançou valores próximos ou superiores a 35 MPa, valor mínimo exigido para placas cerâmicas tipo grés porcelanato. Quanto à emissão de contaminantes nenhum parâmetro foi excedido na lixiviação e solubilização dos corpos de prova [47].

Mais recentemente, em 2016, em estudo [48] realizado em Santa Catarina, avaliou a incorporação de ADF em diferentes composições de fritas cerâmicas. As amostras de fritas foram fundidas em cadinhos de alumina a 1200 °C durante 2 h e tinham concentrações de 25%, 50% e 75% de resíduo de areia de fundição. Os vidrados obtidos foram caracterizados quanto suas

propriedades físicas e químicas. Além disso, o potencial poluidor também foi avaliado por meio de testes toxicológicos. Os resultados mostraram que há indicação técnica e ambiental para a reutilização deste resíduo como matéria-prima na produção de fritas cerâmicas já que as amostras testadas não apresentaram toxicidade que pudesse comprometer a sua utilização.

Contudo, é necessária a realização de mais estudos, principalmente em longo prazo e em relação a viabilidade ambiental. Existe uma gama de testes de toxicidade que podem ser realizados para avaliar efeitos crônicos, mutagênicos e epigenéticos buscando garantir segurança à saúde e ao meio ambiente [8].

2.6.1 Caracterização ambiental das areias descartadas de fundição (ADF).

Os principais componentes presentes nas areias de fundição descartadas que causam preocupação ambiental são os ligantes químicos e os metais. Valores destes componentes são fixados em normas ambientais e devem ser respeitados [43].

Para a caracterização ambiental das ADF são utilizados testes de lixiviação. Estes ensaios são rotineiramente conduzidos na tentativa de caracterizar a fase móvel de um resíduo sólido. Nos Estados Unidos a maioria das agências regulatórias adota o Procedimento de Lixiviação de Características Tóxicas - *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* – TCLP, método 1311 da USEPA (1992), como metodologia padrão para determinar e classificar um resíduo quanto à sua periculosidade [8] [34].

No Brasil, a ABNT exige o teste de lixiviação da NBR 10.005 [49] e o teste de solubilização, NBR 10.006 [50], muito similar ao teste TCLP e correlaciona os valores encontrados com a norma de classificação de resíduos sólidos NBR 10.004 [51].

A lixiviação é um processo para determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo que se desenvolve quando um sólido (resíduo) em contato com um líquido, em meio ácido, produz uma transferência de componentes do sólido para o líquido [43] [49]. Já a solubilização é um processo pelo qual uma substância ou um produto pode se dissolver em um líquido [50].

Ambos os testes simulam as condições encontradas em aterros contendo ácidos orgânicos [11] [8]. Assim, a partir da análise do líquido obtido após a lixiviação, pode-se determinar se o resíduo é perigoso. O ensaio de solubilização é usado para classificar o resíduo entre inerte (Classe IIA) e não inerte (Classe IIB) [43] [51]. Segundo NBR 10.004 [51] as areias de fundição são classificadas como “Resíduos Não-Perigosos e não Inertes”

(Classe IIA). Entretanto, as areias quimicamente ligadas (AL) podem conter quantidades elevadas de resinas fenólicas fazendo com que o resíduo, em alguns casos, seja classificado como resíduo “Perigoso” (Classe I) [51].

Quanto ao descarte incorreto destas resinas no meio ambiente, o maior prejuízo talvez ocorra nos sistemas públicos de abastecimento de água, onde traços de compostos fenólicos (usualmente $< 1,0 \text{ mgL}^{-1}$) afetam as propriedades organolépticas da água para consumo humano [52].

Em termos ambientais, os fenóis, mesmo em baixas concentrações, são nocivos, principalmente quando em contato com a água que é submetida a cloração, como é o caso da água de abastecimento, podendo originar compostos fenólicos clorados de elevada toxicidade mesmo em níveis de parte por bilhão. Além disso, em concentrações mais elevadas, compostos fenólicos causam efeito destrutivo sobre a flora e fauna aquática devido ao seu potencial tóxico e também a alta demanda de oxigênio [53].

2.6.1.1 Toxicologia ambiental

Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos. Assim, as análises químicas e os testes de toxicidade se complementam [54]. Os resultados destes testes vêm sendo utilizados, por exemplo, no estado de Indiana nos Estados Unidos pelo Departamento de Transportes, como um dos critérios de decisão para a reutilização de ADF na construção de estradas [11] [45] [7].

O emprego dos testes toxicológicos na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção que cresce a complexidade das reações químicas no meio ambiente. Portanto, os bioensaios ou ensaios de toxicidade são utilizados como experimentos que investigam o papel de substâncias químicas, em um contexto biológico, ecológico e/ou evolutivo [48] [55].

Testes de toxicidade são ensaios laboratoriais, realizados em condições experimentais específicas e controlados, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, resíduos, efluentes industriais e amostras ambientais (águas ou sedimentos). Os testes de toxicidade aquática são bastante utilizados porque os ecossistemas aquáticos constituem os principais receptáculos de contaminantes, sejam eles lançados diretamente nos corpos d'água por meio das descargas de efluentes, emitidos no ar ou depositados nos solos [54].

Nesses ensaios, organismos-teste são expostos a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados [54]. Os bioensaios de toxicidade de uma amostra

baseiam-se em três diferentes tipos de experimentos, sendo estes de curta duração (toxicidade aguda), de média duração (toxicidade subaguda) e de longa duração (toxicidade crônica) [48].

Esses testes diferem na duração e nas respostas finais que são medidas. Os testes de toxicidade aguda e subaguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies durante um curto período de tempo, geralmente de 24 a 96 h, em relação ao período de vida do organismo-teste. Eles têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável, como letalidade e imobilidade [55] [54].

Já os testes de toxicidade crônica são realizados para medir os efeitos de substâncias químicas sobre espécies por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. O fato de uma substância química não produzir efeitos tóxicos sobre organismos em testes de toxicidade aguda não indica que ela não seja tóxica para eles, uma vez que os efeitos podem ser de longo prazo. Testes de toxicidade crônica permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições de exposições prolongadas a concentrações sub-letais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras [54] [55]. Os resultados dos testes de toxicidade para substâncias específicas são comumente expressos em mg/L, enquanto que para efluentes ou águas contaminadas os resultados são expressos em % [54].

Muitos são os organismos testes utilizados em testes de toxicidade e a escolha do organismo teste estará sempre ligada ao que se quer analisar e a importância do organismo na cadeia alimentar e na sobrevivência do ecossistema. Para o ecossistema aquático dulcícola, o teste de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, como organismo teste, é o bioensaio mais usado internacionalmente para a varredura da toxicidade dos produtos químicos e para o monitoramento da toxicidade de efluentes e resíduos, por tratar-se de um organismo que é reconhecido internacionalmente, pois é uma espécie que atende a vários critérios para a seleção de um organismo-teste aquático, como fácil cultivo em laboratório, ciclo de vida curto etc., e tem sido usado há décadas em laboratórios ecotoxicológicos no mundo todo [56] [55].

As espécies de *Daphnia* têm de 0,5 a 5,0 mm de comprimento e uma carapaça bivalve transparente que encerra todo o corpo, com exceção da cabeça e antenas. A reprodução dá origem a populações constituídas inteiramente por fêmeas, até que ocorra um estresse ambiental (causado por poluição, por exemplo), surgindo machos denominados de efípios [57].

Para o ecossistema terrestre, os principais organismos utilizados como bioindicadores são sementes de hortaliças como *Allium Cepa L.* (cebola), *Latuca Sativa* (alface), *Eruca sativa* (rúcula), além da *Eisenia fétida* e *Eisenia andrei* (ambas são minhocas) [48].

2.7 OSTREICULTURA

É fato bem conhecido que a produção marinha pesqueira mundial atingiu o auge da exploração. Uma alternativa para este problema é a aquicultura, a cultura, ou criação, de peixes e outros organismos aquáticos como ostras, mariscos, camarões etc. [58]. A ostreicultura ou o cultivo de ostras tem duas finalidades, a produção alimentícia e perlífera, e representa um dos setores que mais cresce no cenário global de produção de alimentos [14].

O litoral de Santa Catarina tem uma costa de 561,4 quilômetros de extensão. Possui inúmeras praias de mar aberto, mas, por sua fisiografia recortada (especialmente a região centro-norte), apresenta também áreas protegidas das intempéries como baías, estuários e enseadas, facilitando o manejo dos cultivos. Por estas características têm-se excelentes condições tanto para a pesca como para o cultivo de moluscos [59].

O Estado catarinense, que é também o maior produtor nacional de ostras, produziu, em 2015, cerca de 3.030 toneladas de ostras. Florianópolis na última década se tornou o mais importante local de ostreicultura do Brasil. Em suas águas são produzidas cerca de 60% das ostras cultivadas no estado, além de mexilhões e outros moluscos [60]. O volume de produção de moluscos (considerando ostras, mexilhões e vieiras) em 2015 proporcionou uma movimentação financeira bruta estimada em R\$ 79 milhões para o estado de Santa Catarina, sendo a comercialização de ostras responsável por R\$ 22 milhões do total, com um preço médio da dúzia praticado pelo produtor de R\$ 7,14 [12].

Conforme a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a espécie de ostra *Crassostrea gigas*, também conhecida como ostra japonesa ou ostra do pacífico, são largamente produzidas em países como Austrália, Brasil, China, Japão e Estados Unidos. A produção mundial desta espécie, em 2014, foi de cerca de 660 mil toneladas [61] e isso se deve ao fato de seu potencial para crescimento rápido, sua grande tolerância às condições ambientais, bom rendimento de carne, além do amplo conhecimento biológico mundialmente disponível.

Essa espécie foi introduzida pela primeira vez no Brasil em 1974 no município de Cabo Frio, Rio de Janeiro, e vem sido amplamente comercializada desde então [62].

2.6.1 A ostreicultura e o meio ambiente

As diferentes modalidades de aquicultura podem gerar impactos ambientais diversos, que dependem principalmente do sistema de cultivo, da modalidade de aquicultura (água doce ou marinha), das espécies utilizadas e da densidade e quantidades produzidas. Por ser uma atividade relativamente recente no Brasil, existem poucos estudos conclusivos sobre os impactos ambientais ocasionados pela maricultura. De maneira geral, estes impactos ocorrem no meio natural de três formas: pelo consumo dos recursos naturais, pelo processo de transformação ou processamento das espécies cultivadas, e pela geração dos resíduos [63].

As opções atuais adotadas na destinação final dos resíduos da ostreicultura, que são basicamente as conchas das ostras, não são compatíveis à preservação do meio ambiente, considerando que mais da metade das conchas são devolvidas ao mar e/ou depositada em lixões, praias e aterros sanitários [63] [14]. Estudos mostram que diversas alterações ambientais provocadas pelo descarte incorreto das conchas, foram percebidas em áreas próximas aos locais de cultivo, como a diminuição da área da praia, diminuição da profundidade do mar, ocupação das áreas verdes, diminuição da pesca entre outras [64].

Em pesquisa realizada em 2002 em Florianópolis [64], os maricultores da região do Ribeirão da ilha, informaram que 39% das conchas retiradas das ostras são lançadas no mar. Outros 22% ou são dispostos em terrenos baldios ou enterrados diretamente na praia.

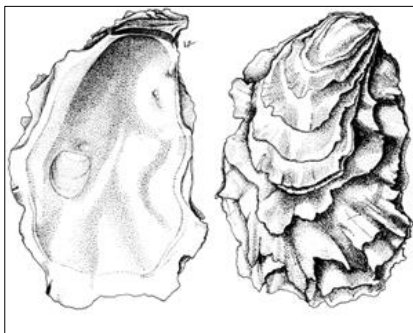
Esses resíduos deixados sem tratamento por muito tempo, além de impactar o meio ambiente, podem ser fonte de cheiro desagradável, como consequência da decomposição da carne remanescente ou a decomposição microbiana dos sais em gases, tais como o NH_3 , H_2S e aminas [14]. Além disso, a decomposição da matéria orgânica permite a colonização de microorganismos patogênicos, podendo ser transmitido ao homem e aos animais pelos insetos. Os lixiviados destes resíduos podem carrear matéria orgânica para cursos d'água, podendo ocorrer fenômeno de eutrofização com diminuição do oxigênio dissolvido. Quando descartadas em ambientes aquáticos, as conchas podem modificar o habitat dos organismos bentônicos, com consequente risco de alteração do equilíbrio ecológico [13] [63].

A crescente demanda da ostreicultura no estado de Santa Catarina causa, portanto alterações no meio ambiente, sendo necessário que se pratique uma aquicultura sustentável, e para isso é de primordial importância uma correta destinação das conchas [13].

2.6.2 Caracterização das conchas de ostra

Os moluscos desenvolvem exoesqueleto rígido em forma de concha para se proteger de predadores e suportar a pressão hídrica do meio aquático em que habitam. A concha da ostra, apresentada na Figura 4, é composta por camadas internas constituídas de carbonato de cálcio (CaCO_3), na forma de cristais de calcita e aragonita [61] [62].

Figura 4 - Esquema da concha da ostra *Crassostrea gigas*.



Fonte: FAO [61].

A salinidade das conchas é de cerca de 0,35% o que pode ser um fator limitante para algumas aplicações deste resíduo, como no caso da mistura concha – concreto, a qual não deve ultrapassar o valor de 10% de conchas trituradas [14]. A composição química é a mesma, mesmo variando-se a ostra e a espécie [14]. No entanto, o conteúdo de CaCO_3 de conchas mortas encontradas no fundo do mar é provavelmente menor que em ostras vivas devido à erosão e dissolução do carbonato na água de mar [13].

Ao contrário da composição química que se mantém constante nas ostras, as características físicas como textura, porosidade, densidades específica e aparente, diferem bastante entre as ostras, mesmo quando são da mesma espécie. Para reduzir essa variação em estudos com casca de ostra procura-se triturar as conchas para se obter um valor médio das propriedades físicas [13] [65].

2.6.3 Reaproveitamento das conchas de ostra

Devido ao seu principal componente químico, carbonato de cálcio, as conchas podem receber uma destinação mais nobre. Atualmente, o carbonato de cálcio é usado em diversas aplicações como em pavimentação de estradas,

em adubos e pesticidas; em rações animais, como matéria-prima para a indústria cerâmica (tijolos, talcos, vidros, cimento, etc.), na selagem de lixeiras como material impermeabilizante, em medicamentos, etc. [14] [66,64]

Desde o início da década de 80, pesquisadores japoneses têm investigado a utilização conchas de ostra para ser utilizada principalmente em materiais de construção como agregado em concreto [14] entre outras aplicações. A criação de novos produtos na construção civil pode ser viável pela otimização e redução do volume de resíduos sólidos que apresentam problemas sérios de poluição, como também por oferecer vantagens sob os aspectos econômico-sociais, não só pela imediata incorporação da mão-de-obra e pela geração de emprego, mas também pelo surgimento de alternativas tecnológicas com valor agregado [13].

CAPÍTULO 3 - AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO E CONCHAS DE OSTRA: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Para identificar o potencial de utilização dos resíduos areias de fundição e conchas de ostra como substitutos ou alternativas na produção de vidros sódico cálcicos, foi necessário realizar ensaios típicos de caracterização para obter informações sobre as propriedades dos resíduos considerados neste trabalho antes de submeter os mesmos ao processo de fusão. Neste capítulo são apresentados os resíduos que foram utilizados como matérias-primas, as técnicas de caracterização empregadas e os resultados obtidos.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados três tipos de resíduos para substituírem as matérias – primas tradicionais utilizadas na produção de vidros sódico-cálcicos, sendo eles, dois tipos de areias descartadas de fundição, e conchas de ostras.

As areias descartadas de fundição (ADF) foram empregadas como fonte de sílica para a produção dos vidros e coletadas do montante de areias descartadas de dois processos diferentes: processo de macharia *shell* (Areia A) e processo de moldagem a verde (Areia B). As diferentes amostras coletadas podem ser visualizadas na Figura 5.

Figura 5 – Fotografias mostrando o aspecto geral de amostras de ADF utilizadas como matérias-primas. Areia de macharia *shell*, Areia A (a) e areia de processo de moldagem a verde, Areia B (b).



As amostras foram coletadas de uma indústria de fundição de ferro e alumínio do município de Joinville (SC) seguindo os procedimentos descritos na NBR 10007 [67]. Não foi necessário nenhum tipo de adequação das areias para as etapas seguintes do trabalho e os resíduos foram, portanto, utilizados como coletados.

As conchas de ostras (CDO), utilizadas como fontes de carbonato de cálcio foram obtidas de ostras da espécie *Crassostrea gigas*, cultivadas por maricultores locais da praia de Enseada de Brito, localizada no município de Palhoça, e do Ribeirão da Ilha, em Florianópolis (SC).

As conchas foram lavadas e secas em estufa a 110 °C por 24 h. Após esse procedimento, para reduzir o volume, as conchas foram trituradas em um britador de martelos (Servitech, CT-058) e o material resultante seguiu para análise de distribuição granulométrica. A Figura 6 mostra as conchas *in natura* (à esquerda) e após a moagem (à direita).

Figura 6 – Fotografias das amostras de conchas de ostra *in natura* (a) e após moagem (b).



Nesta seção são apresentadas também as técnicas de caracterização dos resíduos e como os mesmos foram preparados. A Tabela 2 mostra o local onde cada procedimento foi realizado e, na sequência, a descrição dos mesmos.

Tabela 2 – Localização dos laboratórios das análises realizadas.

Técnica / Análise realizada	Laboratório/Instituição
Distribuição do tamanho de partículas	VITROCER/UFSC
Análise química por Fluorescência de raios X	Colorminas
Composição mineralógica por Difração de raios X	LCM/UFSC
Análise termogravimétrica	VITROCER/UFSC
Classificação ambiental (NBR 10004/04)	IPAT/UNESC
Ensaio de toxicidade (<i>Daphia magna</i>)	LABTOX/UNIVILLE
Ensaio de toxicidade (<i>Eruca sativa- Rúcula</i>)	LABTOX/UNIVILLE

3.1.1 Distribuição do tamanho de partículas

As distribuições de tamanho de partícula dos três resíduos e seus tamanhos médios foram investigadas devido à importância da granulometria das matérias-primas para a produção de vidros. Esta análise foi realizada em

um analisador de tamanho de partículas de varredura a laser (CILAS, modelo 990) em ambiente aquoso.

3.1.2 Análise química por Fluorescência de raios X

A identificação dos óxidos constituintes dos três resíduos estudados foi determinada pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, em um equipamento Bruker, modelo S2 Ranger, com tubo de paládio e potência de 50 W. A partir da mesma análise determinou-se também a perda ao fogo (P.F.) a 1000 °C durante 1 h. Foram utilizados 30 g de cada amostra moída (passante em peneira de malha de 200 mesh).

3.1.3 Difração de raios X

A fim de identificar as fases cristalinas presentes nas areias e nos pós das conchas de ostra foi empregada a técnica de difração de raios X utilizando-se um difratômetro (Philips, PW 3710) com tubo de cobre, radiação ($\text{CuK}\alpha$), potência de 40 kV, corrente de 40 mA e intervalo de medida (2θ) entre 10 e 70°. Para identificação das fases cristalinas formadas foi utilizado o banco de dados JCPDS. Para fins comparativos, analisaram-se também amostras de quartzo comercial e carbonato de cálcio comercial ambos de elevada pureza (>99%). Foram utilizados cerca de 10 g das amostras de ADF como coletadas e da concha de ostra após moagem.

3.1.4 Análises térmicas

O comportamento térmico dos resíduos foi estudado utilizando a técnica de Análise Termogravimétrica (ATG) por meio de um equipamento TA Instruments, SDT - 600 a 10 °C/min em atmosfera oxidante. Para este ensaio foram utilizados 10 g das amostras de ADF como coletadas e da concha de ostra após moagem.

3.1.5 Classificação conforme normas ambientais

Com o objetivo de classificar os resíduos conforme as normas ambientais e assim conhecer o risco de contaminação ambiental pelos mesmos, foram realizados testes de lixiviação e solubilização e conforme os resultados obtidos nestes testes foi possível classificar os resíduos conforme a ABNT NBR 10.004 [51] como classe I – perigosos ou classe II – não perigosos, que por sua vez podem ser classificados em Classe IIA – Não

inertes, ou Classe IIB – Inertes. As metodologias utilizadas foram baseadas na coleção de Normas:

ABNT NBR 10.004/04 – Classificação de resíduos [51]

ABNT NBR 10.005/04 – Ensaio de Lixiviação [49];

ABNT NBR 10.006/04 – Ensaio de Solubilização [50];

ABNT NBR 10.007/04 – Amostragem de Resíduos [67].

A tabela 3 apresenta os métodos analíticos utilizados para determinar a concentração dos elementos e compostos no lixiviado e solubilizado dos resíduos estudados

Tabela 3 – Métodos utilizados para determinação dos parâmetros analisados nos testes de lixiviação e solubilização [68].

Parâmetros	Lixiviado	Solubilizado
	NBR 10.005 [49]	NBR 10.006 [50]
Alumínio	-	SM 3120B
Arsênio	SM 3120B	SM 3120B
Bário	SM 3120B	SM 3120B
Cadmio	SM 3120B	SM 3120B
Chumbo	SM 3120B	SM 3120B
Cianetos	-	SM 4500 CN - F
Cloretos	-	SM 4500 Cl -D
Cobre	-	SM 3111B
Cromo total	SM 3120B	SM 3120B
Fenóis totais	-	SM 5530C
Ferro	-	SM 3111B
Fluoretos	SM 4500F-C	SM 4500F-C
Manganês	-	SM 3111B
Mercúrio	EPA 7470 A	EPA 7470 A
Nitrato	-	SM 4500 F
Prata	SM 3120B	SM 3120B
Selênio	SM 3120B	SM 3120B
Sódio	-	SM 3111B
Sulfato	-	SM 4500E
Tensoativos	-	DIN 38409-H23-1
Zinco	-	SM 3111B

Seguindo os procedimentos da norma ABNT NBR 10.005/04 as amostras de resíduos foram, primeiramente, submetidas ao peneiramento em peneira de malha com aberturas de 9,5 mm, garantindo a homogeneização da amostra [49]. Cerca de 100 g do material passante na peneira foi então

transferido para um frasco de lixiviação contendo 2000 mL de solução de extração (pH ácido), com agitação de 30 (+/- 2) rpm durante 18 (+/- 2) h à 25 °C.

Após o período de agitação, o líquido foi filtrado em sistema a vácuo, com filtro de fibra de vidro com tamanho médio de poros de 0,8 µm. O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado [49]. No extrato lixiviado foram analisados diversos parâmetros seguindo os métodos descritos no “Standard Methods 22nd” [68] de acordo com a Tabela 3.

Dando continuidade aos procedimentos de classificação de resíduos sólidos, foi realizado o ensaio de solubilização, conforme ABNT NBR 10.006/04 [50]. Uma amostra do resíduo seco foi peneirada em peneira de malha com aberturas de 9,5 mm e 250 g do material passante foram transferidos para um frasco contendo 2500 mL de água deionizada. O frasco foi então deixado em repouso por sete dias a temperatura ambiente. O filtrado obtido nesta etapa é denominado de extrato solubilizado [50] e conforme a Tabela 3, os mesmos parâmetros do extrato lixiviado são analisados, mudando os limites máximos para a classificação que no caso da solubilização são os mesmos da qualidade de água para abastecimento público, ou seja, padrões de potabilidade.

3.1.6 Ensaio de Toxicidade

Foram realizados ensaios de toxicidade aguda em soluções (solução-teste) contendo os diferentes resíduos de areia de fundição, utilizando o microcrustáceo de água doce *Daphnia magna*, conhecido popularmente como pulga d’água, como bioindicador aquático, e sementes de rúcula (*Eruca sativa*), como bioindicador terrestre. Devido à natureza química da concha da ostra (inerte), não foram realizados testes de toxicidade deste resíduo.

Para a obtenção das soluções teste foram utilizadas 250 g de cada tipo de areia de fundição (Areia A e Areia B). As amostras foram acondicionadas em béqueres de 1500 mL, separadamente. Adicionou-se a cada recipiente 1000 mL de água destilada e agitaram-se as amostras com bastão de vidro, em baixa velocidade, por 5 min.

Os frascos foram tampados e deixados em repouso por sete dias. Após este período, as amostras foram filtradas em sistema de filtração a vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resina com tamanho médio de poros de 0,45 µm e preservou-se o filtrado (solução-teste ou solubilizado) em garrafas de água mineral conforme pode ser observado na Figura 7.

Figura 7- Fotografia mostrando as soluções teste das areias de fundição, Areia A (a) e Areia B (b).



Este procedimento foi repetido, sempre na mesma proporção, até obter-se a quantidade necessária de solução-teste para todos os ensaios de toxicidade realizados com os dois resíduos (aproximadamente 3 L de solução para cada resíduo). Os procedimentos de preservação das amostras para posterior utilização nos ensaios de ecotoxicidade seguiram a metodologia descrita na norma NBR 15.469 no que diz respeito à Ecotoxicologia aquática – Preservação e preparo das amostras a serem utilizadas em ensaios ecotoxicológicos [69].

Os exemplares de *Daphnia magna* (organismo-teste) foram cultivados no laboratório de Ecotoxicologia e Meio Ambiente da Univille, de acordo com a norma NBR 12713:2009 da ABNT [70]. O meio de cultivo (meio natural) foi composto de água destilada reconstituída com nutrientes, pH 7,8 \pm 0,2, com renovação do meio duas vezes por semana. A sensibilidade dos organismos foi testada mensalmente, com objetivo de assegurar a qualidade dos mesmos dentro dos padrões internacionais e garantir a validação dos testes realizados, conforme ISO 6341 [71]. Para isso, foram realizados testes de toxicidade aguda com a substância de referência dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), onde foi obtida uma concentração letal de 50% dos organismos expostos em 24 h ($CL_{50,24h}$). Consideraram-se aptos para utilização em testes os organismos produzidos em lotes de cultivos que apresentaram $CL_{50,24h}$ entre 0,6 e 1,7 mg/L.

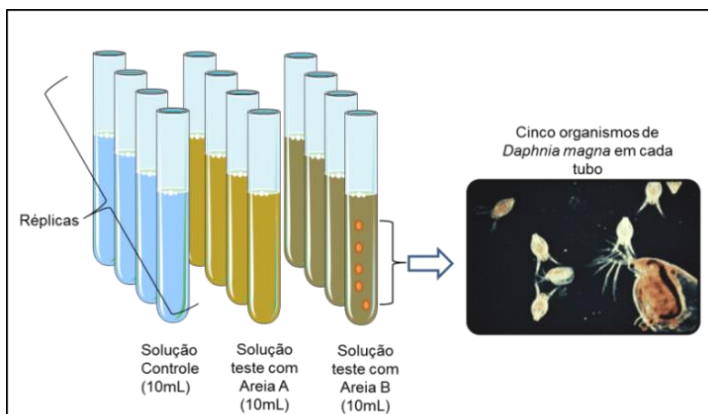
3.1.6.1 Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

O bioensaio agudo com o microcrustáceo *Daphnia magna* foi realizado conforme a NBR 12713 [70]. Este ensaio consiste na exposição de indivíduos jovens a várias concentrações de soluções pré-estabelecidas do agente tóxico por um período de 48 h. Neste estudo, no entanto, não foi

necessário realizar diferentes diluições das areias de fundição, já que estes resíduos foram utilizados na sua totalidade na composição dos vidros produzidos, sem variar sua concentração, ou seja, o ensaio foi realizado nas soluções-teste com concentração de 100% do resíduo.

Os testes foram realizados em quadruplicatas em tubos de ensaio de 15 mL contendo 10 mL de solução-teste de cada amostra (Areia A e Areia B), além do controle (somente água do cultivo dos organismos – Meio Natural) para a validade dos dados. Em cada tubo de ensaio foram inseridos cinco filhotes da *D. magna* com idade entre 6 e 24 h de vida (Figura 8), totalizando 20 organismos por amostra [70].

Figura 8 - Esquema representativo do teste de toxicidade aguda com *D. magna*.



Os tubos de ensaio foram, então, acondicionados em recipiente plástico com tampa e mantidos nas condições de $20^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ em câmara incubadora, com fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h escuro, com intensidade de 400 lux. Ao final do teste, após 48 h, a imobilidade e/ou letalidade foi observada durante 15 s.

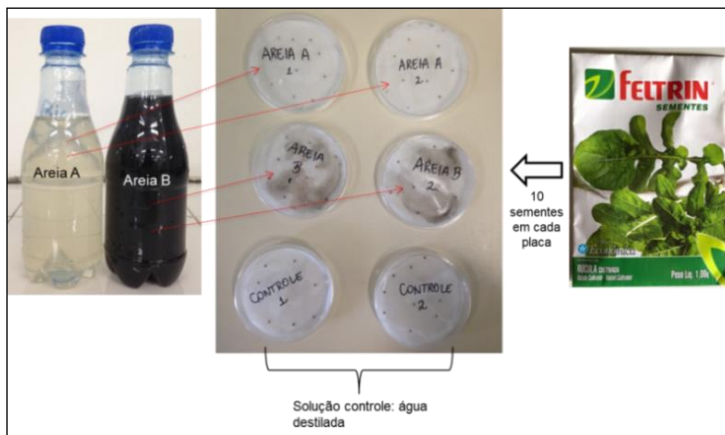
3.1.6.2 Ensaio de toxicidade com *Eruca sativa* (rúcula)

Este ensaio foi realizado no laboratório de Meio Ambiente da UNIVILLE. Foram utilizados para o teste sementes de *Eruca sativa* (rúcula), adquiridas no comércio em envelopes de 1,20 g, com percentagem de germinação de 92% e pureza de 99,9%. Para o teste foram utilizadas as duas soluções preparadas com as diferentes ADF conforme descrito no item 3.2.6, além de uma solução controle composta por água destilada. O teste seguiu os

procedimentos descritos nas Regras para Análise de Sementes [72] e nos estudos de Correia [48] e Costa [56].

A Figura 9 mostra um esquema exemplificando os procedimentos do teste.

Figura 9 - Esquema representativo do ensaio com sementes de rúcula.



Inicialmente realizou-se uma seleção das sementes, para verificar as boas condições das mesmas e garantir a confiabilidade do teste. As sementes não saudáveis, ou seja, quebradas, amassadas, com fungos e com deformação, foram descartadas.

As sementes selecionadas foram então acondicionadas em placas de Petri com 10 cm de diâmetro, contendo dois discos de papel filtro embebidos com as diferentes amostras, solução-teste e grupo controle, na proporção de três vezes o peso seco do papel usado como substrato.

Foram então dispostas 10 sementes de rúcula em cada placa de Petri com espaçamento pré-definido para que não houvesse competição entre as mesmas. Além disso, o teste foi realizado em duplicata, totalizando 60 sementes (10 em cada placa) como mostra o esquema da Figura 9.

As placas com os testes foram mantidas a 20 ± 2 °C e fotoperíodo de 8 h luz e 16 h de escuro. Após sete dias do início do experimento foi avaliada a germinação das sementes e o crescimento das plântulas.

Conforme literatura [72] [48] [56], a germinação relativa (%G) das sementes leva em consideração as sementes germinadas no experimento e as sementes germinadas na solução controle e foi determinada a partir da Equação 1. Foram consideradas sementes germinadas aquelas que apresentaram raiz com medida igual ou superior a 2 mm.

$$\%G = \left(\frac{SGa}{SGc} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde:

SGa: Número total de sementes germinadas na amostra;

SGc: Número total de sementes germinadas no controle.

O crescimento das plantas foi avaliado a partir da medida do comprimento das plântulas que é o comprimento da base da plúmula (folha) ao final da raiz primária, como mostra a Figura 10, com auxílio de uma régua graduada em milímetros.

Figura 10 – Fotografia mostrando o método de medição do comprimento das plântulas de rúcula.



Os resultados foram avaliados por análise estatística de variância (ANOVA) das médias, utilizando o teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%. A hipótese de igualdade das médias analisadas foi rejeitada para $p < 0,05$.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os itens que seguem trazem os resultados obtidos da caracterização dos resíduos areia descartada de fundição de macharia (Areia A), areia descartada de fundição verde, ou de moldagem (Areia B) e concha de ostra (CDO).

3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas

O tamanho médio de partícula das amostras de ADF foi de 150 μm para a Areia A, e de 180 μm para a Areia B. As partículas de CDO trituradas tiveram um diâmetro médio de 166 μm . Esses resultados são indicativos de areias industriais finas (partículas com tamanhos entre 60 e 200 μm),

conforme a classificação da NBR 6502/93 e tipicamente empregadas para a produção de vidros [72].

Como as amostras de areias de fundição, foram utilizadas como coletadas, percebe-se que caso se utilize ADF matéria-prima para produção de vidros, não será necessário realizar algum tipo de correção granulométrica. Já para as conchas de ostra, por se tratar de um resíduo volumoso, será necessária realizar uma moagem prévia.

3.2.2 Análise química por Fluorescência de raios X

A Tabela 4, apresenta a análise química dos resíduos de areia de fundição, obtida por fluorescência de raios X, e resultados de outros estudos, também obtidos por fluorescência de raios X, considerando os dois tipos resíduos, areia de macharia (Areia A) e areia verde, ou de moldagem (Areia B). Já a tabela 5 mostra os resultados da análise química das amostras de concha de ostra utilizadas neste trabalho (CDO) e da mesma forma resultados encontrados na literatura para comparação.

A composição química de resíduos de areia de fundição (ADF) pode ser alterada devido ao tipo de metal fundido, tipo de processo e se é usado algum ligante orgânico ou não. No entanto, de modo geral, as composições químicas, tanto de areias descartadas quimicamente ligadas (areia de macharia) como areias descartadas verdes (areia moldagem), são constantes.

Nota-se, a partir da análise dos dados da Tabela 4, a semelhança entre as ADF deste trabalho (Areia A, Areia B) com as ADF de estudos usados como referência. Percebe-se que os principais constituintes das areias descartadas de fundição em todos os casos apresentados, são a sílica (SiO_2) majoritariamente, o óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) que podem ser impurezas presentes nas matérias-primas ou originados durante o processo de fundição.

É importante salientar que a presença de Fe_2O_3 mesmo em baixas concentrações pode atuar como agente cromóforo em matrizes vítreas responsáveis pela coloração dos vidros, já o óxido de alumínio atua como estabilizador de estrutura vítrea (evitando a devitrificação), aumentando a durabilidade química [6] [73].

A composição química das conchas de ostra costuma ser a mesma, mesmo variando-se a ostra e a espécie [14], o que pode ser observado na Tabela 5.

Os elevados teores de CaO (matéria-prima de interesse neste resíduo) e perda ao fogo para os resíduos de CDO indicam a presença de carbonato de cálcio, CaCO_3 , com elevado grau de pureza (o carbonato de cálcio puro, teoricamente, contém 56% em massa de CaO) [74].

Tabela 4 - Composição química de areias de fundição; areia de macharia (Areia A) e areia verde (Areia B) e resultados da literatura. P.F.: Perda ao Fogo.

Óxidos constituintes	Areia de macharia			
	Areia A	[47]	[7]	[35]
	% em massa			
SiO ₂	96,5	96,37	97,81	96,73
Al ₂ O ₃	1,20	0,92	1,13	0,59
CaO	0,06	0,27	0,11	0,34
Na ₂ O	-	0,12	0,07	0,04
Fe ₂ O ₃	0,13	0,28	0,50	0,21
K ₂ O	0,03	1,66	0,65	0,06
MgO	-	0,04	0,02	0,024
P ₂ O ₅	0,03	0,16	-	-
MnO	-	-	-	0,01
TiO ₂	0,05	0,07	0,04	-
SrO	-	-	-	0,01
ZrO ₂	-	0,07	-	-
P.F.	2,02	0,04	0,21	1,98
Óxidos constituintes	Areia verde			
	Areia B	[37]	[74]	[41]
	% em massa			
SiO ₂	92,74	92,06	94,41	96,3
Al ₂ O ₃	2,35	2,23	3,41	0,83
CaO	0,24	0,16	0,09	0,10
Na ₂ O	0,10	0,14	0,10	-
Fe ₂ O ₃	1,19	0,58	0,58	0,57
K ₂ O	0,12	0,07	0,45	0,36
MgO	0,50	0,19	0,05	-
P ₂ O ₅	0,05	0,01	0,01	-
MnO	-	0,01	0,01	-
TiO ₂	0,05	0,01	-	0,06
SrO	0,06	-	-	-
BaO	0,53	-	-	-
PbO	-	< 0,02	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,02	-	-
CuO	-	< 0,01	-	-
ZrO ₂				0,99
P.F.	2,07	2,26	0,79	0,77

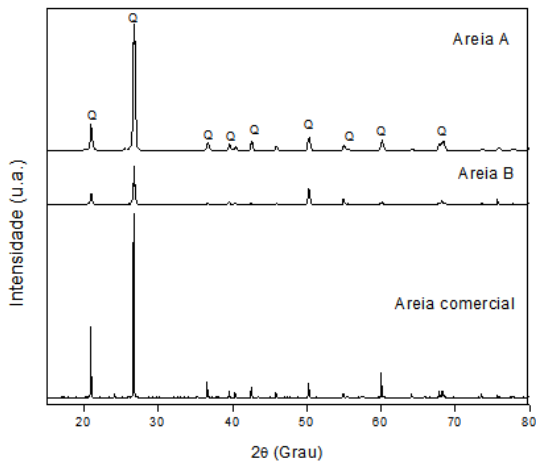
Tabela 5- Análise química das conchas de ostra estudadas (CDO) e resultados da literatura.

Óxidos constituintes	Conchas de ostra <i>Crassostrea gigas</i>		
	CDO	[14]	[65]
	% em massa		
SiO ₂	0,64	0,62	0,01
Al ₂ O ₃	0,05	-	0,20
CaO	53,70	52,94	54,24
Na ₂ O	-	0,93	0,74
Fe ₂ O ₃	0,03	0,32	0,01
K ₂ O	0,04	0,03	-
MgO	0,94	0,78	0,37
P ₂ O ₅	0,03	0,17	0,13
TiO ₂	-	0,01	-
P.F.	44,57	44,02	44,29

3.2.3 Composição mineralógica

A Figura 11 apresenta difratogramas de raios X, das duas areias descartadas de fundição (Areia A e Areia B), e de uma areia de quartzo comercial.

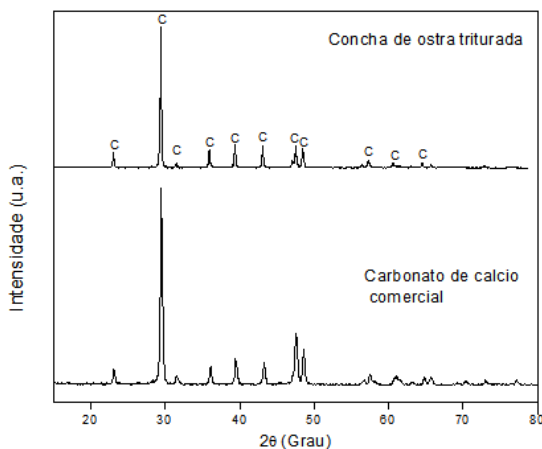
Figura 11- Difratogramas das amostras de Areia A, Areia B e de areia comercial. Q = quartzo.



De acordo com a Figura 11, para as três amostras, foi possível identificar picos cristalinos referentes a composição mineral predominante, sílica na forma de quartzo, Q, (arquivo JCPDS n° 33-1161). Estes resultados são corroborados por outros estudos [48] [47] [37] [41] sobre resíduo de areia de fundição, segundo os quais a composição predominante da ADF é o óxido de silício (quartzo).

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de conchas de ostra trituradas e de amostra de carbonato de cálcio (CaCO_3) comercial de elevada pureza (>99%) para comparação.

Figura 12 - Difratogramas de amostras de conchas de ostra e de carbonato de cálcio comercial. C = CaCO_3 .



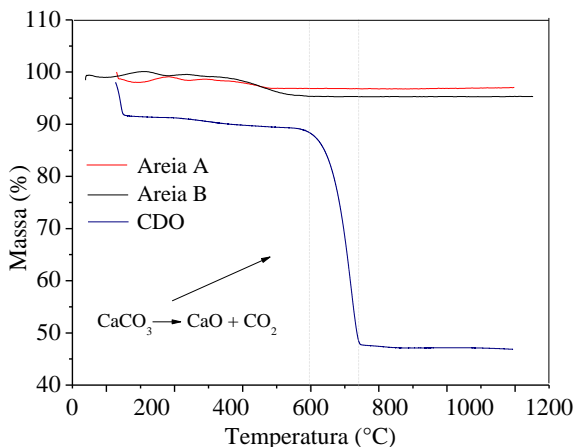
Em relação à Figura 12, os dois difratogramas apresentam muita semelhança e picos cristalinos referentes ao carbonato de cálcio, CaCO_3 (arquivo JCPDS n° 05-0586).

3.2.4 Comportamento térmico

A Figura 13 apresenta as curvas de perda de massa (ATG) das areias descartadas de fundição, Areia A e Areia B, e das conchas de ostra (CDO) em atmosfera oxidante. A partir dos resultados conclui-se que as pequenas perdas de massa das amostras de areia de fundição (~5%) estão relacionadas à perda de umidade nos dois resíduos, à decomposição de compostos orgânicos, resinas fenólicas empregadas nas areias de macharia (Areia A) e à decomposição da bentonita presente na Areia B.

As amostras das conchas de ostras apresentaram até 600 °C uma perda inicial de massa a qual está relacionada à eliminação de umidade e da fração orgânica. Em uma segunda etapa, entre 600 °C a aproximadamente 750 °C, ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 45% a qual está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), formando o óxido de cálcio e liberando CO_2 [13] conforme a reação no interior da Figura e que corrobora com a análise química apresentada na Tabela 5.

Figura 13 - Curvas de análise termogravimétrica (ATG) das amostras dos resíduos.



Para temperaturas maiores que 800 °C até o limite de medição, para os três resíduos, não houve variação de massa, indicando que o material remanescente está na forma de óxido.

3.2.5 Classificação ambiental: ensaios de lixiviação e solubilização

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização nos extratos das areias descartadas de fundição são apresentados na Tabela 6 para o extrato da Areia A (areia quimicamente ligada), e na Tabela 7 para o extrato da Areia B (areia verde). Os resultados são sempre comparados com os valores máximos permitidos (VMP) na NBR 10.004/04, possibilitando assim a classificação destes resíduos.

Conforme os dados apresentados na Tabela 6 percebe-se que a Areia A, não apresentou nenhum parâmetro acima dos valores máximos permitidos, para o extrato lixiviado, sendo portanto, descartada a possibilidade de classificar este resíduo como Perigoso, ou Classe I. No

entanto quando se analisa os resultados para o extrato solubilizado, nota-se que para o parâmetro “fenóis totais” foi obtido um valor de 0,02 mg/L, enquanto que o valor máximo permitido é de 0,01mg/L.

Tabela 6- Parâmetros químicos no extrato lixiviado e solubilizado da Areia A, conforme ABNT 10.004/04 (VMP = Valor máximo permitido).

Parâmetros	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	AREIA A			
	Resultados	VMP [51]	Resultados	VMP [51]
Alumínio	-	-	<0,1	0,2
Arsênio	<0,001	1,0	<0,001	0,01
Bário	0,4	70,0	0,2	0,7
Cádmio	<0,01	0,5	< 0,0001	0,005
Chumbo	<0,05	1,0	< 0,001	0,01
Cianetos	-	-	0	0,07
Cloretos	-	-	3	250
Cobre	-	-	<0,01	2,0
Cromo total	<0,02	5,0	<0,02	0,05
Fenóis totais	-	-	0,02	0,01
Ferro	-	-	<0,02	0,3
Fluoretos	0,2	150,0	0,3	1,5
Manganês	-	-	0,03	0,1
Mercúrio	<0,001	0,1	< 0,001	0,001
Nitrato	-	-	0,3	10
Prata	<0,01	5,0	<0,01	0,05
Selênio	<0,001	1,0	< 0,001	0,01
Sódio	-	-	1,92	200
Sulfato	-	-	<0,1	250
Zinco	-	-	<0,01	5,0

De acordo com a Tabela 7, para a areia B, não foram detectados parâmetros acima do permitido, como os compostos fenólicos da Areia A (Tabela 6) mesmo sendo comum encontrar traços de resinas fenólicas nas areias verdes, pois geralmente ocorre uma mistura das areias dos machos com as areias dos moldes no momento da desmoldagem.

Apesar disso, a areia B apresentou teores de ferro e alumínio acima do valor máximo permitido (Tabela 7). O ferro é um constituinte da liga metálica fundida, assim como também é encontrado juntamente com o alumínio na bentonita empregada na composição das areias verdes. Estes

resultados estão de acordo com as análises químicas apresentadas na Tabela 4, onde ferro e alumínio são encontrados em maior quantidade na Areia B. Na fabricação de vidros, deve-se dar atenção principalmente ao ferro, pois este atua como óxido cromóforo.

Tabela 7 - Parâmetros químicos no extrato lixiviado e solubilizado da Areia B, conforme ABNT 10.004/04 (VMP = Valor máximo permitido).

Parâmetros	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	NBR 10.005		NBR 10.006	
	Resultados	VMP [51]	Resultados	VMP [51]
Alumínio	-	-	6,7	0,2
Arsênio	<0,01	1,0	<0,01	0,01
Bário	0,13	70,0	<0,01	0,7
Cádmio	<0,05	0,5	< 0,005	0,005
Chumbo	<0,01	1,0	< 0,01	0,01
Cianetos	-	-	0	0,07
Cloretos	-	-	61	250
Cobre	-	-	<0,005	2,0
Cromo total	<0,01	5,0	<0,01	0,05
Fenóis totais	-	-	<0,01	0,01
Ferro	-	-	2	0,3
Fluoretos	<0,1	150,0	1,2	1,5
Manganês	-	-	0,04	0,1
Mercurio	<0,001	0,1	< 0,001	0,001
Nitrato	-	-	0,1	10
Prata	<0,01	5,0	<0,01	0,05
Selênio	<0,01	1,0	< 0,01	0,01
Sódio	-	-	149,6	200
Sulfato	-	-	173	250
Tensoativos	-	-	<0,1	0,5
Zinco	-	-	<0,01	5,0

Diante do exposto e já que os dois resíduos apresentaram parâmetros acima dos valores máximos permitidos, para o fenol no caso da Areia A (Tabela 6) e para ferro e alumínio no caso da Areia B (Tabela 7), no extrato solubilizado estes foram classificados como resíduos Classe II A – não inertes. Ou seja, são resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água [51].

As conchas de ostra não apresentaram nenhum parâmetro acima do permitido, tanto para o extrato lixiviado quanto para o solubilizado, sendo, portanto classificado como Resíduo Classe II B – Inerte.

3.2.6 Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

A Tabela 8 mostra os resultados do ensaio toxicológico agudo realizado nas duas amostras de areias descartadas de fundição (ADF), Areia A e Areia B.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios agudos com *Daphnia magna* para as duas amostras de ADF. Percentual de mobilidade dos organismos ao final dos ensaios (%).

Amostra	% de mobilidade	Resultado
Controle	100	Não tóxico
Areia A	40	Tóxico
Areia B	50	Tóxico

A NBR 12713 [70], considera um ensaio agudo válido somente quando o mesmo apresentar no controle um número de imobilidade dos organismos submetidos ao teste menor que 10%. No presente estudo, observou-se que no controle, 100% dos organismos testados estavam vivos e apresentavam mobilidade, o que tornou capaz a realização dos testes com as amostras de ADF.

Os resultados apresentados na Tabela 8 são indicativos de toxicidade das areias descartadas de fundição para o organismo teste *Daphnia magna*. Para a amostra de Areia A (areia de macharia), apenas 40% dos 20 organismos testados, apresentaram mobilidade ao final das 48 h, ou seja, 60% dos organismos morreram. Para as amostras de Areia B (areia verde), 50% dos organismos apresentaram mobilidade.

Vale ressaltar que nestes testes as amostras de resíduos, não foram diluídas, ou seja, a concentração de ADF era de 100%. Resultados semelhantes para areias descartadas de fundição foram encontrados em outros trabalhos, onde testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* apontaram toxicidade tanto para areia de macharia quanto para areia de moldagem.

No entanto, estudos recentes indicam que quando este mesmo resíduo é utilizado em proporções menores e misturado com outros materiais, como, por exemplo, em misturas para produção de lajotas [76], em fritas cerâmicas [48] em artefatos de concreto [77], a toxicidade pode ser menor.

3.2.7 Ensaio de toxicidade com *Eruca sativa* (Rúcula)

Para a determinação da toxicidade das amostras de ADF em ambientes terrestres foram realizados ensaios com *Eruca sativa*, popularmente conhecida como rúcula, nos quais foram avaliados os seguintes parâmetros: germinação das sementes e o crescimento das plantas. Após sete dias, os resultados do teste para a germinação das sementes que foram obtidos de acordo com a Equação 1, descrita no item 3.1.6.2, e do crescimento das plantas podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Porcentagem de germinação e crescimento das sementes de rúcula testadas, submetidas a soluções com concentrações de 100% dos resíduos, Areia A e Areia B.

Amostra	Germinação (%)	Tamanho médio (mm)
Controle	100	46,80 <i>a</i>
Areia A	65	14,12 <i>b</i>
Areia B	85	24,02 <i>b</i>

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

De acordo com os resultados da Tabela 9, pode-se observar que a amostra controle obteve 100% das sementes germinadas, enquanto que as amostras com ADF tiveram essa germinação um pouco prejudicada. Quanto ao crescimento das plantas, os resultados mostram que houve diferença significativa entre os resíduos de areia de fundição e a solução controle, ou seja, as amostras de ADF atuaram de forma negativa quando comparado com as sementes de rúcula embebidas pela solução controle.

3.3 DISCUSSÃO GERAL

As conchas de ostra constituída majoritariamente por carbonado de cálcio são matérias-primas anualmente são descartadas em aterros sanitários. O Estado de Santa Catarina possui um grande potencial e cultivo de moluscos como foi visto no Capítulo 2, com uma produção anual de cerca de 3 mil toneladas somente de ostras [12], apresentando assim uma grande oportunidade para os maricultores da região, que poderiam comercializar estes materiais e também para as indústrias cerâmicas da região, que podem explorar os resíduos gerados nas atividades de maricultura em seus processos, diminuindo assim o impacto na supressão das rochas calcárias. Apesar dessas rochas existirem em abundância no país e o preço médio do calcário ser em média R\$ 265 a tonelada [40], trata-se de um recurso finito e

essencial para muitos processos industriais, havendo, portanto, a necessidade de encontrar substitutos para o mesmo.

Pelos resultados das análises químicas das conchas de ostra, trata-se de um resíduo Inerte (Classe II B) com elevados teores de óxido de cálcio, com pureza da ordem de 54%, assim sendo, um resíduo bastante interessante para ser utilizado como substituo parcial ou integral do carbonato de cálcio comercial.

Outros importantes resíduos estudados neste trabalho foram as areias descartadas de fundição, onde somente em Santa Catarina, são descartadas cerca de 600 mil toneladas anualmente [10]. Foram estudadas areias originadas em dois processos distintos, o processo de macharia (Areia A), que normalmente possui em sua composição resinas fenólicas, e que são a principal preocupação de cunho ambiental quanto a sua reutilização, e a areia de moldagem, ou também conhecida como areia verde (Areia B).

Constatou-se que as areias de fundição apresentaram teores adequados de sílica e, são, portanto, resíduos bastante interessantes para serem utilizados como substitutos totais ou parciais em processos onde estas são as matérias-primas principais como no caso de vidros sódico-cálcicos. Outro fator interessante é que no caso da utilização na indústria vidreira, as areias de fundição não necessitam passar por nenhum processo de adequação do tamanho de partícula, já que as mesmas apresentaram granulometrias apropriadas para este fim.

No entanto, quando se analisa a toxicidade dos resíduos de areia de fundição, devem-se tomar alguns cuidados com a aplicação final deste resíduo (e/ou descarte), já que o mesmo apresentou toxicidade aguda para o organismo aquático *Daphnia magna* e afetou o crescimento de semente de rúcula o que poderia prejudicar o meio ambiente devido a impactos na água, solo e fauna. Além disso, as duas amostras de resíduos foram classificadas como Classe II A – não inertes, ou seja, são resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água [51].

Assim, como as conchas de ostra, as ADF, são resíduos de fácil obtenção, e, portanto, seria uma opção de baixo custo para a indústria vidreira, além de contribuir com a redução da exploração dos recursos naturais empregados usualmente como matérias-primas. Por outro lado, no caso das areias descartadas de fundição, quando reutilizadas, além de representar redução nos custos com sua destinação para as indústrias de fundição, é uma maneira apropriada de reduzir os impactos ao meio ambiente ou riscos à saúde humana. Além disso, para minimizar os custos de disposição do resíduo areia fundição em aterros industriais e seus impactos ambientais, as fundições devem adotar medidas que favoreçam a utilização

externa dos seus resíduos. A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade de seus clientes, melhora os relacionamentos com órgãos ambientais de controle, e com a sociedade em geral. Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo, cada vez mais exigente.

Sendo assim, o reuso ou a valorização dos resíduos dependerá em uma segunda fase de uma análise econômica da atividade, na qual deverá ser considerado o custo de disposição, o transporte e a extração de matérias-primas para os processos em que se pretende fazer o reuso.

CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS OBTIDOS A PARTIR DOS RESÍDUOS

Nesta segunda etapa do trabalho, foram formulados e produzidos, com base na literatura, vidros sódico-cálcicos, tipicamente empregados na produção de embalagens. Os resíduos foram utilizados como matérias-primas majoritárias e quando necessário acrescentou-se matérias-primas industrializadas para completar a formulação.

Os vidros obtidos, após passarem por tratamento térmico de recozimento, foram amplamente caracterizados. Além disso, os gases desprendidos durante a fusão dos vidros foram coletados em um sistema de lavador de gases e o efluente gerado foi analisado quanto a sua toxicidade ambiental. Os detalhes dos procedimentos empregados são descritos na seção a seguir.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo como base os resultados obtidos a partir da caracterização dos resíduos, apresentados no Capítulo 3, foi possível preparar bateladas de matérias-primas por meio de formulações definidas e, em uma etapa posterior, realizar a fusão dos vidros sódico-cálcicos. Estes procedimentos são descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2 a seguir. Além disso, a Tabela 10 informa o local onde cada técnica de caracterização foi realizada para determinar algumas propriedades dos vidros produzidos, as quais são descritas em seguida.

Tabela 10 – Localização dos laboratórios dos procedimentos realizados nas amostras dos vidros produzidos.

Procedimento / Análise realizada	Laboratório/ Instituição
Análise química por fluorescência de raios X	LAMIR/UFPR
Dilatometria de contato	LDCM/ SENAI
Condutividade térmica	POLICOM/UFSC
Densidade	VITROCER/UFSC
Determinação de cor	LAPROM/ UFRGS
Transmitância	LACER / UFRGS
Microdureza Vickers	LABMAT/UFSC
Resistência hidrolítica	CETEA
Ensaio de toxicidade (<i>Daphnia magna</i>)	LABTOX/UNIVILLE
Ensaio de toxicidade (<i>Eruca sativa- Rúcula</i>)	LABTOX/UNIVILLE

4.1.1 Formulação dos vidros

Com base na literatura [6][18][20], selecionou-se uma faixa de composição típica (70-74% SiO₂, 13-15% Na₂O, 8-14% CaO) de vidros sódicos-cálcicos e foram preparadas seis composições a partir dos óxidos constituintes dos resíduos utilizados como matérias-primas, sendo a concha de ostra (CDO) fonte de óxido de cálcio e as areias de fundição (Areia A e Areia B), como fonte de quartzo. Quando necessário, matérias-primas de uso comercial e de elevada pureza (>99%) tais como quartzo, carbonatos de cálcio (CaCO₃) e sódio (Na₂CO₃), foram utilizadas para completar as diferentes formulações definidas.

As formulações dos seis vidros preparados, denominados de V₁, V₂, V₃, V₄, V₅ e V₆, foram pensadas e definidas de forma que se observasse a influência de um único resíduo na formulação (V₁, V₂ e V₃), de todos os resíduos (V₄), bem como da interação entre esses resíduos (V₅ e V₆). A proporção teórica das matérias-primas (% em massa) utilizadas para cada formulação, considerando uma composição característica de vidros de embalagem conforme a literatura [18] [6] [22], são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Matérias – primas (% em massa) dos vidros formulados.

Formulações preparadas	Constituintes (%massa)
V ₁	74% Areia A + 15% Na ₂ CO ₃ + 11% CaCO ₃
V ₂	74% Areia B + 15% Na ₂ CO ₃ + 11% CaCO ₃
V ₃	74% SiO ₂ + 15% Na ₂ CO ₃ + 11% CDO
V ₄	37% Areia A + 37% Areia B + 14% Na ₂ CO ₃ + 12% CDO
V ₅	74% Areia A + 15% Na ₂ CO ₃ + 11% CDO
V ₆	74% Areia B + 15% Na ₂ CO ₃ + 11% CDO

As composições reais dos vidros, isto é, levando em conta os óxidos constituintes dos resíduos e das matérias-primas comerciais foram então calculadas estequiometricamente a partir dos resultados obtidos nas análises químicas por Fluorescência de raio X (Tabelas 4 e 5) das matérias-primas utilizadas (Tabela 11).

4.1.2 Fusão das misturas preparadas

Inicialmente, as matérias-primas de cada formulação foram homogeneizadas em moinho planetário (Servitech CT-242) por 40 min. Após a mistura, os pós das matérias-primas das composições dos vidros formulados foram fundidos em cadinhos de platina (100 mL) em um forno

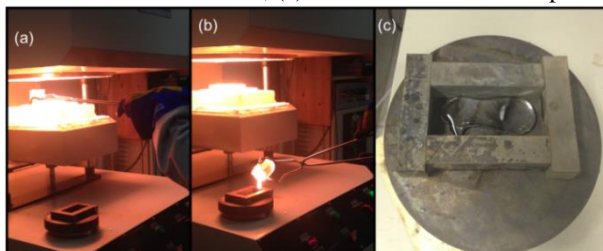
elevador de laboratório (Jung, modelo CPM45) a 1550 °C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os cadinhos de platina foram escolhidos por apresentarem durabilidade maior quando comparados com os cadinhos de alumina, além de não reagirem quimicamente com o vidro. O fundido remanescente no fundo dos cadinhos foi removido manualmente (resíduo grosseiro) e o restante foi removido com ácido fluorídrico tomando os devidos cuidados de segurança.

Após fusão, o líquido foi vazado em um molde de aço pré-aquecido a 400 °C. As amostras dos vidros obtidos foram, em seguida, submetidas a um tratamento térmico de recozimento a 500 °C durante 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para o alívio de tensões, originadas no resfriamento e após a obtenção de quantidade suficiente de cada amostra (cerca de 300g), esses vidros foram devidamente preparados (moídos, cortados, lixados, polidos etc.) para serem submetidos a diferentes ensaios de caracterização. Além das seis amostras estudadas, foram realizados ensaios também em amostras de vidros de garrafas comerciais transparentes de coloração verde (V_V) e clara (V_C), Figura 14, que serviram como referencial teórico. A Figura 15 mostra uma sequência de fotografias que caracterizam o momento do término do processo de fusão e retirada do cadinho do forno.

Figura 14 – Fotografia mostrando garrafas de vidro utilizadas como referencial teórico nos ensaios de caracterização (V_V e V_C).



Figura 15 - (a) Cadinho sendo retirado do forno após fusão do vidro; (b) Vazamento do vidro fundido no molde; (c) Amostra final do vidro produzido.



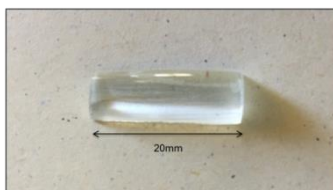
4.1.3 Análise química por Fluorescência de raios X

Para verificar a composição química dos vidros produzidos, foi realizada análise química por fluorescência de raios X. Fragmentos das seis amostras de vidros produzidos foram moídos em moinho de alta energia, tipo planetário, modelo PM100 (Retsch), utilizando jarro e bolas de ágata, para a obtenção de 20 g de pós passantes em peneira de 325 mesh. O mesmo procedimento foi realizado para as duas amostras de vidros comerciais.

4.1.4 Dilatometria de contato

Para determinar os coeficientes de dilatação térmica linear, α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$), para o intervalo de temperatura de 25 a 325 $^{\circ}\text{C}$ dos vidros produzidos, foram realizados ensaios em dilatômetro de contato Netzsch, modelo DIL 402 C, em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Neste ensaio determinaram-se também as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_s). Para este ensaio foram utilizados pequenos corpos de prova na forma de bastões, conforme mostrado na Figura 16 (com dimensões nominais de 20 mm x 5 mm x 5 mm), cortados em máquina de corte com disco de diamante (Isomet 1000). O mesmo procedimento foi adotado para as amostras de vidros comerciais de garrafa.

Figura 16 - Corpo de prova de um dos vidros produzidos utilizado para o ensaio de dilatometria de contato.



A título de verificação e comparação com os resultados obtidos experimentalmente, os coeficientes de expansão térmica linear, α ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) dos vidros foram também calculados de acordo com método proposto por Appen [6] [78], para o intervalo de temperatura de 20 a 400 $^{\circ}\text{C}$, conforme a Equação 2, onde a_i é o percentual molar de cada óxido constituinte do vidro e α_i ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) os fatores dilatométricos de Appen [78] de cada óxido constituinte dos vidros.

$$\alpha = \Sigma \left(\frac{a_i \times \alpha_i}{100} \right) \quad (2)$$

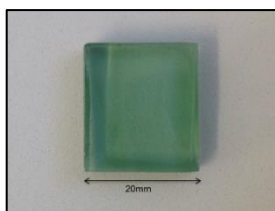
4.1.5 Condutividade térmica

Para determinar a condutividade térmica k (W/mK) dos vidros à temperatura ambiente (22 °C) foram preparados corpos de prova de cada vidro produzido, além de amostras do vidro de garrafa incolor. Os corpos de prova foram analisados em triplicata em um equipamento TCL – Thermal Conductivity Analyzer, com faixa de medição de 0 a 100 W/mK de acordo com a Norma ASTM D7984-76.

Para o preparo dos corpos de prova as amostras dos diferentes vidros produzidos bem como dos vidros comerciais foram cortadas em máquina de corte com disco de diamante, Isomet 1000. Após esta etapa as peças foram lixadas com lixas d'água com granulometrias de 100 a 1200 mesh por cerca de 20 s, para cada granulometria de lixa com a amostra sendo girada de 90° de sua posição original para cada mudança de lixa. Durante o lixamento as amostras foram lubrificadas com água.

Após o lixamento os corpos de prova foram polidos em pano ceramográfico SUPRA da AROTEC com pasta de alumina de 1,0 μm . Cada etapa de polimento durou cerca de 5 min em rotação de 250 rpm, sendo a amostra polida manualmente no sentido contrário ao de rotação do disco da politriz. Em seguida as amostras foram lavadas em água, e depois lavadas em álcool e secas ao ar resultando em corpos de prova com dimensões nominais de 20 mm x 20 mm x 4 mm, conforme pode ser visualizado na fotografia da Figura 17.

Figura 17 – Fotografia mostrando um corpo de prova de um dos vidros produzidos (V_2) o qual foi utilizado para determinação da condutividade térmica, densidade, cor, transmitância e microdureza Vickers.



Por se tratar de uma técnica de medida não destrutiva, estes mesmos corpos de prova foram utilizados também para as medidas de densidade, de cor, de transmitância e de microdureza Vickers.

4.1.6 Densidade

A densidade ou massa específica dos vidros produzidos foi determinada aplicando-se o princípio de Arquimedes. Neste caso o volume qual está relacionado ao de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido por ele, quando este se encontra imerso em um líquido de densidade conhecida, no caso a água destilada. Para tanto foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001 g), equipada com os aparatos necessários para a realização das medidas. Neste caso, foram utilizados também os mesmos corpos de prova usados para a determinação da condutividade térmica (as medições foram realizadas em triplicata). As densidades foram calculadas por meio da Equação 3:

$$\rho_s = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_l \quad (3)$$

onde,

ρ_s = Densidade do sólido (g/cm³)

M_s = Massa seca (g)

M_u = Massa úmida (g)

M_i = Massa imersa (g)

ρ_l = Densidade da água destilada (g/cm³) a 22 °C.

4.1.7 Microdureza Vickers

Para estimar a resistência ao risco dos vidros produzidos, foram realizados ensaios de Microdureza Vickers (HV). Os corpos de prova preparados conforme o item 4.1.5 foram analisados por meio de um microdurômetro (LM 100at LECO) com carga de 100 g e tempo de indentação de 15 s conforme a norma ASTM E384-11. Os resultados de microdureza para cada amostra representam a média de 10 indentações por amostra.

4.1.8 Determinação da cor

A cor dos vidros produzidos e dos vidros comerciais foi determinada através das coordenadas colorimétricas do sistema CIE L*a*b* obtidas por refletância utilizando o iluminante D65, que simula a luz média do dia com raios UV e observador padrão de 10°.

As coordenadas colorimétricas foram obtidas por meio de um espectrofotômetro modelo Konica-Minolta CM-2600. Este equipamento permite conhecer a quantidade de luz que é absorvida em cada comprimento

de onda e utilizando um software, o equipamento transforma a leitura das absorções em coordenadas tricromáticas no sistema $L^*a^*b^*$, que podem então ser representadas no sistema cartesiano e se referem ao brilho e aos matizes de cor, respectivamente [25].

4.1.9 Transmitância

Para determinar a transparência dos vidros produzidos, foram realizados ensaios de transmitância por meio de um espectrofotômetro modelo Agilent Cary 7000 Universal, Agilent Technologies. O ensaio foi realizado na faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm.

Os corpos de prova dos vidros produzidos e dos vidros comerciais utilizados neste ensaio foram os mesmos usados nos ensaios de cor e ensaios anteriores, apresentados no item 4.1.5 com dimensões nominais de 20 mm x 20 mm x 4 mm. Todos os corpos de prova apresentavam a mesma espessura (4 mm).

4.1.10 Resistência Hidrolítica

O vidro de embalagem é amplamente utilizado na forma de frascos e ampolas, também na indústria química e farmacêutica, por suas características como resistência ao ataque químico, sendo inerte à uma ampla gama de substâncias. É impermeável a gases e umidade e também é facilmente limpo e esterilizado por calor [79]. A resistência química nos vidros é definida pela dificuldade de remoção de seus constituintes em função de sua interação com o meio onde se encontra [80].

O vidro para acondicionar produtos farmacêuticos, segundo a Farmacopéia Brasileira [81], deve passar por ensaios de resistência hidrolítica que quantifica a intensidade da reação química entre a água e os elementos alcalinos existentes no vidro, especialmente sódio e potássio. A resistência hidrolítica em vidro moído independe da capacidade volumétrica da embalagem e é determinada a partir do vidro moído até um tamanho de partícula predeterminado e os resultados encontram-se associados à composição química do vidro [81].

Diante disso, optou-se por realizar o ensaio de resistência hidrolítica somente no vidro onde a composição química dos resíduos poderia ter maior influência nas propriedades químicas finais, ou seja, na formulação V_4 , que possui em sua composição os três tipos de resíduos estudados conforme a Tabela 11 do item 4.1.1.

Os resultados foram expressos quanto ao limite máximo de alcalinidade para 10 g de vidro, e assim foi possível classificar o vidro moído

quanto ao tipo de vidro conforme a Farmacopéia Brasileira [81] e de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12- Classificação quanto ao tipo de vidro de acordo com a Farmacopéia Brasileira [81].

Tipo de vidro	Alcalinidade máxima para 10 g de vidro moído	Resistência	Aplicação
I	1,0 mL de H ₂ SO ₄ 0,01 M	Alta	Vidro neutro do tipo borossilicato, utilizado para o acondicionamento de medicamentos; para aplicação intravascular e uso parenteral.
II	Não se aplica*	-	-
III	8,5 mL de H ₂ SO ₄ 0,01 M	Média	Vidro alcalino do tipo sódico-cálcico, empregado no acondicionamento de soluções de uso tópico e oral; podendo ser utilizado para soluções parenterais, quando aprovado por ensaios de estabilidade.
NP**	15 mL de H ₂ SO ₄ 0,01 M	Baixa	Vidro alcalino do tipo sódico-cálcico empregado no acondicionamento de produtos não parenterais, ou seja, de uso tópico e oral.

*Esta classificação é utilizada quando o ensaio é feito no frasco inteiro de vidro.

**Não parenteral.

O ensaio foi realizado em triplicata em fragmentos de amostras do vidro V₄ (que posteriormente foram moídos) seguindo os procedimentos da Farmocopéia Brasileira, norma da ANVISA [81].

As amostras foram submetidas ao processo de aquecimento em autoclave vertical (Phoenix, modelo AV-75 Plus). Por último a água de extração (em contato com o vidro moído) foi submetida à titulação para determinação da resistência hidrolítica utilizando-se uma solução de H₂SO₄ (0,01 mol/L).

4.1.11 Ensaio de toxicidade – efluente do lavador de gás

Devido à natureza inerte dos vidros, optou-se por não realizar testes de toxicidade nos vidros produzidos. No entanto, já que as matérias-primas alternativas (areias de fundição) apresentaram toxicidade aguda, foram

realizados testes de toxicidade aguda e crônica no efluente gerado a partir de um sistema de lavador de gás originado no processo de fusão desses vidros.

Em geral, a queima de resíduos com constituintes de origem orgânica é preocupante, já que pode haver, na combustão dos mesmos, a liberação de concentrações apreciáveis de certos componentes gasosos tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), amônia (NH₃) e metano (CH₄), que em fortes concentrações prejudicam o meio-ambiente, equipamentos, ferramentas e, principalmente, a saúde humana [82] [83].

No setor vidreiro um dos aspectos ambientais mais relevantes diz respeito a emissões gasosas resultantes dos processos de fusão. O tipo de combustível utilizado, o modo de operação dos fornos e, em particular, a matéria-prima utilizada, com seus diferentes graus de impurezas, exerce influência considerável sobre as características das emissões gasosas [48].

A análise dos gases emitidos associada com os ensaios de toxicidade é uma inovação e uma forma eficaz de constatar se um resíduo poluente incorporado em um produto cerâmico é viável ou não, sob o ponto de vista ambiental e técnico [83].

Para a realização dos ensaios toxicológicos foi necessário coletar os gases emitidos durante os processos de fusão dos vidros por meio de um sistema de lavador de gases como mostrado no esquema da Figura 20, adaptado dos estudos de Correia [48] e Silva e demais pesquisadores [84].

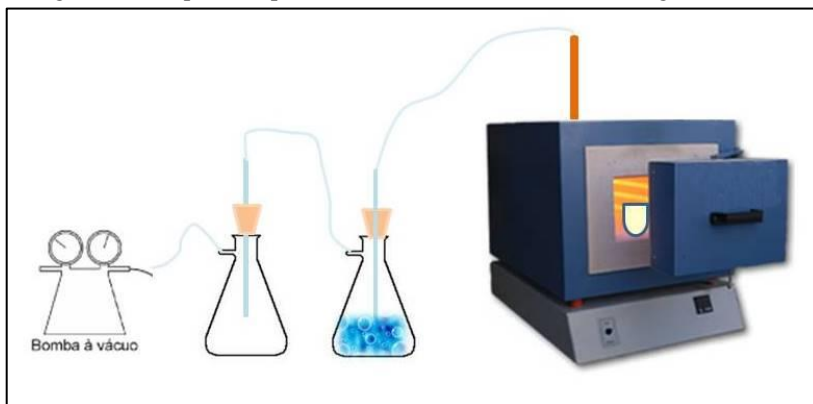
Aproximadamente 100 g das misturas dos vidros V₁, V₂ (vidros com maiores proporções de areia de fundição), além de uma formulação de vidro comercial (V_C), foram colocadas em cadinhos de porcelana de 100 mL e aquecidas em forno mufla Quimis, modelo Q318M a uma temperatura de 1200 °C durante 140 min.

Os gases da fusão foram coletados por meio de um tubo de cobre inserido na saída dos gases do forno, que passaram por uma mangueira de borracha esterilizada e por fim em um borbulhador. O gás captado foi “lavado” em um frasco kitasato contendo 2 L da água do cultivo da *Daphnia magna*, gerando um efluente para a posterior realização dos testes de toxicidade.

Um segundo frasco kitasato foi conectado ao primeiro como medida de segurança, caso ocorressem respingos. Os dois frascos por sua vez, foram conectados a uma bomba a vácuo que auxiliou na captação dos gases. Após este procedimento, os efluentes coletados foram armazenados em garrafas de 500 mL de água mineral e congelados atendendo as normas de preservação das amostras [69].

O sistema de lavador de gases confeccionado pode ser visualizado no esquema da Figura 18.

Figura 18 - Esquema representativo do sistema de lavador de gases.



As amostras foram descongeladas somente nos dias de realização dos testes. Foram realizados testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e testes de toxicidade com sementes de rúcula seguindo os mesmos procedimentos adotados para os solubilizados dos resíduos de ADF utilizados (itens 3.1.6.1 e 3.1.6.2 respectivamente). Além disso, foram realizados testes de toxicidade crônica, como descrito a seguir.

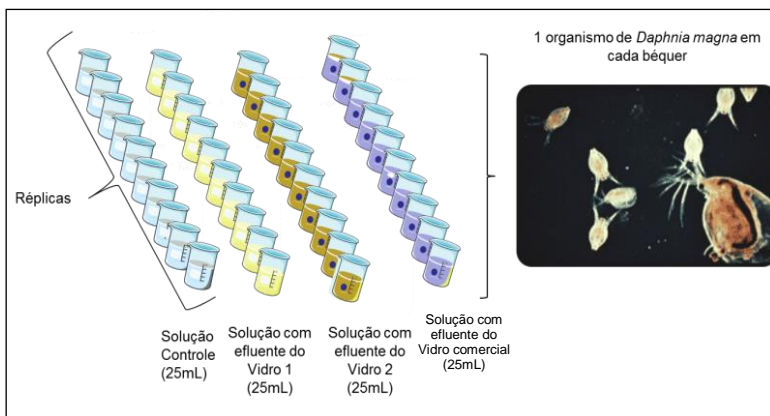
4.1.11.1 Ensaio de toxicidade crônica com *Daphnia magna*

O bioensaio crônico com a *D. magna* foi realizado conforme a ISO 10.706 [71] com adaptações. Este ensaio consiste na exposição de indivíduos jovens (com 2 a 26 h de vida) a concentrações de soluções pré-estabelecidas, neste caso com 100% do efluente do lavador de gases (agente tóxico) por um período de tempo de 21 dias.

Cada ensaio foi realizado em béqueres de 50 mL e em cada béquer acrescentou-se 25 mL da solução-teste (efluente do lavador de gases), e um organismo. Além das soluções teste com os efluentes do lavador de gases, os organismos foram expostos também a uma solução controle (somente água do cultivo dos organismos – Meio Natural), totalizando quatro ensaios.

Os testes foram levados à incubadora, onde os recipientes foram cobertos com filme PVC para evitar a evaporação e contaminação do teste por bactérias ou fungos. No total foram realizadas 10 réplicas para cada amostra, conforme ilustrado no esquema da Figura 19.

Figura 19 - Esquema representativo do teste de toxicidade crônica com *D. magna*.



Os organismos expostos foram observados ao longo dos 21 dias e receberam alimentação a cada 48 h com a microalga *Scenedesmus subspicatus* na concentração aproximada de $106 \text{ células/mL}^{-1}$. A cada três dias as soluções-testes antigas e o controle eram renovados, porém conservando-se o mesmo volume inicial. Os espécimes de *Daphnia* adultas encontradas mortas foram registrados e a réplica a qual pertencia, descartada. Ao longo de todo o teste foi observada, com auxílio de lupa, a longevidade dos organismos sobreviventes (machos e fêmeas) e fecundidade (número de filhotes).

A sobrevivência dos organismos foi determinada pelo número de *Daphnias* existentes após 21 dias. A fecundidade foi avaliada pela contagem dos neonatos gerados por cada fêmea no período de 21 dias. Os resultados foram avaliados por análise estatística de variância (ANOVA) das médias, utilizando o teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%. A hipótese de igualdade das médias analisadas foi rejeitada para $p < 0,05$.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das caracterizações dos vidros produzidos bem como as propriedades que foram determinadas são apresentados subsequentemente, conforme a seguinte nomenclatura, já detalhada no item 4.1.1:

V₁: Vidro com areia A (fonte de sílica) e demais matérias-primas comerciais;

V₂: Vidro com areia B (fonte de sílica) e demais matérias-primas comerciais;

V₃: Vidro com concha de ostra (CDO) como fonte de carbonato de cálcio, e demais matérias-primas comerciais;

V₄: Vidro com Areia A, Areia B, CDO e carbonato de sódio comercial;

V₅: Vidro com Areia A e CDO e carbonato de sódio comercial;

V₆: Vidro com Areia B e CDO e carbonato de sódio comercial;

V_c: Vidro comercial (de garrafa) transparente e claro;

V_v: Vidro comercial (de garrafa) transparente e verde;

E₁: Efluente do lavador de gases originado na fusão do V₁

E₂: Efluente do lavador de gases originado na fusão do V₂

E_c: Efluente do lavador de gases originado na fusão de um vidro comercial (V_c).

4.2.1 Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 13, a seguir, mostra a análise química dos vidros produzidos e de vidros comerciais, obtida por fluorescência de raios X. Na mesma tabela foram inseridos resultados da literatura de vidros sódico-cálcicos utilizados como embalagem, para fins comparativos.

Os resultados mostrados na Tabela 13 evidenciam que a composição química dos vidros produzidos, com os resíduos, é próxima da composição química dos vidros comerciais e na faixa de valores apresentados na literatura [18] [6].

Alguns óxidos foram detectados um pouco acima dos valores apresentados na literatura devido à presença dos mesmos nos resíduos utilizados como matérias-primas, como é o caso do óxido de ferro, que atua como agente cromóforo em matrizes vítreas. Estes resultados sugerem que é possível utilizar os resíduos, ADF e CDO como substitutos das matérias-primas usuais empregadas na fabricação de vidros de embalagem.

Tabela 13 - Composição química dos vidros produzidos, vidros comerciais e resultados da literatura. P.F.: Perda ao Fogo.

Óxidos constituintes	Vidros com resíduo na composição					
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆
	% em massa					
SiO ₂	71,8	73,7	70,82	70,5	74,1	72,4
Al ₂ O ₃	0,5	1,8	0,6	1,1	0,3	1,6
BaO	<0,1	0,1	-	0,02	0,01	0,02
CaO	12,6	10,3	12,4	13,1	10,6	11,3
Na ₂ O	14,1	12,5	15,03	14,2	14,6	13
Fe ₂ O ₃	0,2	1,2	0,3	0,8	0,2	1,3
K ₂ O	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1
MgO	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4
P ₂ O ₅	0,01	< 0,1	>0,1	0,1	<0,1	<0,1
TiO ₂	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3
SrO	0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
ZrO ₂	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1
P.F.	0,63	0,4	0,62	0,29	0,75	0,44

Óxidos constituintes	Vidros sódicos-cálcicos comerciais		
	V _C	V _V	[18] [22]
	% em massa		
SiO ₂	71,35	71,26	70-75
Al ₂ O ₃	1,87	1,99	0,5-2,5
CaO	11,59	10,86	7-14
Na ₂ O	13,67	13,74	12-18
Fe ₂ O ₃	0,21	0,54	0,4-0,8
K ₂ O	0,22	0,31	0 -1,5
MgO	0,5	0,84	0,5-4,5
P ₂ O ₅	<0,05	<0,05	<0,1
MnO	<0,05	<0,05	-
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,5
SrO	0,12	0,12	-
ZrO ₂	0,1	<0,1	-
P.F.	0,4	0,39	

V_C = vidro comercial transparente e claro

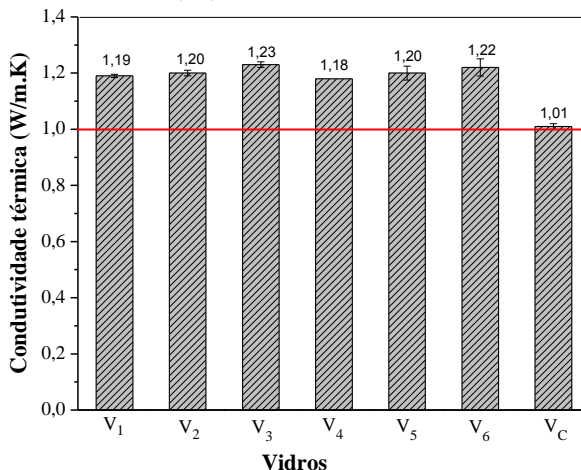
V_V = vidro comercial transparente e verde

4.2.2 Propriedades térmicas dos vidros

A fim de determinar alguns parâmetros térmicos dos vidros produzidos, como coeficiente de expansão térmica linear (α), temperatura de transição vítrea (T_g) e de amolecimento dilatométrico (T_s), foram realizados ensaios de dilatométrica de contato. O coeficiente de expansão térmica linear (α) foi também calculado a partir da equação apresentada anteriormente no

item 4.1.4. Além disso, foram medidos também os valores de condutividade térmica dos vidros produzidos e do vidro comercial os quais são apresentados (valores médios) no gráfico de barras da Figura 20.

Figura 20 – Valores médios de condutividade térmica medida dos vidros produzidos e do vidro comercial (Vc).



Percebe-se, a partir da análise da figura, que todos os vidros produzidos com resíduos apresentaram comportamento similar e valores de condutividade térmica um pouco acima daqueles do vidro comercial (VC) que de acordo com a literatura [6] [22] costumam apresentar condutividade térmica da ordem de 1 W/m.K. Se o isolamento térmico ou a elevada condutividade térmica fossem importantes propriedades requeridas neste caso, as variações observadas nos valores das medidas são, em prática, insignificantes. De fato, para se ter uma ideia (no caso de elevada condutividade térmica), o cobre eletrolítico tenaz, o alumínio e os aços carbonos, em geral, apresentam condutividade térmica da ordem de 388, 200 e 52 W/m.K [85], respectivamente. Por outro lado, materiais indicados para aplicações que requerem isolamento térmico (baixa condutividade térmica, incluindo vidros porosos), apresentam valores de condutividade térmica entre 0,04 e 0,08 W/m.K [86].

Os maiores valores de condutividade térmica observados para os vidros produzidos neste trabalho podem estar relacionados aos maiores teores de TiO_2 e Fe_2O_3 (cerca de 10 vezes mais). De fato, de acordo com Bansal and Doremus [87], vidros do sistema $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, contendo até 45% de TiO_2 , apresentam condutividade térmica (a 30°C) na faixa de 1,78 a

2,49 W/m.K. Além disso, existe o erro inerente ao equipamento utilizado para as medidas de condutividade térmica, isto é, 5%.

A Tabela 14 mostra um resumo referente aos parâmetros térmicos obtidos para os vidros produzidos e do vidro comercial (temperaturas de transição vítrea, T_g e de amolecimento dilatométrico, T_s , e o coeficiente de expansão térmica linear medido na faixa de temperatura de 25 a 325 °C e calculado). Os fatores de Appen para o cálculo são utilizados considerando a faixa de temperatura de 20 a 400°C [78].

Tabela 14- Valores de T_g e T_s medidos e α medido e calculado de acordo com Appen [78] dos vidros produzidos e do vidro comercial transparente/claro (V_c).

Vidros	T_g (°C)	T_s (°C)	α (°C ⁻¹)	α (°C ⁻¹) [78]
V_1	573	623	$9,87 \times 10^{-6}$	$9,02 \times 10^{-6}$
V_2	597	663	$9,03 \times 10^{-6}$	$8,92 \times 10^{-6}$
V_3	578	636	$8,48 \times 10^{-6}$	$8,45 \times 10^{-6}$
V_4	537	589	$11,2 \times 10^{-6}$	$9,31 \times 10^{-6}$
V_5	607	664	$9,39 \times 10^{-6}$	$9,06 \times 10^{-6}$
V_6	598	653	$8,14 \times 10^{-6}$	$8,16 \times 10^{-6}$
V_c	571	612	$9,66 \times 10^{-6}$	$9,05 \times 10^{-6}$

A variação de temperatura e o coeficiente de expansão térmica linear (α) exercem grande influência na capacidade de um vidro resistir às mudanças bruscas de temperatura (resistência ao choque térmico e resistência mecânica). Vidros de sílica de alta pureza, com α da ordem de 3 a $4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ podem resistir a variações bruscas de temperatura de até 1000 °C, enquanto vidros comerciais típicos (sódico-cálcicos), por exemplo, peças de 4 a 5 mm de espessura, com α de 9 a $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ resistem a variações de até 100 °C [88]. É possível aumentar a resistência mecânica para até 200 °C, através do processo de têmpera [6].

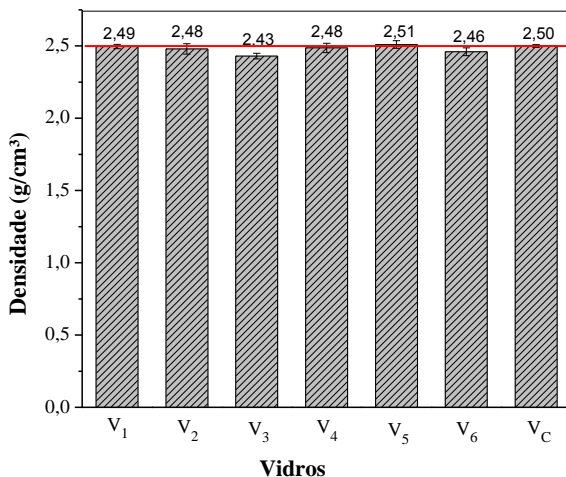
4.2.3 Densidade dos vidros

Os valores médios das densidades medidas dos vidros produzidos e do vidro comercial estão apresentados na Figura 21.

Percebe-se que os vidros apresentam valor médio de densidade variando, para o nível de confiança de 95% da média, entre 2,43 (V_3) e 2,51 (V_5) g/cm³, valores compatíveis com a literatura, para vidros sódico-cálcicos (~2,5 g/cm³), podendo variar para 2,15 g/cm³ em vidros de borossilicatos [88]. Embora a massa específica não seja considerada uma propriedade fundamental dos vidros, o fato de ser bastante sensível às variações de composição pode fornecer indicações importantes quanto à

homogeneidade do vidro. Sendo esta uma medida do grau de compactação estrutural [6], pode ainda permitir tirar conclusões quanto às modificações da configuração geométrica do retículo vítreo.

Figura 21 – Densidades dos vidros.

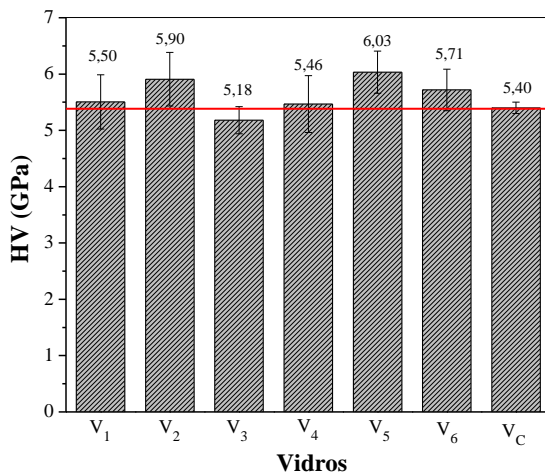


4.2.4 Microdureza Vickers

Os valores médios das medidas de microdureza Vickers (HV) dos vidros produzidos são apresentados no gráfico da Figura 22. No mesmo gráfico foi inserido um valor de microdureza Vickers de um vidro comercial conforme a literatura [18] [6] [22] como referência.

Os valores de microdureza Vickers para os vidros produzidos apresentaram-se uniformes, com valor médio de 5,6 GPa e de acordo com a literatura que reporta que vidros sódico-cálcicos, submetidos à microdureza Vickers, com carga de 100 g, costumam apresentar um valor de cerca de 5,4 GPa, já para vidros de sílica de alta pureza é de 6,0 GPa, e os valores para a maioria de vidros de silicatos costuma ser de aproximadamente 30% deste valor [22] [88]. A dureza, como já comentado anteriormente é uma propriedade relacionada com a resistência do vidro à abrasão e à penetração ou risco. Da mesma forma que as demais propriedades aqui consideradas, esta, também possui uma relação íntima com a composição química dos vidros, pois, uma maior presença de óxidos de alcalinos e alcalinos terrosos tende a reduzir este valor, o que pode ser verificado no vidro V₃.

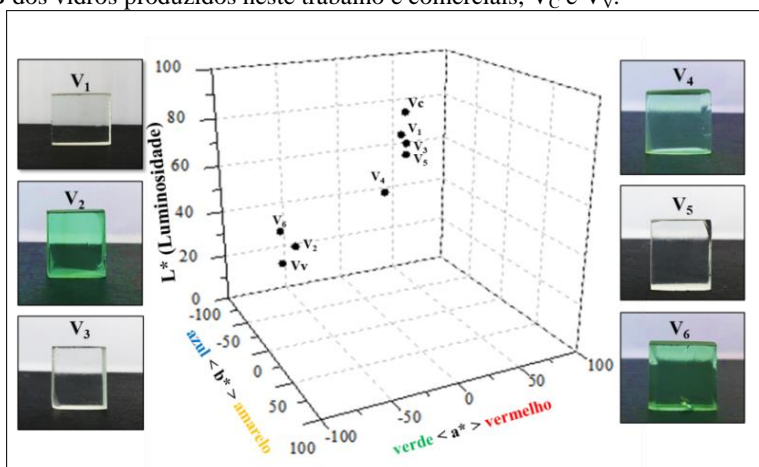
Figura 22 - Microdureza Vickers (HV) medida para os vidros produzidos e um vidro comercial.



4.2.5 Cor e transparência dos vidros

A Figura 23 mostra imagens das amostras de vidros produzidos e a representação gráfica das coordenadas colorimétricas no sistema CIE $L^*a^*b^*$, obtidas por refletância e absorbância, dos vidros experimentais e comerciais.

Figura 23 - Amostras dos vidros produzidos e coordenadas colorimétricas CIELAB dos vidros produzidos neste trabalho e comerciais, V_C e V_V.



Conforme a Figura 23 mostra os vidros obtidos podem ser divididos basicamente em dois grupos, vidros de coloração clara (V_1 , V_3 e V_5) e vidros de coloração esverdeada (V_2 , V_4 , V_6). Os vidros do primeiro grupo, de cor mais clara, apresentaram coordenadas colorimétricas bastante próximas do vidro comercial claro (V_C). Vidros comerciais típicos de embalagem apresentam sua coloração basicamente condicionada à presença de Fe_2O_3 , ou seja, vidros transparentes e claros apresentam teores de Fe_2O_3 menores que 0,4%.

O mesmo comportamento foi observado para o segundo grupo, de vidros verdes (V_2 e V_6), que apresentaram suas coordenadas na mesma região do vidro verde comercial (V_V). Esta cor é devida ao óxido de ferro, presente em maior quantidade nestes dois vidros, devido a composição química da areia de fundição de moldagem (Areia B), que apresentou valores de Fe_2O_3 acima de 1%.

A literatura reporta que teores deste óxido acima de 0,4% já pode conferir coloração verde aos vidros sódico-cálcicos [18], podendo variar a intensidade da cor também de acordo com o estado de oxidação do íon de ferro na matriz vítrea. O ferro no estado ferroso (Fe^{2+}) produz uma cor verde azulada, enquanto que no estado férrico (Fe^{3+}) produz um verde amarelado [23].

Somente o vidro V_4 , apresentou comportamento intermediário, pois de fato sua coloração é um pouco mais clara que os outros vidros verdes, devido ao fato de um menor percentual de óxido de ferro nesta composição, já que houve a mistura dos dois tipos de areias de fundição e da concha de ostra, conforme foi apresentado na Tabela 13.

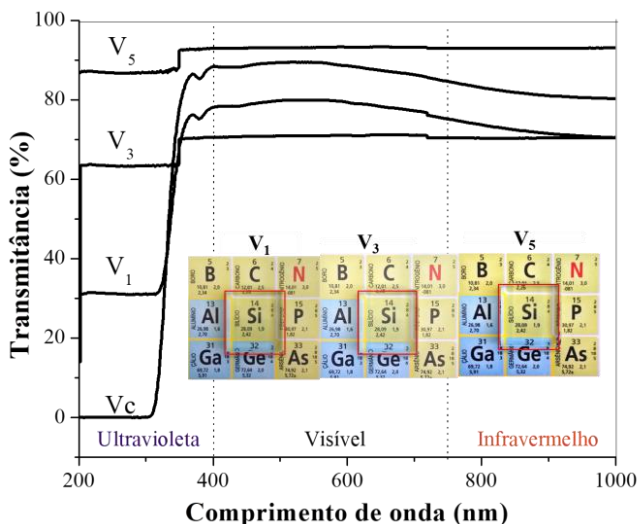
Em relação à transmitância, propriedade que determina a fração de energia luminosa que atravessa o material, para facilitar a visualização, os resultados foram divididos nos dois grupos de colorações observadas.

O primeiro grupo é apresentado na Figura 24 que mostra imagens dos vidros e medidas de transmitância óptica dos vidros transparentes claros (V_1 , V_3 e V_5) além das medidas de um vidro comercial claro (V_C), todos com a mesma espessura (4 mm).

Vidros comuns (tipo sódico-cálcico) tendem a transmitir todo o espectro solar, incluindo ultravioleta, visível e infravermelho. Percebe-se pelas bandas e pelas imagens que os vidros claros apresentaram comportamento bastante semelhante na faixa da luz visível. Conforme reporta a literatura [88], vidros comuns transparentes e incolores com espessura de aproximadamente 4 mm apresentam valores de transmitância na luz visível (comprimento de onda de 400 a 750 nm) de cerca de 80%. Além disso, vidros comerciais transparentes costumam oferecer total barreira à luz na faixa do comprimento de onda dos raios ultravioleta até 320 nm [89]. A

partir desse comprimento de onda, o vidro transparente apresenta alto percentual de transmissão de luz.

Figura 24 - Transmitância dos vidros claros produzidos (V_1 , V_3 e V_5) e do vidro comercial claro (V_c).



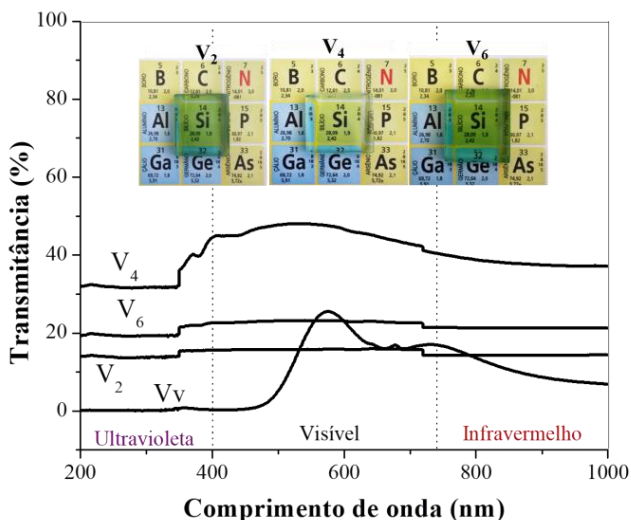
No entanto, a partir da Figura 24, é possível observar que os vidros produzidos neste trabalho, V_1 , V_3 e V_5 , com espessura de 4 mm apresentaram alta transmissão de radiação ultravioleta (com destaque para o V_5) possivelmente pelo alto teor de sílica presente nestes vidros. Este fato pode trazer limitações de aplicações para este vidro já que a radiação UV costuma causar degradação fotoquímica de uma série de produtos que podem ser armazenados em embalagens de vidros.

Uma forma de melhorar esta questão seria aumentar a espessura da parede da embalagem, e/ou adicionar à composição do vidro óxidos cromóforos, pois vidros coloridos e com paredes mais espessas tendem a diminuir a transmissão de luz [89].

Da mesma forma, a Figura 25 apresenta os resultados referentes aos vidros verdes (V_2 , V_4 e V_6), além de um vidro comercial verde (V_v). Os dois vidros com maiores quantidades de óxido de ferro e cores semelhantes (V_2 e V_6) apresentaram comportamento bastante similar ao vidro verde comercial (V_v), com menor transmissão de luz quando comparados aos vidros claros da Figura 24, o que torna estes vidros interessantes do ponto de vista comercial,

pois desempenham funções de proteção do conteúdo da deterioração causada pelos raios ultravioletas [20].

Figura 25 - Transmitância dos vidros verdes produzidos (V_2 , V_4 e V_6) e do vidro comercial verde (V_V).



É importante salientar também que estes dois vidros estudados, V_2 e V_6 , apresentam também baixa transmitância para a radiação infravermelha (porção do espectro solar que exerce maior influência na transferência de calor), isto é, características ideais requeridas de vidros para o condicionamento de bebidas e alimentos, pois vidros escuros atuam como redutores de calor [34] [88].

O vidro 4 (V_4) que tem na sua composição todos os resíduos estudados, quanto a transmissão de luz, apresentou comportamento intermediário aos vidros claros e aos vidros verdes, com valor de transmitância na luz visível de cerca de 40%.

4.2.7 Resistência hidrolítica

Os resultados do ensaio de resistência hidrolítica do vidro V_4 realizado conforme a Farmacopeia Brasileira [81] são apresentados na Tabela 15. Os resultados referem-se à média de medidas feitas em triplicatas e são expressos quanto ao volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizado para titular

10 g de vidro moído. A Farmacopeia Brasileira recomenda como limite máximo, 8,5 mL de H₂SO₄.

Tabela 15 - Resistência hidrolítica do vidro V₄.

Vidros	Volume de H ₂ SO ₄ (0,01 mol/L) por 10 g de vidro moído (mL)	Limite máximo (mL) [81]	Tipo de vidro [79]
V ₄	5,6 ± 0,05	8,5	III

O resultado de resistência hidrolítica obtido para a amostra do vidro 4, V₄, foi inferior ao limite máximo de 8,5 mL por 10 g de vidro moído, conforme especificado na Farmacopeia Brasileira [81]. Assim, conforme a classificação dos tipos de vidro, mostrada anteriormente na Tabela 12, no item 4.1.10, pode-se dizer, que o V₄ pertence à classificação de vidro do tipo III, ou seja, com média resistência hidrolítica, e que pode ser indicado como embalagem na indústria farmacêutica no acondicionamento de soluções de uso tópico e oral, podendo ser utilizado para soluções parenterais.

Como referência, vidros comerciais sódico-cálcicos utilizados em embalagens de alimentos, por exemplo, são classificados como de baixa resistência hidrolítica, ou vidros do tipo “Não parenteral”, ou seja, não são indicados para usos na indústria farmacêutica [79].

4.2.8 Ensaios de toxicidade – efluente do lavador de gás

A Tabela 16 mostra os resultados do ensaio toxicológico agudo realizado com o organismo *Daphnia magna* em amostras com concentrações de 100% dos efluentes (E₁, E₂, Ec) obtidos no lavador dos gases originados nos processos de fusão dos vidros V₁, V₂ e Vc além da solução controle.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios agudos com *Daphnia magna* para as amostras de efluentes E₁, E₂ e Ec. Percentual de mobilidade dos organismos ao final dos ensaios (%).

Amostra	% de mobilidade	Resultado
Controle	100	Não tóxico
E ₁	100	Não Tóxico
E ₂	100	Não Tóxico
Ec	100	Não tóxico

Segundo a NBR 12713 [70], um ensaio agudo é válido somente quando o mesmo apresentar no controle um número de imobilidade dos organismos submetidos ao teste menor que 10%. No presente estudo,

observou-se que no controle, todos os organismos testados estavam vivos e apresentavam mobilidade, validando o teste.

Observa-se pela Tabela 16 ainda, que nenhuma das amostras de efluentes testadas apresentou toxicidade aguda para a *Daphnia magna*, resultado diferente do que foi constatado no teste de toxicidade aguda dos resíduos Areia A e Areia B, onde ambos apontaram toxicidade para o mesmo organismo (Item 3.2.6). Como nenhuma das amostras apresentou toxicidade, optou-se por continuar a investigação e foram realizados ensaios de toxicidade crônica com *Daphnia magna*, conforme os procedimentos descritos no item 4.1.11.

A sobrevivência dos organismos ao longo dos 21 dias de ensaio está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 - Sobrevivência para *Daphnia magna* no teste de toxicidade crônico realizado com as amostras de efluentes E₁, E₂, Ec e controle.

Amostra	Sobrevivência (%)
Controle	100
E ₁	90
E ₂	70
Ec	90

A literatura indica [57] [90] que na amostra controle, ao final dos 21 dias, seja apresentado no mínimo, 80% de sobrevivência para o teste ser validado. Como pode ser observado, este critério foi obedecido para a amostra controle, que apresentou 100% de sobrevivência dos organismos. A amostra com o efluente do vidro com areia B (E₂), apresentou, no entanto, uma sobrevivência um pouco menor, de 70% dos organismos.

Em relação à fecundidade o requisito necessário para a validação do ensaio crônico, é que ao fim dos 21 dias de ensaio, a amostra controle deve apresentar no mínimo 4 filhotes [44] [84]. O número médio de filhotes gerados no teste realizado é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 - Número médio de filhotes gerados pelas fêmeas de *Daphnia magna* em cada amostra.

Amostra	Número médio de filhotes
Controle	6,0 ^a
E ₁	6,1 ^a
E ₂	10,3 ^a
Ec	7,5 ^a

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Como pode ser observado na Tabela 18, as médias dos filhotes gerados não diferem estatisticamente indicando que provavelmente as amostras de efluentes com resíduos na composição (E_1 e E_2) não causaram efeito tóxico na reprodução das *Daphnias*.

Apesar disso, a amostra E_2 , apresentou um valor médio maior de filhotes comparado com as outras amostras que pode ser um indicativo de desequilíbrio ambiental devido a uma estratégia para a manutenção da população de daphnídeos, no qual a progenitora entende ser necessário um aumento na produção dos filhotes para compensar alguma perturbação ambiental, seja por matéria orgânica ou outras fontes de poluição [57] [11] [90]. Este fato é também corroborado pela queda nos valores da sobrevivência dos organismos frente às amostras do efluente coletado durante a fusão do V_2 , como pode ser visualizado na Tabela 17.

Em relação ao teste de toxicidade com sementes de rúcula, após os sete dias de teste, os resultados para a germinação das sementes que foram obtidos de acordo com a Equação 2, descrita no item 3.1.6.2, e do crescimento das plantas podem ser visualizados na Tabela 19, na qual pode-se observar que a amostra controle obteve 100% das sementes germinadas, indicando a validade do teste. As amostras de efluentes testadas também apresentaram 100% de germinação das sementes. Somente o efluente E_2 , apresentou uma leve queda na germinação, com cerca de 94% das sementes germinadas.

Tabela 19 - Porcentagem de germinação e crescimento das sementes de rúcula testadas, submetidas a soluções com concentrações de 100% dos efluentes E_1 , E_2 e E_c , além da solução controle.

Amostra	Germinação (%)	Tamanho médio
Controle	100,0	39,2 a
E_1	100,0	46,8 a
E_2	94,1	44,5 a
E_c	100,0	35,6 a

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Quanto ao crescimento das plantas, os resultados mostram que não houve diferença significativa entre as amostras estudadas e a solução controle, ou seja, as composições de vidros com ADF na composição não influenciaram de forma negativa a toxicidade do efluente quando comparado com as sementes de rúcula embebidas pela solução controle, como mostra a Tabela 19.

Em relação à toxicidade aos organismos aquáticos e terrestres analisados, os efluentes gerados na fusão dos vidros formulados com as

areias de fundição, não apresentaram diferença significativa quando comparados com o efluente gerado na fusão de um vidro sódico-cálcico comercial.

Do ponto de vista da engenharia ambiental e de processos, estes resultados, são importantes, pois sugerem que a substituição das matérias-primas tradicionais utilizadas na produção de vidros sódico-cálcicos pelos resíduos estudados neste trabalho, não acarretam mudanças nos dispositivos de controle das emissões gasosas que são as principais fontes poluidoras da indústria vidreira.

4.3 DISCUSSÃO GERAL

O vidro produzido com total substituição do carbonato de cálcio pela concha de ostra triturada (V_3), apresentou coloração clara e elevada transparência com propriedades similares às daquelas de vidros comerciais de mesma natureza química, como densidade de $2,43 \pm 0,02$ g/cm³, microdureza Vickers de $5,81 \pm 0,24$ GPa, condutividade térmica de $1,23 \pm 0,01$ W/m.K e 70% de transmissão de luz.

Os vidros obtidos com ADF substituindo a sílica também apresentaram propriedades similares a de vidros comerciais. De modo geral, os vidros produzidos com a Areia A (V_1 e V_5) apresentaram coloração clara, devido aos baixos teores de óxido de ferro e elevada transparência (~80%). No entanto, apresentaram também transmissão de radiação ultravioleta (com destaque para o vidro V_5) o que pode trazer limitações de aplicações.

Já os vidros que utilizaram a areia de moldagem (areia B) como fonte de sílica (V_2 e V_5), apresentaram coloração verde próxima a uma garrafa verde comercial. Aqui vale destacar também, que o vidro com os dois tipos de ADF em sua composição, além da concha de ostra (V_4), teve um bom resultado no teste de resistência hidrolítica, podendo ser indicado como embalagens de produtos farmacêuticos no acondicionamento de soluções de uso tópico e oral, podendo ser utilizado inclusive para soluções parenterais.

Diante do exposto, os vidros produzidos apresentaram propriedades químicas e físicas suficientes para serem utilizados como embalagens. A análise da toxicidade dos efluentes do sistema lavador de gás gerados na fusão dos mesmos também não acusou toxicidade para o organismo *Daphnia magna* e para sementes de rúcula, o que é um fator positivo, quando se pensa em trocar uma matéria-prima por um resíduo na planta industrial, pois dessa forma, no caso de uma indústria vidreira, não seriam necessárias adaptações diferentes daquelas já utilizadas, como por exemplo, filtros mangas nos fornos de fusão no que se refere à emissão de poluentes.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Sabe-se que a utilização crescente e intensiva de reservas minerais contribui para a diminuição de recursos naturais. Somando este fator com a problemática ambiental da superpopulação no planeta, e a necessidade cada vez maior por bens de consumo, faz com que a ciência avance no sentido de encontrar saídas para uma produção sustentável de bens de consumo. Um exemplo claro da prática de reaproveitamento de recursos, são os resíduos e os vidros produzidos a partir destes, estudados nesta Tese, que teve como principais conclusões:

- Os resíduos de ADF não necessitaram passar por nenhum processo de adequação do tamanho de partícula, já que as mesmas apresentaram granulometrias apropriadas para serem utilizadas na produção de vidros;
- As conchas de ostra, assim como as conchas de outros moluscos, podem substituir o carbonato de cálcio comercial, devido ao alto teor de óxido de cálcio;
- Todas as formulações testadas utilizando ADF e CDO apresentaram propriedades similares a de vidros comerciais inclusive vidros da indústria farmacêutica;
- O principal fator de diferenciação dos vidros produzidos foi a cor e transparência influenciadas pelo óxido de ferro das matérias – primas;
- As ADF apresentaram toxicidade, porém os efluentes gerados na fusão dos vidros com ausência de toxicidade indicam a inertização dos resíduos.
- Os resultados da análise ambiental do processo são importantes, pois sugerem que a substituição das matérias-primas tradicionais utilizadas na produção de vidros sódico-cálcicos pelos resíduos, não acarretam mudanças nos dispositivos de controle das emissões gasosas.

Além disso, os resultados citados neste trabalho de tese podem proporcionar ao poder público, aos maricultores, às indústrias de fundição, às universidades e centros de pesquisa, bem como às indústrias vidreiras, alguns subsídios para a melhoria da análise e investigação ambiental para o auxílio

na tomada de decisão da adoção da melhor alternativa para valorização de resíduos que podem promover a minimização de uso de recursos naturais e da geração de impactos.

Finalmente, este estudo cumpriu com seus objetivos em caracterizar e avaliar areias descartadas de fundição e conchas de ostras para substituírem as matérias primas tradicionais na produção de vidros sódico-cálcicos. Assim, os resultados obtidos com as análises realizadas neste trabalho permitem concluir que pode-se utilizar as areias de macharia e moldagem, bem como conchas de ostra como substitutos totais e/ou parciais de quartzo e carbonato de cálcio respectivamente na produção de vidros para embalagens sem impactar o meio ambiente por meio das emissões gasosas. Por sua vez, estes vidros produzidos com resíduos não apresentaram toxicidade ambiental nem alterações em suas propriedades que possam comprometer sua utilização como embalagem.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi exposto, as recomendações deste trabalho incluem a continuidade aos estudos de valorização de resíduos, com o objetivo de implementá-los. Mais especificadamente, pode-se sugerir:

- Estudo da viabilidade econômica da substituição do carbonato de cálcio e areias de quartzo industriais pelos resíduos utilizados neste trabalho;
- Investigação do estado de oxidação dos íons presentes nos óxidos dos resíduos e os seus efeitos na coloração dos vidros e resistência química;
- Investigação de resíduos que sejam possíveis substitutos do carbonato de sódio na produção de vidros.
- Estudos mais detalhados de toxicidade aguda e crônica das ADF com diferentes organismos teste;
- Análise do ciclo de vida (ACV) da produção de vidros utilizando resíduos na sua composição.

REFERÊNCIAS

1. PENKAITIS, G. Impacto Ambiental gerado pela disposição de areais de fundição: estudo de caso. **Dissertação** (Programa de Pós Graduação em Ciência Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.
2. GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. **Química Nova**, v. 36 (10), p. 1600-1604, 2013.
3. ABRAVIDRO. ABRAVIDRO. Panorama Vidreiro 2014. Disponível em: <http://www.abraavidro.org.br/encarte_panorama2014.asp>. Acesso em: 13 mar. 2015.
4. MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos, 2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/portal/contato>>. Acesso em: 28 de Julho de 2017.
5. COELHO, R. M. P. **Reciclagem e desenvolvimento sustentável no Brasil**. Belo Horizonte: RecÓleo, 2009.
6. NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. 6. ed. Madrid: CSIC, 2003.
7. WINKLER, E. S.; BOL'SHAKOV, A. A. Characterization of foundry sand waste. Technical Report n.8. **Chelsea Center form Recycling and Economic Development**. Massachusetts, 2000.
8. ALVES, B. S. Q. Estudo da viabilidade ambiental da reutilização das areias descartadas de fundição. **Dissertação**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis. 2012.
9. AMERICAN FOUNDRY SOCIETY (AFS). **Metal Casting**. 50th Census of World Casting Production, 2016. Disponível em: <<http://www.afs.org>>. Acesso em: 2 abr. 2017.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **Anuário ABIFA 2016**, 2016. Disponível em: <http://abifa.org.br/wp-content/uploads/2016/09/revista_abifa_193.pdf>. Acesso em: 2 de Abril de 2017.
11. SOARES, W. A. A.; FERRARI, G.N.; QUINÁGLIA, G.A.; UMBUZEIRO, G.A. Toxicidade do resíduo areia de fundição utilizando o teste com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 23, p. 17-21, 2010.
12. EPAGRI - EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. Síntese Informativa da Maricultura 2015. Centro de Desenvolvimento em Aquicultura e Pesca (Cedap), 2015. Disponível em: <<http://www.epagri.com.br>>.

<<http://www.epagri.sc.gov.br/wp-content/uploads/2013/08/Sintese-informativa-da-maricultura-2015.pdf>>. Acesso em: 06 de Abril de 2017.

13. SILVA, D.; DEBACHER, N.A.; CASTILHOS, A.B.; ROHERS F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33 (5), p. 1053-1058, 2010.

14. YOON, G. L.; KIM, B.T.; KIM, B.O.; HAN, S.H. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, p. 825-834, 2003.

15. LUO, H.; HUANG, G.; FU, X.; LIU, X.; ZHENG, D.; PENG, J.; ZANG, K.; HUANG, B.; FAN, L.; CHEN, F.; SUN, X. . Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined waste water at an estuary. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25 (10), p. 2047 – 2055, 2013.

16. CHONG, M.H.; CHUN, B.C.; CHUNG, Y.C.; CHO, B.C. Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 1583-1589, 2006.

17. INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais. Brasília. 2012.

18. VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 2. ed. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006.

19. CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Processos de fabricação e tratamento**. 2. ed. São Paulo: McGraw - Hill, v. 2, 1986.

20. FERNANDES, M. H. F. V. **Introdução à Ciência e tecnologia do vidro**. Lisboa: Universidade Aberta, 1999.

21. ROSA, S. E. S.; COSENZA, J. P.; BARROSO,. Considerações sobre a indústria do vidro no Brasil. **BNDES Setoria**, Rio de Janeiro, v. 26, p. 101-138, 2007.

22. SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. USA: Royal Society of Chemistry, 2005.

23. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc**, v. 54, p. 38-41, 1932.

24. PERALTA, M.M.C. Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos. **Tese** - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

25. BILLMEYER JR, F. W.; SALTZMAN, M. **Principles of Color Technology**. Nova York: John Wiley & Sons, 1981.
26. SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical Properties of Foods**. New York: Springer, 2006.
27. MARCUS, R. T. **Color for science, art and technology**. North Holland: [s.n.], 1998.
28. BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos** (dossiê técnico). Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR. Curitiba, p. 31. 2011.
29. PEREIRA, F. R. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. **Tese** - Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal. 2006.
30. PISCIELLA, P.; CRISUCCI, S.; KARAMANOV A., PELLINO N. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. **Waste Management**, v. 21, p. 1-9, 2001.
31. COLOMBO, P.; BRUSATIN, G.; BERNARDO, E.; SACRINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, p. 225-239, 2003.
32. ADEGAS, R. G. Perfil ambiental dos processos de fundição ferrosa que utilizam areias no estado do Rio Grande do Sul. **Dissertação** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre. 2007.
33. ARMANGE, L. C. P.; NEPPEL, L.F.; GEMELLI, E.; CAMARGO, N.H.A. Utilização de Areia de Fundição Residual para uso em Argamassa. **Revista Matéria**, v. 10 (1), p. 51-62, 2005.
34. SIDDIQUE, R.; KAUR, G.; RAJOR, A. Waste foundry sand and its leachate characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1027-1036, 2010.
35. BAKIS, R.; KOYUNCU, H.; DEMIRBAS, A. An investigation of waste foundry sand in asphalt concrete mixtures. **Waste Management & Research**, v. 24, p. 269-274, 2006.
36. KOFF, J.; LEE, B.D.; DUNGAN, R.S.; SANTINI, J.B. Effect of compost-sand-or gypsum-amended waste foundry sands on turfgrass yield and nutrient content. **Journal of Environmental Quality**, v. 39 (1), p. 375-383, 2010.
37. FIORE, S.; ZANETTI, M. C. Foundry Wastes Reuse and Recycling in Concrete Production. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 3 (3), p. 135-142, 2007.

38. CASOTTI, B. P.; FILHO, E. D. B.; CASTRO, P. C. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas**. BNDES Setorial, v. 33, p. 121-162, 2011.
39. CHEGATTI, S. **Areias Descartadas de Fundição: Contexto, Gerenciamento e Impacto**. 1. ed. Curitiba: Appris, 2016.
40. BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Estadual - Santa Catarina. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2016. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral-estadual/sc20102013>>. Acesso em: 03 abr. 2017.
41. CARNIN, R. L. P.; FOLGUERAS, M.V.; LUVIZÃO, R.R.; CORREIA S.L.; CUNHA, C.J.; DUNGAN, R.S. Use of an integrated approach to characterize the physicochemical properties of foundry green sands. **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 150-155, 2012.
42. WANG, Y.; CANNON, F.S.; VOIGT, R.C.; KORMANENI, S.; FURNESS, J.C.. Effects of advanced oxidation on green sand properties via iron casting into green sand molds. **Environmental science technology**, v. 40 (9), p. 3095-3101, 2006.
43. BIOLO, S. M. Reúso do resíduo de fundição. Universidade federal do rio grande do sul. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
44. IDEM - INDIANA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT. **Use of Foundry Sands in Accordance with House Enrolled Act 1541**. Indianapolis. 1998.
45. OWENS, G. Technical report: **Development of policies for the handling, disposal and/or beneficial reuse of used foundry sands – a literature review**. University of South Australia: CRC Care. [S.l.]. 2008.
46. ALONSO-SANTURDE, R.; COZ, A.; VIGURI, J.R.; ANDRÉS, A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. **Construction and Building materials**, v. 27, 2012.
47. GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S.R.; BERGAMANN, C.P. Uso de Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 15 (4), p. 42-46, 2010.
48. CORREIA, C. H. G. Reuso de resíduo de areia descartada de fundição (adf) – uma avaliação técnica e toxicológica do processo de produção de fritas cerâmicas em escala laboratorial. **Dissertação** - Universidade da Região de Joinville (Univille), Joinville, 2015.
49. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

50. _____. **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
51. _____. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004.
52. BATALHA, B. L.; PARLATORE, A. C. **Controle da qualidade de água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. CETESB. São Paulo, p. 53-70. 1993.
53. PISSOLATO, T. M.; SCHOSSLER, P.; GELLER, A.M.; CARAMÃO, E.M.; MARTINS, A.F. Identification of phenolics compounds in waste water from coal gasification by SPE and GC/MS. **Journal of High Resolution Chromatography, Heidelberg**, v. 19 (10), p. 577-580, 1996.
54. COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.; ESPINDOLA E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31 (7), p. 1820-1830, 2008.
55. HOFFMANN, D. J. **Handbook of ecotoxicology**. [S.l.]: SRC Press, 1995.
56. COSTA, C. H. D. Estudo ecotoxicológico para valorização do resíduo. **Dissertação** - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2010.
57. MALGARIN, J. Avaliação da qualidade da água do rio itapocuzinho utilizando ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e *Scenedesmus subspicatus*. **Dissertação**- Univerisdade da Região de Joinville - UNIVILLE, Joinville, 2016.
58. TOMMASI, L. R. **Meio Ambiente e Oceanos**. São Paulo: Senac, 2008.
59. PAULILO, M. I. S. Maricultura e território em Santa Catarina – Brasil. **Geosul**, v. 17 (34), p. 87-112, 2002.
60. CORRÊA P.F., P. F.; ROSSO, P. A interação entre *Cymatium parthenopeum* (Von Salis, 1793) e *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1795) em cultivo comercial, no Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina. **Revista CEPSUL – Biodiversidade e Conservação Marinha**, v. 2 (1), p. 1-9, 2011.
61. FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Crassostrea gigas. Cultured Aquatic Species Information Programme**. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations., 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Crassostrea_gigas/en>. Acesso em: 6 abr. 2017.
62. OSTRENSKY, A.; BORGHETTI, J. R.; SOTO, D. **Aquicultura no Brasil: O desafio é crescer**. Brasília: FAO, 2008.

63. BARBIERI, E.; MARQUEZ, H.L.A.; CAMPOLIM, M.B.; SALVARANI, P.I. Assessment of environmental impacts and socio-economic aspects of aquaculture in the region estuarine-lagoon of Cananea, São Paulo, Brazil. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, v. 14(3), p. 385-398, 2014.
64. MACHADO, M. Maricultura como base produtiva geradora de emprego e renda: estudo de caso para o distrito de Ribeirão da Ilha no município de Florianópolis – SC – Brasil. **Tese** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.
65. SOUZA, R. G.; SANT'ANNA, F.S.P.; FREDEL, M.C.; ALARCON, O.E. Emprego das conchas residuais da maricultura na fabricação de revestimento cerâmico autoclavado. **Cerâmica Industrial**, v. 19 (4), p. 27-30, 2014.
66. POLI, C. R. **Cultivo de ostras do Pacífico (Crassostrea gigas). Aquicultura: experiências brasileiras**. Florianópolis: Multitarefa Editora Ltda., 200
67. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
68. BAIRD, R. B.; LENORE, C. S. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. ESTADOS UNIDOS DA AMERICA: AMER PUBLIC HEALTH, 2012.
69. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15469**: Ecotoxicologia aquática - Preservação e preparo de amostras. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2007.
70. _____. **NBR 12.713**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2009.
71. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6341**: Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test. [S.l.], p. 22. 2012.
72. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E REFORMA AGRÁRIA. **Regras para análise de sementes**. 1. ed. Brasília: Mapa/ACS, 2009.
73. FERREIRA, G. C.; DAITX, E. C. Características e especificações da areia industrial. **Geociências**, v. 19 (2), p. 235-242, 2000.
74. DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

75. CHONG-LYUCK, P.; BYOUNG-GON, K.; YOUNGCHUL, Y. The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 176-182, 2012.
76. MASTELLA, M. A. Avaliação mecânica e toxicológica de pavimentos de concreto contendo resíduos de areia de fundição. **Dissertação** - UNESC. Criciúma, 2013.
77. CARNIN, R. L. P.; SILVA, C.A.; POZZI, R.J.; JUNIOR, D.C.; FOLGUERAS M.V.; MALKOWSKI, W. Desenvolvimento de peças de concreto (Paver) contendo areia descartada de fundição para pavimento intertravado. **Revista Pavimentação**, v. 5, p. 56-67, 2010.
78. APPEN, A. A. **Chemistry of glass**. Leningrad: Khimiya Stekla, v. 1, 1970.
79. BERTAGLIA, G.; FARIA, L.G.; OLIVEIRA, A.C.; FERRARINI, M. Avaliação de embalagens de vidro para formas farmacêuticas líquidas. In: **II Simpósio de assistência farmacêutica**. São Camilo: Centro Universitário São Camilo. 2014. p. 4.
80. ABRAITIS, P. K.; McGRAIL, B.P.; TRIVEDI, D.; VAUGHAN, D.J. Single-pass flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40°C. I - Experiments conducted at variable flow rate to glass surface and ratio. **J. Nucle. Mater.**, v. 280, p. 196-205, 2000.
81. BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, ANVISA. **Farmacopéia brasileira**. Brasília, p. 545. 2010.
82. MORGAN, D. J. Thermal analysis including evolved gas analysis of clay raw materials. **Applied Clay Science**, v. 8, p. 81-89, 1993.
83. SOUZA, V. P.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J.N.F.; VARGAS, H.; JUNIOR F.R.T. Análise dos gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água. **Cerâmica**, v. 54, p. 351-355, 2008.
84. SILVA, J.; TOMAZI, K.O.; SANT'ANNA, A.C.; PILETTI, R.; PILETTI, R.; ANGIOLETO, E.; PICK, C.T. Análise físico-química e toxicológica de efluente gerado por lavadores de gases em olaria do sul catarinense. **Rev. Técnico Científica (IFSC)**, v. 3 (1), p.634-644, 2012.
85. CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, 8º ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.
86. SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: Wiley, VCH, 2005.

87. BANSAL, N.P.; DOREMUS, R.H. Handbook of Glass Properties. Academic Press, Inc., 1986.
88. MAIA, B. G. D. O.; SOUZA, M.T.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, T.M.N.; WERMUTH, T.B.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; RODRIGUES NETO, J.B. Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos. **Cerâmica Industrial**, v. 22(2), p. 8, 2017.
89. ALVES, R. M. V.; JAIME, S.B.M.; GONÇALVES, M.P.; SUZUKI, P.W. Embalagens plásticas e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**, v. 29 (2), p. 169-180, 2008.
90. TERRA, N. R.; FEIDEN, I. R. Reproduction and survival of *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustacea: Cladocera) under different hardness conditions. **Acta Limnol. Bras.**, v. 15 (2), p. 51-55, 2003.