

Bárbara Samartini Queiroz Alves

ESTUDO DA VIABILIDADE AMBIENTAL DA REUTILIZAÇÃO  
DAS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dra.

Co-orientadora: Raquel Luísa Pereira Carmin, Dra.

Florianópolis (SC),

2012

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

Alves , Bárbara Samartini Queiroz

Estudo da viabilidade ambiental da reutilização das areias descartadas de fundição [dissertação] / Bárbara Samartini Queiroz Alves ; orientadora, Cátia Regina Silva de Carvalho-Pinto ; co-orientadora, Raquel Luísa Pereira Carnin. - Florianópolis, SC, 2012.

239 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Resíduos Sólidos Industriais. 3. Reaproveitamento de resíduos. 4. Ecotoxicologia. I. Carvalho-Pinto, Cátia Regina Silva de . II. Carnin, Raquel Luísa Pereira . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Barbara Samartini Queiroz Alves

“ESTUDO DA VIABILIDADE AMBIENTAL DA REUTILIZAÇÃO  
DAS AREIAS DESCARTADAS DE FUNDIÇÃO”

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia Ambiental e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de pós graduação em Engenharia Ambiental  
Florianópolis, 04 de Maio de 2012.

---

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.  
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

---

Prof. William Gerson Matias, Dr

---

Prof. Fernando Soares Pinto Sant’Anna, Dr

---

Prof. Marilena Valadares Folgueras, Dra.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, familiares, amigos e mestres. Em especial para o meu irmão pela orientação profissional. E para o meu amor, Vinicius, que me acompanhou na etapa final deste trabalho e que vai me acompanhar por toda a minha vida.

Às minhas queridas orientadoras Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Raquel L. Pereira Carnin, pelo carinho, dedicação, apoio e orientação. Além de Rosa Galvez, com quem trabalhei na *Université Laval* na cidade de Quebec no Canadá. Também para os Doutores Robert S. Dungan e Willian Gerson Matias pelo total apoio e conselhos.

À Maria Pilar Serbent por todas as peripécias vividas juntas e pela companhia na aula de yoga e de natação.

À Franciele Fedrizzi pelos vários pedais feitos juntas e pela parceria na organização das festas do mestrado.

À Ju Muller e Marcos Phoebe Farias por terem sido meus anjos e me ajudaram a estudar para a prova de mestrado.

A todos aqueles que me ajudaram quando eu estava com o meu tornozelo quebrado, que me levaram e buscaram para a faculdade, carregaram minha mochila enquanto eu subia os três andares de escada de muleta, que trouxeram comida para mim e que me abrigaram em suas casas. Obrigada Dani, Luana, Rapha, Pilar, Fran e outros tantos!

À todos os integrantes da banca, que aceitaram contribuir para este trabalho.

Ao Laboratório de Toxicologia - LABTOX (ENS/UFSC) na pessoa do Prof. Willian Gerson Matias, Dr.

À toda a equipe do LABTOX que com sua amizade sempre me ajudou, apoiou e tornou o ambiente de trabalho mais prazeroso e divertido. Muito obrigada por estarem do meu lado! Silvia, Cris Costa, Cris Fuzzi, Ana Leticia, José, Let, Ju, Bianca e Ariana. Amo vocês! Nem sei como agradecer vocês.

À equipe do *Laboratoire d'environnement* da *Université Laval* com quem trabalhei, especialmente Sumathi Saminathan, Ghislain Bongo, Michel Bisping e Rosa Galvez.

Ao laboratório do *Institut National de Recherche Scientifique - Eau Terre Environnement - INRS-ÉITÉ* em *Quebec, QC* – Canadá onde algumas análises foram realizadas.

Aos Laboratórios *Northwest Irrigation and Soils Research Lab* e *Biosciences Research Lab*, do departamento americano de agricultura USDA, nas pessoas de Robert Stephen Dungan, Dr e de Janice Huwe, Dra onde algumas análises foram realizadas.

A toda a equipe do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) da UFSC, pelo apoio prestado e compreensão.

Ao colega Ricardo Brotto e às nossas divertidíssimas viagens a Joinville.

À Manuela Kuhnen Hermenegildo por ter sido uma ótima colega de trabalho e de quem eu gostei muito de orientar.

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC (ENS). E ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental (PPGEA).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento à pesquisa através da bolsa de estudos.

Ao pessoal da Fundação Tupy S.A. pelo apoio, confiança e ajuda financeira para as pesquisas. Em especial à Rodrigo, Robson, Fabricio e Guessser.

Ao pessoal da empresa RLC – Canadá, pelas amostras de ADF doadas. Bem como para as fundições Canadenses.

À ABIFA pelo apoio e confiança, em especial para Rangel Carlos Eisenhut - Gerente Regional - ABIFA PR/SC.

À Schirlene Chegatti pelo apoio e confiança.

À todas as fundições que aceitaram participar do projeto de caracterização das areias descartadas de fundição do Estado de Santa Catarina, na etapa que vem sendo realizada e será finalizada posteriormente a este trabalho, e, que contribuíram para o enriquecimento dos meus conhecimentos na área.

## RESUMO

A gestão dos resíduos sólidos industriais se tornou um questão ambiental global. Devido à falta de espaço e as altas taxas cobradas para o aterramento, práticas de reutilização destes resíduos como subprodutos ou matérias primas alternativas se tornam cada vez mais atrativas. A areia descartada de fundição (ADF) é o resíduo excedente do processo de fundição e representa um dos maiores volumes de resíduos sólidos industriais produzidos no mundo. Sua reutilização como substituto parcial das areias virgens contribui para a redução de emissões gasosas, o consumo de material virgem e resulta em ganhos econômicos. Esta dissertação teve o objetivo de analisar a viabilidade técnica e ambiental das possibilidades de reaproveitamento das areias descartadas de fundição existentes. Examinar amostras de ADF com relação a sua segurança ambiental. E comparar os caminhos adotados pelos países mais avançados na reutilização das areias descartadas de fundição com os caminhos tomados no Brasil, para a partir daí, identificar caminhos prioritários para que as pesquisas consigam dar apoio às novas políticas e às já existentes. Sendo assim, foi desenvolvida uma pesquisa exploratória a partir de uma exaustiva revisão bibliográfica dos artigos técnico-científicos desde os anos 80 até o ano de 2012. Para a parte experimental, foram obtidas três amostras de areias verdes. A escolha das amostras se deu por (a) areias verdes serem o tipo de areias utilizadas e mais propícias ao reaproveitamento; (b) utilizam o sistema de machos *cold box*, o mais frequentemente utilizado. Foram desenvolvidas análises físicas como granulometria, análises químicas dos compostos orgânicos e metais em amostras de areias verdes. Bem como, ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. A granulometria das amostras foi bastante semelhante, com a fração de maior volume na faixa de 80 a 500  $\mu\text{m}$ . As concentrações de hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, compostos fenólicos e elementos traços de maneira geral se encontraram abaixo dos limites máximos permitidos, revelando também um baixo potencial de lixiviação por parte das areias. E apesar de uma das amostras ter apresentado toxicidade para *V. fischeri*, nenhuma delas apresentou toxicidade para *D. magna*. Como conclusão, os resultados indicam que as amostras são ambientalmente seguras para serem reutilizadas tanto em aplicações de construção civil como agrícolas. Entretanto, mais estudos precisam ser realizados, como por exemplo, bioensaios de toxicidade crônica. Quanto à pesquisa exploratória, entendeu-se que barreiras como o baixo valor unitário da areia virgem; a

falta de acesso às informações por parte da opinião pública; a falta de mercado organizado que conecte as fontes produtoras aos usuários e de políticas públicas eficazes foram diagnosticadas como as principais causas do baixo porcentual de areias reutilizadas e não por questões de viabilidade técnica ou ambiental. Ainda, com relação à legislação brasileira, de maneira geral, entende-se que as agências reguladoras deveriam se focar mais na definição e classificação dos riscos ambientais e para a saúde humana que um resíduo pode oferecer, do que legislar sobre cada possibilidade de aplicação para cada resíduo, pois isto torna o caminho a percorrer para a total reutilização das areias lento e gradual.

**Palavras chave:** Areia descartada de fundição (ADF); Práticas de reutilização; Aplicações agrícolas; Aplicações geotécnicas; Aplicações construção civil; Gestão ambiental.

## ABSTRACT

The management of industrial solid waste has become a global environmental issue. Due to a lack of land fill space and increasing disposal costs, beneficial use of byproducts or alternative materials is becoming more attractive. Spent foundry sand (SFS) is the excess waste sand from metalcasting processes and represents a major industrial solid waste volume generated in the world. Its beneficial use as a partial substitute for virgin sands reduces greenhouse gas emissions, preserves natural resources by decreasing the demand for virgin materials and results in economic gains. The feasibility of using SFSs in geotechnical and civil engineering applications is imminent, with numerous studies pointing its successful use. This thesis had the objective to analyze the technical and environmental feasibility of the existing beneficial reuse applications to spent foundry sand. Also, examine the environmental security of SFS samples and compare the pathway adopted by the most advanced countries in beneficial reuse of SFS and the options adopted by Brazil, to identifying scientific priorities to make the research useful to support new and existing environmental regulations. Hence, it was developed an exploratory research from an exhaustive biography review of technic-scientific papers since 80<sup>th</sup> to beginning of 2012. To the experimental part, it was obtained three sample of green sands. The choice of the samples was made because (a) green samples are the type of samples more used and more suitable to the beneficial reuse; (b) use core system cold box, the most frequent system used. Green sand samples were analyzed to determine their particle size and concentration of organic compounds and metals, as well as their ecotoxicity via assays with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. The particle size of the samples were very similar, with the higher volume fraction ranging from 80 to 500  $\mu\text{m}$ . Concentrations of total hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, phenolic compounds and trace elements were generally found below regulated levels and also revealed a low leaching potential. Although one of the samples was toxic to *V. fischeri*, none of them were toxic to *D. magna*. In conclusion, the results indicate the samples are environmental safe to be beneficial reuse in civil construction and agricultural applications. However, more studies need to be made before starting beneficial reuse them, as an example, ecotoxicity chronic assays. Related to the exploratory research, it was understood that barriers such as the low unit value of virgin sands, lack of access to information by the public, and lack of organized markets that connect

users to the generators and effective public policies were diagnosed as causes of the low percentage of sands being beneficially used and not by technical feasibility or environmental issues. Thus, regarding the Brazilian legislation, overall, it was understood by this work that the regulatory agencies should focus more on the definition and classification of the human health and environmental risks imposed by wastes, than to legislate every potential waste application, since this makes progress towards the total beneficial use of SFSs slow and gradual.

**Key words:** Spent foundry sand, Beneficial use, Agricultural applications, Civil engineering construction applications; Geotechnical applications, Environmental management.

## LISTA DE ABREVIACOES

- AAI – Associação Americana das Industrias
- AASTHO - *American Association of State Highway Transportation Officials*
- ABIFA – Associação Brasileira de Fundição
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACI - *American Concrete Institute*
- ACV - Análise de ciclo de vida
- ADF – Areia descartada de fundição
- ADI - *Austempered Ductile Iron*
- AFS – *American Foundry Society*
- AFU – Areia de fundição usada
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BAT - *Best Available Technique*
- BIRD – Banco Internacional de Desenvolvimento
- CAEF – *The European Foundry Association*
- CCME - *Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines*
- CE50 - Concentração do agente tóxico que causa efeito agudo a 50% dos organismos-teste
- CLSM - *Controlled low-strength materials*
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CFA - *China Foundry Association*
- CFR – Code of Federal Regulations
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente
- COV – Compostos orgânicos voláteis
- CWA - *Clean Water Act*
- CWS - *Canada-wide standards*
- DIC - Detector de ionização de chama
- DHA – Dehydrogenase activity

DTPA - ácido penta-acético dietilenotriamina  
DWS - *Drinking Water Standards*  
EMAS - *Eco-Management and Audit Scheme*  
ETBP - *Environmental Technology Best Practice*  
FAAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama (traduzida)  
FATMA – Fundação de Meio Ambiente  
FD – Fator de diluição  
FHWA – *Federal Highway Administration*  
GC - cromatografia gasosa (traduzido)  
HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HPC – Hidrocarbonetos de Petróleo  
ICMA - *Indiana Cast Metals Association*  
INDOT - *Indiana Department of Transportation*  
*INRS-ÉITÉ - Institut National de Recherche Scientifique Eau Terre Environnement*  
ISC - Índice de suporte Califórnia  
ISO - International Standard Organization  
LDM – Limite de detecção do método  
MDDEP - *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs*  
MME – Ministério de Minas e Energia  
MS - Espectrometria de Massa (traduzido)  
NBR – Norma Brasileira  
OECD - *Organisation for Economic Co-operation and Development*  
OMS – Organização mundial de Saúde  
P&D - Pesquisa e Desenvolvimento  
P+L - Produção mais limpa  
PCB - Bifenilas policloradas (traduzido)  
PCDD - Dibenzo-p-dioxina policlorados (traduzido)  
PCDF - Dibenzo-furanos policlorados (traduzido)

PUV - Resina poliuretana derivada de óleo de mamona  
RAF – Resíduo de areia de fundição  
RCRA - *Resource Conservation and Recovery Act*  
SGA - Sistemas de Gestão Ambiental  
SPLP - *Synthetic Precipitation Leaching Procedure*  
SW 846 – *Test Methods for Evaluating Solid Waste*  
TCLP – *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*  
TEF – Toxic equivalence factor  
TEQ – Toxicidade equivalente  
TPH – Hidrocarbonetos de Petróleo totais (traduzido)  
USDA – *United States Department of Agriculture*  
USEPA – *United States Environmental Protection Agency*  
VROM - Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente da  
Holanda (traduzido)

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Produção global de fundidos. Fonte: (MODERN CASTING, 2010) .....	12
Figura 2. Número de plantas de fundição. Fonte: (MODERN CASTING, 2010) .....	13
Figura 3. Emprego e produtividade no setor brasileiro de fundição e comparado ao cenário internacional. Fonte: (MME e BIRD, 2009) .....	14
Figura 4. Fluxograma do processo de fundição. Fonte: (OLIVEIRA, 1998). .....	15
Figura 5. Partes de um molde em areia. Fonte: (MARTINS e ALMEIDA, 2001) .....	17
Figura 6. Comparação entre processos de fundição. Fonte: (CASOTTI <i>et al.</i> , 2011) (Adaptado) .....	21
Figura 7. Energia necessária para cada etapa do processo de fundição. A energia total necessária é de entorno 10 MBTU/t, mas varia por metal e tipo de forno usado. Fonte: (DALQUIST e GUTOWSKI, 2004) (traduzido). ..	22
Figura 8. Principais características das areias-base. Fonte: (PEIXOTO, 2003) .....	25
Figura 9. Aterro industrial. Fonte: (PEREIRA, 2005) .....	27

Figura 10. Aspecto físico típico da areia verde. Fonte: (CARNIN, 2008).....	28
Figura 11. Matérias-primas da Areia de Fundição. Fonte: (PEREIRA, 2005).....	30
Figura 12. Exemplos de subprodutos do sistema de areias quimicamente ligadas. Fonte: (MASIERO, 2002).....	31
Figura 13. Agitador Rotatório de Frasco, equipamento utilizado para a lixiviação. Foto: (COSTA, 2010) .....	121
Figura 14. Fluxograma do teste de lixiviação da NBR 10.005. Fonte da figura: (CAUDURO e SOARES, 2002).....	122
Figura 15. <i>Daphnia magna</i> . Foto: (MBLAQUACULTURE, 2010).....	130
Figura 16. Esquema representativo do testes de toxicidade aguda. Fonte da Figura: (BRENTANO, 2006). .....	131
Figura 17. Exemplo de Luminômetro: equipamento utilizado no ensaio de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i> . Foto: HAMADA (2008) .....	133
Figura 19. Resultado da análise granulométrica das amostras AV1, AV2 e AV3.....	138
Figura 20. Resultado da análise do diâmetro das partículas finas das amostras de areias verdes .....	140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas típicas das ADF .....	46
Tabela 2. Composição química típica de areia de fundição ....	47
Tabela 3. Propriedades mecânicas típicas das ADF.....	49
Tabela 4. Elementos traços totais ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) em ADF, solos agrícolas americanos, NR 538 e CONAMA 420 (ADF de latão foram excluídas) .....	57
Tabela 5. Concentração de HPA totais em ADF ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) e comparação com NR 538 e CONAMA N° 420 .....	63
Tabela 6. Concentração de compostos fenólicos ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) e comparação com NR 538 e CONAMA N° 420.....	67
Tabela 7. Práticas de reutilização de ADF e seus respectivos trabalhos .....	76
Tabela 8. Resumo dos programas dos 18 Estados Americanos que possibilitam a reutilização de ADF .....	102
Tabela 9. Limites para elementos traços e orgânicos lixiviados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em diferentes Estados Americanos e NBR 10.004.....	105
Tabela 10. Amostras e seus respectivos processos de fundição, incluindo metal fundido, resinas utilizadas, sistemas de machos e porte da indústria.....	119

Tabela 11. Composto orgânicos analisados .....	125
Tabela 12. Resumo dos limites máximos de Hidrocarbonetos de Petróleo (HCP) (mg Kg <sup>-1</sup> ) para solos e subsolos segundo o canadense CWS .....	143
Tabela 13. Concentração de Hidrocarbonetos de petróleo (mg Kg <sup>-1</sup> ) .....	144
Tabela 14. Resultados de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em mg kg <sup>-1</sup> , CONAMA N° 420 e USEPA (2009b).....	147
Tabela 15. Compostos fenólicos (µg kg <sup>-1</sup> ), CONAMA N° 420 e com a literatura internacional (USEPA, 2009b).....	151
Tabela 16. Concentrações de PCDD, PCDF, PCB e homólogos totais (ng kg <sup>-1</sup> ) e comparação com DUNGAN; HUWE e CHANEY (2009); ANDERSSON e OTTESEN (2008) e SCHMID <i>et al.</i> (2005).....	155
Tabela 17. Toxicidade equivalente (TEQ) de PCB, Furanos, Dioxinas, Dioxinas/Furanos e TEQ total além de comparação com DUNGAN; HUWE e CHANEY (2009) .....	161
Tabela 18. Resultados da análise de metais totais (mg kg <sup>-1</sup> ), a resolução CONAMA N° 420, a literatura (USEPA, 2009b) .....	164

Tabela 19. Resultados da análise de metais lixiviados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em comparação com a norma NR 10004 e a literatura internacional USEPA (2009b).....	166
Tabela 20. Resultados de bioensaio de toxicidade aguda com <i>D. magna</i> .....	170
Tabela 21. Resultados de bioensaio de toxicidade aguda com <i>V. fischeri</i> .....	171

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	5
1.2 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO .....	8
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
3.1 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO .....	11
3.1.1 <i>Etapas e processos de fundição</i> .....	15
3.1.2 <i>Consumo de energia</i> .....	21
3.2 AREIA DE FUNDIÇÃO .....	24
3.2.1 <i>Areia verde</i> .....	27
3.2.2 <i>Areias quimicamente ligadas</i> .....	30
3.3 GERENCIAMENTO DAS ADF .....	35
3.3.1 <i>Separação dos resíduos sólidos</i> .....	35
3.3.2 <i>Recuperação</i> .....	37
3.3.3 <i>Regeneração</i> .....	38
3.3.4 <i>Substituição de matérias primas</i> .....	41
3.3.5 <i>Reutilização das ADF</i> .....	43
3.4 PROPRIEDADES DAS ADF.....	44
3.4.1 <i>Propriedades físicas</i> .....	44
3.4.2 <i>Propriedades químicas</i> .....	46
3.4.3 <i>Propriedades mecânicas</i> .....	48

3.5 LIXIVIAÇÃO .....	51
3.6 POLUENTES ENCONTRADOS NAS ADF.....	54
3.6.1 Poluentes inorgânicos.....	54
3.6.2 Poluentes orgânicos.....	61
3.7 TESTES DE TOXICIDADE DE ADF .....	69
3.8 ANÁLISE DE RISCO.....	72
3.9 PRÁTICAS DE REUTILIZAÇÃO DE ADF.....	74
3.9.1 Produtos Fabricados.....	75
3.9.2 Aplicações geotécnicas .....	85
3.9.3 Aplicações para fins agrícolas.....	92
3.10 VIABILIDADE FINANCEIRA DAS DIFERENTES APLICAÇÕES.....	98
3.11 LEGISLAÇÃO.....	100
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>115</b>
4.1 PESQUISA EXPLORATÓRIA.....	115
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	115
4.2.1. Obtenções das Amostras .....	115
4.2.2 Análises Físicas.....	119
4.2.3 Lixiviação das Amostras.....	120
4.2.4 Análise de Orgânicos (HPA, HCP e Compostos Fenólicos).....	123
4.2.5 Análise de Dioxinas, Furanos e Bifenilas Policloradas .....	126
4.2.6 Análise de Metais Totais.....	127
4.2.7 Análise de Metais no Lixiviado.....	128

4.2.8 Bioensaio de Toxicidade Aguda – <i>Daphnia magna</i> .....	129
4.2.9 Bioensaio de Toxicidade Aguda – <i>Vibrio fischeri</i> .....	132
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>135</b>
5.1. PESQUISA EXPLORATÓRIA.....	135
5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	137
5.2.1 Aspecto das amostras.....	137
5.2.2 Análises físicas.....	138
5.2.3 Hidrocarbonetos de Petróleo (HCP).....	141
5.2.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) .....	145
5.2.5 Compostos Fenólicos.....	150
5.2.6 Dioxinas, Furanos e Bifenilas Policloradas.....	154
5.2.6 Metais Totais.....	163
5.2.7 Metais Lixiviados.....	165
5.2.8 Bioensaio de Toxicidade Aguda – <i>Daphnia magna</i> .....	169
5.2.9 Bioensaio de Toxicidade Aguda – <i>Vibrio fischeri</i> .....	171
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>179</b>
RECOMENDAÇÕES.....	182
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>184</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A gestão dos resíduos sólidos industriais se tornou uma questão ambiental global. Devido à falta de espaço e as altas taxas cobradas para o aterramento, práticas de reutilização destes resíduos e subprodutos como matérias primas alternativas se tornam cada vez mais atrativas. Dentre os resíduos industriais pode-se destacar as Areias Descartadas de Fundição (ADF).

As areias de fundição são, basicamente, misturas de areias e ligantes utilizados pela indústria de fundição para a fabricação de moldes e machos que dão formato às peças de metal. Enquanto os moldes fornecem o formato externo da peça que será fundida, os machos são utilizados internamente aos moldes e depois são retirados, resultando nos espaços vazios das peças (KOFF *et al.*, 2010).

Areias que utilizam ligantes a base de argila são chamadas de areias verdes e, areias contendo ligantes orgânicos são chamadas de areias quimicamente ligadas, resinadas ou de macharia (usadas na produção de machos). Nestas últimas, os agentes ligantes mais empregados são as resinas a base de álcool furfurílico e de fenol formaldeído (MARIOTTO, [200-?]).

Estas areias são frequentemente recuperadas e regeneradas para a fabricação de novos moldes e machos, até que deixam de ser úteis ao processo (quando há uma redução do tamanho dos grãos da mistura) e são descartadas, formando então o resíduo de areia de fundição (RAF) ou areia de fundição em excesso/usada (AFU) ou areia descartada de

fundição (ADF) (LINDSAY e LOGAN, 2005). Neste trabalho, será utilizado o termo ADF, de acordo com a literatura mais atual.

As areias descartadas de fundição representam um dos maiores volumes de resíduos sólidos produzidos no mundo. Só nos Estados Unidos são gerados em torno de 12 milhões de toneladas anualmente, sendo que apenas 2% da quantidade total é considerada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*US. Environmental Protection Agency – USEPA*) como resíduo perigoso (USEPA, 2002a). O Brasil gera todo ano, aproximadamente 3 milhões de toneladas deste resíduo (CASSOTTI *et al.*, 2011).

Até a década de 80 não havia uma preocupação quanto o potencial tóxico das ADF e por muitos anos elas foram reutilizadas em aterros, jardinagem e construção de estradas. Nos anos 80 houve notavelmente um declínio do reuso e um significativo aumento da deposição em aterros controlados (LAHL, 1992). O Reino Unido possui uma longa história de eliminação de areias de fundição, estima-se que no período de 1971-1991 mais de 17 milhões de toneladas de ADF foram usadas para recuperação de áreas degradadas sem impactos ambientais aparentes. Entretanto, mudanças na legislação inglesa e conceitos modernos para a proteção ambiental levaram ao declínio de práticas como esta (MORLEY, 1991).

No Brasil, até poucos anos atrás, a principal destinação deste resíduo era a disposição em aterros, muitas vezes sem nenhum tratamento (COSTA *et al.*, 2007). Segundo MARIOTTO (2001) a disposição das ADF em células de aterros industriais terceirizados pode custar até aproximadamente R\$ 350,00/t para resíduos perigosos e R\$

70,00/t para resíduos não perigosos. E nos EUA, para resíduos não perigosos, U\$15-75/t, incluindo armazenamento, transporte e custos de mão de obra, somando um custo de 100 a 250 milhões de dólares por ano (WINKLER *et al.*, 1999).

A disposição das ADF em aterros industriais além de custar altos impostos por causa das questões ambientais, 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.

Assim, para evitar os altos custos desta prática, as fundições se esforçam para encontrar formas de reaproveitamento do mesmo (ICMA, 2008). Entretanto, o que se percebe hoje é que as iniciativas tem sido feitas de forma individual por parte das fundições e muitas vezes não conseguem prosperar pois não são tomadas em conjunto com as agencias ambientais. Além disso, a falta de informação técnica disponível para subsidiar a tomada de decisões por parte dos órgão reguladores é uma das causas que entrava a aceleração da reutilização das areias descartadas de fundição.

Ainda, as fundições tentam encontrar formas de minimizar o impacto de seus resíduos sólidos (KOFF *et al.*, 2008). Inicialmente, as fundições buscaram desenvolver processos onde estas areias pudessem ser reutilizadas internamente no processo, minimizando assim, o volume de areias que são descartadas. Atualmente, cerca de 90% da areia pode ser facilmente reinserida no processo de produção, mas cerca de 10%,

que perdem a sua função, tem de ser descartada. Por exemplo, as fundições americanas utilizam todo ano cerca de 100 milhões de toneladas de areia, sendo a maioria delas recuperadas e regeneradas, somente de 9 a 10 milhões de toneladas são descartadas (USEPA, 2009a).

Além deste, outros esforços que as fundições vêm realizando são para tornar o processo mais eficiente, automatizando as etapas produtivas, minimizando os desperdícios e a geração de resíduos. Ainda, a substituição de matérias primas químicas por matérias primas de origem vegetal e por fim, a pesquisa e estímulo de práticas de reutilização dos resíduos.

Entretanto, calcula-se que somente 28% do volume total de produção do resíduo seja reaproveitado externamente às plantas industriais anualmente nos Estados Unidos (USEPA, 2006). Destes, a grande maioria é utilizada no ramo da construção civil (incluindo aterros, concreto e asfalto), enquanto somente 8% é destinado a usos agrícolas. Este pequeno percentual é devido em parte, pela preocupação com a potencial acumulação de metais e contaminantes orgânicos presentes nas ADF no solo, na água e nas plantas, o que tem levado às agências ambientais de muitos estados americanos a restringirem severamente a aplicação direta das ADF no solo (STEHOUWER *et al.*, 2009).

Além disso, as areias de fundição são feitas em sua maioria de areia de sílica, que é extraída de áreas naturais (leito de rios, várzeas, depósitos lacustres ou lenticulares, mantos de decomposição de rochas, pegmatitos e arenitos decompostos). No Brasil, 90% das areias

mineradas são produzidas em leito de rios e são extraídas anualmente cerca de 200 milhões de toneladas e areia. Sendo que os principais Estados produtores são: São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. Os maiores consumidores de areia são a construção civil e a indústria de transformação, como metalurgia, siderurgia e vidreira. Atualmente, estas areias possuem um baixo valor unitário, sendo consideradas um recurso abundante com produção suficiente para atender o mercado consumidor. No entanto, esta realidade já começa a enfrentar dificuldades, devido principalmente à disponibilidade das jazidas, por causa da urbanização desordenada, especulação imobiliária e restrições ambientais (CARAMÉZ *et al.*, 2009).

A combinação das restrições, usos competitivos do solo e planejamento inadequado, faz com que regiões metropolitanas ricas neste recurso natural, como a região de São Paulo, precisam importar mais da metade de suas necessidades de areia de locais a mais de 150 Km de distância, o que é um verdadeiro contrassenso. Com isto, o custo do transporte corresponde a 2/3 do preço final do produto (CARAMÉZ *et al.*, 2009).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

As atividades de mineração são conhecidas por modificarem a paisagem e exposição do solo e parte das empresas de mineração, principalmente as menores (que são a maioria no Brasil), têm dificuldade de arcar com os custos de recuperação ambiental.

Muitas dessas empresas, ainda não perceberam a importância de desenvolver a atividade de forma ambientalmente adequada,

consequentemente, possuem grande aversão da sociedade de maneira geral. Entretanto, as principais necessidades de consumo da sociedade moderna são provenientes, direta ou indiretamente, dos bens minerais. Sendo que a demanda por estes bens cresce progressivamente (CARAMEZ *et al.*, 2009).

Com tantas obras de infraestrutura por fazer, a pergunta que se faz é: porque não substituir a utilização da areia virgem pela areia descartada das indústrias de fundição?

A USEPA afirma que a reutilização das areias descartadas de fundição (ADF) como substituto das areias virgens, contribui para a preservação de ambientes naturais a partir da redução do consumo de materiais virgens, redução de emissões gasosas e resulta em ganhos econômicos.

A agência estima que esses 28% de ADF que já são reutilizadas nos EUA, estão economizando 212 bilhões de BTU<sup>1</sup> de energia por ano, o suficiente para prover eletricidade para mais de 5.500 casas por ano. E está evitando as emissões de 20.000 toneladas de CO<sub>2</sub>. O que é equivalente à tirar 3.382 carros das ruas todo ano (USEPA, 2009a).

Assim, as areias de fundição são, portanto, um recurso valioso que pode gerar em uma maior eficiência e competitividade para as

---

<sup>1</sup> BTU (também pode ser escrito Btu) é um acrônimo para British Thermal Unit (ou Unidade térmica Britânica) é uma unidade de medida não-métrica (Não pertencente ao SI) utilizada principalmente nos Estados Unidos, mas também utilizada no Reino Unido. É uma unidade de energia que é equivalente a: 1.055,05 joules.

indústrias que podem utilizar o dinheiro economizado em investimentos na produção e reinvestindo este dinheiro em pesquisa e desenvolvimento (P&D) (OWENS, 2008).

Nos Estados Unidos, a viabilização do reaproveitamento de ADF em aplicações geotécnicas e de construção civil é uma prática consolidada, sendo abundante o número de estudos apontando sua utilização bem sucedida. Sua utilidade na agricultura como um dos componentes de solos fabricados, tem sido reportada por diversos estudos como viável e segura. De maneira geral, a utilização das ADF na agricultura e em práticas de remediação são ainda práticas incipientes, mas que possuem aplicabilidade e perspectiva de crescimento.

No Brasil, o reaproveitamento do resíduo só é permitido como artefatos de concreto, sem função estrutural e agregado para misturas asfálticas através da Decisão de Diretoria da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB N° 152 (2007) e resoluções estaduais, como, por exemplo a Resolução Estadual do Conselho Estadual de Meio Ambiente - CONSEMA N° 011 (2008). Estas atividades são normatizadas pela NBR 15.702 da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2009). Atualmente uma comissão de Estudos de Resíduos de Fundação ABNT/CB-59, procura encontrar novos padrões de referência para que outras aplicações para o resíduo também possam ser utilizadas (ABNT, 2011).

Todavia, o percentual de reaproveitamento do resíduo no Brasil é ainda baixo. Não só devido à preocupação com relação ao potencial de contaminação destas areias que ainda é grande, mas também por

barreiras como a falta de acesso às informações de fácil entendimento e de linguagem não científica por parte da opinião pública, o baixo valor unitário das areias virgens, a falta de mercado organizado que conecte as fontes produtoras aos usuários e de políticas públicas eficazes. Estes pontos são apontadas como as principais causas da limitação das práticas de reutilização.

## 1.2 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado na seguinte sequência: no Capítulo 2 serão apresentados os objetivos e no Capítulo 3, de revisão bibliográfica, serão abordados temas relacionados com a reutilização das Areias Descartadas de Fundação bem como, da sustentabilidade do setor de fundição de maneira geral. Em seguida, no Capítulo 4 são apresentadas os materiais e métodos utilizados para a análise das amostras de ADF estudadas e no Capítulo 5 e 6 são apresentados os resultados e discussões, e, as conclusões do trabalho, respectivamente. Por fim, são apresentadas algumas recomendações para trabalhos posteriores e as bibliografias citadas.

Entretanto, antes de iniciar os capítulos seguintes é necessário que alguns termos utilizados pelas indústrias e as agências reguladoras sejam esclarecidos. Os termos “reuso” ou “reutilização” implicam na utilização de materiais descartados, com algum nível de beneficiamento dentro das plantas industriais. Entretanto, as indústrias se referem a isto pelas operações de recuperação e regeneração das areias. Já o termo “reciclagem” significa a utilização de materiais descartados fora do local gerador, isto é, as ADF são transportadas pelas fundições para algum terceiro lugar, onde ele será incorporado como matéria-prima em outros

processos. Porém, as fundições se referem a isto como operações de reuso ou reutilização (LEIDEL *et al.*, 1994).

Os termos também podem ser explicados da seguinte forma: as fundições classificam suas operações por reciclagem interna: representada pelas operações de recuperação e a regeneração; e reciclagem externa: representada pela reutilização de suas areias em aplicações fora do processo produtivo original (FAGUNDES *et al.*, 2009).

Neste trabalho os termos empregados seguiram a lógica das fundições, ou seja, regeneração e recuperação para processos internos e reutilização para aplicações externas, por serem estes termos os mais encontrados na literatura internacional.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade técnica e ambiental das possibilidades de reaproveitamento das areias descartadas de fundição existentes e examinar amostras de ADF com relação a sua viabilidade ambiental.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Diagnosticar causas para o baixo percentual de reutilização das areias descartadas de fundição no Brasil.

- Comparar os caminhos adotados pelos países mais avançados na reutilização das areias descartadas de fundição com os caminhos tomados no Brasil com relação às legislações vigentes.

- Avaliar a segurança ambiental de amostras de areias verdes, a partir da análise das suas respectivas concentrações de metais e compostos orgânicos, bem como seus graus de toxicidade;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

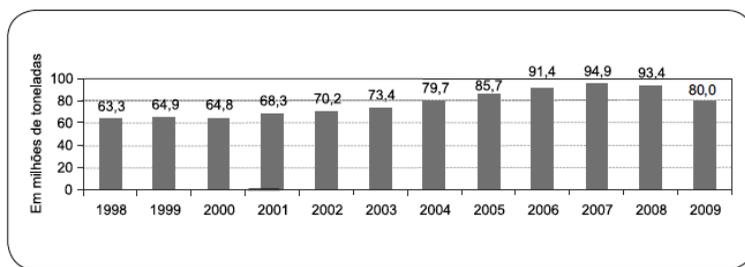
A indústria da fundição é conhecida como altamente poluidora, talvez, pelo fato de ser confundida, com o setor siderúrgico, ou também pelo fato de décadas anteriores, despejarem seus poluentes na atmosfera, através dos seus fornos de fusão. Hoje, o grande problema das empresas de fundição são os seus resíduos sólidos (BONET *et al.*, 2003)

As fundições podem ser consideradas como paradoxais, pois ao mesmo tempo que recicla rejeitos metálicos (sucatas provenientes de estamparias, cutelarias, forjarias e da obsolescência de equipamentos) também utiliza quantias enormes de recursos naturais como areias e sistemas ligantes, podendo gerar até 40 tipos de resíduos sólidos, como, areias descartadas de fundição (ADF), poeira de filtros, escórias, lamas de depuração, finos de rebarbação e limpeza etc. Destes, as areias descartadas são responsáveis por cerca de 86% do volume total de resíduos gerados (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000).

O processo de fundição consiste basicamente na fusão de um metal que é vazado em um molde, e, ao solidificar-se gera uma peça com o formato desejado. 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 (branco, nodular etc.) e aço e, as fundições não ferrosas fundem outros metais como alumínio, latão/bronze, cobre etc. (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000).

Fundições ferrosas são as grandes geradoras de areia de fundição, compreendendo mais de 90% do montante total das ADF produzidas. Entre os fundidos não ferrosos o alumínio possui a maior importância comercial, tanto no Brasil como internacionalmente. No mundo, cerca de 75% dos fundidos não ferrosos são produzidos em alumínio. Esse percentual chega a 90% no Brasil (CASOTTI *et al.*, 2011).

A produção global de fundidos tem alcançado valores superiores a 80 milhões de toneladas, aumentando progressivamente com o passar dos anos, excetuando os anos de 2008 e 2009, devido a Crise Econômica Financeira Global (Fig.1). Os fundidos são utilizados, principalmente, na indústria de infraestrutura, siderurgia e automotiva (MODERN CASTING, 2010).



**Figura 1. Produção global de fundidos. Fonte: (MODERN CASTING, 2010)**

O Brasil, em 2010 se encontrava no 7º lugar mundial de produção de fundidos, com 2,3 milhões de toneladas em 1.331 fundições (90% delas micro, pequenas e médias empresas, concentradas principalmente na região sul e sudeste do país) gerando aproximadamente 3 milhões de toneladas de ADF por ano (CASOTTI *et al.*, 2011).

Com relação ao número de plantas de fundição, a fundição brasileira é o 6º parque produtor no Mundo operando com um aproveitamento da ordem de 88% da capacidade instalada media do ano de 2008. Faturou neste mesmo ano US\$ 11 bilhões, sendo 14% com a receita na exportação de peças, que em tonelagem representou 18,3% da produção total (MME e BIRD, 2009).

A China é o 1º parque produtor contando com 26.000 fundições produzindo 44% da produção mundial com perspectivas de investimentos maciços de otimização estrutural e qualificação de mão de obra (Fig. 2) (CFA, 2011).

	1998	2009	Ranking 2009
China	10.997	26.000	1º
Índia	6.000	4.600	2º
EUA	2.950	2.060	3º
Japão	1.318	1.697	4º
Rússia	1.900	1.350	5º
Brasil	1.034	1.331	6º
Turquia	1.052	1.246	7º
Itália	410	1.121	8º
Ucrânia	1.044	960	9º
Coreia	722	873	10º

**Figura 2. Número de plantas de fundição. Fonte: (MODERN CASTING, 2010)**

No Brasil, o setor empregava, em 2008, 59.721 pessoas, atingindo então um índice de produtividade de 56,2 t/homem/ano, quase o dobro do verificado dez anos atrás, porém, inferior ao mesmo índice das fundições em países mais desenvolvidos (Espanha: 77; Alemanha: 119; Estados Unidos: 138 t/homem/ano). A evolução do efetivo e do índice de produtividade no setor, está apresentada na figura 3.

ANO	No DE EMPREGADOS	PRODUTIVIDADE		
		t/ano/homem	PRODUTIVIDADE COMPARADA t/ano/homem	
1995	52.517	30,7	ESTADOS UNIDOS	138,0
			ALEMANHA	118,7
2000	40.635	44,6	ESPANHA	77,0
			CANADÁ	57,9
2005	57.719	51,4	FRANÇA	51,6
2006	57.961	53,2	MÉXICO	43,7
2007	57.314	56,7	RÚSSIA	22,5
2008	59.721	56,2	CHINA	18,7
			ÍNDIA	9,2

**Figura 3. Emprego e produtividade no setor brasileiro de fundição e comparado ao cenário internacional. Fonte: (MME e BIRD, 2009)**

Houve uma evolução positiva do índice de produtividade da fundição brasileira, passando de um patamar semelhante ao da Rússia para o nível de países relevantes na produção mundial de fundidos, como França e Canadá (MME e BIRD, 2009).

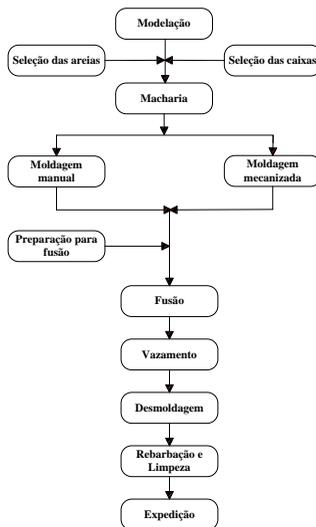
De maneira geral, o Setor Brasileiro de Fundição deverá elevar sua capacidade do nível de 3,9 Mt/ano (atuais) para a casa dos 10 Mt/ano até 2030, o que exigiria vultuosos investimentos, como calculado a seguir: (a) ampliação da capacidade 10,0 Mt/ano; (b) investimento médio unitário US\$1.500/t; (c) investimento total US\$15 bilhões; (d) investimento anual (em 20 anos) US\$750 milhões (MME; BIRD, 2009).

Os elevados montantes a investir no setor de fundição, estão de certa forma, carentes de financiamentos e de benefícios fiscais que incentivam o interesse de pequenas e médias empresas em investir na produção de peças. Sendo que muito trabalho ainda precisa ser feito para manter ou melhorar padrões de competitividade.

### 3.1.1 Etapas e processos de fundição

A base do processo de fundição é a obtenção de peças metálicas a partir da fusão de peças metálicas e do vazamento das mesmas em um molde. O processo de fundição pode ser realizado por gravidade, pressão, centrifugação ou vácuo.

As etapas principais do processo podem ser visualizadas no fluxograma abaixo proposto por OLIVEIRA (1998) (Fig. 4).



**Figura 4. Fluxograma do processo de fundição. Fonte: (OLIVEIRA, 1998).**

Tais etapas podem assim ser descritas da seguinte maneira (adaptado de CASOTTI *et al.*, 2011):

- *Fabricação do modelo da peça*: O primeiro passo para a obtenção do fundido é a confecção de um modelo com o formato da peça final. O modelo pode ser confeccionado em madeira, metal, plástico, gesso, isopor, resina etc. Atualmente a confecção de protótipos

de modelos pode ser realizada a partir da utilização de softwares e com o auxílio de lasers, evitando assim desperdícios e testes na linha de produção. Exemplos de tecnologias automatizadas para a fabricação de modelos podem ser encontrados em RODRÍGUEZ *et al.* (2012)

- *Confecção do molde.* O molde é o dispositivo no qual o metal fundido é despejado 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.

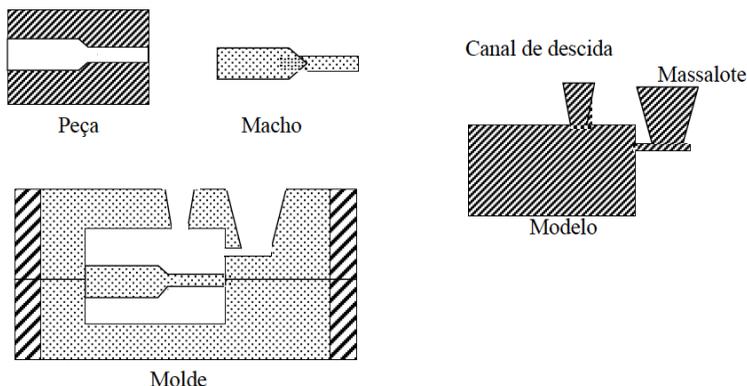
- *Confecção dos machos:* Os machos são colocados nos moldes antes que estes sejam fechados para receber o metal líquido. Diferentemente do molde, que é uma peça em areia que delimita as partes externas da peça fundida, o macho é uma peça em areia que delimita as partes internas (vazios). Durante o vazamento, o macho fica completamente envolto em metal líquido.

- *Fusão.* Nessa fase, o metal é fundido em um forno, que pode ser de indução, cubilô ou outro.

- *Vazamento.* O metal líquido é transferido do forno para a panela de vazamento, que despejará o metal no molde através de um canal de descida.

- *Rebarbação e limpeza:* Remoção do metal excedente na superfície da peça. Essa remoção pode ser feita com corte por disco abrasivo ou por fusão localizada. Após a remoção, essas áreas precisam de acabamento superficial. É necessária a retirada de incrustações de areia do molde na peça fundida. Essa limpeza é feita, em geral, com jatos abrasivos.

A figura 7 ilustra algumas das partes de um molde de areia citadas.



**Figura 5. Partes de um molde em areia. Fonte: (MARTINS e ALMEIDA, 2001)**

Estas etapas são empregadas em diferentes processos, os quais nada mais são do que uma variação destas etapas com algumas particularidades. Dentre os processos mais conhecidos estão: moldagem em areia verde (*Green sand mold*), areia silicato/ $\text{CO}_2$ , caixa à frio (*Cold-box*), Pep Set, cura à frio (*no-bake*), moldagem em casca (*Shell*), caixa à quente (*Hot-box* ou *Warm-box*), Cera perdida (ou Microfusão) e Molde permanente – (Coquilha e fundição sob pressão).

Estes processos podem ser utilizados individualmente ou em combinação. Sendo os principais resíduos gerados: finos de rebarbação, pedaços de machos, areia de moldagem, escória e resíduos de rebarbação e limpeza. A seguir, são descritos alguns destes processos utilizados:

- **Moldagem em areia verde**

Virtualmente, todos os moldes de areia usados em fundições de ferro são do tipo areias verdes (SIDDIQUE *et al.*, 2010). Correspondendo 90% volume de fundidos nos Estados Unidos (FHWA, 2004) e 80% no Brasil (BONET *et al.*, 2003). E por ser o mais abundante, será o foco deste trabalho, todas as amostras estudadas foram provenientes do sistema em areia verde.

É o processo mais rápido, econômico e convencional utilizado, onde o ligante é a argila bentonita umedecida. Entretanto, a moldagem em areia verde possui uma limitação quanto a peças mais complexas e que exigem um acabamento superficial de melhor qualidade. Nestes casos, as fundições adotam outros sistemas de moldagem (CILLA; MORELLI, 2011).

- ***Cold box***

Considerado um processo de caixa fria, o *Cold Box* é caracterizado pela utilização de 2 partes de resinas, conhecidas como resina parte 1 e parte 2. Este processo elimina a necessidade de cura por calor que pode ser cara e inconveniente. O ciclo de cura é relativamente rápido e pode ser completado em segundos. O processo é adequado tanto para a moldagem quanto para a macharia. Uma vantagem deste processo é a possibilidade de regeneração da areia que pode ser atingida em taxas de até 99%.

- ***Pep Set***

É um processo de cura à frio, cuja composição é similar ao processo de *Cold Box*, é elaborado com duas partes de resina (parte 1 e parte 2). Um catalisador líquido é adicionado a uma das partes de resina

proporcionando um processo de cura mais lento, o que possibilita um melhor manuseio na moldagem. O processo de *Pep Set* tem como característica o baixo odor e a boa fluidez da areia.

- **Em casca (*Shell*)**

A confecção de um macho através do processo de *Shell Molding* proporciona maior precisão das peças, com tolerâncias dimensionais mais apertadas e maior rigor da forma, com menor rugosidade superficial, maior rapidez na fabricação e maior facilidade de liberação dos gases que o processo em areia verde. Porém este é um processo limitado à execução de peças pequenas e médias. A cura mais utilizada é a quente. As resinas mais empregadas são poliéster, ureia formaldeído ou fenol formaldeído.

Uma vantagem de se fabricar machos através deste processo é que, por receber uma cobertura de resina, a areia resultante do processo pode ser totalmente reciclada e aplicada em outras utilizações, após ser passada por um tratamento de calcinação.

-***Cera perdida ou Microfusão***

No processo de cera perdida ou microfusão, os modelos são produzidos em cera, por meio do vazamento de cera líquida em uma matriz metálica (aço ou alumínio). Os moldes são compostos de uma lama refratária especial (feita com sílica ou zircônia, misturada a aglomerante e outros componentes), que, após o endurecimento, fica com aparência similar à da cerâmica.

O metal líquido é vazado dentro da casca em cerâmica. Após a solidificação da peça em metal no interior do molde, este é quebrado, finalizando assim o processo de fundição. Como vantagens, esse método

apresenta um ótimo acabamento superficial e facilidade de liberação dos gases pelo molde, além de permitir a produção de peças com desenhos complexos. Como desvantagens, destacam-se o custo elevado de fabricação e a limitação do tamanho das peças que podem ser produzidas.

Como o processo de fundição por cera perdida permite excelente acabamento superficial e caracteriza-se pela estreita tolerância dimensional das peças, também é conhecido como processo de fundição de precisão. Tais fundidos têm alto valor agregado e são utilizados pela indústria aeroespacial, de geração de energia, nuclear, médica e automotiva.

#### **- Molde permanente – fundição por gravidade (coquilha)**

Os moldes metálicos (também denominados coquilhas) são feitos, geralmente, em aço ou ferro fundido e são usados cerca de 100 mil vezes ao longo de sua vida útil. Como o custo do molde é elevado, o processo é mais adequado para a produção em escalas elevadas. A fundição em moldes metálicos está restrita a fundidos de metais cuja temperatura de fusão é mais baixa do que a do aço ou ferro fundido. Costuma ser usada para a produção de peças em ligas de chumbo, zinco, alumínio, magnésio e bronze.

Em geral, as peças obtidas por esse processo são pequenas e de formatos simples e requerem mais uniformidade, melhor acabamento e maior resistência mecânica que as permitidas pelo processo com molde de areia. Bielas, pistões e coletores de admissão costumam ser fabricados por esse processo.

#### **- Molde permanente – fundição sob pressão**

O processo de molde permanente consiste em forçar a penetração do metal líquido na cavidade do molde metálico, também conhecido como matriz, por meio de pressão. A injeção do metal líquido contido na câmara de injeção para dentro da cavidade do molde (em geral, fabricado em aço) é feita com a ação de pistões.

O figura 8 resume e compara alguns processos de fundição abordados:

Propriedades	Areia verde	Shell	Cera	Molde metálico (gravidade)	Molde metálico (injeção)
1. Tolerância dimensional	1,2 mm a 3,8 mm	0,25 mm a 5 mm	0,02 mm a 3,8 mm	2,5 mm a 7,5 mm	2,5 mm a 12,5 mm
2. Peso fundido	“Ilimitado”	115 Kg	45 Kg	45 Kg	35 Kg
3. Espessura mínima	2,5 mm	2,5 mm	1,6 mm	3,2 mm	0,8 mm
4. Acabamento superficial	Razoável	Bom	Bom	Bom	Ótimo
5. Custo	Baixo	Médio	Alto	Alto	Muito alto
6. Capacidade de fundição de peças complexas	Razoável	Bom	Ótimo	Razoável	Bom
7. Gama de ligas que podem ser fundidas	“Ilimitada”	“Ilimitada”	“Ilimitada”	Indicado para Alumínio e cobre	Indicado para alumínio

**Figura 6. Comparação entre processos de fundição. Fonte: (CASOTTI *et al.*, 2011) (Adaptado)**

### 3.1.2 Consumo de energia

As fundições requerem quantidades substanciais de energia, muitas vezes na forma de eletricidade gerada por combustíveis fósseis ou disparo direto de coque ou gás natural. A maior parte desta energia é utilizada na fusão do metal, mas quantidades crescentes de energia têm

sido utilizadas para atender às especificações do cliente. A energia consumida por tonelada vendida de fundidos é de 10,1 e 9,3 milhões de BTU/t, nos Estados Unidos e no Reino Unido respectivamente. Um total anual variando de 154 a 216 trilhões de BTUs (DALQUIST e GUTOWSKI, 2004)

Deste total, a maioria da energia é gasta na preparação do metal (55%) e na preparação do molde (20%). Como pode ser visualizado na figura 9:



**Figura 7. Energia necessária para cada etapa do processo de fundição. A energia total necessária é de entorno 10 MBTU/t, mas varia por metal e tipo de forno usado. Fonte: (DALQUIST e GUTOWSKI, 2004) (traduzido)**

A indústria do alumínio é a maior consumidora industrial de energia elétrica. Chega a consumir cerca de 1% de toda a energia gerada no mundo e o equivalente a cerca de 7% de todo o consumo industrial (INTERNATIONAL RIVERS NETWORK, 2003). No Brasil, a

indústria do alumínio é responsável por mais de 6% do total de energia elétrica consumida, incluindo a proveniente de autogeração.

O mercado e o custo da energia, de acordo com a tendência mundial, irão em breve fazer com que a redução nos gases de efeito estufa seja uma necessidade econômica para todas as fundições, em adição a necessidade legal. Aumento nos custos de coque, eletricidade e gás natural devido a inflação e crescimento das economias mundiais irá fazer com que o custo da energia de queima aumente. Dependendo da fonte, as taxas de eletricidade são projetadas para aumentar de 20 a 30% de 2008 a 2013 devido ao aumento da demanda e da legislação quanto às emissões. Sabe-se que o efeito dos impostos sobre a energia de queima terá um impacto muito grande nos próximos anos. (MODERN CASTING, 2008).

A Associação Americana da Indústria estimam custos de U\$55-64/t de dióxido de carbono emitido em 2020 e U\$228-271/t em 2030. Assim, para se tornarem mais sustentáveis e competitivas as fundições devem mirar nas fontes de gases de efeito estufa, as quais são responsáveis, podendo estas ser diretas (queima de gás, carvão e outros combustíveis) ou indiretas (compra de energia elétrica). E sendo assim, qualquer redução no consumo de eletricidade irá produzir uma redução das emissões (MODERN CASTING, 2008).

A redução do consumo de energia pode ser feita de diversas maneiras, como através de um plano de gestão de energia, mas também pelo aprimoramento e automatização dos processos, principalmente nas etapas de preparação do metal e dos moldes que correspondem juntas a 70% do consumo de energia (MODERN CASTING, 2008). Mas

também, pela substituição de equipamentos antigos por equipamentos mais modernos e eficientes, implementação do “design verde” das plantas (como será tratado adiante) e a reutilização dos subprodutos, destacando entre eles a ADF. Como citado no Capítulo 1 de Introdução, a reutilização das ADF pode contribuir para a economia de bilhões de BTU de energia por ano, que poderão ser posteriormente investidos na produção.

### 3.2 AREIA DE FUNDIÇÃO

A indústria de fundição utiliza areias para criar moldes e machos que dão forma às peças de metais. Estas areias são chamadas de areia base, areia virgem ou mesmo areia convencional. As areias possuem a habilidade de absorver e transmitir calor, pois permitem que os gases envolvidos durante o processo de moldagem passem por seus grãos (CAREY, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Fundição – ABIFA, o índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 a 1.000 Kg 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 (COSTA *et al.*, 2007).

Embora exista um grande número de tipos de areia utilizadas pela indústria de fundição (exemplos: Sílica -  $\text{SiO}_2$ ; Cromita -  $\text{FeCr}_2\text{O}_5$  ou  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; Olivina -  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$  e Zirconita -  $\text{ZrSiO}_4$ ), a areia mais comum utilizada é a areia de sílica (dióxido de silício  $\text{SiO}_2$ ), por causa da sua larga disponibilidade e relativo baixo custo (CAREY, 2002). A

figura 10 mostra uma comparação entre as diferentes areias base disponíveis.

CARACTERÍSTICAS/ AREIAS	SÍLICA	ZIRCONITA	CROMITA	OLIVINA
COR	Marrom amarelado	Marrom claro	Preta	Cinza esverdeado
FORMATO DE GRÃO	Arredondado até angular	Arredondado até angular	Angular	Angular
EXP. TÉRM. - 1600 °C (mm/mm)	0,013	0,003	0,005	0,006
PTO DE FUSÃO (°C)	1370 – 1760	2040 – 2200	1760 – 1982	1426 – 1760
REATIV. QUÍMICA	Ácido-neutro	Ácido-neutro	Básico-neutro	Básico
MÓD. FINURA - AFS	25 – 180	95 – 160	50 – 90	40 - 160
SIST. CRISTALINO	Hexagonal	Tetragonal	Cúbica	Ortorrômbica
CLIVAGEM	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	(010) (100)
PESO ESPEC. (g/cm <sup>3</sup> )	2,65	4,68	4,4 – 5,2	3,2 – 4,8
ÍND. DE REFRAÇÃO	1,54 – 1,56	1,92 – 2,02	2,00 – 2,12	1,63 – 1,69

**Figura 8. Principais características das areias-base. Fonte: (PEIXOTO, 2003)**

No caso da areia de sílica, a areia base pode ser também chamada de areia industrial. O termo areia industrial contempla areias e quartzitos alterados, com elevado teor de sílica (SiO<sub>2</sub>), utilizada para vários fins industriais. São obtidas a partir de sedimentos arenosos, arenitos e quartzitos, com granulometria típica entre 0,5 e 0,1 mm (MME; BIRD, 2010). E é normalmente de melhor qualidade que aquelas tipicamente utilizadas na construção civil (SIDDIQUE *et al.*, 2010). Uma fundição de grande porte, como por exemplo a Tupy S.A. (maior fundição da América Latina) localizada em Joinville (SC), chega a

consumir 150.000 t/ano de areia industrial (oriundas do Estado de Santa Catarina) (FERREIRA, DAITX, 2003).

Além da areia base, para formar as areias de fundição são utilizados também ligantes e em alguns casos, aditivos carbonáceos e aditivos celulósicos. E de acordo com o sistema ligante utilizado elas podem ser divididas em dois tipos genéricos principais: as **areias verdes**, que utilizam sistemas ligantes a base de argila e, as **areias quimicamente ligadas** (ou resinadas, ou fenólicas, ou de macharia ou mesmo “*o’bake*”) que são feitas com sistemas a base de resinas sintéticas (WINKLER; BOL’SHAKOV, 2000). Estes dois sistemas são detalhados nos subitens adiantes.

As areias são normalmente recuperadas por vários ciclos dentro do processo de fundição, entretanto, existe um número limitado de vezes que essas areias podem ser efetivamente reinseridas dentro do processo, pois os grãos de areia perdem o formato angular necessário para a formação dos moldes. Quando as areias não podem ser mais reintroduzidas no processo elas são descartadas recebendo o nome de areias descartadas de fundição (ADF) (JAVED; LOVELL, 1994; USEPA, 2002a; ZANETTI; FIORE, 2003).

De maneira geral, a maior parte das ADF é classificada como um resíduo não perigoso tanto no Brasil (Classe II-A pela NBR 10.004) (ABNT, 2004a), quanto nos Estados Unidos (USEPA, 2002a). E, mesmo tendo boas propriedades de engenharia, são na maioria dos casos dispostas em aterros industriais (Fig. 11) ao invés de reaproveitadas (ABICHOU *et al.*, 2004).



**Figura 9. Aterro industrial. Fonte: (PEREIRA, 2005)**

### **3.2.1. Areia verde**

Os principais componentes do sistema de areia verde são: areia de sílica de alta qualidade (85-95%), argilas (4-10%), aditivos carbonáceos (2-10%) (ex: carvão mineral ou betuminoso, celulose, amido) e água (2-5%) (SIDDIQUE; NOUMOWE, 2008).

As areias verdes são na verdade de coloração preta devido à presença de material carbonáceo e contêm grande porcentagem de partículas finas ( $< 150 \mu\text{m}$ ). O termo verde não está relacionado à cor e a nenhum valor de produção mais limpa, e sim por causa da adição de água à mistura que fornece a “resistência verde”. Resistência verde é a capacidade de um material parcialmente curado submeter-se à remoção do molde e ser manuseado sem distorção (SIDDIQUE *et al.*, 2010). A figura 12 mostra o aspecto físico típico das areias verdes de fundição.



**Figura 10. Aspecto físico típico da areia verde. Fonte: (CARNIN, 2008)**

As argilas utilizadas nas areias verdes incluem silicatos de alumina hidratada, conhecidas como bentonitas. Suas propriedades fornecem coesão e plasticidade no estado verde (estado úmido) e alta resistência quando seco. As Bentonitas são formadas por lamelas, sendo classificada pela espessura das mesmas. Elas são as argilas mais utilizadas em fundição e ocorrem naturalmente em duas formas: bentonita sódica e bentonita cálcica. Bentonita sódica tem a capacidade de expandir significativamente quando misturada com água, tendo o volume original aumentado de 10 a 20 vezes quando completamente molhada e tem alta temperatura de combustão em torno de 1.288 °C. Já a bentonita cálcica não expande como a bentonita sódica e possui uma temperatura de combustão menor (1.066 °C) e, por isso, é menos durável que a bentonita sódica (CAREY, 2002).

Atualmente, é muito comum a utilização da bentonita na forma ativada. A ativação da bentonita cálcica é realizada por meio de carbonato de sódio, resultando em significativo aumento da absorção de

água e uma melhora nas propriedades mecânicas da bentonita (HOLTZER *et al.*, 2011).

Os aditivos carbonáceos entram parcialmente em combustão na presença de metal fundido levando a geração de vapores orgânicos. Comumente é utilizado como aditivo o pó de carvão, que é uma mistura entre carbono fixo, cinzas, água e enxofre. É um material de origem mineral sem nenhum tratamento químico posterior, usado para promover a geração de Carbono Vítreo (ROSSETTO, 2010). E é este o responsável pelo acabamento superficial e pela desmoldabilidade da peça, prevenindo defeitos provocados por atmosfera oxidante como sinterização, reação metal/molde, porosidades e expansão (ROMANUS, 1991).

Aditivos celulósicos, tais como a serragem, amido, casca de arroz, são usados para absorver a umidade, evitando defeitos de expansão nos moldes e podem melhorar a fluidez das areias (BONET *et al.*, 2003).

A característica principal da água na mistura da areia de moldagem é tornar possível a propriedade coesiva dos elementos da mistura através do aumento da umidade. Além disso, as areias verdes são reportadas por conter também compostos como MgO, K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub> (SIDDIQUE *et al.*, 2010). Algumas das matérias primas podem ser vistas na figura 13.



Figura 11. Matérias-primas da Areia de Fundição. Fonte: (PEREIRA, 2005)

### 3.2.2 Areias quimicamente ligadas

Como já foi citado anteriormente, as areias quimicamente ligadas possuem diversas denominações e podem ser chamadas de areias resinadas, fenólicas, de macharia ou mesmo “o’bake”. Estas areias se diferenciam das areias verdes por utilizarem ligantes/resinas orgânicas para criar tanto machos, quanto, em alguns casos, como nos sistemas *Pep-Set*, comuns em fundições de aço, moldes. As resinas mais utilizadas serão detalhadas no subitem a seguir. Os processos que utilizam estes ligantes foram desenvolvidos para resolver problemas de velocidade de endurecimento, resistência e capacidade do molde de se colapsar e melhoria na qualidade da peça metálica produzida (BANKS e SCHWAB, 2010; CASOTTI *et al.*, 2011).

De maneira geral, com relação à sua composição, as areias quimicamente ligadas são tipicamente 97-99% areia de sílica em peso, 1-3% de resinas e, em alguns casos, pó de carvão (FOX *et al.* 2011). Os sistemas de areias quimicamente ligadas costumam necessitar aproximadamente de 2-3% de água como solvente ou catalisador para ativar os ligantes orgânicos. Estas areias são geralmente de cor clara e de textura mais grossa que as areias verdes (WINKLER e BOL’SHAKOV, 2000). A figura 14 mostra exemplos de subprodutos de

areias quimicamente ligadas que serão destinados ao processo de regeneração.



**Figura 12. Exemplos de subprodutos do sistema de areias quimicamente ligadas. Fonte: (MASIERO, 2002)**

As temperaturas experimentadas pelas areias quimicamente ligadas variam de 1510 °C na interface com o ferro fundido, diminuindo para 50 a 300 °C à diversos centímetros de distancia da interface, ao longo do macho (WANG *et al.* 2006).

Paradoxalmente, depois de suportar a exposição ao metal fundido e subsequente resfriamento, a resina deve então desintegrar-se durante o *shake-out*, de modo que a areia possa ser removida das cavidades da peça fundida produzida. Posteriormente, esta areia fornece carga para o próximo ciclo de moldagem em areia verde (FOX *et al.* 2011). Com exceção a areia da interface que é considerada areia queimada (parte superficial que entra em contato com as maiores temperaturas) e normalmente é diretamente descartada. Em algumas fundições, principalmente as que produzem peças pequenas, a areia

queimada pode ser responsável pela maior parte do excedente de areia gerado.

- *Resinas*

O termo resina é um termo genérico de uma classe de substâncias que possuem uma composição química complexa, alto peso molecular e ponto de fusão indeterminado. Estes compostos apresentam a propriedade de polimerização ou “cura”, isto é, fusão de várias moléculas para formar longas cadeias moleculares. Ao se polimerizarem, as resinas sintéticas endurecem formando blocos de material sólido e quimicamente inerte. A reação de polimerização é normalmente iniciada por certos reagentes químicos, como ácidos fortes ou ésteres, ou por condições físicas, como calor ou radiação.

As resinas sintéticas podem ser classificadas em dois grandes grupos, de acordo com a sua propriedade final:

- **Resinas termoplásticas:** têm a propriedade de sempre amolecer sob a ação do calor e de enrijecer quando resfriadas.

- **Resinas termoestáveis ou termofixas:** são compostos que ao se solidificarem (curarem) tornam-se produtos insolúveis, infusíveis, rígidos e estáveis. A cura é o desencadeamento de uma ou mais reações químicas complexas, como condensação, reticulação, polimerização, etc (MARIOTTO, 200-?).

As principais matérias-primas empregadas na produção de resinas sintéticas para moldagem em areia são: Metanol (álcool metílico); Formol (formaldeído, aldeído fórmico); Fenol; Ureia e Álcool furfurílico (furfurol) (MARIOTTO, 200-?).

Normalmente, as resinas mais utilizadas são: as resinas fenólicas, também chamadas resinas fenol-formol (FF), e podem ser produzidas por processo alcalino ou ácido, resultando em resinas alcalinas ou Resóis e resinas ácidas ou Novolacas. Vários derivados fenólicos são utilizados na preparação dessas resinas, entretanto o fenol propriamente dito é o mais empregado. Dentre os aldeídos, embora sejam utilizados acetaldeído, benzaldeído ou ainda furfuraldeído, na realidade o formaldeído é empregado quase que em 100% dos casos, como fonte de aldeído na produção de resinas fenólicas (SCHEUNEMANN *et al.*, 2004).

As resinas uréicas, também chamadas de ureia-formol (UF), são resinas sintéticas termofixas podendo ser produzidas com diversas composições moleculares, puras ou modificadas por outros compostos, resultando em resinas especiais, como, por exemplo, as modificadas com álcool furfúrflico (AF).

E as resinas furânicas, que são resinas complexas, com três componentes ativos: ureia-formol/álcool furfúrflico (UF/AF) ou fenol-formol/álcool furfúrflico (FF/AF). São resinas líquidas e termofixas, catalisadas por sistemas ácidos.

Além disso, as resinas são normalmente ativadas por catalizadores utilizados em conjunto com as resinas para promover sua polimerização ou cura. De forma geral, as resinas fenólicas Novolacas de cura a quente utilizam como conversor a hexamina que, pela ação do calor, se desdobra em amoníaco e formol, promovendo a reação de cura. Já as resinas de cura a frio utilizam como conversores alguns ácidos fortes. Os ácidos mais frequentemente utilizados com resinas furânicas

são o ácido fosfórico, o ácido paratolueno sulfônico (PTSA) e o ácido xileno sulfônico (XSA). O ácido fosfórico e suas misturas são recomendados para uso apenas com resinas do tipo uréica-furânica. Estes conversores geralmente impossibilitam a recuperação da areia devido aos fosfatos formados que permanecem na areia e causam redução da resistência do molde e absorção de fósforo pelo metal. Os ácidos paratolueno sulfônico e xileno sulfônico podem ser usados com todos os tipos de resinas furânicas. Não impõem restrições à recuperação de areia pois decompõem-se facilmente, juntamente com a resina, durante o vazamento do metal. Alguns sistemas de moldagem, pelo processo de cura a frio, utilizam resinas curadas por ésteres (MARIOTTO, 200-?). Os processos utilizados para fabricar machos Novalacos, UF e Furânicos são normalmente *Shell*, *Cold box*, e *Warm box*, respectivamente (CAREY, 2002).

Os sistemas de areias quimicamente ligadas constituem uma das principais fontes de poluição das fundições com gases tóxicos, representando em até 70% das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV<sup>2</sup>) (FOX *et al.* 2011). O conteúdo de componentes tóxicos (fenol, formaldeído etc.) presente nos ligantes orgânicos é normalmente liberado ao sofrer ação das altas temperaturas e em presença de componentes clorados podem levar à formação de dioxinas policloradas (CILLA e MORELLI, 2011).

Já com relação às resinas de cura a frio, alguns dos esforços mais recentes no seu desenvolvimento têm-se concentrado na obtenção

---

<sup>2</sup>COV são definidos como compostos orgânicos voláteis com comprimento de C6-C16 de hidrocarbonetos, por nomenclatura de fundição.

de resinas de baixo odor e livres de formaldeído. As necessidades principalmente pelas fundições de aço por resinas ecologicamente corretas, mas que não produzam defeitos de fundição, motivaram o desenvolvimento de resinas fenólicas de cura a frio praticamente isentas de nitrogênio. Estas e outras iniciativas com objetivo de tornarem a atividade fundidora menos impactante são discutidas abaixo.

### 3.3 GERENCIAMENTO DAS ADF

Existem diversos modelos de Sistemas de Gestão Ambiental (SGA), como por exemplo, o Canadense *Responsible Care*, a Norma Britânica BS 7750, o Sistema Europeu EMAS (*Eco-Management and Audit Scheme*) e a norma da *International Standard Organization* - ISO 14.001. Cada um é específico no controle dos procedimentos de uma organização no desenvolvimento das suas atividades. Neste trabalho, no entanto, os sistemas não serão abordados de maneira específica, por estes já terem sido tratados anteriormente em dissertação encontrada na literatura nacional<sup>3</sup>. Concentra-se aqui então, na apresentação e discussão dos enfoques, ferramentas e processos utilizados atualmente pelas fundições com relação ao âmbito da responsabilidade ambiental.

#### 3.3.1 Separação dos resíduos sólidos

Durante a etapa de desmoldagem as peças entram na etapa de *shake-out*, que nada mais é que a quebra de pedaços do molde, que pode

---

<sup>3</sup>FAGUNDES, A. B. (2010). Mapeamento do gerenciamento das areias a verde de fundição no estado do Paraná sob a ótica da produção mais limpa : uma contribuição para o estabelecimento de estratégias. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná.

durar de 5 a 30 min. A quebra do molde pode ser feita com um simples golpe de martela ou pode ser feito com a vibração ou água de alta pressão. A areia resultante é enviada para a recuperação, onde será limpa e usada em um novo molde (DALQUIST e GUTOWSKI, 2004).

Normalmente, as fundições utilizam sistemas de triagem e separadores magnéticos para limpar estas areias, segregando as areias reutilizáveis do molde, dos pedaços de machos e de metais, separando assim, partículas de diferentes tamanhos. Mesmo quando este processo é executado eficientemente, comumente, o resíduo descartado é uma mistura de areias verdes e um porcentagem de até 20% de areia quimicamente ligadas. Entretanto, em algumas fundições, o processo de segregação dos resíduos não é empregado ou é ineficiente, o resíduo final de ADF é uma mistura de areias verdes, areias quimicamente ligadas e diversos outros materiais (KOFF *et al.*, 2008).

Além disso, mesmo depois desta etapa, a peça produzida, não está pronta para o cliente. Os canais, respiros e excesso de metal ainda precisam ser removidos pelas etapas de limpeza e acabamento das peças. Nestas etapas, areias remanescentes podem ser removidas por jateamento. Neste momento, é preciso separar os resíduos não ferrosos resultantes do jateamento dos outros resíduos não perigosos e das areias (USEPA, 1998a).

E durante a deposição dos resíduos sólidos nos aterros podem ocorrer ainda misturas das areias com outros tipos de resíduos sólidos de maior potencial de contaminação (como poeiras de filtros e escórias), gerando assim, uma situação de risco em que as fundições são responsáveis.

Principalmente em fundições não ferrosas, misturas de diferentes subprodutos foram reportadas por exceder os limites estabelecidos para elementos metálicos estabelecidos pela legislação americana (SIDDIQUE e NOUMOWE, 2008)

Dada a essa complexidade, verifica-se então, que fundições que não possuem sistemas eficientes de separação de resíduos, como é o caso de algumas fundições principalmente de pequeno e médio porte, que são a maioria no Brasil e no mundo, é necessário a adoção de medidas para organizar e melhorar seus processos produtivos e o sistema de gestão dos resíduos sólidos visando a melhoria deste panorama (MORAES *et al.*, 2007).

### **3.3.2 Recuperação**

A recuperação refere-se ao conjunto de operações que promovem o condicionamento da areia resultante da desmoldagem para reutilização no próprio processo que a gerou. As operações consistem na remoção de materiais metálicos e torrões e o resfriamento da areia. Além disso, as areias são filtradas para remover ligantes remanescentes e grãos finos que não são adequados para a remoldagem. Sendo por isto necessário a diluição da areia recuperada com areia nova. O excesso varia entre 2% a 5%, dependendo da velocidade de resfriamento e da quantidade de areia de macho por tonelada de metal líquido nos moldes (ABIFA, 1999).

Todas as perdas metálicas no processo de fundição (rendimento peça/metal estimado na faixa de 70%) são recicladas na própria fundição, complementando a carga dos fornos (sucata interna

recuperada). Na fundição ferrosa, por força desta reciclagem, são adquiridos apenas 1,08 t de metálicos por tonelada de peça (MORAES *et al.*, 2007).

Cabe ressaltar ainda que a filtração das areias verdes produz muita poeira a qual deve ser controlada e depositada propriamente.

### **3.3.3 Regeneração**

Os sistemas de regeneração consistem no tratamento físico, químico ou térmico do agregado refratário, permitindo a sua reutilização sem perda significativa de suas propriedades originais (GOOD, 1991).

A regeneração não deve ser confundida com a recuperação. A recuperação da areia é basicamente a reintrodução da areia utilizada sem o emprego de qualquer tratamento, apenas desagregando os grumos formados e removendo finos e pedaços metálicos (MARIOTTO, 1998).

Devido às dificuldades técnicas, a regeneração de areia verde para a reintrodução no sistema de areia verde é uma prática ainda limitada (PARK *et al.* 2012). Entretanto, a regeneração de machos e moldes de areias quimicamente ligadas é amplamente praticada (USEPA, 1998a). Atualmente, constitui uma alternativa técnica e economicamente viável dependendo dos volumes a regenerar, sendo considerada uma operação padrão nas fundições (PEIXOTO e GUESSER, 2003).

Alguns sistemas conseguem regenerar até 99% das areias. De um ponto de vista técnico, os processos de regeneração mecânica e térmica são os mais apropriados para recuperação de areia. Entretanto,

as areias ligadas com resinas de cura a frio podem ser regeneradas mecanicamente (MARIOTTO, 200-?).

No tratamento mecânico, a areia é submetida a uma agitação, fazendo com que haja atrito entre os grãos, provocando impactos entre os mesmos e entre as partes do equipamento utilizado. Este sistema é eficiente quando o revestimento de resina dos grãos (*oolitic layer*) é duro e frágil o suficiente para ser removido. Porém o sistema normalmente não remove integralmente este revestimento e proporciona grande desvio de granulometria, com consequentes perdas da ordem de 5 a 15% (MARIOTTO, 1998). Em consequência disso, são obtidos níveis de resistência mais baixos quando se usa areia recuperada mecanicamente, em comparação com areia nova.

No tratamento térmico, as resinas orgânicas são oxidadas na etapa de calcinação à uma temperatura normalmente entre 450 e 550 °C (ANDRADE *et al.*, 2005) podendo chegar até 700-800 °C. A aplicação de calor ou mesmo infravermelho, leva à formação de gases de muitos poluentes orgânicos que nem sempre são devidamente controlados, frequentemente causando impacto ambiental (PARK *et al.* 2012). Esta operação toma, do lado externo, 1 MBTU/t de areia processada (USEPA, 1995), ou aproximadamente 5,5 MBTU/t de metal fundido (ETBP, 1998).

A regeneração da areia através de processamento químico pode ser feita através da utilização de solventes orgânicos como, por exemplo, o estireno e também através do processo de oxidação avançado conhecido como processo *Fenton*. Neste processo, a carga contaminante é tratada com uma combinação de peróxido de hidrogênio e sulfato

ferroso (catalisador), utilizando a pressão atmosférica e temperatura na faixa de 20 a 40°C (SCHEUNEMANN *et al.*, 2004).

Ainda, as etapas de atrito, necessária em todos os sistemas de regeneração, fragmentam e desgastam os grãos de areia proporcionando a geração de uma maior quantidade de partículas finas. A fração fina (menor que 0,075 mm), possui uma maior área superficial e conseqüentemente uma maior reatividade e tende a acumular contaminantes, como óxidos alcalinos não removidos durante o processo de exaustão. Estes contaminantes atuam de forma negativa no mecanismo de cura do sistema ligante, sendo necessária a remoção das partículas finas (PEIXOTO e GUESSER, 2003).

Uma conseqüência importante da presença de partículas finas é a quantidade desproporcional de ligantes requerida para revestir sua superfície, devido à sua maior área superficial. E muitas vezes impedem que a resina seja dispersa uniformemente através dos grãos de areia, fazendo com que o ligante e os finos se aglomerem, limitando assim sua capacidade de ser reintroduzidas no processo. Essa limitação também acontece para as possibilidades de reutilização em aplicações externas. Assim, muito dos esforços das fundições vêm para tentar fazer com que o sistema de regeneração gere menos partículas finas (PEIXOTO, 2003).

Para isso, PARK *et al.* (2012), por exemplo, sugerem a adoção de uma operação, tida como economicamente viável, de estabilização da fração fina excedente utilizando um método de combustão de auto-propagação com resíduos de carvão (25%) e silicato de sódio (0,51-0,54%) à uma temperatura de sinterização de 1000 °C.

Além disso, BONIN *et al.* (1995), ressaltam que na busca de soluções para o custo de investimento do processo de regeneração, algumas fundições desenvolveram alternativas como o consorciamento de instalações, em que grupos de fundições se servem da mesma planta. Este sistema tem sido encontrado particularmente na Alemanha e no Japão.

Por fim, é evidente que, independentemente do método de reciclagem empregado, existe um ganho ambiental decorrente da diminuição da exploração de areia nova, aliado a um ganho econômico por parte das empresas, representado pela diminuição da compra de areia. Mas, isto não pode ser encarado como uma solução definitiva, uma vez que todos os métodos de reciclagem têm embutidos em seus processos gastos energéticos (energia elétrica, combustíveis fósseis, recursos naturais como a água, etc.), além do investimento em equipamentos (CILLA e MORELLI, 2011).

O ideal, é claro, é que o mínimo de matéria prima fosse utilizada e que o máximo pudesse ser recuperado no processo (MATOS e SCHALCH, 1997). Para isso, outras iniciativas estão sendo desenvolvidas e são discutidas a seguir.

### **3.3.4 Substituição de matérias primas**

Além das iniciativas para a recuperação e regeneração das areias, as fundições vêm desenvolvendo novas tecnologias para a substituição das matérias primas utilizadas por materiais menos poluentes.

Um exemplo a ser citado é a substituição dos ligantes orgânicos convencionalmente utilizados nas areias quimicamente ligadas por compostos orgânicos de origem vegetal, como é a resina poliuretana derivada de óleo de mamona (PUV). Este material é considerado ecologicamente correto, pois não agride o meio ambiente, é biodegradável, oriundo de fonte renovável, a mamona. E principalmente, não causa dano a quem aplica e nem ao usuário final, pois tem origem vegetal (CILLA e MORELLI, 2011).

Além deste exemplo, pode-se citar como tendência o desenvolvimento de ligantes químicos orgânicos livres de formaldeído, de fenol e de compostos aromáticos, que chegam a reduzir em 70 a 90% das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV), como é o caso das resinas a base de colágeno (WANG *et al.* 2007). Entretanto, a incapacidade do colágeno (sozinho) suportar as altas temperaturas impostas pelo metal fundido na interface da areia, faz com que a sua utilização não sejam largamente adotadas pelas indústrias. Porém, FOX *et al.* (2011) demonstraram que a utilização de colágeno juntamente com silicatos alcalino pode produzir um ligante “híbrido” orgânico/inorgânico resistente e de baixa emissão de COV, exibindo propriedades que corresponderam ou excederam aquelas das resinas fenólicas uretânicas convencionais.

Ainda, revestimentos à base de álcool poderão ser substituídos por revestimentos a base de água (JIANXUN *et al.*, 2011).

Para os ligantes inorgânicos, pode-se citar a substituição das argilas bentonitas utilizadas na moldagem em areia verde por argilas sintéticas. Evitando a utilização de material natural e objetivando

aumentar a taxa de regeneração das areias vedes (IZDEBSKA-SZANDA e BALINSKI, 2011).

Além desses, estudos têm sido realizados para substituir ou eliminar os aditivos carbonáceos do sistema de areia verde, para evitar assim a formação de hidrocarbonetos resultante da queima destes aditivos. E ainda, substituir machos de sistemas CO<sub>2</sub> por grumos de areia sintética, o que possibilita melhor utilização da areia, descartando apenas a areia queimada (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Entretanto, tecnologias como estas ainda estão em desenvolvimento para a adequação das mesmas aos processos industriais.

### **3.3.5 Reutilização das ADF**

Por fim, é necessário ressaltar que para que ações de reutilização das ADF possam ser tomadas, é preciso desenvolver um conhecimento amplo e específico das características das areias, a fim de determinar os impactos ambientais que estas podem causar.

Pensando nisso, são apresentadas, a seguir, a revisão das características físicas, químicas e mecânicas gerais das ADF, testes lixiviação e de toxicologia utilizados para classificar as areias, principais poluentes (dentre elementos traços e compostos orgânicos), bem como são apresentados os resultados da análise de risco elaborada pela agencia ambiental americana USEPA, que determinou que as areias verdes provenientes de fundições de ferro, aço e alumínio são seguras para serem utilizadas em quaisquer aplicações já conhecidas.

A abordagem apresentada neste trabalho vai determinadamente contra a abordagem que sugere a separação dos resíduos visando a

criação de depósitos exclusivos para as ADF ou para cada resíduo separadamente, a fim de minimizar os custos de um aterro Classe I para Classe II. Afim de que as ADF fiquem paradas aguardando uma oportunidade futura para seu processamento e reutilização.

Acredita-se aqui que a ADF possua condições de ser reutilizada em diversas aplicações e que deva ser este o esforço a ser desenvolvido pelas fundições. E por isto, é também apresentada neste trabalho, uma revisão literária das práticas de reutilização de ADF já disponíveis e estudadas, bem como a viabilidade econômica das mesmas e as legislações e políticas existentes. Para que posteriormente possa se passar para o estudo de caso deste trabalho, onde três amostras de ADF foram analisadas quanto às concentrações de metais e orgânicos.

Afinal, como afirma GIBBS (2007):

“a chave para entrar no mercado de reutilização das ADF é entender as várias aplicações que estão disponíveis e as legislações que as governam e com isto determinar quando elas são uma opção viável para o local onde uma dada fundição se situa e a quantidade de areia esta fundição pode oferecer em um tempo determinado. O transporte é o grande desafio em todas as negociações.”

### 3.4 PROPRIEDADES DAS ADF

#### 3.4.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas das areias descartadas de fundição ajudam a identificar quais as suas aplicações mais adequadas. Dentre as principais propriedades físicas, pode se citar granulometria, plasticidade,

massa específica, densidade, resistência à compressão, composição gravimétrica, capacidade de absorção, condutividade hidráulica, formato dos grãos e conteúdo de finos (FHWA, 2004).

As ADF possuem normalmente as partículas no formato subangular a circular. O formato dos grãos está relacionado com a fluência, resiliência e resistência. Grãos arredondados fornecem melhor fluência e resiliência, mas menor resistência em comparação com os grãos angulares (SIDDIQUE *et al.*, 2010).

A distribuição do tamanho dos grãos das ADF é uniforme, com 85-95% do material entre 0,6 mm e 0,15 mm e 5-12% podem ser menores que 0,075mm (JAVED e LOVELL, 1995). Quanto a granulometria, FIORE e ZANETTI (2007) concluíram que as areias podem ser divididas em três categorias: menores que 0,1 mm entre 0,1 e 0,6 mm e acima de 0,6mm, A fração acima dos 0,6 mm, principalmente feita por ferro metálico, pode ser reutilizada em fornos. A fração intermediária pode ser reutilizada para a confecção de machos, após tratamento de regeneração. A fração entre 0,1 e 0,025 mm deve ser reutilizada como matéria-prima para, por exemplo, a indústria de concreto, e, abaixo de 0,025 mm pode ser reutilizada dentro do sistema de areia verde.

Além disso, as ADF possuem baixa capacidade de absorção e não são plásticas. Ainda, a salinidade das ADF é geralmente baixa, variando de 0,21 a 2,99  $\text{dSm}^{-1}$  com a mediana de 1,47  $\text{dSm}^{-1}$ . Sendo que, todas as 37 amostras estudadas por DAYTON *et al.* (2009) tiveram a salinidade menor que 4  $\text{dSm}^{-1}$ , que é a característica que define um solo salino (BRADY e WEIL, 2002). Normalmente, as ADF apresentam teor

de umidade <2% (SIDDIQUE *et al.*, 2008) e massa específica que varia entre 2200 a 2600 kg/m<sup>3</sup> (NAIK *et al.*, 1992). DENG e TIKALSKY (2006) reportaram que a variação na medição da massa específica (1052 - 1554 kg/m<sup>3</sup>), densidade (2,38-2,72) e absorção (0,38 - 4,15%) pode ser atribuída à mineralogia da areia, granulometria, formato dos grãos e quantidade de finos.

Por fim, a granulometria e o formato arredondado dos grãos podem conferir uma estrutura compacta e alta densidade. A correlação entre absorção com quantidade de fino e tamanho dos grãos pode ser interpretada pela lei que uma partícula fina leva a uma maior área superficial específica, a qual favorece a absorção de água.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas típicas das ADF e os valores encontrados em quatro trabalhos científicos.

**Tabela 1. Propriedades físicas típicas das ADF**

Propriedades	Javed; Lovell (1994)	Naik <i>et al.</i> (2001)	Guney <i>et al.</i> (2010)	Siddique;Singh (2011)
Gravidade específica	2,39 – 2,55	2,79	2,45	2,61
Modulo de finos	-	2,32	-	1,78
Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	-	1784	-	1638
Absorção (%)	0,45	5,0	-	1,3
Teor de umidade (%)	0,1 – 10,1	-	3,25	-
Nódulos de argila e partículas friáveis	1 – 44	0,4	-	0,9
Materiais < 75 µm (%)	-	1,08	24	18

**Fonte:** (SIDDIQUE e SINGH, 2011).

### 3.4.2 Propriedades químicas

A composição química das areias de fundição depende do tipo de metal fundido, do tipo de ligante e do combustível usado, podendo

também influenciar nas suas performances de reutilização (KOFF *et al.*, 2010; SIDDIQUE *et al.*, 2010).

De maneira geral areias de fundição contêm areia de sílica (SiO<sub>2</sub>) média e fina (85-95%), pó de carvão (2-10%), água (2-5%) e um agente ligante que pode ser argila bentonita (4-10%) ou ligantes orgânicos (0,1-2,3%) (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000). Após ser utilizadas no processo de fundição, os grãos de areia das ADF são revestidos com uma fina camada composta de carvão queimado, ligantes residuais (bentonita e resinas/ químicos) e poeira (SIDDIQUE *et al.*, 2010). A Tabela 2 lista a composição química típica das areias de fundição.

**Tabela 2. Composição química típica de areia de fundição**

Constituintes	Valores %				
	AFS (1991)	Guney <i>et al</i> (2010)	Etxeberria <i>et al</i> (2010)	Siddique <i>et al</i> (2011)	Raup-Pereira <i>et al</i> (2006)
SiO <sub>2</sub>	87,91	98	95,10	78,81	97,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	0,8	1,47	6,32	0.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	0,25	0,49	4,83	1.12
CaO	0,14	0,035	0,19	1,88	0.22
MgO	0,30	0,023	0,19	1,95	0.03
SO <sub>3</sub>	0,09	0,01	0,03	0,05	-
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,04	0,26	0,10	0.02
K <sub>2</sub> O	0,25	0,04	0,68	-	0.26
TiO <sub>2</sub>	0,15	-	0,04	-	0.20
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	-	-	-	-
SrO	0,03	-	-	-	-
LOI	5,15	-	1,32	2,15	0.22

As areias verdes são normalmente pretas ou cinza e as areias quimicamente ligadas são tipicamente *off-white* ou levemente amareladas (SIDDIQUE *et al.*, 2010).

O pH das ADF varia dependendo do tipo de ligante empregado. Quando resinas fenólicas são usadas o pH final pode variar entre 4 e 8 (JOHNSON, 1981). E, das 43 amostras analisadas por DUNGAN e DEES (2007), a maioria areias verdes, o pH variou de 6,7 a 10,2 com uma mediana de pH 8,8, demonstrando que as areias verdes possuem um pH normalmente alcalino.

Dependendo da fundição em particular, elementos traços, compostos fenólicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) e uma variedade de compostos orgânicos podem ser formados durante o processo de fundição (DUNGAN e REEVES, 2005; JI *et al.*, 2001). Por causa disso, há uma preocupação de que a percolação advinda de precipitações através das pilhas de armazenamento possa mobilizar frações lixiviadas resultando descargas destes poluentes nas águas superficiais e subterrâneas (SIDDIQUE *et al.*, 2010).

Já foi reportado que algumas ADF podem ser corrosivas para metais devido a presença de fenóis. O volume máximo de fenol aceito pelo departamento de estradas americano é de 2 mg/Kg (2 ppm) (FHWA, 2004). O fenol é uma das maiores preocupações quanto ao reuso das ADF (SIDDIQUE e NOUMOWE, 2008).

Os compostos orgânicos e elementos traços presentes nas ADF serão tratados com mais detalhes em seguida, bem como os testes de lixiviação utilizados para calcular seu potencial tóxico e outros testes de toxicidade.

### **3.4.3 Propriedades mecânicas**

As ADF possuem boas propriedades mecânicas, com boa durabilidade (baixa resistência à abrasão por Micro-Deval) e dureza

(medidas por sulfato de magnésio) da *American Association of State Highway Transportation Officials* (AASTHO, 1986). Entretanto, JAVED e LOVELL (1994) mostraram uma porcentagem relativa alta de perda de solidez nas amostras estudadas, mas isto pode estar relacionado às amostras de areias quimicamente ligadas e não a uma quebra das partículas individualmente. O ângulo de resistência de cisalhamento (também conhecido como ângulo de fricção) das ADF variou entre 33 e 40°, que é comparável ao das areias convencionais. Sendo então, as areias descartadas de fundição consideradas como adequadas para à substituição do agregado fino convencional (SIDDIQUE, 2011).

As propriedades mecânicas das ADF são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3. Propriedades mecânicas típicas das ADF**

Propriedades	Valores
Teste de abrasão Micro-Deval (%)** (MNR, 1992)	<2
Perda de solidez por sulfato de magnésio (%)** (MNR, 1992)	5-15 6-47
Índice de suporte California (ISC) (%)*** (Javed e Lovell, 1994)	4-20
Ângulo de fricção (°) ****	33-40

Fonte: SIDDIQUE (2011)

\*O teste de abrasão Micro-Deval determina a resistência do agregado fino à degradação pela abrasão em aparato Micro-Deval. Neste teste uma amostra do agregado fino é colocada em um frasco de aço inoxidável com água e rolamentos de aço que são rotacionados à 100rpm durante 15 min. A porcentagem de resistência determinada se correlaciona muito bem com a propriedade de perda de solidez por sulfato de magnésio, bem como outras propriedades físicas. Amostras com valores de até 10% de perda são consideradas de boa performance.

\*\*O teste de perda de solidez por sulfato determina a resistência à desintegração de um agregado por intemperismo e, em particular, ciclos de congelamento-descongelamento. O teste de solidez mais comum consiste na repetida submersão de uma amostra de agregado numa solução saturada de sulfato de magnésio ou sódio. Esse processo causa a formação de cristais de sal nos poros do agregado, que simulam a formação de cristais de gelo. Não há um consenso com relação aos valores para o teste de magnésio, entretanto NCHRP Project 4-19 recomendam a utilização da perda de solidez por sulfato de magnésio num valor máximo de 18%.

\*\*\*O índice de suporte Califórnia (ISC) ou *California Bearing Ratio* (CBR) – é um teste de penetração para a avaliação da resistência mecânica de bases e sub-bases de rodovias, mostrando a capacidade de suporte de solos e materiais de uma estrutura de pavimento. Quanto mais dura a superfície, maior o ISC. Para se ter uma noção de valores, o ISC para uma terra lavrada equivale a 3, já 4,75 equivale à relva ou argila úmida, enquanto uma areia úmida convencional pode ter um ISC entorno de 10. Uma pedra britada de alta qualidade possui um ISC entorno de 80. O material padrão para o teste é calcário esmagado da Califórnia que possui um valor de 100. Este teste é descrito pela *American Society for Testing and Materials* - ASTM Standards D1883-05 (para amostras preparadas no laboratório) e D4429 (para solos colocados em campo), e AASHTO T193.

\*\*\*\* O ângulo de fricção (ou de atrito) interno é a medida que denota a capacidade que um material tem para resistir à uma tensão de cisalhamento. É o ângulo ( $\phi$ ), medido entre a força normal (N) e a força resultante (R), que é alcançado quando uma falha ocorre em resposta à apenas uma tensão de cisalhamento (S). Sua tangente (S/N) é o coeficiente de atrito cinético. Seu valor exato é determinado experimentalmente. Para se ter uma noção de valores, muitos materiais duros tendem a quebrar com uma tensão de cisalhamento em um ângulo de cerca de  $60^\circ$  durante uma compressão uniaxial. Assim, se isto tende a ser o caso, então uma boa estimativa para o ângulo de atrito interno de muitas rochas é de  $30^\circ$ . No entanto, este valor pode variar muito, sendo menos de  $10^\circ$ , para rochas muito macias e mais de  $50^\circ$  para algumas rochas muito duras.

### 3.5 LIXIVIAÇÃO

Testes de lixiviação 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, de acordo com os valores estabelecidos pelo *Resource Conservation and Recovery Act* - RCRA. O TCLP e outros testes fazem parte de um conjunto de procedimentos da USEPA destinados a avaliar os resíduos

sólidos, chamado SW-846<sup>4</sup> (*Test methods for evaluating solid waste – Physical/chemical methods*). Neste teste, é exigido a determinação de 25 substâncias orgânicas, além de 8 elementos traços metálicos e 6 pesticidas.

No Brasil, a ABNT exige o teste de lixiviação da NBR 10.005 (ABNT, 2004b), que é praticamente igual ao teste TCLP e correlaciona os valores encontrados com a norma de classificação de resíduos sólidos NBR 10.004 (ABNT, 2004a). Ambos os testes utilizam soluções tampões de ácido acético (para materiais alcalinos) e de hidróxido de sódio (para materiais não alcalinos) e simulam as condições encontradas em aterros municipais contendo ácidos orgânicos.

Outros testes, também muito utilizados, são o *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (SPLP), método 1312 da USEPA presente no SW-846, designado para avaliar o impacto de um solo contaminado em águas subterrâneas a partir da utilização de uma solução de extração levemente acidificada, que simula o pH de águas pluviais e o *Standard Test for Shake Extraction of Solid Waste with Water – ASTM D3987* (1985), que utiliza a água como solução de extração e avalia a interação do extrator com a capacidade de tamponamento dos resíduos sólidos (SIDDIQUE *et al.*, 2010). O TCLP e a NBR 10.005 são testes mais agressivos e tendem a liberar mais elementos traços metálicos do que o SPLP e ASTM D3987 (DENG, 2009). Entretanto, algumas agências regulatórias preferem adotar o SPLP ou a análise total da composição química das areias em preferência ao TCLP (OWENS, 2008).

---

<sup>4</sup> A não referência ao ano de publicação deste documento significa que deve ser utilizada a edição mais recente.

Isto porque, como ressalta KENDALL (2003), não há uma relação direta entre os resultados obtidos nos extratos lixiviados em laboratório e os extratos obtidos em campo. E por isso, o autor sugere que seja processada a concentração total dos contaminantes do resíduo e não só o lixiviado.

De maneira geral, estudos com lixiviados realizados por (DENG e TIKALSKY, 2006b; DUNGAN e DEES, 2009; FAHNLIN e REGAN, 1995; HAM *et al.*, 1993; LEE e BENSON, 2006; NAIK *et al.*, 2003), mostraram que a maioria das areias de fundição testadas (especialmente areias de moldagem de fundições de ferro e aço) não foram classificadas como um resíduo perigoso e, a princípio, não indicaram uma ameaça para águas subterrâneas. A grande preocupação fica para as areias de fundições de latão, que apesar de passar pelo TCLP, quando colocadas no solo por muitos anos podem lixiviar chumbo, cobre e zinco. Latão é uma liga de Cobre e Zinco e dependendo do tipo de latão utilizado, pode conter também quantidades menores de Níquel e Chumbo. Estes poluentes são de preocupação particular porque eles podem causar impactos ecológicos e para a saúde humana.

Por último, cabe acrescentar também que em casos em que os resíduos que são tratados com a adição de cal, fosfato ou ferro antes do teste do TCLP, e, não são permanentemente estabilizados, podem ser uma ameaça para o ambiente, pois seu comportamento em longo prazo no ambiente pode ser bem diferente do comportamento obtido em laboratório. Ainda, no estudo de KENDALL (2003) foi demonstrado que a adição de Fe, por exemplo, diminui a lixiviabilidade de Pb e Co

nos testes TCLP. Sendo assim, esta prática deve ser rigorosamente avaliada.

### 3.6 POLUENTES ENCONTRADOS NAS ADF

A natureza dos contaminantes presentes nas ADF depende principalmente, do tipo de metal fundido (ferro, aço, alumínio, cobre, latão etc.), mas também o processo de moldagem (fundição em areia, fundição de precisão) da tecnologia empregada na fundição (forno de indução, forno a arco elétrico, forno de cúpula) e do processo de finalização (moagem, rebarbação, limpeza e revestimento) (OWENS, 2008).

Durante o processo de moldagem, os moldes podem ser expostos a temperaturas maiores que 1500 °C dependendo do metal a ser fundido, havendo assim a pirólise dos materiais carbonáceos e das resinas sintéticas (DUNGAN e HUWE; *et al.*, 2009). A decomposição dos materiais orgânicos e a lixiviação das areias têm como consequência a formação de uma larga quantidade de materiais incluindo metano, dióxido de carbono e uma mistura complexa de ácidos orgânicos, aldeídos, álcoois e açúcares simples (SIDDIQUE *et al.*, 2010).

Além desses, os elementos traços metálicos são de preocupação particular devido à exposição direta e repetitiva das areias ao processo de moldagem dos metais (DENG e TIKALSKY, 2006a).

#### 3.6.1 Poluentes inorgânicos

A caracterização das concentrações totais e lixiviadas dos elementos traços presentes em 43 amostras de areias de moldagem

(dentre areias verdes e quimicamente ligadas) foi conduzida por DUNGAN e DEES (2009). As amostras foram coletadas em 13 Estados americanos. Na análise total dos elementos Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn) conclui-se que as concentrações totais foram similares às encontradas em solos agrícolas testados (solos americanos). Somente Co, Cu e Ni estiveram acima da variação encontrada em solos agrícolas.

E na análise dos metais lixiviáveis (isto é, Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn) obtidos via TCLP, SPLP e ASTM D3987, mostraram que nenhuma das 43 amostras extrapolariam os valores estabelecidos pelo RCRA. Indicando que exceto areias provenientes de fundições de latão, a maioria das areias não é perigosa e possui um potencial baixo de lixiviação, sobre as condições dos testes. Comparado aos resultados obtidos entre os testes de lixiviação a concentração dos metais foi de maneira geral menor nos testes SPLP e ASTM D3987, que é provavelmente devido a capacidade tampão dos fluidos de extração utilizados em cada teste (DUNGAN e DEES, 2009).

Em estudos comparativos entre os lixiviados encontrados em aterros construídos com solos naturais e aterros construídos com ADF (COZ *et al.*, 2004) e (LEE e BENSON, 2006), mostraram que as concentrações de Zn, Pb, Co e Cd nos lixiviados de ADF podem exceder os limites estabelecidos pela USEPA, entretanto, eles concluíram que a diferença entre os aterros era de apenas 10%, o que pode ser considerado aceitável.

A Tabela 4 resume alguns estudos realizados até o presente momento e compara as concentrações encontradas para os elementos

traços com os solos naturais Norte Americanos de referência, reportados em SMITH *et al.* (2005), a legislação americana NR 538 do Estado do Wisconsin e os valores de prevenção e de investigação para solos industriais da brasileira Resolução CONAMA N° 420 (CONAMA, 2009), que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas.

Sendo que, o valor de prevenção (VP) é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais (definidas pela Resolução CONAMA N° 420). E, o valor de investigação (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Os dados coletados por SMITH *et al.* (2005) representa a análise de 42 elementos em solos provenientes de dois transeptos de escala continental dos EUA ao Canadá. É um dos estudos mais compreensivos de caracterização de elementos traços em solo conhecidos até a presente data. Os dados são apresentados em mínima, máxima e 95<sup>o</sup> percentil. Este último, representa o valor correspondente ao 95<sup>o</sup> percentil do conjunto da distribuição dos dados, excluindo apenas os 5% de dados mais extremos (mínimos e máximos).

Ainda, os trabalhos realizados por DUNGAN (2008) e DUNGAN e DEES (2009) são representados na tabela, na coluna de DAYTON *et al.* (2009), já que este último compila e resume os dados obtidos pelos dois anteriores.

**Tabela 4. Elementos traços totais (mg Kg<sup>-1</sup>) em ADF, solos agrícolas americanos, NR 538 e CONAMA 420 (ADF de latão foram excluídas)**

Metais	Concentração (mg Kg <sup>-1</sup> )											
	Estudos com ADF (valores médios)							Solos Americanos e Canadenses (Smith <i>et al</i> 2005)			NR 538 Categoria 1 - 2	CONAMA 420 - VP/VI solos ind.
	Fahnline; Regan (1995) n=52	Benzel (1998) n=1	Deng; Tikalask (2006) n=211	Guney (2006) n=3	Hindman (2008) n=3	USEPA (2009b) n=114	Dayton et al. (2009) n=39	Min	Máx	95ºpercentil		
Ag	<0,4	-	0,47	-	-	-	-	-	-	-	9400,0	2,0 /
Al	-	-	3326,0	4240,0	1209,0	5100,0	5140,0	<6900	87300,0	74600,0	-	-
As	2,29	1,59	0,86	-	2,70	1,7	1,7	<1,0	18,0	12,0	0,042 - 21	15,0
B	-	1,6	38,53	-	-	11,5	-	-	-	-	1400,0	-
Ba	23,8	14,5	14,95	-	13,59	8,8	-	-	1800,0	840,0	1100,0	150,0
Be	-	0,17	0,08	-	-	0,17	0,15	0,2	4,0	2,3	0,014 - 7	-
Ca	-	-	3309,0	-	642,7	1890,0	1,89	300,0	236000,0	65600,0	-	-
Cd	2,15	<LD	0,2	10,0	0,4	0,07	0,05	<0,1	5,2	0,6	7,8	1,3
Co	-	-	-	-	-	1,26	0,88	0,9	143,4	17,6	-	25,0
Cr	28,6	<LD	114,0	30,0	20,19	17,6	4,9	3,0	5320,0	70,0	14,5	75,0
Cu	308,0	-	103,6	20,0	48,45	21,2	6,2	<0,5	81,9	30,1	-	60,0
Fe	-	-	10,9	1750,0	16627,67	9200,0	64400,0	3800,0	87700,0	42600,0	-	-
K	-	-	-	-	160,8	388,0	1780,0	1200,0	43600,0	27900,0	-	-
Hg	1,46	<LD	0,04	-	<0,007	-	-	-	-	-	4,7	0,5
Mg	-	-	1881,0	140,0	576,7	1260,0	1280,0	400,0	173000,0	18200,0	-	-
Mn	108,0	-	257,0	-	116,8	112,0	54,5	56,0	3120,0	1630,0	-	-
Mo	<18,2	0,33	38,84	-	2,77	2,98	0,5	0,11	21,0	2,16	78,0	30,0
Na	-	-	-	-	166,37	930,0	-	-	-	-	-	-

Ni	175,0	1,28	107,94	40,0	12,47	15,2	3,46	1,60	2,31	37,5	310,0	30,0
P	-	-	-	30,0	11,47	51,2	50,9	80,0	5220,0	1160,0	-	-
Pb	49,4	3,76	15,72	-	1,45	4,38	3,74	5,30	244,6	38,0	50,0	72,0
S	-	-	-	-	292,33	616,0	591,0	500,0	90800,0	800,0	-	-
Sb	20,3	<LD	4,34	-	-	0,3	-	-	2,3	1,39	6,3	2,0
Se	2,19	<LD	0,64	-	<0,52	0,21	0,20	-	2,3	1,0	78,0	5,0
Sr	-	32,7	-	-	-	-	-	<0,2	-	-	9400,0	-
Tl	-	<LD	0,43	-	-	0,04	0,04	<0,1	1,8	0,7	1,3	-
V	-	1,07	-	-	-	3,44	2,88	7,0	380,0	119,0	110,0	-
Zn	246,0	10,3	102,5	30,0	8,25	20,0	5,0	8,0	377,0	103,0	4700,0	300,0

LD = Limite de detecção

Como pode ser visto pela Tabela 4, de maneira geral, as quantidades de elementos traços encontradas na ADDF são similares ou menores que os valores encontrados para os solos naturais norte americanos. O mesmo se aplica para as legislações NR538 (Wisconsin) e CONAMA N° 420, sugerindo limitada ou nenhuma contaminação da areia durante o processo de fundição.

Acredita-se que grande parte do conteúdo elementar das ADF é devido à adição de carvão, argila e aditivos orgânicos (CAREY, 2002). Somente alguns elementos traços em alguns estudos ocorreram em níveis superiores que os solos naturais de referencia. Entretanto, sabe-se que os riscos oriundos destes elementos podem ser discutíveis.

Com relação aos riscos de contaminação das ADF, por elementos traços, BASTA *et al.* (2005) afirmam que alguns elementos traços, os quais são tão insolúveis em solo que mesmo a ingestão do solo contaminado por estes, não representaria riscos à saúde. No entanto, outros elementos traços podem acumular-se em plantas. Porém, essas plantas são, quase sempre, danificadas por essa acumulação e, por consequência, não são consumidas pelos organismos. Esse processo compreende um processo conhecido como “barreira solo-planta” que protege os níveis tróficos mais elevados da cadeia alimentar da maioria dos elementos (CHANEY, 1980). Este processo é essencial para a interpretação dos resultados de uma avaliação de risco da aplicação das ADF no solo.

Por exemplo, a absorção de Cd pelas plantas é inibida pela presença de Zn, bem como a biodisponibilidade de Cd. Somente em

cultivos de arroz em solos alagados tiveram relatos de que esta inibição não tenha ocorrido. Ainda, sabe-se que Selênio e Mo são conhecidos por ultrapassar a barreira solo-plantas, pois estes elementos podem acumular-se em brotos de plantas, a concentrações que podem ser prejudiciais para os animais, especialmente a partir de solos alcalinos. Também é conhecido que Co poderia violar essa proteção, em concentrações elevadas em solos acidificados. Mas, as concentrações dos mesmos na maioria das areias estudadas não são suficientes para trazer preocupação (USEPA, 2009b).

Com relação ao Ni, somente algumas amostras obtiveram valores excessivos deste elemento, sendo elas areias olivinas, não aconselháveis para a reutilização de ADF em solo. Já em relação a Cu e Zn, a maioria das amostras com estas altas concentrações foram amostras provenientes de fundição de latão, o que não é uma surpresa, visto que o latão é uma liga metálica entre Cu e Zn. E como já foi dito estas areias não são aconselháveis para a reutilização. A concentração de Pb em todos os casos estava abaixo dentro da variação dos solos norte americanos e abaixo do valor máximo estabelecido pela legislação (USEPA, 2009b).

As concentrações Cr apensar de em alguns casos ultrapassar os valores estabelecido pelas legislações, elas ainda assim estão dentro da variação normal dos solos naturais. Ainda, DUNGAN (2008) mostrou que ao longo de 1 ano houve poucas mudanças gerais nas concentrações de metais totais nas ADF. Uma das maiores flutuações foi encontrada no elemento Fe, mas isso já era esperado, uma vez que a maioria das amostras testadas provinha de fundições de ferro. Fe é um nutriente

essencial para as plantas e animais, pois estes organismos podem tolerar altas concentrações desse elemento que normalmente é encontrado no solo (BASTA *et al.*, 2005).

Além dos elementos metálicos estudados por DUNGAN e seus colaboradores, FAHNLIN e REGAN (1995) conduziram o TCLP em 52 amostras de areias de fundição e incluíram Hg e Se e obtiveram concentrações de  $\leq 0,10$  e  $\leq 0,83$  mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Essas concentrações são inferiores às respectivas concentrações regulatórias de 0,2 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> estabelecidas pelo *Code of Federal Regulations. Title 40, Section 261.24, Toxicity Characteristic* (CFR40, 2009).

Assim, os estudos mostraram que não há nenhuma evidencia de que a reutilização das areias produzidas pela fundição de ferro, aço e alumínio em aplicações agrícolas possa impor risco significativo ao homem ou ao ambiente.

### **3.6.2 Poluentes orgânicos**

Dos compostos orgânicos mais comuns nas ADF, como Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis e dioxinas, somente um pequeno número é de preocupação rotineira das normas de regulação de resíduos sólidos. Os HPA são um grupo de algumas centenas de hidrocarbonetos, contendo ao menos dois anéis de benzeno, no qual dezenas são tipos bem conhecidos e foram escolhidos como referência de toxicidade (USEPA, 2002a). Pode-se dizer que os HPA são a maior preocupação com relação os contaminantes orgânicos presentes nas areias verdes, pois são originados da pirólise dos materiais

carbonáceos. O mesmo também pode ser dito dos fenóis para as areias quimicamente ligadas.

LEE e BENSON (2006) quantificaram 17 HPA em 12 areias verdes e somente fenantreno e 2-metil-naftaleno ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pelo NR 538 do Estado Americano de Wisconsin (WIEPA, 2010), e essas concentrações foram somente moderadamente acima destes limites. A concentração máxima encontrada para fenantreno foi 920 µg/kg e seu limite é de 880 µg/kg, e, para o 2-metil-naftaleno 9.800 µg/kg e 8.800 µg/kg respectivamente.

Em um estudo realizado por DUNGAN (2006), 16 HPA e 17 compostos fenólicos em 43 amostras (36 areias verdes e 7 quimicamente ligadas) de ADF foram analisadas quanto aos poluentes orgânicos. Dos HPA, antraceno, fluoreno, naftaleno e fenantreno foram os HPA mais prevalentes, detectados em mais de 79% das amostras. De maneira geral, o naftaleno foi o HPA que apresentou maiores concentrações. Estes resultados também são corroborados por JI *et al.*, (2001).

A Tabela 5 apresenta alguns estudos realizados até o presente momento e compara as concentrações de HPA em estudos encontrados na Literatura Internacional e compara com a norma do Estado de Wisconsin NR 538 e a Brasileira CONAMA N° 420.

Como pode ser visto na Tabela 5, os HPA gerados durante as operações de fundição, não são altamente carcinogênicos como o benzo[a]pireno, mas sim compostos mais simples e menos tóxicos como o naftaleno e o fenantreno.

**Tabela 5. Concentração de HPA totais em ADF (mg Kg<sup>-1</sup>) e comparação com NR 538 e CONAMA N° 420**

HPA	Concentração (mg/kg)							NR 538 Categoria 1 - 2	CONAMA 420 - Prevenção
	Literatura Internacioal (valores médios)								
	Lahl (1992) n=8	Benzel (1998) n=1	Winkler; Bol'shakov (2000) n=8	Ji et al (2001) n=11	Lee; Benson (2006) n=12	Dungan; Dees (2009) n=43	USEPA (2009b) n = 118		
Total	114,65	-	-	14,46	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	< 0,15	0,39	0,169	900,00	-
Acenaftileno	-	< LD	-	-	<0,21	0,062	0,059	8,80	-
Antraceno	-	< LD	-	-	0,033	0,32	0,309	5000,00	0,04
Benz[a]antraceno	-	0,097	0,15	0,17	0,008	0,062	0,058	0,088 - 44	0,03
Benzo[b]fluoranteno	-	0,035	-	-	0,005	0,06	0,06	0,88 - 44	-
Benzo[k]fluoranteno	-	< LD	-	-	0,061	0,065	0,065	0,88	0,38
Benzo[ghi]perileno	-	0,074	-	-	0,004	0,07	0,07	0,88	0,57
Benzo[a]pireno	-	0,012	-	-	0,002	0,1	0,1	0,0088 - 4,4	0,05
Criseno	-	< LD	-	-	0,01	0,054	0,046	8,80	8,10
Dibenzo[a,h]antraceno	-	0,067	-	-	<0,014	0,08	0,081	0,0088 - 4,4	0,08
Fluoranteno	-	< LD	-	-	<0,14	0,05	0,054	600,00	-
Fluoreno	-	< LD	-	-	<0,26	0,314	0,294	600,00	-
Indeno[1,2,3- cd]pireno	-	< LD	-	-	0,014	0,07	0,07	0,088 - 44	0,03
Naftaleno	-	0,754	3,265	4,175	1,831	3,668	2,438	600,00	0,12
1-metilnaftaleno	-	1,5	-	3,115	-	-	-	8,8	-
2-metilnaftaleno	-	2,41	-	2,05	2,85	-	-	8,80	-
Fenantreno	-	0,439	1,22	-	0,516	0,615	0,611	0,88	3,30
Pireno	-	< LD	0,32	-	0,0084	0,144	0,14	500,00	-

E, devido a baixa solubilidade desses compostos e baixas concentrações em areias verdes, é improvável que eles iram causar problemas para a reutilização das areias verdes.

Ainda, os valores médios do conteúdo de compostos HPA reportados, levariam a maioria das areias estudadas a serem enquadradas na categoria 1 da NR 538, que classifica as areias de menor risco potencial. Além disso, vários compostos como o Criseno, o Benzo[k]fluoranteno, Benzo[ghi]perileno, Dibenzo[a,h]antraceno e o Fenantreno estiveram abaixo do máximo permitido pela CONAMA 420 Prevenção, que é sabidamente uma legislação bastante conservadora.

Outros compostos estudados são os Hidrocarbonetos de petróleo (HCP), que são uma família de compostos químicos variando de leves e voláteis a compostos pesados, ramificados e de cadeia longa (ATLAS, 1981). Os HCP voláteis constituem até 5% do volume de gás produzido nas fundições e incluem: etano, etileno, propano, propeno, acetileno, álcool furfurílico, metanol e etanol (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000).

Os HCP possuem alta mobilidade no solo, alguns deles são bastante solúveis e alguns podem se ligar a partículas do solo e podem permanecer no solo por um longo período de tempo, enquanto outros podem ser decompostos por organismos presentes no solo (ATLAS, 1981). No Canadá, cerca de 60% dos locais contaminados envolvem contaminação por hidrocarbonetos de petróleo e por isso o país possui uma legislação específica para estes compostos no solo, o CWS (*Canada-wide standards for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in Soil*)

(CWS, 2001) pertencente à política de proteção do solo e da terra contaminada do Ministério do Desenvolvimento Durável, do Ambiente e dos Parques - MDDEP.

Assim, o estudo conduzido por OUATTARA, GALVEZ-CLOUTIER e CASSIDY (2007), as análises de cadeias de hidrocarbonetos de petróleo (C10-C50), foram realizadas em 5 amostras de areias quimicamente ligadas de fundições situadas na província de Quebec – CA, os valores encontrados foram inferiores a 100 mg/kg para todas as areias. O que demonstrou que as concentrações de HCP estiveram abaixo dos limites estabelecidos pelo CWS (3.250 mg/Kg para solos agrícolas e residenciais).

Já com relação aos compostos fenólicos, fenol foi encontrado com as maiores concentrações, seguido por 2-metilfenol, por 3- e 4-metilfenol e por 2,4-dimetilfenol, todos estes fazem parte da lista de compostos prioritários da USEPA. Fenol esteve presente em 91% das amostras de ADF, com concentrações variando de 0,12 a 186 mg kg<sup>-1</sup>.

Ainda, DUNGAN (2008), estudou a variabilidade da concentração dos HPA e fenóis nestas amostras durante o período de um ano, e observou que as concentrações destes compostos permaneceram relativamente consistentes. E afirma que, desde que os compostos mais abundantes foram naftaleno, fenantreno, antraceno, fenol, 2,4-dimetilfenol, 2-metilfenol e 3- e 4-metilfenol, que são semivoláteis por natureza, métodos para aumentar a sua dissipação podem ser utilizados antes de se reutilizar as areias. No caso de aplicações em solos fabricados, só a mistura dos componentes pode já ser suficiente para estimular a volatilização

A Tabela 6 apresenta alguns estudos realizados até o presente momento e compara as concentrações de compostos fenólicos em estudos encontrados na Literatura Internacional e compara com a norma do Estado de Wisconsin NR 538 e a Brasileira CONAMA N° 420.

Como pode ser visto na Tabela 6, a legislação brasileira e americana não possuem valores definidos para o nível de compostos fenólicos para a classificação dos resíduos e dos solos naturais. 2-clorofenol, Pentaclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,4,6-triclorofenol e 2,4,5-triclorofenol, ficaram abaixo do valor de prevenção da CONAMA No 420. O composto 2,4-diclorofenol esteve levemente acima. Sendo a concentração de Fenol a única significativamente acima da legislação, porem muito abaixo do valor estabelecido pela NR 538. É claro, o valor obtido para o Fenol está intimamente ligado com o fato que a maioria das areias testadas é areia verde e não as quimicamente ligadas. Não foi encontrado nenhum valor de referencia para os outros compostos estudados.

Assim, os HPA e fenóis foram detectados relativamente em baixas concentrações, com a maioria abaixo do nível de detecção do método, somente algumas areias continham concentrações mais altas destes compostos que a concentração usual encontrada. Estas concentrações mais altas não estavam relacionadas a um metal específico ou às areias verdes, mas sim diretamente relacionadas as resinas utilizadas nas areias quimicamente ligadas.

**Tabela 6. Concentração de compostos fenólicos (mg Kg<sup>-1</sup>) e comparação com NR 538 e CONAMA N° 420**

Compostos Fenólicos	Concentração (mg/kg)					NR 538 Categoria 1	CONAMA 420 - Prevenção
	Literatura Internacioal (valores médios)						
	Benzel (1998) n=1	Winkler & Bol'shakov (2000) n=8	Ji et al (2001) n=11	Dungan & Dees (2009) n=43	USEPA (2009b) n = 118		
Total	-	6,35	6,01	-	-	-	-
2-sec-butil-4,6-dinitrophenolc	-	-	-	0,11	0,11	-	-
4-cloro-3-metilfenol	-	-	-	0,112	0,101	-	-
2-clorofenol	-	-	-	0,06	0,06	-	0,06
2,4-diclorofenol	-	-	-	0,07	0,07	-	0,03
2,6-diclorofenol	-	-	-	0,03	0,03	-	-
2,4-dimetilfenol	-	1,61	-	1,13	0,996	-	-
2,4-dinitrofenol	-	-	-	0,137	0,126	-	-
2-metilfenol	-	-	-	2,187	1,794	-	-
3- e 4-metilfenol	-	-	-	0,987	0,83	-	-
2-metil-4 ,6-dinitrofenol	-	-	-	0,08	0,08	-	-
2-nitrofenol	-	-	-	0,05	0,05	-	-
4-nitrofenol	-	-	-	0,22	0,22	-	-
Pentaclorofenol	-	-	-	0,12	0,12	-	0,16
Fenol	2,17	-	-	11,2	7	9400,0	0,20
2,3,4,6-tetraclorofenol	-	-	-	0,05	0,05	-	0,11
2,4,6-triclorofenol	-	-	-	0,06	0,06	-	1,50
2,4,5-triclorofenol	-	-	-	0,07	0,07	-	0,11

Além de compostos fenólicos e hidrocarbonetos, durante o processo de fundição pode haver a formação de bifenilas policlorados (PCB), Dibenzo-p-dioxina policlorados (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), quando em presença de cor. Estes compostos são contaminantes ambientais onipresentes, não-polares, lipofílicos são persistentes no ambiente e bioacumulam na cadeia trófica. E, devido à toxicidade e às propriedades de desregulação endócrina, muita atenção tem sido dada para monitorar estes compostos no ambiente e estudar seus efeitos sobre os organismos vivos (AOKI, 2001).

Como único estudo encontrado na literatura que se propõe a determinar a presença destes compostos nas ADF, DUNGAN *et al.* (2009) analisaram 10 amostras de ADF provenientes de fundições de ferro, aço e alumínio, dentre areias vedes (ligadas com bentonita sódica e/ou cálcica) e areias quimicamente ligadas (*shell* e uretânica fenólica *No-bake*). Eles verificaram que as variações das concentrações de PCBs, PCDD e PCDF foram de <0.01 a 47.4 ng kg<sup>-1</sup>, <0.01 a 44.8 ng kg<sup>-1</sup>, <0.01 a 9.9 ng kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Encontrando-se perto do limite inferior da gama de valores encontrados nos solos americanos estudados. Sendo assim, os autores concluíram que as baixas concentrações encontradas não devem resultar em cargas excessivas (isto é, não devem causar acumulação importante nos solos) em aplicações diretas no solo de longo-prazo, e por isso, mesmo vias importantes como a ingestão de solo por pastagem não devem significar em grandes riscos. Sendo improvável que areias descartadas de fundições de ferro, alumínio e aço possam apresentar algum risco aos

receptores ambientais quando reaproveitadas em aplicações diretas no solo.

### 3.7 TESTES DE TOXICIDADE DE ADF

Até agora, um número limitado de testes biológicos de toxicidade foram conduzidos nas ADF, pois, de maneira geral, bioensaios de toxicidade não são comumente exigidos pelas normas e legislações internacionais para a classificação de suas areias de fundição (BOSSILKOV e LUND, 2008; FHWA, 2000; USEPA, 2002a). Sendo que, de todos os estados Americanos, somente o Estado de Indiana exige a utilização do teste Microtox<sup>TM</sup> (INDOT - INDIANA DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, 2008).

Bioensaios de Microtox<sup>TM</sup> foram conduzidos por (BASTIAN e ALLEMAN, 1998) com amostras provenientes de 13 fundições americanas em comparação com areias virgens, os resultados indicaram que a maioria das ADF de fundições de ferro tiveram pouca ou nenhuma toxicidade adversa, sendo que algumas amostras de ADF apresentaram toxicidade menor que as areias virgens. As ADF que apresentaram toxicidade superior às areias virgens foram diretamente relacionadas com as resinas orgânicas presentes nas amostras quimicamente ligadas, pois, as bactérias utilizadas (*Vibrio fischeri*) normalmente não respondem à exposição de curto-prazo de metais (embora nenhuma análise química tenha sido conduzida neste estudo).

Embora a relevância da utilização da bactéria marinha para avaliar a toxicidade terrestre seja questionável, e mais, a influência da cor escura das areias verdes afeta de maneira adversa os resultados da

emissão de luz da bactéria bioluminescente (CAMPISI *et al.*, 2005; LAPPALAINEN *et al.*, 2001), o teste de toxicidade é ainda assim visto de maneira positiva. BANKS e SCHWAB (2010), revisaram as especificações de toxicidade nos Estados Unidos e concluíram que a exigência deste teste é facilmente defensável a partir da perspectiva científica, pois o teste tem a sensibilidade para detectar contaminantes orgânicos, como fenóis, que poderiam escapar da análise química e sugerem que ele deva ser realizado juntamente com pelo menos um outro teste biológico. Os testes forneceriam uma camada de segurança de que de outra forma não estaria presente.

Outro bioensaio, considerado um bom indicador de toxicidade no solo para as ADF, é o que utiliza organismos terrestres como as minhocas. DUNGAN e DEES, (2006) estudaram a toxicidade de uma série de ADF utilizando minhocas como organismo teste. As ADF foram coletadas de seis fundições e misturadas com solo artificial a três proporções 10, 30 e 50% (p/p) - peso seco. As ADF estudadas incluíam amostras de areias verdes e areias quimicamente ligadas, provenientes da maioria dos tipos de fundições, incluindo ADF derivadas de duas fundições de alumínio, de latão e de ferro. Para cinco das ADF não houve nenhuma diferença significativa entre a sobrevivência das minhocas para a mistura ADF-solo e para o controle.

Porém, para a mistura de solo artificial com areia descartada de fundição de latão, foi observada uma diferença significativa da mortalidade das minhocas. O aumento da toxicidade foi associado ao aumento significativo da absorção de Cd, Cu, Pb e Zn. Latão é uma liga de Cu e Zn e dependendo do tipo de latão utilizado, pode conter também

quantidades menores de Ni e Pb. Os autores concluíram que as ADF advindas fundições de alumínio, ferro e aço não implicaram em uma ameaça ecotoxicológica significativa, enquanto as ADF de latão não são adequadas para práticas de reutilização ou qualquer uso não consolidado, a menos que o material seja completamente encapsulado, para prevenir a lixiviação de metais (DUNGAN e DEES, 2006).

Além desses ensaios, a toxicidade da aplicação deste resíduo no solo pode ser avaliada como fizeram os autores em DUNGAN *et al.* (2006), que quantificaram a atividade das enzimas desidrogenase (DHA) de solos elaborados com areias verdes ou areias de macharia a 10% 30% e 50% (peso seco). As areias verdes foram obtidas de fundições de ferro, alumínio e latão, as de macharia foram feitas com resinas a base de fenol formaldeído e álcool furfurílico.

Desidrogenases são enzimas intracelulares relacionadas ao metabolismo respiratório dos microrganismos. O ensaio de determinação da atividade de desidrogenase é um indicador sensível de estresse ambiental causado pelos constituintes da areia de fundição e pode ser útil para avaliar quais tipos de areias são suscetíveis de serem reaproveitadas de maneira benéfica ao meio ambiente (JODAugIENE *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos por DUNGAN *et al.* (2006), mostraram que, de maneira geral, a adição de grandes volumes de areia (de fundição ou de sílica) resultaram em uma diminuição da DHA até a extinção da atividade da mesma, notavelmente após a 12<sup>a</sup> semana do experimento, o que, segundo os autores, pode ser atribuído à diluição da biomassa microbial. A areia verde de latão, que contém altas

concentrações de Cu, Pb e Zn, foi a que mais impactou a DHA. Os resultados da DHA em areias de macharia foram similares aos das areias verdes de alumínio e ferro. Ainda, os resultados onde a DHA esteve aumentada podem ser atribuídos à possibilidade dos microrganismos do solo estar usando as resinas dos machos como fonte de carbono.

No Brasil, FLOHR *et al.* (2005) propuseram a utilização de *Daphnia magna* como organismo teste potencialmente útil para a classificação das ADF, devido a sua importância trófica e facilidade de execução. Este foi o único estudo encontrado que avaliou também a toxicidade crônica dos resíduos e não só aguda. Os resultados mostraram que as amostras de areia de fundição testadas são tóxicas. Entretanto, observa-se que a classificação proposta neste trabalho apresenta uma tendência a tornar mais rígido o tratamento e a disposição final dos resíduos do que a NBR 10.004 da ABNT.

Ainda, COZ *et al.* (2004b) desenvolveram métodos para avaliar a relação entre ecotoxicidade e os parâmetros químicos (índice de fenóis e concentração de zinco) nos estudos nas ADF, e encontraram uma relação linear do logaritmo do fator estudado (CE50) em função dos poluentes.

### 3.8 ANÁLISE DE RISCO

A agência de proteção ambiental americana USEPA oferece orientações para a execução de uma avaliação de risco ambiental (EcoRA) (USEPA, 1998b), bem como orientações para avaliação de risco ambiental baseado em níveis de triagem de solo (Eco-SSLs) para muitos dos contaminantes que são frequentemente uma preocupação

para plantas e animais (USEPA, 2003), dentre os quais são regulamentados pelo *Clean Water Act Section 403 - A Framework For Ecological Risk Assessment – CWA* (USEPA, 2002b).

Segundo o documento divulgado em 2009 pela USEPA em conjunto com o departamento de agricultura americano USDA - *Risk Assessment of Spent Foundry Sands in Soil-Related Applications Peer Review Draft* (USEPA, 2009b), quando se avalia as possibilidades de reutilização das ADF em aplicações agrícolas, é necessário o estudo de 3 vias principais de contaminação: (1) a inalação de ADF emitida nas operações de mistura de solo; (2) a ingestão de água subterrânea contaminada pelos constituintes lixiviados das ADF; (3) ingestão acidental de solo e/ou ingestão de frutas e vegetais cultivados em solos fabricados.

Neste documento, avaliando os riscos contidos nas três vias de contaminação e comparando as areias de fundição com os solos americanos, foi observado que as concentrações de quase todos os elementos traços foram menores para as areias verdes provenientes de fundições de ferro, alumínio e aço. Estas foram consideradas então ambientalmente seguras para serem utilizadas até mesmo em misturas fabricadas de solo (USEPA, 2009b). Essa abordagem pode ser aplicada em muitos subprodutos industriais, os quais são, essencialmente, limpos de contaminação e tem demonstrado características de reaproveitamento quando utilizados para substituir materiais virgens. Qualquer outro subproduto de interesse deve ser cuidadosamente analisado com apropriados limites de detecção, e os resultados comparados com os solos de referencia.

Em adição, TIRUTABARNA *et al.* (2007), discute a escolha de Eco-Ra em detrimento à avaliação de risco para a saúde humana (ARH), devido ao fato que nos cenários de reutilização de resíduos, os ecossistemas são os primeiros alvos em potencial para efeitos adversos e muitos cenários de reutilização se situam distantes de alvos humanos. Ainda, os autores enfatizam a importância de se complementar a Eco-RA com realização de uma Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), para que seja eficiente o suporte dado à tomada de decisão para qual cada possibilidade reutilização é tida como preferencial para cada tipo específico de resíduo.

Diferentemente dos últimos autores, PROCTOR *et al.* (2002), defende a elaboração de uma avaliação de risco do tipo HRA a partir das aplicações ambientais dos resíduos (ex: estradas, preenchimentos em geral e paisagismos), e, oferece um modelo que pode ser utilizado como método para a avaliação de risco que pode ser útil para as aplicações de reutilização das ADF.

No Brasil, uma análise de risco humano vem sendo conduzida por BAIL *et al.*, (2006), e de risco ecológico por BAIL e CHEGATTI (2011). Entretanto, mais estudos precisam ser realizados, principalmente utilizando um número representativo de amostras.

### 3.9 PRÁTICAS DE REUTILIZAÇÃO DE ADF

As areias de fundição estão se tornando um subproduto muito viável para a substituição de materiais convencionais por causa do seu baixo custo, alta disponibilidade e performance satisfatória. O tipo de ADF mais comum para aplicações de reutilização são as areias verdes

principalmente de fundições ferrosas e de alumínio (DAYTON *et al.*, 2009).

As práticas de reutilização das ADF podem ser classificadas em três áreas principais: (i) produtos fabricados; (ii) aplicações geotécnicas, (iii) aplicações diretas no solo para fins agrícolas (OWENS, 2008). A seguir é avaliado a viabilidade técnica e ambiental das aplicações das ADF a partir da revisão dos trabalhos científicos realizados para cada prática.

A Tabela 7 resume os três tipos de reutilização. Em seguida, cada prática é apresentada detalhadamente.

### **3.9.1 Produtos Fabricados**

#### *- Cimento Portland*

A produção de cimento com adição de ADF é atrativa devido aos menores custos do resíduo em comparação com areia virgem (ABICHOU *et al.* 1998a). As ADF podem ser utilizadas na produção de cimento, porque são compostas em grande parte por sílica, óxido de alumínio e de ferro, que são ingredientes-chave do cimento. E, apesar de argila e carbono serem componentes significantes nas ADF, eles não devem apresentar um problema significativa para as propostas de reutilização quando considerada sua composição. O carbono irá entrar em combustão no forno do cimento e as argilas, uma vez calcinadas, não irão diminuir a qualidade do Cimento Portland.

**Tabela 7. Práticas de reutilização de ADF e seus respectivos trabalhos**

Usos/Práticas	Quantidade em peso	Tipos de ADF	Literatura relacionada
Artefatos de Concreto	Adição de 10% a 45% de ADF dependendo da aplicação	Maioria das ADF	Khatib e Ellis (2001), Naik <i>et al.</i> (2003,2004), Fiore e Zanetti (2007), Siddique <i>et al.</i> (2007, 2009), Siddique e Noumowe (2008), Guney <i>et al.</i> (2010), Etxeberria <i>et al.</i> (2010), Sahmaran <i>et al.</i> (2011), Monosi <i>et al.</i> (2010), Kaur <i>et al.</i> 2012, Singh e Siddique (2012)
Produção de cimento	Quantidades inferiores a 13% de adição de ADF	Maioria das ADF	Abichou <i>et al.</i> (1998), Leidel <i>et al.</i> , (1994), CWC, (2008), Huang (2009) Siddique <i>et al.</i> (2008) (2011), Moses e Afolayan (2011), Raupp-Pereira <i>et al.</i> (2006)
(i) Artefatos de cerâmica	A substituição dos agregados finos com 15 a 30% de ADF	Maioria das ADF	Petavratzi e Wilson, (2007), Abichou <i>et al.</i> (1998), Naik <i>et al.</i> (2003), Raupp-Pereira <i>et al.</i> (2006) (2007), Alonso-Santurde <i>et al.</i> (2011) (2012), Naga e El-maghraby (2003), Quaranta <i>et al.</i> (2010), Seung-Whee e Woo-Keun (2006); Biolo (2005); Chegatti (2004)
Reaproveitamento de termoplásticos	Adição de 10% de ADF	-	El Haggag e El Hatow (2009)
Vitrificação de materiais perigosos	Até 20% de ADF	-	Gao e Drummond (1999), Ferraris <i>et al.</i> (2001), Colombo <i>et al.</i> (2003)
Produtos de isolamento térmico e acústico	-	-	Javed (1992), FHWA (2004), Garcia-Valles <i>et al.</i> (2008)

	Camada de cobertura de aterros/Barreiras hidráulicas	12% de ADF	Maioria das ADF	Gomes <i>et al</i> (2007), FHWA (2004), Moses (2011), Abichou <i>et al</i> (1998) (2000)
(ii)	Camadas de pavimentação asfáltica	Substituto de agregado fino para misturas asfálticas com valor ótimo entre 8 e 10% de ADF, em massa.	Maioria das ADF	Leidel <i>et al</i> (1994), FHWA, (2004), Tikalsky (2004), Collins e Ciesielski (1994), Javed, Lovell e Wood (1994), Bakis <i>et al</i> (2006), USEPA (2002) (2006), Bonet <i>et al.</i> (2003), Bina (2002), Bonet e Panarotto, (2003), Carmin (2008)
	Aterros para a construção de estradas	Solos com 60% de areia de fundição poderia ser utilizado como material para base de pavimentos com tráfego leve.	Areias verdes	Javed, (1982), Carpenter (2009) FHWA (1998) (2004), Aydilek e Guney (2008), Kleven <i>et al</i> (2000), Edil (2006), Partridge <i>et al</i> (1999), Sauer (2005); Lovejoy <i>et al</i> (1996); Fox e Mast (1998)
	Material de baixa resistência controlada	Preenchimento fluido com até 85% de substituição de cinzas volantes por ADF	Areias verdes	FHWA, (1998); Deng e Tikalsky, (2008); Bhat e Lovell (1996); Reddi <i>et al</i> (1996); Siddique <i>et al</i> (2008) (2011); Naik <i>et al</i> (2001)
(iii)	Solos agrícolas fabricados	adição de até 30% de ADF	Areias verdes ferrosas e alumínio	Dayton <i>et al</i> (2009); Dungan e Dees (2006) (2009); Dungan <i>et al</i> (2006) (2007) (2009a) (2009b); Dungan (2006) (2008); Fahnline e Regan (1995); Hindman (2008); Jing e Barnes (1993); Koff <i>et al</i> (2008) (2010); Lindsay e Logan (2005)
	Práticas de remediação	Capacidade de sorção de contaminantes devido a presença de óxidos de Al e Fe	Areias verdes ferrosas e alumínio	Basta <i>et al.</i> (2005) Lee <i>et al.</i> (2004a) (2004b) (2006) Franchi <i>et al.</i> (2003); Moreno <i>et al.</i> (2012)

Além disso, a utilização das ADF na fabricação de cimento é bastante atrativa para as fundições devido as grandes quantidade de areia consumida para esta atividade, que podem chegar de 50.000 a 100.000 toneladas anuais, o que poderia facilmente exceder a quantidade de areia eliminada por muitas fundições, principalmente as de pequeno porte (LEIDEL *et al.*, 1994).

Cimentos Portland com quantidades inferiores a 13% de ADF, mostraram uma resistência à compressibilidade maior que aos cimentos convencionais, sem nenhum outro detrimento retratado (CWC, 2008). O requisito primário para o reuso do resíduo é que a ADF utilizada contenha um percentual de sílica > 80%, com um baixa alcalinidade e uma granulometria uniforme (ABICHOU *et al.* 1998b).

#### - Artefatos de *Concreto*

Estudos realizados por ABICHOU *et al.* (1998a) com blocos de concreto, onde os agregados finos foram substituídos com quantidades de 15-20% de ADF produziu tubos de concreto com a mesma resistência que os tubos controle usando areia convencional. Este trabalho concluiu que as ADF contendo resinas podem substituir um total de até 45% do agregado fino do concreto, enquanto areias verdes podem somente substituir até 15%.

NAIK *et al.* (2003) conduziram um estudo onde um total de 18 proporções de misturas com e sem ADF foram desenvolvidas para a fabricação de tijolos, blocos e paralelepípedos. Os resultados revelaram que os tijolos e blocos com até 25% de substituição de cimento são adequados para usos tanto em climas quentes, quanto frios. Paralelepípedos com a substituição de 15% de cimento por cinzas

volantes mostraram maior resistência do que os controles. O mesmo acontece com KHATIB e ELLIS (2001) que investigaram a adição de diferentes tipos de ADF como substitutos parciais de areia virgem em diferentes misturas de concreto. Os autores concluíram que a adição de 25% de ADF pode ser atingida sem efeitos técnicos adversos.

ŞAHMARAN *et al.* (2010) reportaram que é possível utilizar ADF e cinzas volantes para a produção de concreto ecológico auto-consolidado (*green self consolidating concrete*). Embora a adição de ADF e cinzas volantes reduzem propriedades de resistência do concreto, é ainda possível obter resistência à compressão em torno de 40MPa com 28 dias e 50MPa com 90 dias. Os autores chegaram no valor máximo de adição de ADF de até 50% para concreto.

GUNEY *et al.* (2010) estudaram o potencial de areia de fundição na produção de concreto de alta resistência (em torno de 65 MPa). Os resultados encontrados mostraram que um concreto com 10% de ADF apresentou resultados semelhantes ao do controle para resistências à compressão e à tração, e o módulo de elasticidade de acordo com as exigências da *American Concrete Institute* (ACI).

SINGH e SIDDIQUE (2011)(2012) desenvolveram diversos testes ao longo de 365 dias de estudo e concluíram que a utilização de ADF como substituto parcial do agregado fino em até 15% de ADF aumenta as propriedades de resistência do concreto. A inclusão de ADF também contribuem para deixa-lo mais denso e impermeável, aumentando assim a sua durabilidade, podendo ser adequadamente utilizadas na fabricação de concreto estrutural. A função estrutural do concreto e também de argamassas é ressaltada por MONOSI *et al.*

(2010), que em seus estudos chegaram a uma taxa de 20-30% de ADF para ambos concreto e argamassa estrutural quando a razão água/cimento é igual a 0,5.

ETXEBERRIA *et al.* (2010) concluíram que concreto feito com areias quimicamente ligadas e areias verdes obtiveram maior resistência compressiva, resistência à tração e módulo de elasticidade que o concreto convencional, quando feitos com altas proporções água/cimento. Concretos feitos com areias quimicamente ligadas obtiveram a mais alta trabalhabilidade.

KAUR *et al.* (2012) estudaram a incorporação de ADF tratada com a utilização de fungos em concreto. Os resultados mostraram que houve um aumento na resistência a compressão, uma diminuição na absorção de água e na porosidade do concreto, após 28 dias com a adição da ADF tratada a 20% com o fungo *Aspergillus spp.*

A utilização da areia para blocos de concreto, pode ocorrer dentro da própria planta industrial como de algumas fundições, que possuem uma fábrica de peças de concreto (como por exemplo *pavers*), onde os tijolos são fabricados e doados para a prefeitura da cidade para a pavimentação de ruas e calçadas.

#### *- Artefatos de cerâmica*

Materiais alternativos são considerados para a utilização pela indústria de tijolos como uma solução potencialmente econômica para obter materiais com componentes desejáveis e propriedades que irão satisfazer a demanda por uma ampla carteira de produtos com diferentes propriedades estéticas, já que as ADF podem servir não só como

substituto parcial para a argila e a areia virgem, mas também como agente pigmentador (PETAVRATZI e WILSON, 2007).

HAJJAJI *et al.* (2012) estudaram o uso de resíduos industriais (como: lodo anodizado<sup>5</sup> rico em Al, lodo de galvanização de Cr/Ni, ADF, escória de titânio, lama da indústria de mármore e ADF) para formular pigmentos inorgânicos de estruturas distintas, dando fortes tons de azul ou turquesa. RAUPP-PEREIRA *et al.* (2007) estudaram a incorporação de 5 a 25% de areia de fundição a uma matriz de cerâmica composta de lodo anodizado rico em Al, lodo de filtração/clarificação de água potável e lodo gerado pela indústria de mármore para obter tijolos. Já QUARANTANA *et al.* (2010) avaliaram os tijolos e telhas com 10-50% de areia de fundição a partir da aplicação da mesma temperatura de queima utilizada no processo de moldagem.

ALONSO-SANTURDE *et al.* (2011)(2012) mostraram que as ADF em quantidades de até 35% em peso, para areias verdes e 25% para areias quimicamente ligadas, podem ser reutilizadas em tijolos de argila sem inconvenientes relevantes com relação à viabilidade técnica. A maioria dos elementos traços potencialmente perigosos foram inertizados durante a queima dos tijolos e as concentrações dos elementos traços nos lixiviados estiveram abaixo dos limites padrões para a categoria de aterramento de resíduos inertes. Excetuando para Pb

---

<sup>5</sup> Anodização é o processo de criar um filme de óxido sobre certos metais por meio da imersão em um banho eletrolítico no qual o metal a anodizar é ligado ao polo positivo de uma fonte de eletricidade, transformando-se no anodo da cuba eletrolítica (ALWITT, 2002).

e Cr, entretanto, seus riscos ambientais durante a sua vida útil pode ser considerado negligenciável.

No Brasil, BRAGANÇA *et al.* (2006) demonstraram a viabilidade de produção de cerâmica branca utilizando areias verdes de fundições ferrosas como substitutas de areia de sílica convencional e vidro reciclado no lugar de feldspato. Os resultados demonstraram que não houve variação na qualidade das cerâmicas com a adição de 15-45% de ADF nas misturas estudadas. Entretanto foi reportado um aumento nas emissões gasosas durante a queima, em comparação com a porcelana tradicional. O aumento das emissões também foi reportado por PETAVRATZI e WILSON (2007).

Ainda no Brasil, BIOLO (2005) desenvolveu estudos para a produção de blocos cerâmicos de 6 furos com e sem 0-20% de areias verdes. Os estudos demonstraram a um traço ideal de 5 a 10% de ADF. Com relação às emissões gasosas, o estudo não encontrou concentrações elevadas de poluentes nas mesmas e contribuiu para a redução da emissão de CO.

Por fim, CHEGATTI (2004) estudou a utilização de areias verdes em cerâmica vermelha, com o traço ideal de 10% e na formulação de fritas cerâmicas opacas, pode ser utilizadas em concentrações entre 30 e 60% em massa, dependendo das exigências estéticas do material a ser produzido.

- *Reaproveitamento de termoplásticos*

EL HAGGAR e EL HATOW (2009) estudaram o reaproveitamento de termoplásticos a partir da adição de ADF para a

fabricação de tampas de bueiros, quebra-molas e blocos de pavimentação. Atualmente os termoplásticos não possuem tecnologia para recicla-los, sendo frequentemente queimados, causando emissões adversas. Adições de até 10% de ADF mostraram uma melhora das propriedades mecânicas do material. Além disso, as análises mostraram que o material resultante é altamente resistente à sistemas de esgoto ácidos e não produz lixiviado tóxico para águas do entorno.

- *Vitrificação de materiais perigosos*

Os resíduos perigosos resultantes dos processos industriais precisam ser inertizados a partir da imobilização de seus contaminantes em matrizes poliméricas, de cimento, vidro ou cerâmicas. Por causa da alta quantidade de sílica as ADF são um candidato ideal para encapsular, vitrificar ou neutralizar compostos perigosos (FHWA, 2004).

Vitrificação é um processo amplamente aceito como um dos processos mais seguros de tratamento de resíduos perigosos e convertendo-os em materiais estáveis homogêneos e resistentes à lixiviação. Envolve a conversão de materiais em vidro (silicato) através de um processo de tratamento térmico de fusão. As maiores vantagens do processo são: os vidros podem incorporar uma grande quantidade de elementos traços, quimicamente envolvendo-os dentro das redes amorfas inorgânicas; os vidros obtidos são inertes com relação a maioria de agentes químicos e biológicos, e assim os materiais podem ser colocados em aterros sem riscos ou ser utilizados em estradas, pavimentos etc.; o processo aceita diversos tipos de materiais, inclusive orgânicos com ou sem pretratamento e resulta em uma grande redução

do volume inicial de resíduos. Em contrapartida, uma desvantagem desta tecnologia é o custo do tratamento, que é atualmente mais caro que a deposição em aterros ou estabilização em matrizes de cimento, devido ao alto consumo de energia utilizada (COLOMBO *et al.*, 2003).

GAO e DRUMMOND (1999) demonstraram a possibilidade de produzir pós abrasivos de alta performance a partir da cristalização de vitrificados de poeira de forno elétrico e ADF. Ainda, FERRARIS *et al.* (2001) reportaram a vitrificação de resíduos sólidos de fundições de alumínio e cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos e subsequente produção de vitrocerâmica.

- *Produtos para isolamento térmico e acústico – lã mineral e PROUSÓ®*

Produtos de lã mineral são comumente usados para reforçar outros materiais, como isolante para materiais de construção. Elas são produzidas combinando escoria de alto-forno com sílica ou alumina em um forno cúpula e, em seguida, ser transformadas em fibras a partir do material derretido. As ADF podem servir como uma fonte de sílica na produção de lã mineral (FHWA, 2004; JAVED, 1992).

GARCIA-VALLES *et al.* (2008) descrevem a confecção de um novo material chamado de PROUSÓ, a partir da reutilização de escória do processo de reciclagem de alumínio, pó da indústria de mármore, ADF e poliestireno derivado de embalagens recicladas, capaz de absorver 95% do som na faixa de frequência de 500Hz. Para obter este material, os autores utilizaram processo cerâmico convencional,

formando uma nova fase mineral e incorporando elementos poluentes na estrutura.

### **3.9.2 Aplicações geotécnicas**

#### *- Camada de pavimentação asfáltica*

Atualmente o uso da ADF como agregado fino (<4,75 mm) em misturas asfálticas a quente está bem documentado, mas não muito praticado (BAKIS *et al.*, 2006). A partir da década de 80, a *Federal Highway Administration* - FHWA desenvolveu um programa para avaliar várias possíveis fontes de agregado apropriados. Este programa de avaliação, conhecido como *Superpave*, foi aceito extensamente em especificações asfálticas. As areias de fundição são mais finas do que areias convencionais utilizadas em misturas asfálticas, mas tipicamente atendem as exigências do programa *Superpave* quando projetadas corretamente. Segundo a FHWA (2004) os estudos mostraram que essa areia de fundição pode ser usada para substituir entre 8 e 25% do agregado fino. As misturas do asfalto que contêm a areia de fundição podem ser projetadas usando métodos padrões como o Marshall e *Hveem*. A USEPA também reconhece a utilidade de areia de fundição juntamente com cinzas volantes como componentes adequados para misturas asfálticas (USEPA, 2008).

Nos estudos de COLLINS e CIESIELSKI (1994) o desempenho da incorporação de até 15% de ADF foi satisfatório em pavimentos projetados com misturas betuminosas usinadas à quente. O mesmo acontece em JAVED, LOVELL e WOOD (1994) que realizaram um estudo com uma grande variedade de amostras de ADF. Os autores

encontraram a proporção de 15% como adequada para as exigências estabelecidas pela *American Standards of Testing Materials – ASTM*. Na Turquia, BAKIS *et al.* (2006) mostraram que a proporção de substituição dos agregados finos utilizados na produção de concreto asfáltico por ADF deve ser limitada a 10% ou menos. Os autores também realizaram uma análise química e concluíram que as quantidades de elementos traços encontrados na ADF estudada foram bem menores em comparação com os padrões colocados pela agencia ambiental Turca.

No Brasil, as pesquisas sobre ADF como agregado fino de misturas asfálticas para pavimentação são evidentes (BINA, 2002; BONET *et al.*, 2003; CARNIN, 2008; COSTA *et al.*, 2007; COUTINHO NETO e FABBRI, 2004; STEFENON, 2003). Estes trabalhos foram realizados em laboratório, excetuando BINA (2002), STEFENON (2003) e CARNIN (2008) que também realizaram um monitoramento em campo. Todos estes autores concluíram que a pavimentação com ADF é tecnicamente e ambientalmente satisfatória. Sendo o traço ideal para o concreto com a incorporação de ADF variando de 8% a 15% em peso. Além disso, as espécies químicas dos parâmetros críticos que haviam extrapolado valores máximos permitidos na análise das amostras de ADF brutas, foram encapsuladas no concreto asfáltico, de modo a respeitar todos os limites estabelecidos na lei, mesmo quando o corpo de prova foi triturado ou envelhecido

### *- Camada de cobertura de aterros e barreias hidráulicas*

As ADF podem ser usadas em coberturas para aterros sanitários municipais assim como barreias hidráulicas. ADF contendo argilas (>6%) e seguindo os limites de *Atterberg* (limite de líquido maior que 20 e índice plástico maior que 3) possuem uma baixa permeabilidade. É um material ideal para coberturas finais e superficiais. É também esperado que sejam resistentes a penetração de salmouras e lixiviados em curto prazo (FHWA, 2004).

A principal função das camadas diárias de cobertura é isolar os resíduos, reduzindo problemas de vetores transmissores de doenças e mau cheiro. Os resultados encontrados por GOMES *et al.*, (2007) mostraram que as areias verdes podem ser reutilizadas como camada de cobertura final de aterros sanitários.

MOSES e AFOLAYAN (2011) estudaram a fabricação de barreias hidráulicas a partir de areia de fundição compactada tratada com a adição de poeiras de forno resultantes da fabricação de cimento (*Cement Kiln Dust* - CKD). A adição de 12% de CKD foi tida como a que melhor se adequa aos testes realizados.

### *- Camadas de Bases e Sub-bases de estradas e rodovias*

A reutilização das ADF na construção de estradas é muito atrativa por causa do grande volume de resíduo necessário durante a construção, que pode propiciar uma grande economia para a indústria (JAVED, 1992; SEN e MISHRA, 2010).

O órgão administrador das rodovias americanas (*Federal Highway administration* - FHWA) elaborou o relatório “Orientações para o uso de resíduos e subprodutos em construção de pavimentos”

(título traduzido), cobrindo com detalhe a utilização de areia de fundição (e cinza volantes) em materiais de densidade controlada (*controlled low-strength materials - CLSM*) e como sub-bases de estradas e rodovias (FHWA, 1998).

Estudos realizados por AYDILEK e GUNEY (2008) indicaram que as areias de fundições podem ser um dos componentes em sub-bases de estradas, com propriedades geotécnicas e sem riscos ambientais potenciais, decorrentes da lixiviação. Os resultados obtidos mostram que a qualidade de uma mistura para sub-bases dependem mais do tempo de cura, a energia de compactação, a presença de cal e cimento e a concentração de água durante a compactação do que exatamente da presença de areia de fundição. Inclusive, testes de congelamento e descongelamento mostraram que a resistência da areia de fundição em condições de inverno foi de maneira geral melhor do que o material de referencia tipicamente usado (cascalho argiloso), excetuando misturas com cal.

KLEVEN, EDIL e BENSON (2000) concluíram, que as ADF oferecem um material viável e provavelmente uma alternativa econômica como material para sub-base. Entretanto, nem todas as ADF testadas tiveram o mesmo conteúdo de finos. Assim, a adequação de uma ADF em particular deve ser estudada no contexto de cada aplicação. No entanto, a maioria das ADF investigadas neste estudo obteve um melhor desempenho que os materiais granulares típicos utilizados em sub-base.

Estudos em campo, realizados por PARTRIDGE *et al.* (1999), mostraram que o desempenho geotécnico da ADF pode ser comparável

à da areia natural. Além disso, os lixiviados coletados do piloto indicaram que as ADF não levariam a impactos negativos ao ambiente. Já as poeiras poderiam vir a ser um problema devido a inalações, entretanto esta preocupação foi aliviada ao regar água na superfície regularmente.

Além dos resultados técnicos positivos, a maioria dos estudos de lixiviação laboratoriais indicaram que se as sub-bases com ADF ao posteriormente entrarem em contato diretamente com água (vinda de drenagem através do pavimento asfáltico e precipitação), não causariam contaminação das águas subterrâneas e superficiais (GUNEY, AYDILEK e DEMIRKAN, 2006b; HAM e BOYLE, 1981; LEE e BENSON, 2006; LOVEJOY *et al.*, 1996).

No Brasil, dos resultados dos ensaios executados por KLINSKY e FABBRI (2006) em corpos de prova de dimensões reduzidas nos solos artificiais montados em laboratório, verificou-se que aquele com 60% de mistura com areia de fundição foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas.

A economia de custos com materiais em projetos de aterramentos para o departamento de transporte do Estado Americano de Indiana (INDOT) é estimado em U\$145.000 como resultado da utilização de ADF (FOX; MAST, 1998). Em particular, as áreas com solos arenosos que possuem alta condutividade hidráulica e áreas próximas de águas subterrâneas rasas ou aquíferos devem ser dadas uma consideração mais cuidadosa (FHWA, 2004). Entretanto, por medo de contaminações ambientais, muitos Estados americanos continuam colocando restrições para a reutilização das ADF e requerem algum tipo

de encapsulamento para as possibilidades de aplicação do resíduo (ABICHOU *et al.*, 2004).

*- Material de baixa resistência controlada (Argamassas fracas) para preenchimento fluido*

Materiais de baixa resistência controlada (MBRC) para preenchimento fluido são compostos por uma mistura de areia, cinzas volantes, pó de carvão vegetal e uma pequena quantidade de cimento, água e aditivos. Estas misturas são definidas como um material de cimento que está no estado fluido no momento da colocação e que tem uma resistência específica à compressão de 1400 kPa ou menos a 28 dias (à temperatura ambiente). O que torna possível ser removido se necessário (em caso de escavações). São comumente utilizadas em pavimentos, aterros e tubulações (FHWA, 1998).

Em comparação com os areias normalmente utilizadas neste tipo de misturas, as ADF obtiveram resultados satisfatórios tanto no estado plástico como quando endurecido (DENG e TIKALSKY, 2008) Além disso, os resultados indicaram que em preenchimento fluido as areias de fundição são de natureza não-corrosivas por causa da ausência de cloretos e valores altos de pH (11,4-12,3) (FHWA, 1998)

DENG e TIKALSKY (2008), realizaram um estudo com ADF onde as propriedades geotécnicas e de lixiviação das fases fresca e endurecida do material de preenchimento se encontravam em conformidade com o desejável, indicando que não há razões tanto nas questões de engenharia quanto ambiental para impedir o reuso a ADF neste tipo de aplicação.

REDDI *et al.* (1996) apontaram que a areia ligada quimicamente em misturas estabilizadas reduz mais a resistência que as areias verdes. O processo de estabilização se refere às técnicas que reduzem o comportamento perigoso de um resíduo por vias de reações químicas (CORNER e HOFFNER, 1998).

Já NAIK, SINGH e RAMME (2001) afirmam que preenchimento fluido com até 85% de substituição de cinzas volantes por ADF pode ser executado sem afetar a resistência das misturas de referencia. Com relação às análises ambientais, os autores realizaram testes de lixiviação com misturas MBRC e encontraram pequenas quantidades de orgânicos e encontraram os parâmetros de qualidade para águas subterrâneas para o Estado de Wisconsin, excedendo somente para Pb e Cr.

Os mesmos métodos e equipamentos usados para lidar com os agregados convencionais são aplicáveis para as ADF. Medidas especiais devem ser tomadas para controlar contato inicial de lixiviados (contendo fenóis) nas pilhas de armazenamento de ADF. A construção de uma camada impermeável (para coletar umidade superficial ou precipitações nas pilhas de armazenamento) e subsequente filtração (através de um filtro de carvão ativado) do lixiviado tem sido reportado como limitante da descarga de fenol.

Um dos empecilhos para esta prática é que as especificações atuais exigem que o agregado fino para preenchimento fluido satisfaça as determinações da ASTM C33. Como a ADF não atende os requisitos desta norma, há uma necessidade de rever estes requisitos para permitir uma utilização mais ampla das ADF.

### 3.9.3 Aplicações para fins agrícolas

#### 3.9.3.1 Areia de fundição como um aditivo *in situ* de solos naturais

Solos naturais (isto é, derivados de rochas originais que sofrem intemperismo) são caracterizados a partir de suas texturas (proporção entre os diferentes tamanhos de suas partículas) e suas respectivas estruturas (como estas partículas se organizam entre elas). Estas duas características determinam as propriedades físicas do solo como potencial de infiltração de água e drenagem, compactação e aeração. De maneira geral, as propriedades físicas ideais ocorrem quando os solos possuem altos níveis de partículas de dimensões semelhantes à areia. Assim, dada a importância de altos níveis de areia para um bom funcionamento de um solo, é lógico sugerir que ao adicionar areia em solos argilosos (partículas de pequeno tamanho) haveria uma melhora nas propriedades do mesmo. Entretanto, para conseguir um melhoramento nas propriedades físicas as quantidades de areia adicionadas devem atingir um limiar sob o qual estas propriedades tanto não são melhoradas quanto podem ser degradadas. Ou seja, é somente quando a quantidade de areia adicionada ultrapassa esse limiar que há um melhoramento destas propriedades (LINDSAY e LOGAN, 2005).

BAKER (1990), explica que isto acontece porque a estrutura do solo é perdida durante o processo de mistura, já que o limiar só é atingido quando as partículas de areia se aglutinam com os grãos adjacentes. Um solo com 40% argila exigiria pelo menos oito partes por volume de areia para cada parte de solo. E é improvável que essa grande

quantidade de material poderia ser misturada de maneira precisa, mesmo que os solos estivessem num estado friável o suficiente para que fosse misturado.

LINDSAY e LOGAN (2005), acrescentam ainda que mesmo se a quantidade de areia necessária para atingir o limiar fosse adicionada em pequenas quantidades ao longo do tempo, isto somente resultaria na destruição da estrutura original do solo. Areias de fundição possuem poucas quantidades de matéria orgânica, sendo assim, as camadas de argila e areia não seriam capazes de sustentar o crescimento das plantas sem a adição de grandes quantidades de fertilizantes, perdendo assim o sentido benéfico do reaproveitamento do resíduo. Ainda, sabe-se que quando os solos acabam sendo dispostos em camadas, existe uma dramática diferença de textura entre uma camada e outra fazendo com que a água se deposite entre uma camada e outra ao invés de percolar através das mesmas.

Além disso, como o reaproveitamento das ADF como um melhorador de solos não é reconhecido a prática poderia ser considerada como uma atividade de deposição e o solo agrícola seria considerado um lugar de eliminação. Isto implica como bem estabelecido na política americana de responsabilidade de danos, que a responsabilidade por quaisquer danos causados neste local seja dos geradores do resíduo, ou seja, das fundições (LINDSAY e LOGAN, 2005). No Brasil, o mesmo é garantido pelo princípio do poluidor-pagador da Lei Federal 6.938/81 da Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981).

Por tudo isto, os estudos sobre as possibilidades de aplicações de ADF em finalidades agrícolas, passaram a se focar na adição das mesmas em solos fabricados, usados como fertilizantes orgânicos.

### 3.9.3.2 Areia de fundição como aditivo de solos fabricados

Solos fabricados, destinados para plantio, são elaborados a partir de misturas de solos naturais superficiais e aditivos. Solos superficiais são comumente solos subterrâneos ou solos escavados transportados de uma mina ou um terreno de construção para outro local. Este solo é normalmente misturado com areia virgem (retiradas de jazigos de escavação ou cavas de rios) e outros materiais contendo matéria orgânica, adicionados com o objetivo de otimizar propriedades físicas (LINDSAY e LOGAN, 2005).

Diversos estudos foram realizados para avaliar a possibilidade de substituição da areia virgem por ADF como aditivo de solos fabricados (ABICHOU *et al.*, 2002; DAYTON *et al.*, 2009; DUNGAN, *et al.*, 2007; DUNGAN e DEES, 2007; DUNGAN, *et al.*, 2009; DUNGAN, *et al.*, 2006; HINDMAN, *et al.*, 2008; JING e BARNES, 1993; KOFF, *et al.*, 2008, 2010; NAYSTROM *et al.*, 2004; STEHOUWER, 2006; STEHOUWER, *et al.*, 2009).

Para ABICHOU *et al.* (2002) e JING e BARNES (1993), a presença das areias verdes no solo, devido à presença da argila bentonita, aumenta a capacidade de reter nutrientes servindo como um fertilizante indireto, bem como melhorando a drenagem. Além disso, o

pH das areias, por ser tipicamente alcalino, poderia ser utilizado como instrumento de correção do pH em solos acidificados.

Para DUNGAN *et al.* (2007) e MCCOY (1998) as ADF são também capazes de melhorar a condutividade hidráulica (medida da habilidade de um solo em transmitir a água) quando misturadas a um solo. A única exceção foi verificada quando o resíduo continha uma quantidade excessiva de bentonita sódica. Neste caso, a menor condutividade hidráulica foi atribuída à capacidade de inchamento da bentonita sódica.

Para avaliar a biodisponibilidade dos contaminantes das ADF, DUNGAN e DEES (2007) cultivaram Rabanete (*Raphanus sativus* L.), Espinafre (*Spinacia oleracea* L.) e Azevém, em misturas 1:1 de areias de fundição de ferro, aço e alumínio e areia virgem. As plantas testadas não acumularam concentrações dos elementos traços analisados com exceção de Ni, Mo e Pb em algumas ADF e somente em algumas espécies de plantas.

Com relação aos microrganismos de solo DUNGAN *et al.* (2009), caracterizou a estrutura e a composição das comunidades bacterianas em misturas de solo com a adição de 30% de ADF proveniente de fundições de ferro, alumínio e aço. Os autores concluíram que embora a adição de ADF no solo, causa mudanças nos níveis bacterianos, essas mudanças são similares às mudanças causadas pela adição de areia virgem.

Para NAYSTROM *et al.* (2004), as areias de fundição podem ser um bom recurso para a produção de solos a partir do processo de compostagem, pois funciona como agente de volume que melhora a

oxigenação das pilhas de compostagem. JING e BARNES (1993), cultivaram árvores em diversas misturas de solo com areia de fundição e observaram um crescimento similar ao controle, nenhuma fitotoxicidade foi reportada. HINDMAN *et al.* (2008), conduziram um estudo em colunas para investigar o crescimento de plantas, lixiviação e absorção de nutrientes, elementos traços e orgânicos de misturas de diferentes tipos de ADF e materiais compostados. Os autores encontraram diferenças significativas na absorção de nutrientes pelas plantas e na lixiviação de elementos traços, mas estas foram atribuídas ao componente compostado nas misturas em estudo.

STEHOUWER *et al.* (2009), conduziram um estudo de campo ao longo de 3 anos, onde foi comparados misturas de solo com ADF e solos naturais. Os autores concluíram que as ADF podem ser utilizadas em misturas de solo, apresentando um baixo risco de contaminação por elementos traços e contaminantes orgânicos. Entretanto, é necessário se ater á lixiviação de N e P resultante do uso de materiais compostados imaturos, de baixa relação C/N.

### 3.9.3.3 Práticas de remediação

As propriedades únicas das areias verdes conferem a elas a capacidade de sorção de uma variedade de contaminantes incluindo elementos traços e pesticidas, devido à presença de óxidos de Al e de Fe (LEE e BENSON, 2002). A sorção de elementos traços pela superfície dos óxidos é uma reação dependente de pH básico, porque os metais, preferencialmente, se ligam a grupos funcionais ionizados formados com o aumento do pH (BASTA *et al.*, 2005). Sorção por óxidos

metálicos é o principal mecanismo de remoção de elementos traços catiônicos (isto é, Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni) e elementos traços aniônicos de soluções aquosas (como soluções no solo) (SPARKS, 2001).

Ainda, a presença de carbono orgânico indica que as ADF também podem ser úteis como barreiras reativas para a limpeza e remoção de herbicidas, como o Tricloroetileno - TCE (LEE e BENSON; *et al.*, 2004) e também para a remoção de Zn da água (LEE, PARK *et al.*, 2004).

Em comparação com barreiras reativas fabricadas com Fe granular zero valente, areia de sílica, areia de silte e areias verdes, LEE e BENSON (2006) analisaram lixiviados e elementos totais e encontraram que nenhum destes materiais é adequado para a aplicação abaixo da tabela de água subterrânea segundo os critérios estabelecidos pelo código do estado do Wisconsin NR 538 (WIEPA, 2010), incluindo Fe zero valente que é comumente utilizado em aplicações de remediação e as duas primeiras areias que naturalmente são colocadas ou encontradas nestes locais. O que leva a concluir que a legislação americana é bastante conservadora ou mesmo, impraticável.

Este tipo de aplicação ainda é bastante incipiente, pois necessita de mais estudos, entretanto, pode ser uma das ferramentas para o reaproveitamento do resíduo (BASTA *et al.*, 2005).

Em outros casos, como por exemplo, a disposição inadequada de ADF, existe um risco ecológico com relação à absorção de metais pelas plantas, podendo promover uma rota de exposição para a entrada de metais na cadeia alimentar. Neste caso, FRANCHI *et al.* (2003) e

MORENO *et al.* (2012) sugerem a aplicação de turfa como melhorador das propriedades do solo de aterros com areia descartada de fundição, em substituição da extração da areia como prática de remediação. Em seguida, os autores cultivaram mostarda-marrom (*Brassica juncea*). Os resultados mostraram também que o cultivo desta espécie em ADF previamente tratadas como turfa não oferecem riscos devido ao consumo de folhagem contaminada de metais por herbívoros. E, apesar de os estudos ainda estarem em fase inicial, os autores já conseguem vislumbrar o cultivo de outras plantas que são matérias prima do óleo para a produção de biodiesel, como atividade lucrativa, além de contribuir com o sequestro de CO<sub>2</sub>.

Ainda, cabe ressaltar que a fitoremediação, quando baseada em aditivos não invasivos e de baixo custo, é considerada uma prática bastante indicada. Entretanto, 50% das práticas de remediação utilizadas para a limpeza do solo, no Brasil, consistem na escavação de aterro (abordagem cara e de eficiência questionável) e a fitoremediação representa menos de 0,5% do total das práticas (CETESB 2010).

### 3.10 VIABILIDADE FINANCEIRA DAS DIFERENTES APLICAÇÕES

A viabilidade financeira de uma prática de reutilização ou outra depende dentre outras coisas das condições financeiras locais. No geral, como as ADF são utilizadas como matéria-prima alternativa ou substituta para produtos industrializados que utilizam areia virgem em sua composição, o custo efetivo da utilização do resíduo irá depender do

custo da areia virgem; demanda do mercado para o produto final (que determinará o seu valor final); o custo do transporte da ADF até a indústria que irá reutilizá-la; e, o custo do processamento ou reciclagem da ADF (OWENS, 2008).

O departamento americano de transportes e rodovias americano estima que os contratantes iriam economizar entre 25 a 30% usando areia de fundição ao invés de areia virgem (FOX e MAST, 1998). Ainda, a redução da deposição das ADF em aterros industriais aumenta a vida útil dos mesmo gerando economia para as indústrias.

Mesmo que as ADF sejam doadas pelas fundições, para que seja viável a reutilização das mesmas, é fundamental que os custos do transporte do resíduo sejam menores que o valor de mercado da areia virgem. Além disso, com o quadro climático estabelecido hoje, as emissões atmosféricas resultantes do transporte podem gerar um impacto ambiental como efeito colateral. É necessário também um sistema de recepção e armazenamento de fontes múltiplas de ADF, em caso de atividades que necessitam de grandes quantidades de areia, como é o caso da produção de cimento, e, de fornecedores de micro e/ou pequeno porte. Nestes casos, existe a possibilidade da atuação de terceiros que poderão intermediar as negociações entre os usuários finais e os fornecedores.

Por tudo isso, destaca-se assim, a importância de as fundições considerarem uma gama de opções para a reutilização de suas ADF para permitir mudanças nos quadros financeiros de seu entorno, para que não haja necessidade de transporte por grandes distâncias (FHWA, 2004). E

a necessidade de as autoridades públicas estipularem taxas cada vez mais altas para a mineração da areia virgem e o aterramento das ADF.

### 3.11 LEGISLAÇÃO

#### - *Estados Unidos e Canadá*

Entre os requisitos em comum nos Estados Unidos, destacam-se os testes de caracterização do resíduo. O ensaio de lixiviação TCLP é estabelecido por todos, e para Wisconsin também é exigida a análise total da ADF. Os limites de concentração variam de Estado para Estado, e envolvem os estabelecidos pelo *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA) e o *Drinking Water Standards* (DWS). O RCRA é a principal lei federal nos Estados Unidos que rege a disposição de resíduos sólidos, e o DWS se refere aos padrões de potabilidade de água. Além disso, os Estados Unidos contam com o Código Federal de Regulamentações – CFR – *Title 40 – Protection of environmental – Part 260-265 – Hazardous waste Management*. No CFR-40 da USEPA encontra-se a coletânea de todos os métodos e ensaios para as análises químicas e físicas requisitados nos Estados Unidos, entre elas, as normas presentes no *EPA's Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846*.

Com relação à legislação específica para ADF. Em 2002 a USEPA elaborou um estudo envolvendo os 18 (dezoito) Estados americanos que já possibilitavam a reutilização das ADF em práticas externas às plantas industriais, a fim de obter uma visão geral do quadro de regulamentação e incentivar o reuso da ADF. Destes, sete haviam desenvolvido regras e políticas específicas para a reutilização das ADF,

enquanto os outros 11 tratavam de resíduos sólidos de maneira geral (USEPA, 2002). Ver Tabela 8.

Todos os 18 Estados requerem uma caracterização inicial das ADF demonstrando sua periculosidade. Essa caracterização tipicamente envolve testes de lixiviação, sendo o *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* – TCLP (BANKS e SCHWAB, 2010) o mais frequente teste especificado. Cinco estados (Luisiana, Maine, Pensilvânia, West Virginia e Wisconsin) também requerem uma análise química do resíduo sólido (análise total). Ainda, um plano de amostragem e análise (SAP) consistente com o SW-846, é explicitamente requeridos pelos 5 estados – Indiana, Maine, Michigan, Pensilvânia e West Virginia. O Estado do Alabama é o que possui uma legislação mais branda, com somente uma breve lista de especificações/determinações para as ADF. Por fim, cabe ressaltar ainda que o Estado de Indiana é o único que exige testes biológicos de toxicidade, sendo ele o Microtox com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*.

Muitos programas, para encorajar práticas de reaproveitamento, criam categorias de classificação definidas por limites de variação de contaminantes para aplicações específicas de reutilização. A lógica que guia essas classificações é que projetos de reutilização envolvendo resíduos mais limpos, menores volumes de resíduos e atividades que são menos arriscáveis, devem possuir menores restrições para a utilização dos mesmos.

**Tabela 8. Resumo dos programas dos 18 Estados Americanos que possibilitam a reutilização de ADF**

Estado	Estrutura do programa	Exigências			Limites das concentrações	Categorias de classificação	Processos de autorização
		Lixiviação	Total	SAP			
Alabama	Geral	TCLP			50% do RCRA	Não	Aviso prévio
California	Geral	TCLP			RCRA	Não	Aviso prévio
Illinois	ADF	TCLP			DWS	Sim	Isenção de resíduos Aviso prévio
Indiana	ADF	TCLP		Yes	% Variável do RCRA	Sim	Isenção de resíduos
Iowa	ADF	TCLP			90% do RCRA	Não	Isenção de resíduos
Louisiana	Geral	TCLP	Sim			Sim	Autorização geral
Maine	Geral	TCLP	Sim	Sim	Não especificado	Não	Autorização geral
Massachusetts	Geral	TCLP				Não	
Michigan	Geral	TCLP		Sim	10% RCRA	Sim	
Minnesota	Geral	TCLP			RCRA	Não	
New York	Geral	TCLP			RCRA	Não	
Ohio	ADF	TCLP			30x DWS estadual	Sim	Isenção de resíduos
Pensilvânia	Geral	TCLP	Sim	Sim	% Variável ou RCRA	Não	Autorização geral
Rhode Island	Geral					Não	Aviso Prévio
Tennessee	ADF	TCLP			10x DWS	Não	Aviso Prévio
Texas	Geral	TCLP			Desconhecido	Sim	Isenção de resíduos
West Virginia	Geral	TCLP	Sim	Sim	DWS	Não	Aviso Prévio
Wisconsin	ADF	TCLP	Sim		Variável múltipla do DWS	Sim	Aviso Prévio Isenção de resíduos

RCRA TC Level = *Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)*  
*Toxic Characteristic threshold levels (TCLP extractable)*  
DWS = *Drinking water standards* SAP = *Sampling Plan Required*  
Fonte: (BANKS; SCHWAB, 2010; OWENS, 2008)

Por exemplo, sabe-se que há poucas restrições para utilizar um resíduo industrial para a fabricação de outros produtos, o qual tem um potencial muito baixo de causar impactos adversos ao ambiente, diferentemente da utilização do resíduo em solos agrícolas que necessitaria de um maior número de exigências.

O estado de Wisconsin, por exemplo, classifica seus resíduos em 5 diferentes categorias. Pelo documento *Wisconsin Administrative Code Chapter NR 538* (WIEPA, 2010), todos os resíduos devem ser testados por testes de lixiviação e, para o qualificar em categoria I ou II os resíduos devem ser caracterizados por análise química total. Recaracterização é necessária periodicamente dependendo da categoria que o resíduo se enquadra. Para o uso em projetos de rodovias, por exemplo, os resíduos devem estar nas categorias IV ou V. E, se a profundidade da colocação do mesmo é abaixo de 4 pés (aproximadamente 1,20 m) de profundidade, eles devem estar na categoria III ou maior (BANKS e SCHWAB, 2010).

Em Illinois, as ADF podem ser classificadas como apropriadas para reaproveitamento, potencialmente reaproveitáveis e resíduo com pouca química, dependendo da gama máxima de concentrações encontradas para cada constituinte associada com seus respectivos rótulos. Somente as ADF que se qualificam como adequadas para o reaproveitamento é que podem ser utilizadas. A maioria dos Estados que permitem a reutilização das ADF encorajam a sua reutilização junto com

seus departamentos de transportes (DOT).

A Tabela 9 apresenta uma comparação entre os limites estabelecidos para os elementos traços e alguns orgânicos lixiviados (mg/L), em diferentes Estados Americanos e o valor máximo estabelecido pela NBR 10.004, segundo seu anexo F, classificando um resíduo como tóxico ou não tóxico.

Como pode ser visto na tabela 9, os limites máximos estabelecidos para os contaminantes variam bastante de Estado para Estado (BANKS e SCHWAB, 2010). A legislação brasileira NBR 10.004 é igual ou mais restritiva do que o RCRA americano. Entre os Estados Americanos, o Alabama é o estado que apresenta os limites máximos mais elevados e o de Wisconsin o mais restritivo. E em comparação com a NBR 10.004, a legislação de Wisconsin é mais conservadora e restritiva.

O grande desafio destes programas, é assegurar que os níveis de classificação para os constituintes das ADF sejam suficientemente capazes de garantir a proteção ambiental para todos os cenários possíveis ou predefinir qual cenário deve ser adotado. Ainda, o sistema de classificação de resíduos deve abordar os contaminantes das ADF que são sabidamente uma preocupação ambiental agora e no futuro. Entretanto, isto pode vir a ser problemático, com o desenvolvimento de novas resinas ligantes (OWENS, 2008).

**Tabela 9. Limites para elementos traços e orgânicos lixiviados (mg L<sup>-1</sup>) em diferentes Estados Americanos e NBR 10.004.**

Contaminante	(mg/L)						
	RCRA TC	Alabama	Iowa	Ohio	Wisconsin	Indiana	Brasil NBR 10004*
Ag	5	2,5	1	-	-	0,5	5
Al	-	-	-	-	-	-	-
As	5	2,5	0,1	1	0,05	0,5	1
B	-	-	-	-	-	-	-
Ba	100	50	20	40	4	10	70
Be	-	-	-	-	0,004	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-
Cd	1	0,5	0,05	0,1	0,005	0,1	0,5
Co	-	-	-	-	-	-	-
Cr	5	2,5	1	2	0,1	0,5	5
Cu	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	1,5	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-
Hg	0,2	0,1	0,02	0,04	0,002	0,02	0,1
Mg	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	0,25	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-
Pb	5	2,5	0,15	1	0,015	0,5	1
Sb	-	-	-	-	0,012	-	-
Se	1	0,5	0,5	1	0,1	0,1	1
Zn	-	-	-	-	-	-	-
Fenol	-	-	-	7	12	-	-
Cianeto	-	-	-	0,4	0,4	-	-
Fluoreto	-	-	-	8	8	-	150,0

\*Valores estabelecidos para extrato lixiviado conforme anexo F

Assim, visando suprir algumas dificuldades encontradas pelos Estados, em 2006 a USEPA desenvolveu um documento chamado, *State Toolkit for Developing Beneficial Reuse Programs for Foundry Sand*, onde fornece ferramentas para aprimorar os programas estaduais de reaproveitamento de ADF e auxiliar no processo de tomada de decisões fornecendo informações sobre diferentes possibilidades de reaproveitamento. E discute como o design de um programa pode afetar o nível da participação das partes envolvidas (USEPA, 2006).

Ainda neste processo, em função da necessidade de ampliar as práticas de reaproveitamento USEPA elaborou em 2009 o documento *Actions aimed at increasing the beneficial use of foundry sand* (USEPA, 2009a), onde são identificados desafios chaves para o incremento do reaproveitamento as ADF e estabelece uma ampla gama de ações para aprimorar a gestão do resíduo. Neste documento, a Associação Americana das Indústrias (AAI) e a Sociedade Americana de Fundições (AFS) colocaram a meta de aumentar o percentual de reaproveitamento do volume total de geração das ADF de 28% (em 2009) para 50% até 2015

As primeiras candidatas para o reaproveitamento são as ADF provenientes das fundições de ferro, aço e alumínio, pois a caracterização de risco (parcialmente completa) elaborada em conjunto pelo departamento de agricultura americano USDA e a USEPA apresentada no documento *Risk Assessment of Spent Foundry Sands in Soil-Related Applications Peer Review Draft* (USEPA, 2009b) e indicou

que a maioria dessas ADF são seguras para o reaproveitamento incluindo aplicações relacionadas com agricultura e horticultura. Neste documento, os metais totais, metais lixiviados e constituintes orgânicos das ADF foram caracterizados. A performance das ADF em misturas de solo, incluindo qualquer impacto à micróbios de solo, saúde das plantas, disponibilidade de nutrientes e lixiviação foram avaliados. Por fim, foram estabelecidas orientações para as agencias ambientais estaduais para que estas possam apoiar as práticas relacionadas ao reaproveitamento.

Entretanto, para que a meta de 50% seja atingida até 2015, mais precisa ser feito para garantir que os resultados das pesquisas, estudos de caso e informações referentes às questões econômicas e ambientais sejam disponibilizadas para todas as partes interessadas. É também importante, que novos esforços sejam realizados para desenvolver e disseminar informações sobre as características das areias e para melhor identificar mercados para as fundições individuais e fontes de areia para usuários individuais. Fundições e usuários não possuem maneiras simples de se identificarem. Além disso, as Fundições devem garantir os requerimentos de performances para cada uso e é necessário o desenvolvimentos de armazenagem e capacidade de processamento para apoiar as aplicações que utilizam grandes volumes de ADF. Este é um grande desafio para as fundições menores, pois a capacidade de armazenar areias provenientes de diferentes fundições precisa ser desenvolvida para possibilitar a utilização do resíduo em grandes obras (USEPA, 2009a).

Além disso, é sempre necessário ressaltar que é preciso que haja um incentivo governamental para que os usuários substituam a matéria convencional pela matéria prima alternativa. Aumentando as taxas sobre a mineração da primeira e do aterramento da segunda.

No Canadá, a prática de reutilização dos resíduos de fundição já tem sido feita por mais de uma década (WINKLER, 1999). A previsão é de que a cada ano até 580 mil toneladas de areia de fundição são descartadas ou disponíveis para reciclagem no Canadá. Estudos sugerem que destas, 400 mil toneladas produzidas na província de Ontário poderiam ser facilmente absorvidas pela demanda de materiais agregados, dada a grande quantidade de agregados produzidos e utilizados. Se 468 mil toneladas de ADF fossem recicladas como agregado, a redução na estimativa de emissão de gases de efeito estufa seria de 1.600 toneladas de CO<sub>2</sub> (SINCLAIR, 2006).

A reutilização das areias de fundição no Canadá pode estar ligada com a déficit que o país possui deste recuso natural. O Canadá importa areias dos Estados Unidos, já que as areias americanas possuem um teor maior de sílica (99% ou mais) que as areias do Lago Ontário, que tem muito cálcio e conchas marinhas para o uso como areia de fundição (SINCLAIR, 2006).

#### *- União Europeia e Austrália*

Na Comunidade Europeia - CE, todos os países possuem políticas de promoção de reciclagem de resíduos sólidos. Muitos dos países, como por exemplo a Inglaterra, utilizam um processo efetivo de comunicação entre as partes interessadas para desenvolver projetos e

especificações ambientais e de engenharia. De maneira geral, fatores econômicos são determinantes para que haja a reutilização dos resíduos. Assim, todos os governos possuem políticas de restrições para a prática de aterramento de resíduos, o que inclui desde a proibição do aterramento em alguns casos, aumento progressivo das taxas de impostos, taxas para a utilização de agregados naturais e, em alguns casos, subsídios para ajudar nos esforços de reciclagem (FHWA, 2000).

Apesar dos progressos consideráveis realizados, o volume geral de resíduos está a aumentar e a quantidade absoluta de resíduos enviada para aterros não está a diminuir. Verificam-se grandes discrepâncias entre os Estados Membros, desde os que reciclam menos (90% de deposição em aterros, 10% de reciclagem e valorização energética) até aos que são mais respeitadores do ambiente (10% de deposição em aterro, 25% de valorização energética e 65% de reciclagem). Estas tendências insustentáveis devem-se, em parte, a uma aplicação insatisfatória da legislação em matéria de resíduos, o que, por sua vez, se deve, também em parte, a determinados elementos da política e do quadro jurídico que poderiam ser melhorados (EU, 2011).

Há uma série de problemas de implementação, que vão desde a descarga de resíduos em aterros deficientemente geridos até transferências de resíduos perigosos em violação das convenções internacionais. Definições pouco claras e perspectivas divergentes sobre o modo de aplicação da legislação não têm ajudado a melhorar a implementação e dão origem a litígios. Esforços vêm sendo conduzidos para desburocratizar as ações de reutilização e valorização dos resíduos

sem que haja detrimento ambiental, além de simplificar e tornar mais clara a legislação em vigor.

Já em relação às fundições mais especificamente, foi encontrado somente a classificação das areias segundo o *European Waste Catalogue Draft* (EUEPA, 2002), mas a União Europeia não apresenta nenhuma legislação particular para as praticas de reutilização de ADF. A reutilização, quando acontece, se dá principalmente na produção de cimento e no setor de construção (principalmente em pavimentações asfálticas). A utilização das areias quimicamente ligadas está diretamente relacionada com a lixiviação de fenóis. Na França, elas podem ser utilizadas em terraplanagens se a concentração de fenol for menor que 1mg/kg da areia seca. Se a concentração for menor que 5mg/kg da areia seca, as areias podem ser utilizadas como barreiras hidráulicas. Independentemente da concentração de fenol as areias podem ser utilizadas na produção de cimento, tijolos, cerâmicas e produtos similares (EU, 2011).

Não foi encontrado nenhum país que exija a execução de testes biológicos de toxicidade para a classificação dos resíduos. Alguns, como a Bélgica, exigem níveis de toxicidade relativa - TEQ/g que são baseadas na análise química do resíduo (calculados a partir da soma dos produtos de cada concentração de dioxinas e seus fatores de equivalência tóxica encontrados em VAN DEN BERG *et al.*, (2006).

Na Finlândia, país onde diversos resíduos industriais vem sendo reutilizados desde a década de 70 em aplicações geotécnicas em terra (SORVARI, 2003), as orientações para a reutilização destes subprodutos já estão bastante avançadas, com vários critérios e limites máximos de

contaminantes no solo já estabelecidos (MROUEH, U.-MAIJA *et al.*, 2001). Neste país, MROUEH e WAHLSTROM (2002) apresentam uma metodologia para avaliar a aplicabilidade do resíduo. Nesta, a análise ambiental deve conter caracterização das concentrações totais dos contaminantes e testes de lixiviação. Ainda, no caso de não cumprimento das especificações por um resíduo, uma análise de risco baseada na abordagem de avaliação de ciclo de vida deve ser realizada. Ainda, para uma caracterização ambiental é recomendado que ao menos 20 amostras sejam sistematicamente coletadas, uma amostra por dia durante 4 semanas. Após a etapa de caracterização, as ADF são subdivididas em 4 classes: I. utilização sem restrição, II. Construções em terra cobertas pelo solo (acima da tabua de água subterrânea), III. Construções em terra cobertas por materiais impermeáveis à água, ex.: asfalto; IV. Outros (avaliações caso por caso).

Assim como na Europa, a Austrália, não possuem nenhuma legislação nacional de reutilização de ADF ou mesmo de eliminação de resíduos sólidos. Cada estado desenvolve sua própria legislação e programas, o que leva a uma grande variação nos níveis total permitidos, tanto para contaminantes orgânicos quanto inorgânicos entre os Estados. Em um dos estados a aplicação das ADF em solos agrícolas já é permitida desde que a quantidade agregada do resíduo não ultrapasse a proporção de 10% (OWENS, 2008).

- *Brasil*

No Brasil, a legislação referente às areias de fundição está baseada na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estabelecida

pela Lei nº 12.305 de 2010 (BRASIL, 2010a), na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente nº 307 a qual estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. (CONAMA, 2002) e na Lei nº 12.349 de 2010 que inclui o desenvolvimento sustentável como diretriz governamental (BRASIL, 2010b). Esta última pode ser utilizada como ferramenta para o incentivo governamental do uso das ADF em detrimento das areias virgens. Afinal, o Estado, na condição de grande consumidor de produtos e serviços, deve ser o precursor e dar o exemplo de boas práticas de proteção ao meio ambiente. As leis e normas rígidas cumprem a sua parte no processo de conscientização, mas é a atitude do governo que convence e “arrasta a multidão”

Além destas, três normas da ABNT são utilizadas nacionalmente: a NBR 10.004 que é responsável pela classificação dos resíduos sólidos (ABNT, 2004a), a NBR 10.005 relativa à lixiviação dos resíduos (ABNT, 2004b) e a NBR 10.006 que estabelece métodos de solubilização de Resíduos Sólidos (ABNT, 2004c). A primeira corresponde ao CFR-40 Americano (já citado acima), a segunda é baseada no método 1311 da USEPA, o teste de lixiviação TCLP e a terceira no AWWAAPHA-WPCI – *Standard methods for the examination of water and wastewater*.

A classificação dos resíduos pela NBR 10.004 se distingue em duas classes: Classe I - perigosos, Classe II- não perigosos. Sendo a segunda classe subdividida em duas subclasses: II-A (não inertes) e II-B (inertes).

Com relação às legislações específicas às Areias de fundição a norma 15.702:2009 que dá diretrizes para a aplicação das ADF em concreto asfáltico e em cobertura diária em aterro sanitário (ABNT, 2009a).

Adicionalmente, a Política Nacional dos Resíduos Sólidos também estabelece que os governos estaduais e municipais criem programas para lidar com os resíduos em seus territórios, visando a Gestão integrada desses resíduos também com outras localidades.

Sendo assim, o Estado de São Paulo através da decisão de Diretoria CETESB Nº 152/2007/C/E, dispõe sobre procedimentos para gerenciamento de areia de fundição. A qual estabelece que para o caso específico de reutilização na fabricação de artefatos de cimento ou concreto, deverão ser apresentados resultados de testes de lixiviação, solubilização e de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (CETESB, 2007)

O teste de toxicidade com *V. fischeri* deverá ser realizado de acordo com a norma técnica CETESB L5.227, em dose única máxima (81,9%), com 5 réplicas, e os resultados deverão ser expressos em porcentagem de inibição (média e desvio padrão) após 15 minutos de exposição. As amostras que apresentarem a média da porcentagem de inibição superior a 20% serão consideradas como tóxicas (CETESB, 2007).

Os demais Estados estabelecem normas parecidas com a da CETESB, como exemplo, pode-se citar a Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina - CONSEMA Nº 011/2008, o qual além de estabelecer como requisitos o teste de

lixiviação e solubilização e os testes de toxicidade aguda com *V. fischeri* e também *Daphnia magna* como organismo indicador de toxicidade (CONSEMA, 2008). A metodologia adotada pelo CONSEMA segue a portaria 017 da FATMA (FATMA, 2002), que estabelece que o bioensaio de toxicidade com *V. fischeri* seja realizado de acordo com a NBR 15.411 (ABTN, 2006). Entretanto, a metodologia desta norma é uma metodologia discutível já que é aplicada para efluentes e utiliza como avaliação do efeito de toxicidade a bioluminescência da bactéria e os resultados podem ser influenciados pela forte coloração de algumas amostras de areia verde, mascarando os reais efeitos de toxicidade.

Estes bioensaios são fundamentais para que a reutilização das ADF possa ser autorizada pelo órgão ambiental. Muitas vezes, pela inflexibilidade dos órgãos ambientais na escolha da metodologia ou do organismo teste mais adequados, faz com que as ADF sejam enviadas para aterros industriais, onde são misturadas com outros resíduos sofrendo uma provável contaminação.

Assim, a prática de reutilização das ADF ainda não está sendo praticada no Brasil em larga escala. E o Brasil ainda está muito atrasado com relação às legislações e programas de reutilização de ADF e possui um modelo ultrapassado, pois as areias são destinadas diretamente para determinadas práticas de reutilização, como o asfalto e agregado de concreto não estrutural. O ideal seria que a legislação avaliasse o risco potencial das areias e permitisse, ou não, sua reutilização para fins de engenharia civil ou de usos agrícolas, deixando assim, que o mercado livre para se estabelecer e se autogerir.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 PESQUISA EXPLORATÓRIA**

Este trabalho contou uma pesquisa exploratória a partir de vasto levantamento bibliográfico dos artigos técnico-científicos disponíveis desde os anos 80 até o ano de 2012. Foi utilizado arquivos digitais e impressos, que foram obtidos via buscas na internet nas base de dados como Science Direct e Web of knowledge. Além disso, muitos artigos que não estavam disponíveis, foram obtidos através de solicitação direta para os autores.

A pesquisa teve o intuito de desenvolver uma comparação entre o que vem sendo realizado no Brasil para o estímulo do reaproveitamento das areias descartadas de fundição com os países mais avançados nesta atividade, bem como suas legislações. Também, buscou-se nesta parte identificar demandas do conhecimento científico e de ações a nível de políticas públicas para que a reutilização das ADF seja estimulada.

### **4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **4.2.1. Obtenções das Amostras**

Inicialmente tentou-se obter o maior número possível de amostras a fim de fazer uma comparação entre os processos de fundições e analisar o potencial de reutilização das areias. E posteriormente, se possível, levantar sugestões de modificações que pudessem ser feitas aos processos a fim de torna-los menos impactantes

sobre as areias. Entretanto, devido a dificuldades técnicas e financeiras foi necessário a utilização de um número reduzido de amostras. Em frente à isto, optou-se utilizar:

- amostras de areias verdes, pois são estas as areias mais utilizadas e as mais propícias ao reaproveitamento;
- amostras que utilizassem o sistema de machos *cold box*, que é o sistema mais frequentemente utilizado;
- amostras com diferentes tipos de resinas, a fim de comparar o efeito das mesmas nos resultados obtidos.

Lembrando que é fundamental estudar o sistema de machos, pois durante a desmoldagem pequenas frações de areias quimicamente ligadas invariavelmente se misturam às areias verdes.

Sendo assim, três amostras de areias verdes foram adquiridas para este trabalho. Duas provenientes de duas Fundições localizadas na Província do Quebec - Canadá e uma de uma Fundição localizada no Estado de Santa Catarina – Brasil. As amostras foram obtidas durante o estágio realizado no Canadá, nos meses de Setembro a Dezembro do ano de 2010.

As amostras do Canadá foram doadas por uma empresa de armazenamento e distribuição de resíduos de fundição (incluindo ADF, escórias e poeiras) para reutilização em aplicações geotécnicas. A empresa se chama RLC e possui como sítio oficial: <<http://www.gestionrlc.com>>. A empresa oferece além do transporte, tratamento físico para estes resíduos que inclui triagem e moagem.

A coleta da amostra da fundição brasileira foi realizada conforme a NBR 10.007 (ABNT, 2004d) pela própria fundição na fonte e enviada para este estudo. A coleta da amostra brasileira foi feita em 15 de Outubro de 2010 e das Canadenses no dia 25 do mesmo mês e ano.

As amostras de areia verde foram chamadas de AV1, AV2, AV3, sendo a primeira referente à amostra proveniente do Brasil e a segunda e a terceira provenientes do Canadá.

As três fundições estudadas são fundições ferrosas. A fundição referente à amostra AV1 funde ferro cinzento, nodular ou vermicular para os setores automotivo, ferroviário e de máquinas e equipamentos, dentre outros. As peças produzidas variam de 100g a 400kg e desde dimensões diminutas até peças maiores como blocos de motores de aproximadamente 60 cm x 50 cm x 60 cm. A amostra foi retirada do setor de produção de blocos de motores automotivos, que são peças de tamanho relativamente grande e são feitas com ferro cinzento ou vermicular (a principal característica de fundidos de ferro cinzento é a presença de flocos de grafite). O sistema de machos (areia quimicamente ligada) é o *Cold box* e a resina utilizada é a resina fenólica uretânica. A fundição responsável por esta amostra é uma fundição de grande porte, capaz de produzir 1.390 toneladas por dia.

A amostra AV2 é proveniente de uma fundição de ferro cinzento e maleável, *Austempered Ductile Iron* (ADI) ou Ni Ferro rígido. As características do ferro maleável são: resistência comparável a certos tipos de aço, ductilidade ou maleabilidade (capacidade de flexão),

resistência aos impactos, custos de produção mais baixos que os do aço e útil na produção de peças fundidas para engenharia agrícola.

Esta indústria fabrica peças relativamente pequenas para setores industriais, automotivos e outros. Pode-se citar peças como polias, rodas dentadas, válvulas, freios a disco, fundidos de suspensão, componentes de transmissão etc., variando de 2 a 35 Kg e até 43 cm x 56 cm x 25 cm. Utiliza máquinas horizontais do tipo “Sinto” que facilitam a operação de balanceamento de componentes rotativos. Como sistema de machos utilizam processos *Shell* e *Cold Box* e a resina é a *Isorure*<sup>TM, 6</sup>. Considerada uma fundição de médio porte, a fundição dois funde 114 toneladas de fundidos de ferro e aço reciclado por dia.

A amostra AV3 é proveniente de uma fundição que funde ferro cinzento e maleável, especializada em peças de grande tamanho, entorno de 680 Kg e tamanhos de 1,2 m x 1,78 m – 0,41 m/ 0,41 m, tais como, drenos, tubulação de resíduos e ar para prédios residenciais e comerciais, fundidos para redes de esgoto e água etc. O sistema machos empregados é o *Cold box* e em alguns casos *Hot Box* e a resina é furânica. Considerada uma indústria de médio porte esta fundição funde entorno de 170 toneladas de fundidos de ferro e aço reciclado por dia.

A tabela 10 a seguir apresenta o resumo das informações sobre as amostras aqui mencionadas.

---

<sup>6</sup>O sistema Isocure<sup>TM</sup> forma uma resina fenólica-uretânica, subdividida em Parte I – fenólica, Parte II e catalizador. Foi desenvolvida para utilização no processo caixa fria (*cold box*). É usada em fundição de peças seriadas, podendo ser aplicada para todos os tipos de metais e ligas. Fonte: <http://ask-chemicals.com.br/>

**Tabela 10. Amostras e seus respectivos processos de fundição, incluindo metal fundido, resinas utilizadas, sistemas de machos e porte da indústria**

Amostra	Metal fundido	Resinas	Sistema de machos	Porte da Indústria
AV1	Ferro cinzento ou vermicular	fenólica uretânica	<i>Cold Box</i>	Grande
AV2	Ferro cinzento ou maleável	Isocure™	<i>Cold Box</i>	Médio
AV3	Ferro cinzento ou maleável	Furânica	<i>Cold Box</i>	Médio

#### 4.2.2 Análises Físicas

As propriedades físicas determinadas foram granulometria e quantidade de finos. A análise granulométrica foi realizada no *Laboratoire de géotechnique* da *Université Laval* no Canadá, no dia 8 de novembro de 2010, seguindo a norma da província de Quebec – NQ 2501-025 (análise granulométrica por peneiramento de partículas entre 5mm e 80 $\mu$ m). Inicialmente, 350g de cada amostra foram secadas à uma temperatura de 110° C  $\pm$  5°C e determinado a massa seca. Em seguida, as amostras foram lavadas, novamente secadas à 110° C  $\pm$  5°C e novamente pesadas a uma precisão de  $\pm$  0,1g. Depois, o solo foi separado com ajuda de um jogo de peneiras normalizadas. O peneiramento foi efetuado com a agitação das peneiras verticalmente e horizontalmente, a fim de manter as amostras em movimento, sobretudo na superfície das peneira, até que não restasse mais que 1% da massa das areias retidas nas peneiras em 1 min. Em seguida, o conteúdo de cada peneira foi pesado cumulativamente com uma precisão de 0,1g,

começando pela peneira de malha de maior abertura, até o peso final que incluiu o material que passou por uma malha de 80 $\mu$ m.

A análise do tamanho das partículas finas foi realizada no *Laboratoire d'environnement* da *Université Laval* no Canadá, no dia 9 de dezembro de 2010. As amostras primeiramente passaram por diversas peneiras até a malha de 212 $\mu$ m (70 mesh) e depois passaram por uma análise no difratômetro de Raio X (modelo *Mastersizer Micro Plus*, marca *Malvern*). A análise do tamanho das partículas finas foi realizada com o intuito de verificar em qual(s) fração(s) granulométrica em que o(s) volume(s) das amostras se encontravam. Em outras palavras, o quão fina as amostras poderiam chegar.

#### 4.2.3 Lixiviação das Amostras

A lixiviação das amostras foi feita de duas maneiras, segundo o método U.S. EPA 1311 – TCLP para os metais lixiviado e *Daphnia magna*. E pela NBR 10.005 (ABNT, 2004b) para *Vibrio fischeri*.

A lixiviação para *D. magna* foi realizada no laboratório do *Institut National de Recherche Scientifique - Eau Terre Environnement - INRS-ÉTE* em *Quebec, QC* – Canadá, pelo protocolo TCLP modificado, utilizando água deionizada sem acidificação e sem filtração, no dia 23 de novembro de 2010. Já a lixiviação para o bioensaio com *Vibrio fischeri* foi realizada segundo a norma brasileira NBR 10.005 também modificada, para a utilização de água destilada sem acidificação e sem filtração, um dia antes da execução do mesmo no Laboratório de Toxicologia Ambiental – LABTOX da UFSC (em janeiro de 2012). A modificação nos protocolos para os bioensaios tem o objetivo de reduzir

ao máximo a interferência nas amostras e obter resultados toxicológicos mais próximos de como a amostra se comportaria por ela mesma no ambiente.

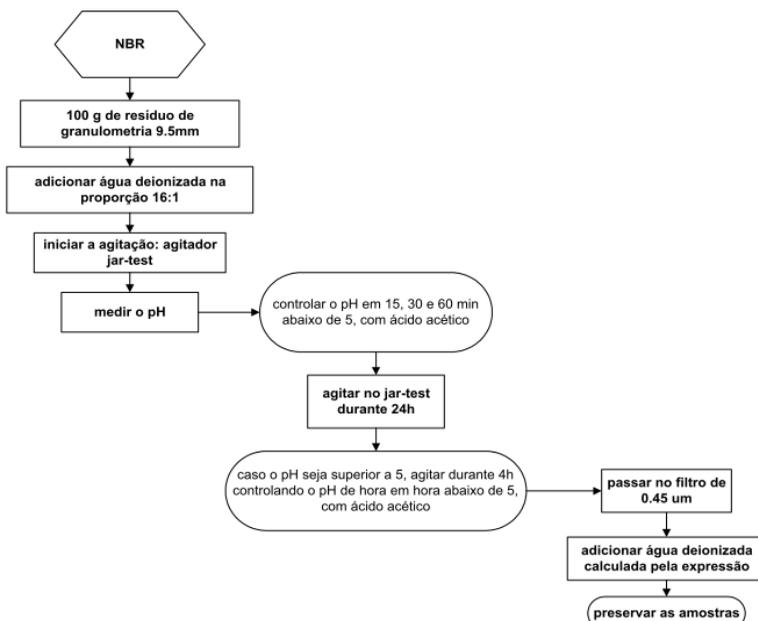
Pela NBR 10.005, de maneira resumida, a norma utiliza o equipamento do tipo *jar-test* de agitação contínua e velocidade definida (Fig. 15) para colocar o resíduo em contato com o meio extrator (na proporção 1:16) por  $18h \pm 2h$ . O procedimento utilizou como meio extrator água deionizada e não houve o controle de pH com ácido acético.



**Figura 13. Agitador Rotatório de Frasco, equipamento utilizado para a lixiviação. Foto: (COSTA, 2010)**

Para isso, pesou-se 50g de amostra preparada (em triplicata) e transferiu-se para o frasco de lixiviação adicionando a solução de extração determinada previamente numa quantidade igual a 20 vezes a massa utilizada, ou seja, 1L. O frasco contendo a mistura foi colocado sob agitação durante 18h à temperatura de 25°C com uma rotação de 30 rpm no aparelho designado Agitador Rotatório de Frasco. Após esse período, pegou-se uma alíquota referente a cada bioensaio de toxicidade, sem filtração e colou-se em contato com o organismo indicador.

O fluxograma da figura 16 descreve o procedimento completo da NBR 10.005.



**Figura 14. Fluxograma do teste de lixiviação da NBR 10.005. Fonte da figura: (CAUDURO e SOARES, 2002)**

Já a lixiviação para a análise dos metais lixiviados foram realizadas no laboratório *Northwest Irrigation and Soils Research Lab* do Departamento Americano de Agricultura – USDA em 25 de Novembro de 2010. Neste caso, para aumentar o número de amostras que podem ser processadas ao mesmo tempo, o procedimento foi modificado pela redução da massa das amostras para 2g. As amostras foram colocadas em um tubo de polietileno para centrífuga (*Fisher Scientific*, Waltham, MA, USA; Cat. No. 06-443-20), para o qual foi adicionado 40mL do fluido de extração no. 1 (pH 4,9). Os tubos foram fechados e colocados sob agitação durante 18h à temperatura de 25°C com uma rotação de 30 rpm no aparelho agitador rotatório de frasco da marca ATR (*Appropriate Technical Resources Inc.*, Laurel, MD, USA). Os extratos foram centrifugados por 10 minutos à 3000 x g e em seguida filtrado com filtro de fibra de vidro de 0,7 µm (*Fisher Scientific*; Cat. No 09-804-142H). O pH dos extratos recuperados foi medido e computado, em seguida eles foram acidificados com HNO<sub>3</sub> para um pH<2. As amostras preservadas foram armazenadas à 4°C até serem processadas.

#### **4.2.4 Análise de Orgânicos (HPA, HCP e Compostos Fenólicos)**

As analisadas das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo (HCP) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (em mg/L) foram realizadas pelo laboratório *Exova* na cidade do Quebec - Canadá no dia 15 de dezembro de 2010.

Os compostos fenólicos foram determinados no laboratório *Analytical technology* na cidade de São Paulo, SP, Brasil (análise em

$\mu\text{g/Kg}$ ), somente em 20 de novembro de 2011. O grande intervalo de tempo entre um teste e os outros dois se deu porque teoricamente compostos fenólicos não são uma grande preocupação no caso de areias verdes (areias aqui estudadas), não sendo até então necessário a sua realização. Porém, como será discutido no capítulo 5 de resultados, mais tarde viu-se a necessidade de realizar os testes. As amostras ao longo de todo o período de tempo deste trabalho foram armazenadas nos seus recipientes originais em lugar protegido e refrigerado.

A determinação das concentrações de C10 – C50 foi realizada pelo método USEPA 8000 e 8100 da SW-846 (métodos para a avaliação de resíduos sólidos). Neste método, 25 gramas de solo são fortificadas com um composto substituto e, extraídas com cloreto de metileno. O extrato é desidratado e concentrado para um volume de 1,0 mL. Uma substância padrão interna é adicionada a cada extrato e 2  $\mu\text{L}$  do extrato é injetado em uma coluna capilar no cromatógrafo gasoso, equipado com detector de ionização de chama (DIC). A quantificação é realizada comparando a área total de cromatografia com a resposta do petróleo/diesel.

As análises de HPA e de compostos fenólicos foram feitos pelos métodos EPA 3540/8270 do SW-846. O método EPA 3540 – método *Soxhlet* de extração, foi utilizado para a extração dos HPA. E o método EPA 8270 – Componentes orgânicos semivoláteis por cromatografia gasosa/ espectrometria de massa (GC/MS) para a quantificação dos mesmos. Foram determinados os seguintes HPA e compostos fenólicos, apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11. Composto orgânicos analisados**

HPA	Compostos fenólicos:
Acenafteno	2-sec-butil-4,6-dinitrophenolc
Acenaftileno	4-cloro-3-metilfenol
Antraceno	2-clorofenol
Benz[a]antraceno	2,4-diclorofenol
Benzo[b]fluoranteno	2,6-diclorofenol
Benzo[k]fluoranteno	2,4-dimetilfenol
Benzo[ghi]perileno	2,4-dinitrofenol
Benzo[a]pireno	2-metilfenol
Criseno	3- e 4-metilfenol
Dibenzo[a,h]antraceno	2-metil-4 ,6-dinitrofenol
Fluoranteno	2-nitrofenol
Fluoreno	4-nitrofenol
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Pentaclorofenol
Naftalina	Fenol
Fenantreno	2,3,4,6-tetraclorofenol
Pireno	2,4,6-triclorofenol
	2,4,5-triclorofenol

No método de extração USEPA 3540, a amostra sólida foi misturada com sulfato de sódio anidro, colocadas em um cone de extração ou entre dois plugues de lã de vidro, e extraídas com solvente apropriado em um extrator *Soxhlet*. O extrato é então seco, concentrado e, quando foi necessário, trocou-o por um solvente compatível com a limpeza. No procedimento USEPA 8270, os compostos semivoláteis foram introduzidos no sistema cromatógrafo a gás (*Gas Chromatography*- – GS), modelo Varian CP-3800 equipado com um espectrômetro de massa (*Mass Spectrometry* - MS) Saturn 2200 - GC/MS.

Os analitos foram eluídos na coluna capilar de sílica fundida VF-5ms (Varian Inc.) do G.C., na temperatura apropriada para a aplicação desejada e utilizando gás hélio como transportes foram introduzidos no espectrômetro de massa através de um jato separador ou uma conexão direta. A identificação dos analitos alvos foi realizada por comparação de seus espectros de massa com o espectro do impacto dos elétrons dos padrões autênticos no espectrômetro de massa. A quantificação foi realizada comparando a resposta da maior quantificação relativa de um íon a um padrão interno, usando uma curva de calibração apropriada para a aplicação desejada.

#### **4.2.5 Análise de Dioxinas, Furanos e Bifenilas**

##### **Policloradas**

A análise de dioxinas (PCDD), furanos (PCDF) e Bifenilas policloradas (PCBs) foi realizada em um Laboratório *Northwest Irrigation and Soils Research Lab*, do Departamento de Agricultura Americano – USDA em Kimberly, Idaho, nos Estados Unidos, a partir de uma parceria realizada com os pesquisadores de lá. As amostras foram enviadas do Canadá no dia 18 de novembro de 2010 em frascos de vidro com tampa de teflon do tipo I-CHEM e armazenadas à 4°C até serem processadas e analisadas em Janeiro de 2011 pelo laboratório americano.

A análise foi conduzida pelo método 1613 da USEPA (USEPA, 1994) modificado para incluir também a análise de PCBs (IUPAC Nos. 77, 126 e 169). Neste método, alíquotas de 10g das amostras foram secadas durante uma noite, extraídas três vezes por

sonicação em Tolueno:acetona (70/30, v/v) por 1h, secadas com Sulfato de Sódio e purificada em um aparelho Power Prep de limpeza automática de dioxinas (*Fluid Management Systems, Waltham, MA, USA*) utilizando o gel de sílica multifásico, alumina básica e cartuchos de carbono. Os padrões químicos utilizados para a análise foram adquiridos nos laboratórios Wellington (*Guelph, ON, Canadá*). A garantia da qualidade e controles foi mantida através do uso de brancos, picos e substitutos. Todos os solos referencia utilizados, estavam dentro do critério de qualidade estabelecido pelo método 1613 da USEPA.

Os valores de toxicidade equivalente (TEQs) foram calculados por somando os produtos de cada concentração dos congêneres e seus fatores de equivalência de toxicidade (*toxic equivalence fator – TEF*) estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) em 2005, encontradas em VAN DEN BERG *et al.* (2006).

#### **4.2.6 Análise de Metais Totais**

As análises de metais totais também foram realizadas no laboratório *Northwest Irrigation and Soils Research Lab* do Departamento Americano de Agricultura – USDA em Kimberly – ID, em 25 de Novembro de 2010. O método utilizado foi U.S. EPA 3050B (SW-846 – métodos para a avaliação de resíduos sólidos). Os ácidos HNO<sub>3</sub>, HCL e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram utilizados para o procedimento de digestão. Antes da digestão, cada mostra passou por uma peneira 0,5 mm e homogeneizada pela mistura em sacolas plásticas seláveis.

De maneira resumida, 5 gramas (p.s.) da amostra (em triplicata) é colocada em contato com 10 mL de 8M HNO<sub>3</sub> por 15 minutos. Em

seguida, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado e as amostras foram deixadas em refluxo por 2h ou até que traços de HNO<sub>3</sub> desaparecessem. Foram adicionados 2 mL de água deionizada, seguidos por 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, os quais foram aquecidas até que a efervescência fosse reduzida. Alíquotas adicionais de 1mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionadas até que a efervescência fosse reduzida ao mínimo. As amostras foram então deixadas em refluxo por 15 min em 10 mL de HCl concentrado. Os extratos digeridos foram filtrados por papel filtro *Whatman* n<sup>o</sup>. 40 (Florham Park, NJ, EUA). O filtrado foi diluído para 100 mL com 0,1 M HCl e analisado com espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES; Optima 4300 DV, Perkin Elmer, Wellesley, MA, USA) para Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, e Zn.

Branco e padrões de material de referência 2709 (*San Joaquin Soil, National Institute of Standards and Technology* [NIST], Gaithersburg, MD) foram processados regularmente para garantir a qualidade do controle. Os limites de detecção de método para estas análises foram calculados multiplicando o desvio padrão da linha base do ruído pelo valor - t a 99% do intervalo de confiança.

#### **4.2.7 Análise de Metais no Lixiviado**

As análises de metais no lixiviado foram realizadas no laboratório *Northwest Irrigation and Soils Research Lab* do Departamento Americano de Agricultura – USDA em Kimberly – ID, em 26 de Novembro de 2010.

Todos os extratos foram analisados por ICP-AES como descrito para os metais totais. Foram determinadas as concentrações mg/L dos seguintes elementos traços: Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, e Zn. Brancos e padrões foram processados regularmente para garantir o controle qualidade.

#### **4.2.8 Bioensaio de Toxicidade Aguda – *Daphnia***

##### ***magna***

Para a análise de toxicidade foi utilizado como organismo teste para o bioensaio de toxicidade o microcrustáceo *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea). A análise foi realizada pelo laboratório *Exova* localizado na cidade do Quebec, QC, Canadá, no dia 15 de dezembro de 2010.

Este organismo foi escolhido por poder ser cultivado em laboratório e ser usado amplamente para testes ecotoxicológicos, por causa de representatividade na cadeia trófica, relativo baixo custo de cultura e aceitação internacional. Também, por apresentar um tamanho pequeno, ciclo de vida curto e reprodução partenogenética (isto é, a fêmea produz indivíduos geneticamente idênticos a ela), possibilitando respostas rápidas nos testes e por prover um número de filhotes capaz de assegurar a realização dos testes em todos os períodos do ano (TERRA; FEIDEN, 2003). Um exemplar pode ser visto na figura 17 abaixo.



**Figura 15. *Daphnia magna*. Foto: (MBLAQUACULTURE, 2010).**

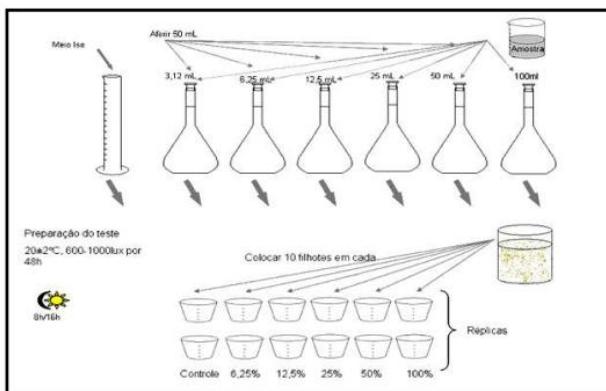
No Brasil, a metodologia adotada para o teste agudo de toxicidade segue a norma NBR 12.713 da ABNT (2003). Neste método, os organismos são cultivados em água reconstituída (meio M4), com pH variando de 7,0 a 8,0 e dureza variando de 175 a 225 mg/LCaCO<sub>3</sub>. Já a província do Quebec adota dois protocolos de referência o protocolo federal (EPS1/RM/14) da agência governamental, *Environmental Canada* (EC, 2000) e o protocolo estadual adaptado da *Organisation for Economic Co-operation and Development - OECD* (1984). Foi utilizado o protocolo estadual. As principais diferenças entre o protocolo Estadual e a NBR 12.713 são: há um ajuste da dureza após a mistura da amostra e o meio, para 50mg/L; utiliza-se 30mL de meio em cada béquer, ao invés de 25 mL; e 5 indivíduos em cada béquer, ao invés de 10.

Entretanto, como as amostras obtiveram valores de pH maiores que 8,0 e, sabendo que faixas com variação maior de pH entre 5,0 e 9,0 já foram utilizados e representam valores em que o organismo *Daphnia magna* sobrevive (FLOHR, 2007), as amostras foram testadas

toxicologicamente sem a correção de pH, afim de não alterar ainda mais a amostra.

No teste agudo, os extratos aquosos obtidos por lixiviação, são colocados em contato com os neonatos de *Daphnia magna* de 2 a 26 horas de idade, em diferentes diluições da amostra por um período de 48 horas de exposição. São preparadas quatro diluições, sendo estas, 12,5%, 25%, 50% e 100%, preparadas com precisão volumétrica, em progressão geométrica de razão 2. Para o grupo controle, foi utilizado como diluente a água de diluição, conhecido como meio ISO, descrito na norma ISO 6341 (ISO, 1996).

Cada diluição é feita em duplicata e coloca-se em béqueres 30 mL de solução-teste com 5 organismos por béquer, totalizando 10 organismos por diluição. Os béqueres são levados para a incubadora de testes, com controle de temperatura entre 18°C e 22°C, sem alimentação e com fotoperíodo de 16 horas luz. A metodologia do teste de toxicidade aguda esta ilustrada na figura 18.



**Figura 16. Esquema representativo do testes de toxicidade aguda. Fonte da Figura: (BRENTANO, 2006).**

Tanto o preparo das diluições, como a distribuição dos organismos-teste nos béqueres, é realizada sempre da menor para a maior concentração do agente tóxico, iniciando pelo controle. Após 48h faz-se a leitura do teste observando-se o número de indivíduos imóveis por concentração e a partir destes valores, calcula-se a porcentagem de imobilidade por concentração.

Essa porcentagem é expressa em Concentração Efetiva Inicial Mediana - CE(I)50 48h, que corresponde à concentração da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos expostos em 48 horas e Fator de Diluição – FD – que representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra no qual não mais se observa efeitos tóxicos agudos aos organismos-teste (FLOHR *et al*, 2005; COSTA, 2010). A CE(I)50 48h é calculada utilizando-se os métodos estatísticos *Probit Method* (WEBER, 1993) para dados paramétricos e *Trimmed Sperman-Karber Method* (HAMILTON *et al.*, 1977) para dados não paramétricos.

#### **4.2.9 Bioensaio de Toxicidade Aguda – *Vibrio***

##### ***fischeri***

O bioensaio de toxicidade com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* foi realizado no Laboratório de Toxicologia Ambiental – LABTOX do Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, em 27 de Janeiro de 2012. O grande intervalo de tempo entre a obtenção das amostras e algumas análises e este bioensaio se deu porque havia questionamentos por parte das fundições quanto a efetividade e eficácia do teste para a análise das

areias verdes. Porém, como será discutido no capítulo 5 de resultados, mais tarde viu-se a necessidade de realizar os testes. Mais uma vez, cabe ressaltar que as amostras ao longo de todo o período de tempo deste trabalho foram armazenadas nos seus recipientes originais em lugar protegido e refrigerado.

O ensaio foi realizado utilizando o protocolo para o teste da NBR 15411-3 (ABNT, 2006), método utilizando bactérias liofilizadas, com o equipamento Microtox®, modelo M-500 da Microbics (Fig. 19).



**Figura 17. Exemplo de Luminômetro: equipamento utilizado no ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*. Foto: HAMADA (2008)**

O procedimento consiste basicamente em reidratar a bactéria e fazer a leitura da intensidade da luminescência inicial (sem contato com a amostra), seguida de leituras da luminescência após a exposição das bactérias por 15 e 30 minutos a uma série de, pelo menos, quatro concentrações da amostra, mais os controles.

Extratos aquosos das amostras foram obtidos por lixiviação e foram deixadas em repouso para sedimentação por 1h devido à alta turbidez. Em seguida, foi feito um ajuste osmótico a 2,0% de NaCl e mediu-se o pH de cada amostra verificando se estão dentro da faixa de 6,0 e 8,5.

O ensaio foi iniciado a partir da realização do teste de sensibilidade do aparelho Microtox, utilizando Sulfato de Zinco e ajustando-o próximo do limite máximo de sensibilidade. Em seguida, fez-se a reconstituição do reagente (hidratação da cultura de bactéria liofilizada), utilizando-se 1 mL da solução de reconstituição fornecida pelo fabricante. Em seguida, as amostras são distribuídas nas cubetas e passaram por uma série de diluições. Após um período de condicionamento de 15 min, é feita a leitura no aparelho para determinar a intensidade de luminescência  $I_0$  das suspensões-ensaio. Imediatamente após a medição da luminescência da suspensão-ensaio, transferiu-se parte do conteúdo das cubetas com amostra para as cubetas de suspensão-ensaio e determinou-se a intensidade de luminescência depois de 15 e 30 minutos ( $I_{15}$  e  $I_{30}$ ).

Os dados foram então registrados e processados pelo programa de computador Microtox Omini, que se baseia numa curva de regressão linear a partir do efeito gama (razão entre a luz perdida e a luz remanescente) das concentrações de amostras analisadas. A resposta do teste foi expressa pela concentração do agente tóxico que causa efeito agudo a 50% dos organismos-teste em 15 ( $CE50_{15}$ ), e 30 min ( $CE50_{30}$ ) e pelo fator de diluição (FD). A validação do método foi calculada segundo a norma NBR 15411-3 (ABNT, 2006).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. PESQUISA EXPLORATÓRIA

As agências governamentais são receptivas à propostas de reaproveitamento de ADF, desde que estas estejam apoiadas por provas científicas sólidas (KAUFFMANN *et al.*, 1996). Desde 2002, apenas 18 estados americanos possuem programas ou regulamentos específicos para o reaproveitamento de ADF. Destes, somente Ohio, Indiana, Tennessee e Pensilvânia permitiram o uso de ADF em aplicações agrícolas (BASTA *et al.*, 2005). Aplicações em solo ou como aditivo de solos fabricados e compostagem são os mais rigorosamente regulamentados, por causa da preocupação com relação aos contaminantes das ADF.

Até agora, somente os Estados Unidos estão próximos de atingir um número suficiente estudos (em quantidade e qualidade) para identificar claramente os ganhos ambientais e encargos das possibilidades de reutilização das ADF quando comparado com as atividades tradicionais. Ainda assim, mais esforços precisam ser feitos em ordem para fornecer mais informações dos riscos advindos das práticas de reutilização e padrões específicos para os contaminantes, os quais poderiam ajudar substancialmente os processos regulamentários.

Outro limitante é que as fundições devam ser capazes de manter e garantir qualidade e a integridade destas areias, para isso é necessário um sistema de gestão muito bem elaborado e suplementado por políticas públicas que incentivam e encorajam a reutilização do resíduo, pois as agencias regulatórias sentiram mais confortáveis em

emitir permissões de reaproveitamento se as areias estiverem dentro da política ambiental e dos limites dos testes.

Por fim, a falta de um mercado organizado conectando os geradores com os possíveis usuários e falta de acesso às informações de fácil entendimento e de linguagem não científica por parte da opinião pública, também são fatores limitantes para a reutilização do resíduo, que pode ser vista de maneira preconceituosa.

Assim, é necessário uma legislação desenvolvida especificamente para práticas de reutilização, suficientemente clara sobre o que é exigido para avaliar as ADF para que elas se enquadrem em uma determinada aplicação. Uma legislação/norma secundária, derivada da ABNT NBR 10.004 por exemplo (como é o caso da indústria do curtume que já possui uma NBR específica sendo elaborada no CONSEMA para lidar com os seus resíduos sólidos). Esta legislação deveria primeiramente focar na aplicação do resíduo em finalidades agrícolas, o que seria o mais difícil de definir e implantar, devido ao grande risco potencial associado à este tipo de reuso. E em seguida, estender-se para aplicações de baixo risco como bases de estrada e construção civil.

Por fim, cabe ainda ressaltar que iniciativas de gerenciamento de resíduos e Produção mais limpa contribuem para elevar o nível de conscientização ambiental, tanto de funcionários como de empresários. A valorização do fator humano dentro dos processos produtivos é de fundamental importância para a efetivação das melhorias a ser implantadas. E, para uma melhor perspectiva ambiental do setor é

necessário a continuidade permanente dos trabalhos de adequação ambiental.

O reaproveitamento das areias pode não ser só ambientalmente seguro quanto pode ser economicamente viável. Práticas de reutilização ajudam a reduzir as áreas de mineração da areia virgem e as áreas destinadas a aterros industriais, permitindo uma maior economia por parte da indústria e uma maior sustentabilidade para o setor. Lembrando que o ganho econômico é tanto para as fundições, quanto para as indústrias consumidoras.

E, considerando que, a importância da areia como indicador de desenvolvimento pode ser observada quando se comparam os índices de consumo do Estado de São Paulo, da ordem de 3,5 toneladas por habitante/ano, com a média nacional de menos de 2 toneladas/habitante/ano e com a média dos países desenvolvidos, que variam de 7 a 10 toneladas. Assim, apesar de o Brasil ter melhorado muito em vários aspectos econômicos nos últimos anos, observa-se ainda uma enorme demanda reprimida, consubstanciada no agudo déficit habitacional, deficiências no transporte público, no saneamento básico e obras de infraestrutura. Por isso, a reutilização areia descartada fundição poderia reduzir essa disparidade e contribuir para o desenvolvimento da infraestrutura do país.

## 5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.2.1 Aspecto das amostras

As amostras AV1 e AV2 tinham um aspecto visual bem mais uniforme que a amostra AV3, tanto com relação à cor, quanto com o

tamanho das partículas. A amostra canadense AV3, possuía grandes pedaços de machos em meio à areia verde. Foi preciso retirar, manualmente, vários pedaços de machos para obter uma amostra mais uniforme, pois não se trata do objetivo deste trabalho analisar areias quimicamente ligadas.

### 5.2.2 Análises físicas

Os resultados das análises físicas são apresentados abaixo:

- **Análise granulométrica por peneiramento:**

Os resultados da análise granulométrica podem ser visualizados na figura 20:

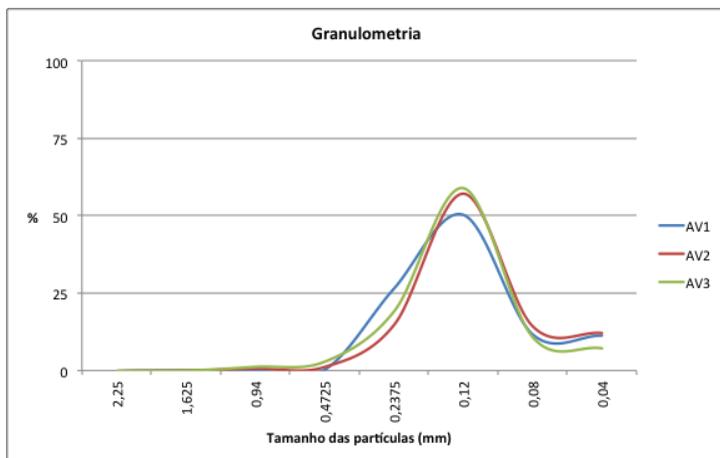


Figura 18. Resultado da análise granulométrica das amostras AV1, AV2 e AV3

Os resultados da análise granulométrica demonstraram, primeiramente, que as três amostras apresentam uma granulometria muito similar. Em segundo lugar, que as três amostras estudadas são

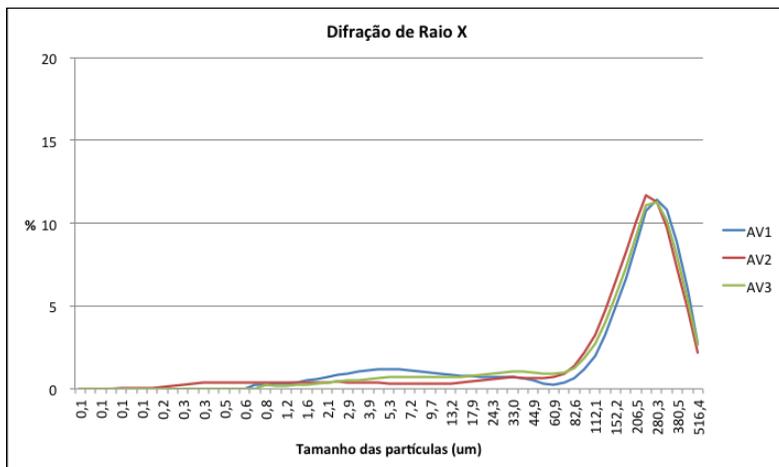
fundamentalmente compostas de partículas finas, pois a fração granulométrica dominante, de maior volume nas amostras (quase 90% do volume) é a entre 500 $\mu\text{m}$  e 80  $\mu\text{m}$ . Este resultado indica mesmo que as partículas estão relativamente mais finas que a média das ADF, em que o maior volume das amostras (85-95%) se situa na faixa de 600  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$  (JAVED e LOVELL, 1995).

Assim, conforme estudado por FIORE e ZANETTI (2007), as amostras aqui analisadas podem ser classificadas dentro da fração intermediária de classificação de 600  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  que pode ser reutilizada para a confecção de machos, após tratamento de regeneração. O restante das partículas, ainda mais finas, pode ser reutilizado como matéria-prima para, por exemplo, a indústria de concreto.

Cabe ainda ressaltar, que uma maior quantidade de partículas finas leva a uma maior área superficial específica, a qual favorece a absorção de água e o acúmulo de contaminantes. A capacidade de absorção de água é uma propriedade importante para a escolha da atividade de reutilização das ADF, pois influencia na resistência e durabilidade dos materiais. O acúmulo de poluentes também é bastante importante, pois aumenta o risco ambiental da reutilização das ADF. Sendo assim, são apresentados abaixo os resultados da análise de difração de raio X desenvolvida para avaliar a gradação granulométrica das partículas finas.

### - Teor de finos:

Os resultados da análise de difração de raio X são apresentados na figura 21 abaixo:



**Figura 19. Resultado da análise do diâmetro das partículas finas das amostras de areias verdes**

A análise do teor de finos mostrou que basicamente o tamanho das partículas das três amostras se situou mesmo na faixa dos 500 µm a 50 µm, assim como demonstrado pela análise granulométrica por peneiramento, com um volume de 79%, 86% e 83%, respectivamente. Estes tamanhos de partículas estão dentro da fração considerada areia (0,05 a 2mm). Partículas de tamanho Silte (2 µm a 50 µm), variaram de volumes de 17%, 9% e 15%, respectivamente. Enquanto partículas do tamanho argila (<2 µm) variaram de 4%, 5% e 2%, respectivamente. Sendo assim a textura das amostras variaram de areia a arenoso.

A quantidade de partículas nas faixas granulométricas de silte e argila juntas foi relativamente superior a média de 5 a 12%, relatada por

JAVED e LOVELL (1995) e por DAYTON *et al.*, (2009), em que silte e argila juntas representaram 9% do volume das 39 amostras analisadas. Isto ocorre, provavelmente, porque ao longo dos últimos anos, as fundições desenvolveram ainda mais suas capacidades de recuperação e regeneração das areias, descartando as areias em frações granulométricas ainda menores, pois o reuso delas em diversos ciclos acaba desgastando ainda mais a superfície dos grãos ou mesmo quebrando-os. Ou mesmo, que por as três fundições estudadas serem fundições de médio e grande porte, as três se destaquem em tecnologias de recuperação de ADF, o que pode não acontecer na grande gama de amostras estudadas nestes dois trabalhos citados.

Por fim, cabe ressaltar que o componente argila/silte das areias verdes estudadas sugere que elas podem contribuir para a capacidade de retenção de água das misturas de solos grosseiros hortícolas (BRADY e WEIL, 2002).

### **5.2.3 Hidrocarbonetos de Petróleo (HCP)**

A tabela 13 apresenta os resultados para Hidrocarbonetos de petróleo totais e os compara com os valores máximos estabelecidos pela Lista Holandesa (CETESB, 1994) e pelo canadense CWS (*Canada-wide standards for Petroleum Hydrocarbons – PHC - in Soil*) (CWS, 2001).

A lista holandesa foi criada a partir do conceito de multifuncionalidade do solo estabelecido em 1987, por meio da promulgação da Lei de Proteção do Solo (*Soil Protection Act*) pelo governo federal holandês, o Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda (VROM, 1987), em atendimento a essa lei,

publicou em 1994 a nova proposta de valores de qualidade do solo e da água subterrânea.

Na lista, são considerados valores distintos (STI) de qualidade para os compartimentos ambientais citados, ou seja: Valor de referência (S): indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade. Valor de intervenção (I): indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Valor de alerta (T): é um valor médio entre os dois primeiros S e I. Ele indica que já ocorreu uma certa alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do solo, sendo necessária uma investigação detalhada na área para quantificação dessa alteração. Como forma de comparação, utilizou-se aqui as três categorias (referência, alerta e intervenção) e, utilizando inclusive os valores revisados e publicados pela lista em 2009.

E mesmo que, os valores de referência (S) são dependentes das concentrações de background encontradas nos solos da Holanda e dessa forma, a sua utilização em contextos geológicas diferentes não seja recomendada, a CETESB utiliza valores da lista holandesa quando ainda não há pesquisa suficiente para estabelecer um patamar para os solos brasileiros, como é o caso dos Hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH).

O CWS se baseia na metodologia de avaliação de risco *CCME - Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines*. Sendo assim, a derivação do CWS envolve explicitamente os receptores humanos e ecológicos e os níveis de proteção acordados. Isto também envolve os cenários de exposição

definidos e pressupostos subjacentes documentados, equações e políticas.

Ainda, os limites máximos de HCP de remediação de solos e subsolos estabelecidos pelo CWS são dados para quatro categorias de uso do solo (solos agrícolas; solos residenciais e estacionamentos; solos comerciais e solos industriais), subdivididos em quatro frações referentes ao tamanho da cadeia linear normal de hidrocarbonetos (nC) em faixas de pontos de ebulição (Fração 1: nC6 a nC10; Fração 2: >nC10 a nC16; Fração 3: >nC16 a nC34 e, Fração 4: nC35+) e ainda, subdivididos em textura de solo (solos grosseiros definidos pela ASTM como > 75 µm e solos finos com menos de 75 µm).

Para que o CWS possa ser melhor compreendido, apresenta-se abaixo os valores estabelecidos por este método, na tabela 12 abaixo.

**Tabela 12. Resumo dos limites máximos de Hidrocarbonetos de Petróleo (HCP) (mg Kg<sup>-1</sup>) para solos e subsolos segundo o canadense CWS**

Uso do solo	Textura do solo	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4
Agrícola/ Residencial/ estacionamento	Solo grosseiro	30*	150	300	2.800
	Solo fino	210 (170**)	150	1.300	5.600
Comercial/ Industrial	Solo grosseiro	320 (240**)	260	1.700	3.300
	Solo fino	320 (170**)	260	2.500	6.600

\*Assumindo contaminação próxima à residência

\*\* quando aplicável, para a proteção de água subterrânea potável

Sendo assim, como as análises realizadas não apresentaram os resultados em frações de cadeias de hidrocarbonetos e, sim, o total dos HCP de cadeia acima de C10, utilizou a soma das frações 2, 3 e 4 como forma de comparação (tabela 13).

**Tabela 13. Concentração de Hidrocarbonetos de petróleo (mg Kg<sup>-1</sup>)**

CONCENTRAÇÃO mg kg <sup>-1</sup>								
HCP	RESULTADOS			Lista holandesa**			CWS – Fração 2, 3 e 4	
	AV1	AV2	AV3	(S)	(T)	(I)	Solo agrícola/ Residencial/ estacionamento*	Solo Comercial/ Industrial*
C10- C50	<100	310	330	10	505	1000	3.250	5.260

<, Abaixo do limite de detecção do método

\*Valor dado para solo de textura grossa do solo, ou seja >75 µm.

\*\* Valores estabelecidos para hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH). Isto é, incluindo a fração 1: nC6 a nC10

Como pode ser observado, as concentrações de hidrocarbonetos se encontraram bem abaixo dos limites máximos permitidos pelo CWS (3.250 e 5.260 mg/Kg) e abaixo dos valores de alerta da lista holandesa (505 mg/Kg). E, mesmo com o fato de elas terem sido processadas dois meses após a coleta das mesmas, acredita-se que as concentrações para estes compostos não excederiam os limites de intervenção do solo ou os limites estabelecidos para solos agrícolas e residenciais estipulados pelo CWS.

Ainda, sabe-se que muitos organismos possuem a capacidade de utilizar hidrocarbonetos de petróleo como fonte primária de energia e carbono e que estes microrganismos são amplamente distribuídos na natureza (ATLAS, 1981). Sendo assim, o esperado é que a utilização das areias de fundição em solos agrícolas não imponham uma carga excessiva destes componentes no meio e que estes componentes fossem degradados pelos próprios organismos no solo, como o estudado por DUNGAN *et al.* (2009).

#### **5.2.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**

##### **(HPA)**

Neste trabalho tentou-se obter resultados alinhados com a literatura internacional mais moderna (o trabalho da USEPA, Risk Assessment of Spent Foundry Sands in Soil-Related Applications - USEPA, 2009b), a fim de comparação.

A escolha do trabalho USEPA (2009b) como trabalho de referencia, baseou-se no fato que a revisão bibliográfica realizada aqui revelou a maioria dos trabalhos focou no potencial de lixiviação dos constituintes das ADF (RIEDIKER *et al.*, 2000; JI *et al.*, 2001; KENDALL, 2003; LEE e BENSON, 2006; DENG e TIKALSKY, 2008), e que poucos são os que focaram na análise de orgânicos e metais totais. E, embora as indústrias de fundição realizem, rotineiramente, análises de suas areias para metais e orgânicos, esses dados não foram considerados aqui, porque existem inconsistências entre os procedimentos de coleta e protocolos utilizados entre elas. A coleção de dados mais compreensiva sobre ADF foi gerada pela USDA

(DUNGAN, 2006; DUNGAN e DEES, 2009; DAYTON *et al.* 2009), utilizada e ampliada em (USEPA, 2009b). Sendo assim, este último é até o presente momento o trabalho com o maior número de amostras (dentre areias verdes e quimicamente ligadas), e de maior confiança, pois as coletas foram realizadas na fonte pelos responsáveis pela pesquisa e os protocolos de análises seguiram os métodos estipulados pela USEPA.

Sendo assim, utilizou-se então as concentrações totais dos compostos e não as concentrações lixiviadas, como estabelecido pela NBR 10.004. Ainda, a fim de comparação com a legislação brasileira optou-se por utilizar a Resolução CONAMA N<sup>o</sup> 420 - valores de prevenção e intervenção de solos industriais. A Resolução CONAMA N<sup>o</sup> 420 é a resolução que trata da avaliação da qualidade do solo no Brasil e apresenta as concentrações dos compostos expressas em mg Kg<sup>-1</sup>, diferentemente da NBR 10.004 que trata das concentrações resultantes do extrato lixiviado e solubilizado expressas em mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPA) totais são apresentados na tabela 14 (em mg Kg<sup>-1</sup>).

Como esperado, das três amostras estudadas, naftaleno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno e Fenantreno foram os compostos mais prevalentes, pois foram detectados na maioria das amostras aqui estudadas e na literatura. Entretanto, os baixos valores reportados em comparação com USEPA (2009b), podem provavelmente ser atribuídos ao intervalo de tempo entre a data da coleta (Outubro de 2010) e ao teste realizado (15 de dezembro de 2010).

**Tabela 14. Resultados de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em mg kg<sup>-1</sup>, CONAMA N° 420 e USEPA (2009b)**

HPA	CONCENTRAÇÃO (mg kg <sup>-1</sup> )						
	RESULTADOS			CONAMA 420	USEPA (2009b) n = 118		
	AV1	AV2	AV3	Prevenção/Inv. Solos Industriais	Min.	Med.	Máx.
Acenafteno	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,04	0,169	11,7
Acenaftileno	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,03	0,059	0,33
Antraceno	<0,1	<0,1	<0,1	0,04 / -	<0,03	0,309	0,99
Benzo[a]antraceno	<0,1	0,2	<0,1	0,03 / 65	<0,10	0,058	0,3
Benzo[b]fluoranteno	-	-	-	-	<0,12	0,06	-
Benzo[k]fluoranteno	-	-	-	0,38 / -	<0,13	0,065	-
Benzo[ghi]perileno	<0,1	0,1	<0,1	0,57 / -	<0,14	0,07	-
Benzo[a]pireno	-	-	-	0,05 / 3,5	<0,20	0,1	-
Criseno	<0,1	0,3	<0,1	8,1 / -	<0,08	0,046	0,3
Dibenzo[a,h]antraceno	-	-	-	0,08 / 1,3	<0,16	0,081	0,17
Fluoranteno	<0,1	0,5	<0,1	-	<0,06	0,054	1,03
Fluoreno	<0,1	<0,1	<0,1	-	<0,04	0,294	2,58
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<0,1	0,2	<0,1	0,03 / 130	<0,14	0,07	-
Naftaleno	0,8	0,2	0,4	0,12 / 90	<0,03	2,438	48,1
1-metilnaftaleno	0,1	<0,1	0,3	-	-	-	-
2-metilnaftaleno	0,2	0,1	0,5	-	-	-	-
Fenantreno	0,2	0,3	<0,1	3,3 / 95	<0,03	0,611	2,2
Pireno	<0,1	0,5	<0,1	-	<0,03	0,14	0,86

< (Abaixo do limite de detecção do método)

Bem como à maneira de armazenamento, que apesar de as amostras serem mantidas em lugar abrigado e refrigerado elas não foram mantidas por todo o tempo a 4°C como a norma exige. Já que, o método exige que as amostras sejam processadas em um prazo máximo de até duas semanas. Assim, provavelmente, durante o manuseio das amostras para as outras análises realizadas, parte dos HPA devem ter se volatilizado.

Apesar disso, resultados obtidos, excetuando para a amostra AV2, corroboraram as conclusões obtidas em USEPA (2009b), onde a maioria dos HPA que foram quantificados confirmou que nas ADF os compostos de 2-anéis e 3-anéis (ou seja, Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Fluoreno, Naftaleno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno e Fenantreno) são os mais frequentes.

A amostra AV2, particularmente obteve o maior número de compostos HPA detectados. Dentre os compostos detectados, HPA de 5-anéis e 6-anéis como, Benzo [ghi]perileno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e HPA de 4-anéis como Benz[a]antraceno, Criseno, Fluoranteno e Pireno também foram detectados em concentrações relativamente elevadas, ultrapassando ligeiramente (para Benz[a]antraceno e Indeno[1,2,3-cd]pireno), os valores de prevenção da CONAMA N° 420 e os limites máximos da categoria 1 da NR 538 de Wisconsin.

Lembrando que, o Estado do Wisconsin é o único Estado conhecido que exige a caracterização das concentrações totais de 18 HPA, caso a fundição ou o usuário deseja obter suas areias de fundições ferrosas classificadas na categoria mais restritiva (isto é, Categoria 1, das 4 categorias determinadas pelo NR 538 do Departamento de

Recursos Naturais do Estado). Na categoria 1 os subprodutos industriais podem ser utilizados para todas as aplicações permitidas (ex: matéria prima para produtos fabricados, cobertura diária, aterros com confinamento ou não do resíduo e usos decorativos) inclusive em áreas residenciais. Mas, também são apresentados os limites máximos para a Categoria 2, como forma comparativa.

Excetuando naftaleno, todos as concentrações obtidas nas outras duas amostras (AV1 e AV3) estiveram limites de prevenção da CONAMA N° 420 e todos os HPA mensurados estiveram abaixo dos limites máximos da Categoria 1 da NR 538. Ainda, cabe ressaltar que naftaleno é considerado um composto simples e pouco tóxico. E, nestas amostras, menos da metade dos HPA puderam ser quantitativamente detectados.

E assim, para as três amostras, a maioria dos HPA estiveram abaixo dos limites de referência estabelecidos pela legislação de Wisconsin (que permite a reutilização do subproduto). E, devido à baixa solubilidade destes compostos e às baixas concentrações encontradas, é improvável que estes compostos possam ser um entrave para a reutilização das areias verdes em geral.

Por fim, cabe ressaltar que nos resultados obtidos pela USEPA (2009b) somente amostras de moldagem *shell* obtiveram todos os HPA abaixo do limite de detecção do método. E que, ao longo de um ano de monitoramento, as concentrações destes compostos continuaram relativamente consistentes. Além disso, as concentrações de HPA variaram substancialmente entre as amostras e como resultado, nenhuma tendência óbvia entre os HPA e o metal fundido e o tipo de moldagem e

de macho este evidente. Há indicativos que outras variáveis, como a fabricação e o tamanho dos machos, o manuseio e a manutenção das areias podem desempenhar um papel na quantidade de orgânicos nas ADF.

### **5.2.5 Compostos Fenólicos**

Os resultados das análises de 16 compostos fenólicos prioritários são apresentados na Tabela 15 que os compara a legislação brasileira CONAMA N° 420 (valores de prevenção e investigação de solos industriais – VI/SI) e da literatura internacional de referência USEPA (2009b). Os resultados são expressos em µg/kg.

Os compostos fenólicos são uma preocupação para as ADF porque fenol é usado como o principal componente de muitas resinas, inclusive aquelas utilizadas para os machos que estiveram em contato com as amostras estudadas. Como pode ser observado na tabela, poucos são os compostos fenólicos que apresentam valores definidos pelas legislações. Fenol, sem dúvida é o mais estudado, pois muitas vezes é considerado como o composto que representa o grupo.

Os compostos fenólicos quantitativamente detectados na maioria das ADF são fenol, 2-metilfenol (o-cresol), 3- e 4-metilfenol (m,p-cresol) e, apesar de nas amostras aqui estudadas não ter sido detectado, também o 2,4-dimetilfenol. Fenol esteve presente em todas as amostras estudadas e em 90% das amostras estudadas pela USEPA (2009b), com concentrações variando de <0,07 à 186,00 mg/Kg.

**Tabela 15. Compostos fenólicos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), CONAMA N° 420 e com a literatura internacional (USEPA, 2009b)**

Compostos Fenólicos	CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )						
	RESULTADOS			CONAMA 420 –	USEPA (2009b) n = 118		
	AV1	AV2	AV3	Prevenção/ VI/SI	Min.*	Med.	Max.
2-sec-butil-4,6-dinitrofenol	-	-	-	-	<0,21	110	-
4-cloro-3-metilfenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	<0,18	101	815
2-clorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	60,0 / 2.000,0	<0,11	60,0	-
4-clorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	-	-	-
2,4-diclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	30,0 / 6.000,0	<0,13	70	-
2,6-diclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	<0,06	30	-
3,4-diclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	-	-	-
2,4-dimetilfenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	<0,08	996	12.300
2,4-dinitrofenol	-	-	-	-	<0,24	126	864
2-metilfenol	1.437,1	<20,3	705,1	160,0 / 19.000,0	<0,21	1.794,0	14.900
3- e 4-metilfenol	172,7	<20,3	117,7	-	<0,08	830	6.110
2-metil-4,6-dinitrofenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	<0,16	80	-
2-nitrofenol	<20,1	<20,3	<20,2	-	<0,09	50	-
4-nitrofenol	-	-	-	-	<0,44	220	-
Pentaclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	160,0 / 3.000,0	<0,24	120	-
Fenol	1.003,60	<20,3	188,8	200,0 / 15.000	<0,07	7.000,00	186.000
2,3,4,6-tetraclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	11,0 / 7.500	<0,09	50	-
2,4,6-triclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	1.500,0 / 20.000	<0,12	60	-
2,4,5-triclorofenol	<20,1	<20,3	<20,2	110,0 / -	<0,14	70	-

< (Abaixo do limite de detecção do método).\* em mg/Kg

Ainda, resultados aqui apresentados se situam muito abaixo do estipulado pela Categoria 1 da NR 538 e abaixo dos valores de prevenção estipulados para os solos brasileiros pela CONAMA N° 420, excetuando pelo fenol presente na amostra AV1 (1.003,6 µg/kg) que foi reportado acima para os valores de prevenção (200,0 µg/kg) mas abaixo dos valores de investigação de solos industriais – VI/SI (15.000 µg/kg). O mesmo para os compostos o-cresol e m,p-cresol que somados extrapolaram os valores de prevenção da CONAMA N° 420 (160 µg/kg) para as amostras AV1 (1.609,8 µg/kg) e AV2 (822,8 µg/kg), mas se encontram dentro dos valores VI/SI (19.000,0 µg/kg) da Resolução. Assim, considerando que estes compostos são semi-voláteis por natureza, de maneira conservadora, pode-se dizer que métodos para incentivar suas dissipações antes das práticas de reutilização podem ser necessários.

Cabe ainda ressaltar que os valores obtidos nesta análise estão influenciados pelo período de tempo decorrido entre a coleta e o processamento das amostras (1 ano). A justificativa para o fato foi que no início desta pesquisa achava-se que por as areias verdes serem ligadas com argila bentonita, que a análise de compostos fenólicos não seria necessária. Porém, ao longo das pesquisas percebeu-se que esta análise seria interessante já que mesmo as areias verdes descartadas, possuem em parte frações de areias dos machos utilizados durante os processos. Esse percentual de areia de machos pode ser ainda maior quando são produzidas peças de dimensões bem pequenas, pois isto pode tornar cada vez mais difícil a separação entre os dois tipos de areias.

Por causa disso, pode-se notar é que os resultados obtidos apresentaram valores bem inferiores que os reportados pela USEPA, (2009b). Isto provavelmente é devido ao fato de o ensaio ter sido realizado muito tempo depois das análises, pois durante o manuseio das amostras, para as outras análises realizadas, muitos dos composto fenólicos devem ter se volatilizado.

Apesar deste fato, os resultados aqui mostram o que DUNGAN (2006) levantou, que os componentes orgânicos semi-voláteis não deveriam ser considerados um entrave para a reutilização das ADF, já que em um curto período de tempo de armazenagem com ou sem o auxílio da adição de um braço mecânico rotatório para aerar a pilha estocada já é o suficiente para a volatilização destes componentes.

Por fim, analisando os resultados obtidos por USEPA (2009b) dos 17 compostos fenólicos prioritários, 11 estiveram em concentrações menores que o limite de detecção do método. Dos compostos fenólicos remanescentes, somente 2,4-dinitrofenol e 4-cloro-3-metilfenol foram encontrados com concentrações que excederam levemente os LDM de 0,24 e 0,17 mg/Kg respectivamente.

Ainda, nos estudos com lixiviado das areias de DUNGAN (2006), somente cinco das 43 amostras estudadas ultrapassariam o limite de 1,2 mg/L de fenol estabelecido para a Categoria 1 pela NR 538, assumindo, que 100% do fenol foi lixiviado durante o procedimento. Por fim, assim como para HPA, DUNGAN (2008) concluiu que em 1 ano de monitoramento e três eventos de coletas, as concentrações de compostos fenólicos se mantiveram relativamente consistentes. Sem que fosse traçado uma correlação direta entre o metal fundido e tipo de areia de

moldagem. Entretanto, as areias com maiores concentrações de compostos fenólicos foram areias quimicamente ligadas.

### **5.2.6 Dioxinas, Furanos e Bifenilas Policloradas**

As concentrações de dioxinas, furanos, Bifenilas policloradas (PCB) e homólogos totais expressos em ng/kg são apresentadas na tabela 16. Esta tabela apresenta também os resultados encontrados por DUNGAN, HUWE e CHANEY (2009), em suas análises com areias de fundição e ANDERSSON e OTTESEN (2008) e SCHMID *et al.* (2005) que estudaram solos agrícolas, florestais e pastagens da Noruega e dos Estados Unidos, respectivamente. PCB-81 e mono-orto-PCB substituído não foram analisados neste estudo.

Nos trabalhos de DUNGAN, HUWE e CHANEY (2009) os autores avaliaram 10 amostras de ADF provenientes de fundições de ferro, aço e alumínio, dentre areias vedes (ligadas com bentonita de sódio e/ou cálcio) e areias quimicamente ligadas (*Shell* e Uretânica Fenólica *No-bake*).

Os resultados de Dioxina, Furanos e PCB mostram que, assim como na literatura internacional, algumas amostras apresentaram concentrações para vários compostos abaixo do limite de detecção do método (LDM).

**Tabela 16. Concentrações de PCDD, PCDF, PCB e homólogos totais (ng kg<sup>-1</sup>) e comparação com DUNGAN; HUWE e CHANEY (2009); ANDERSSON e OTTESEN (2008) e SCHMID *et al.* (2005)**

COMPOSTOS	TEF*	CONCENTRAÇÃO (ng kg <sup>-1</sup> )								
		RESULTADOS			Dungan; Huwe e Chaney (2009) n=10		Andersson; Ottesen (2008)		Schmid et al (2005)	
		AV1	AV2	AV3	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx
2,3,7,8-TCDD	1	<0,01	<0,01	0,33	<0,01	0,14	0,04	0,64	<0,05	0,7
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0,17	<0,04	1,57	<0,04	0,72	0,05	2,5	0,19	4,8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,05	<0,02	0,65	<0,02	0,58	<0,01	4,4	0,18	1,9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,08	<0,04	2,58	<0,04	0,81	<0,01	5,0	0,22	4,7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,11	<0,02	4,86	<0,02	0,66	<0,01	5,6	0,26	2,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,10	0,07	75,54	0,15	5,3	0,12	77,0	3,80	36,0
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,0003	0,05	0,44	1028,79	1,60	44,8	1,20	830,0	22,00	120,0
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,49	0,14	<0,01	0,01	1,7	0,02	9,0	0,32	7,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	0,22	0,10	1,08	0,01	1,5	<0,01	6,4	0,23	6,6
1,2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	0,22	0,13	1,66	<0,04	2,6	<0,01	10,0	0,34	8,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,13	0,10	1,53	<0,01	2,3	<0,01	9,6	0,47	6,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,09	0,08	1,34	<0,03	2,3	<0,01	6,0	0,29	6,2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,08	0,09	1,46	<0,03	2,3	<0,01	4,9	<0,14	1,8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,05	<0,01	0,53	<0,01	-	<0,01	9,3	0,42	6,5

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,15	0,25	7,59	0,02	9,9	0,22	46,0	0,80	16,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,04	0,03	0,85	<0,02	0,5	0,06	8,6	<0,31	3,4
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,0003	0,03	0,05	27,83	0,09	3,1	0,31	66,0	3,10	51,0
PCB 77	0,0001	<0,01	0,78	287,29	0,30	47,4	-	-	-	-
PCB 126	0,1	0,07	0,12	4,49	0,01	2,0	-	-	-	-
PCB 169	0,03	<0,01	0,04	0,39	<0,01	0,68	-	-	-	-
Soma TCDD		3,84	0,19	3,08	0,01	21,8	-	-	-	-
Soma PeCDD		1,88	0,08	8,87	0	20,7	-	-	-	-
Soma HxCDD		0,61	-0,06	41,42	0,07	22,7	-	-	-	-
Soma HpCDD		0,13	0,08	328,81	0,35	10,3	-	-	-	-
Soma TCDF		6,29	2,25	19,13	0,33	53,0	-	-	-	-
Soma PeCDF		2,28	1,47	15,50	0,15	32,8	-	-	-	-
Soma HxCDF		0,71	0,74	15,09	0,10	22,1	-	-	-	-
Soma HpCDF		0,189	0,35	20,48	0,25	12,1	-	-	-	-

<, Abaixo do limite de detecção do método

\*Valores atribuídos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (VAN DEN BERG *et al.*, 2006)

A importância de se comparar as concentrações das amostras com os solos naturais é que sabe-se que embora Bifenilas Policloradas, Dioxinas/Furanos nunca tenham sido intencionalmente fabricados, eles são amplamente liberados no ambiente durante o processo de combustão (FIEDLER, 1996), mas também tem sido verificado sua formação natural em solos (HOEKSTRA et al., 1999).

As concentrações de compostos Dioxinas variaram de <0,01 até 1028,79 ng/Kg, com 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD encontrado com a maior concentração, na amostra AV3, seguido de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (75,54 ng/kg) também na amostra AV3. Entretanto, os fatores de toxicidade atribuídos pela OMS para estes últimos compostos são respectivamente 0,0003 e 0,01, bem abaixo do fator atribuído para 2,3,7,8-TCDD e 1,2,3,7,8-PeCDD. Demonstrando assim o caráter menos tóxico dos compostos obtidos em maiores concentrações. Inclusive, 2,3,7,8-TCDD foi detectado somente em 1 das amostras (AV3) e 1,2,3,7,8-PeCDD em duas (AV3 e em menor concentração em AV1).

Em comparação com a literatura, a amostra AV3 apresentou as concentrações de Dioxinas mais altas que as amostras de ADF estudadas no trabalho de Dungan *et al.* e ainda, superiores aos valores encontrados por ANDERSSON e OTTESEN (2008) nos solos noruegueses e por SCHMID *et al.* (2005) para os solos americanos.

Já os compostos Furanos variaram de <0,01 a 27,83 ng/Kg, sendo 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF responsável pela maior concentração reportada e novamente em AV3. Entretanto, mais uma vez, os compostos que obtiveram as maiores concentrações 1,2,3,4,6,7,8,9-

OCDF (27,83 ng/kg) e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (7,59 ng/kg) apresentam os fatores de toxicidade 0,0003 e 0,01, respectivamente, que apresentam o fator de toxicidade (TEF) 1000 e 10x menor que os fatores 0,3 e 01 reportados para 1,2,3,4,7,8-PeCDF e outros congêneres estudados.

Em comparação com a literatura, somente a amostra AV3 foi reportada com algumas concentrações superiores que as concentrações máximas reportada por Dungan e seus co-autores. Entretanto, todas as concentrações estiveram bem abaixo dos valores obtidos para os solos noruegueses e norte americanos.

Além disso, no trabalho de Dungan, a amostra de maior concentração para este composto e todos os congêneres Furanos foi uma areia verde proveniente de uma fundição de aço.

As bifenilas Policloradas, que são contaminantes sinteticamente derivados, também foram detectadas nas amostras. Neste estudo, somente PCB-77, -126 e -169 foram analisados, não sendo levados em conta os outros 9 congêneres de PCB reconhecidos pela OMS (VAN DEN BERG *et al.*, 2006). Em contraste, porém, os Fatores de Toxicidade Equivalentes para PCB-126 e -169 são muito maiores (a 0,1 e 0,03, respectivamente) que em comparação com o TEF de 0,0001 para PCB-77 e 0,0003 para PCB-81 e os restantes mono-orto-PCBs (isto é, -105, -114, -118, -123, -156, -157, -167 e -189).

Os resultados mostram que as concentrações de Bifenilas Policloradas nas amostras diminuem a medida que o número de átomos de cloro aumenta nos congêneres. Por exemplo, a concentração de PCB-77, -126 e -169 na amostra AV3 foi 287,29; 4,49 e 0,39 ng/kg, respectivamente. Sendo, porém, o inverso do que acontece com o fator

de toxicidade equivalente (TEF), sendo este de 0,0001; 0,1 e 0,3, respectivamente. Demonstrando, assim como para as dioxinas, o caráter menos tóxico dos compostos obtidos em maiores concentrações. Ainda, mais uma vez, foi a amostra AV3 a detentora das maiores concentrações, sendo estas muito maiores que as concentrações em segundo colocadas, como por exemplo, 287,29 ng/kg (AV3) e 0,78 ng/kg (AV2) para PCB-77.

A contribuição de vários homólogos de Dioxinas e Furanos para a contribuição do total das concentrações de dioxinas é apresentada no final da tabela 16. Estes homólogos contribuem sim com o total de dioxina computado para as amostras, mas não possuem ainda valores de TEF atribuídos devido à sua baixa toxicidade, comparada com os congêneres selecionados pela OMS.

Diferentemente, com o ocorrido no estudo de Dungan e coautores, em que na maioria das amostras houve uma distribuição uniforme dos compostos homólogos Tetra, Penta, Hexa e Hepta CDD/F, as três amostras analisadas desenvolveram um padrão muito mais randômico, como no caso das amostras AV3, compostos com menor peso molecular foram encontrados com maiores concentrações, no caso da amostra AV1 esta tendência se inverteu e na AV2 as concentrações foram bastante parecidas. Por exemplo, a amostra AV1 apresentou dentre os compostos CDD estudados para ela, maior concentração para TCDD (3,84 ng/kg), enquanto a amostra AV3, para HpCDD (328,81 ng/kg).

Novamente a amostra AV3 foi responsável pelas maiores concentrações dentre as amostras estudadas, tanto de Dioxinas quanto

Furanos. Entretanto, obteve-se concentrações maiores que as máximas reportadas por Dungan *et al.* para Hp e Hx CDD e menores para CDF. Sendo a soma de Dioxinas/Furanos para AV3 de 452,38 ng/Kg e a soma da amostra que obteve maior concentração DUNGAN, HUWE e CHANEY (2009) de 195 ng/Kg (areia verde de fundição de aço), comparada com o valor de 1,7 ng/Kg para a amostra de menor concentração (areia quimicamente ligada *Shell* de fundição de ferro).

Segundo estes autores, similaridades entre os padrões de concentração dos homólogos em muitas ADF podem indicar uma única fonte de contaminação, embora os Dioxinas/Furanos possam ser formados durante o processo de fundição. Neste último caso, as semelhanças podem ocorrer como resultado de condições de moldagem comparáveis entre as fundições. Entretanto, no caso deste estudo, fica difícil estabelecer um padrão visto o número reduzido de amostras, porém, a diferença apresentada pela amostra AV3 pode ser provavelmente devido à quantidade de carvão utilizado no molde. Visto que, devido à proximidade das fundições canadenses das amostras AV3 e AV2 é improvável que a fonte de areia e carvão tenha concentrações naturais significativamente diferentes entre uma e outra. Todavia, a possível contaminação da fonte de matérias primas utilizada pela fundição da amostra AV3 não pode ser excluída.

A tabela 17 apresenta o cálculo das Toxicidades Equivalentes-TEQ para Bifenilas Policloradas, Furanos, Dioxinas, Dioxinas/Furanos e a soma das concentrações correlacionadas com seus respectivos fatores de toxicidade e expressas como TEQ. Entretanto, como não foram determinadas as concentrações de PCB-81 e mono-orto-substituídos

PCB, a contribuição total das Bifenilas Policloradas para a toxicidade equivalente total não é sabida.

**Tabela 17. Toxicidade equivalente (TEQ) de PCB, Furanos, Dioxinas, Dioxinas/Furanos e TEQ total além de comparação com DUNGAN; HUWE e CHANEY (2009)**

TEQ	ng TEQ Kg <sup>-1</sup>					
	RESULTADOS			Dungan, Huwe e Chaney (2009) n=10		
	AV1	AV2	AV3	Min.	Méd.	Máx.
<b>PCB TEQ*</b>	0,01	0,01	0,49	0	0,06	0,22
<b>PCDF (Furanos) TEQ</b>	0,16	0,08	1,11	0,01	0,29	1,8
<b>PCDD (Dioxina) TEQ</b>	0,19	0,00	3,78	0,02	0,23	1,1
<b>PCDD/PCDF TEQ</b>	0,35	0,08	4,38	0,01	0,52	2,9
<b>Total TEQ**</b>	0,36	0,10	5,38	0,01	0,58	3,1

\*Não inclui PCB-81 e mono-orto-PCB substituídos

\*\* Soma de PCDDs, PCDFs e PCB

Como pode ser verificado, a amostra AV3 (5,38 ng/Kg) apresenta uma toxicidade equivalente total muitas vezes mais alta que as amostras AV1 (0,36 ng/Kg) e AV2 (0,10 ng/Kg) e superior ao valor máximo (3,1 ng/Kg) reportado por DUNGAN, HUWE e CHANEY (2009).

Ainda, cabe ressaltar que a maior contribuição da TEQ da amostra AV3 (51%) é dada por compostos pouco tóxicos como Hx, Hp e OCDD; 1,2,3,4,7,8-PeCDF e HxCDFs e, PCB 126, enquanto 31% são responsabilizados por 2,3,7,8-TCDD e 1,2,3,7,8-PeCDD que são compostos de alta toxicidade (TEF = 1). Em contrapartida, apesar da

baixa TEQ, 47% da toxicidade de AV1 é dada por 1,2,3,7,8-PeCDD (TEF = 1).

As concentrações de TEQ das areias de fundições tanto neste trabalho, quanto no de DUNGAN *et al.* (com exceção da amostra AV3) foram similares àqueles obtidos por ROGOWSKI e YAKE (2005), que analisaram solos florestais, abertos, urbanos e agrícolas (n = 84) do Estado de Washington, EUA. A concentração média reportada neste estudo foi de 4,1; 1,0; 2,3 e 0,14 ng/Kg, respectivamente. Estes valores foram calculados utilizando os valores de TEF fornecidos pela USEPA (1989) que são aproximadamente 4% mais altos que se fossem determinadas utilizando os padrões da OMS. Entretanto, a concentração TEQ total de AV3 é entorno de 60 vezes menor que o valor máximo de TEQ de 300 ng/Kg considerado pela USEPA para biossólidos (USEPA, 2003).

Além disso, com relação ao Brasil, todas as amostras estiveram de acordo a resolução CONAMA n° 316 (CONAMA, 2002), que estabelece o limite máximo para dioxinas e furanos não será superior a 0,5 ng/Kg ou 0,5 ng/m<sup>3</sup> de ar, expresso pela TEQ do composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (TCDD). Ainda, KRAUSS, MAHANKE e FREIRE (1995) avaliaram a presença de dioxinas, furanos e Bifenilas policloradas em solos na Amazônia e obtiveram variações de 0,2-0,4 ng TEQ/Kg para PCDD e Dioxinas/Furanos entre 0,1 e 7,7 g/Kg para PCB.

Assim, de maneira geral, o que se conclui desta investigação é que a formação destes compostos (exceto para Bifenilas Policloradas) durante o processo de fundição não pode ser excluída, mas é improvável já que as ADF de maneira geral contenha baixos níveis de cloro e

carbono orgânico. Baseado nisso, as baixas quantidades de PCDD/PCDF e PCB nas ADF, as aplicações no solo, em longo prazo, não devem implicar em cargas excessivas, não causando acumulação importante no solo.

### **5.2.6 Metais Totais**

Os resultados da análise de metais totais das três amostras estudadas são apresentadas na tabela 18, bem como os valores de investigação de solos industriais (VI/SI) estabelecidos pela legislação brasileira CONAMA N° 420 e a literatura internacional referência, USEPA (2009b).

Os resultados da análise de metais totais mostram que para todos os elementos traços analisados, as 3 amostras estudadas, estiveram abaixo do valor de prevenção da CONAMA N° 420, sugerindo limitada ou nenhuma contaminação da areia durante o processo de fundição.

Além disso, as amostras se enquadraram na Categoria 1 da NR 538 do Estado Americano Wisconsin que se caracteriza pela categoria “mais limpa” das quatro categorias apresentadas pela norma. Os elementos As, B, Hg, Se e Sr, não foram analisados.

Com relação ao trabalho da USEPA, os resultados estiveram de acordo com o esperado, sendo que nas três amostras a maioria dos elementos estiveram entorno da média do trabalho americano. Excetuando os elementos Pb e V que estiveram acima do valor máximo reportado pelo trabalho, para a amostra AV3. Entretanto, ambos os elementos estiveram dentro da Resolução CONAMA N° 420, como colocado anteriormente.

**Tabela 18. Resultados da análise de metais totais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), a resolução CONAMA N° 420, a literatura (USEPA, 2009b)**

Metais	CONCENTRAÇÃO ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )						
	RESULTADOS			CONAMA 420	USEPA (2009b) n=114*		
	AV1	AV2	AV3	Prevenção/ VI/SI	Min.	Med.	Máx.
Ag	<2,8	<2,8	<2,8	100	-	-	-
Al	5979,98	7638,05	4672,4	-	193	5100	11700
Ba	53,08	21,72	38,77	750	<10,0	8,8	141,0
Be	<0,28	<0,28	<0,28	-	<0,1	0,17	0,60
Ca	<4,0	1129,28	2530,72	-	-	1890	-
Cd	<0,8	<0,8	<0,8	20	<0,04	0,07	0,36
Co	<2,8	<2,8	<2,8	90	<0,5	1,26	6,62
Cr	17,15	63,27	42,56	400	<0,5	17,6	115,0
Cu	<2,0	33,14	22,95	600	<0,5	21,2	137,0
Fe	4625,82	25378,67	19393,16	-	1280,0	9200	64400
K	282,73	314,96	282,52	-	-	388	-
Mg	703,99	1531,14	979,25	-	50,0	1260	3200
Mn	49,93	130,38	165,91	-	5,56	112	707,0
Mo	<3,2	3,49	<3,2	120	<0,1	2,98	22,9
Na	<28,00	<28,00	<28,00	-	-	930	-
Ni	<8,00	19,35	<8,00	130	1,11	15,2	117,0
P	<32,0	<32,0	<32,0	-	-	51,2	-
Pb	<16,80	<16,80	35,29	900	<1,0	4,38	22,9
S	845,61	610,96	891,91	-	-	616	-
Sb	<12,80	<12,80	<12,80	25	<0,04	0,3	1,71
Tl	<48,00	<48,00	<48,00	-	-	0,04	-
V	<3,00	3,87	16,61	1000	<1,0	3,44	11,30
Zn	15,64	24,34	88,89	2000	<10,0	20	245,0

\* Valores médios. Dados de areias de fundição de latão foram excluídos.

\*\* < (Abaixo do limite de detecção do método).

Cálcio e Ferro estiveram com os valores próximos dos valores máximos da literatura. Porém, embora as ADF não sejam consideradas uma fonte primária de fertilidade, elas podem conter nutrientes para as plantas, como macro nutrientes: Ca, Mg, K, P e S que estiveram a concentrações médias de 1830; 1072; 293; ND e 729 mg/Kg, respectivamente. Bem como conter micro nutrientes: Fe, Mn e Cu,

16.466; 115 e 28 mg/Kg. E, embora tenha sido realizada apenas a determinação do conteúdo totais de elementos (e não a biodisponibilidade), os resultados sugerem que as areias verdes contêm elementos essenciais para o crescimento das plantas. E estes nutrientes podem ser comparáveis com aquelas encontrados em solos naturais. Assim, por causa das características semelhantes a de um solo, a mistura de outros materiais com ADF, em porcentagens variáveis, permitirá uma “costura” entre as propriedades físicas e químicas do solo encontrando as necessidades específicas de crescimento das plantas.

Ainda, cabe ressaltar que a concentração dos elementos está diretamente ligada às ligas de metais utilizadas durante o processo de fundição. Sabe-se que a amostra AV1 vem de uma fundição que funde ferro com grafita compacta e adições de Mg o que conseqüentemente, faz com que a concentração de Mg na areia seja maior. Já a fundição da amostra AV2 utiliza Ni em suas ligas e então, conseqüente apresenta valores mais elevados de níquel.

### **5.2.7 Metais Lixiviados**

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos na análise dos metais lixiviados (em mg L<sup>-1</sup>) e compara os valores com os limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira NBR 10.004 e com a literatura internacional de referencia USEPA (2009b).

A primeira vista, o que chama mais atenção nesta tabela é que diferentemente da tabela 18 (dos metais totais), os valores estabelecidos pelas legislações vigentes e os dados disponíveis pela literatura

**Tabela 19. Resultados da análise de metais lixiviados (mg L<sup>-1</sup>) em comparação com a norma NR 10004 e a literatura internacional USEPA (2009b)**

Metais	CONCENTRAÇÃO (mg L <sup>-1</sup> )						
	RESULTADOS			NBR 10004 máx	USEPA (2009b) n=118		
	AV1	AV2	AV3		Min.	Med.	Max.
Ag	<0,007	5	<0,007	0,05	<0,04	0,02	-
Al	14,95	-	11,681	-	-	-	2,4
As	-	1	-	0,05	<0,001	0,021	1,13
Ba	0,133	70	0,097	1	<0,86	0,435	0,043
Be	<0,001	-	<0,001	-	<0,01	0,006	0,065
Ca	<0,010	-	6,327	-	-	-	-
Cd	<0,002	0,5	<0,002	0,005	<0,01	0,006	-
Co	<0,007	-	<0,007	-	-	-	-
Cr	0,043	5	0,106	0,05	<0,46	0,23	-
Cu	<0,005	-	0,057	-	<0,10	0,539	43,9
Fe	11,565	-	48,483	-	-	-	-
K	0,707	-	0,706	-	-	-	-
Hg	-	0,1	-	0,002	-	-	-
Mg	1,76	-	2,448	-	-	-	-
Mn	0,125	-	0,415	-	-	-	-
Mo	<0,008	-	<0,008	-	-	-	-
Na	<0,070	-	<0,070	-	-	-	-
Ni	<0,020	-	<0,020	-	<0,14	0,128	1,71
Pb	<0,042	1	0,088	0,05	<0,05	0,036	1,13
S	2,114	-	2,23	-	-	-	-
Sb	<0,032	-	<0,032	-	<0,02	0,01	0,01
Se	-	1	-	0,01	-	-	-
Tl	<0,120	-	<0,120	-	-	-	-
V	<0,008	-	0,088	-	-	-	-
Zn	0,039	-	0,222	-	0,41	1,373	42,5

\*< (abaixo do limite de detecção).

internacional referem-se basicamente aos metais citados pela USEPA no teste do TCLP, e, subsequentemente pela NBR 10.005.

Com relação às concentrações determinadas, todos os elementos traços, em todas as amostras analisadas estiveram com as concentrações abaixo ou muito abaixo dos limites máximos estabelecidos pela NBR 10.004, pelo americano RCRA e pelo padrão primário de potabilidade de água americano DWS. As únicas exceções foram o Cromo nas amostras AV2 e AV3, e o Chumbo na amostra AV3 que estiveram levemente acima do padrão primário de potabilidade de água, mas em concentrações tão baixas que é improvável que possa haver algum risco para a reutilização destas areias em qualquer uma das aplicações levantadas neste trabalho.

Além disso, as três amostras obtiveram concentrações de elementos traços lixiviados menores ou muito parecidas com os valores encontrados na literatura internacional, USEPA (2009b). A única exceção foi o chumbo na amostra AV3 que ficou levemente acima (0,088 mg/L em comparação com 0,036 mg/L).

Entretanto, os valores da literatura são valores médios, sendo que a variação das concentrações para o chumbo se deu do mínimo de <0.05 mg/L ao máximo 1,13 mg/L. Mesmo com esta variação a USEPA considerou segura a reutilização das amostras estudadas sem riscos significativos para a saúde humana e para o meio ambiente. Assim, pode se dizer que todos os elementos traços, em todas as amostras, estiveram dentro da faixa de valores que a USEPA considera como seguro para práticas de reutilização.

Cabe apenas lembrar, que não há uma relação direta e objetiva entre os efeitos provocados pelo lixiviado e aqueles provocados pelo contato do resíduo diretamente com o solo e que, em uma abordagem

mais conservadora, bioensaios de toxicidade são necessários, porque podem auxiliar para na obtenção de resultados mais próximos aos que aconteceriam no campo. Isto porque, os bioensaios de toxicidade permitem ter uma melhor noção dos efeitos sinérgicos e a bioacumulação que podem ocorrer nos animais ao longo dos níveis tróficos. Entretanto, os testes de toxicidade não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para os organismos em laboratório e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies (RIBO, 1997).

Assim, sendo ainda mais conservador, a realização de experimentos de campo com monitoramento temporal podem vir a auxiliar os resultados laboratoriais obtidos. O ideal, como dito anteriormente, é mesclar uma série de ensaios e experimentos a fim de obter o mais confiança a respeito do resíduo tratado. Porém, no caso das areias verdes provenientes de fundições ferrosas, as concentrações dos elementos são tão baixas, até mesmo dos macro-elementos como Al, Ca, Fe, Mg e S, não apresentam concentrações elevadas quando comparadas com as legislações mais modernas. Sendo por isso então que a USEPA toma como suficiente apenas a execução da simulação matemática realizada pela análise de risco realizada no documento USEPA (2009b) como suficiente para a permissão ambiental para as aplicações para as ADF. Claro, adequando a realidade de cada local e de cada prática para as diferentes categorias de classificação das ADF.

### 5.2.8 Bioensaio de Toxicidade Aguda – *Daphnia*

#### *magna*

Os resultados da CE50 (48h) e FD obtidos para o teste de toxicidade com *D. magna*, bem como as condições do ensaio (temperatura, pH, oxigênio dissolvido e condutividade do meio) são apresentados na tabela 20.

O ensaio foi realizado com as condições dentro da faixa de aceitação de *D. magna*. O pH e o oxigênio dissolvido foram medidos em todas as diluições no início e no final do ensaio e, por isto, foram apresentados em faixa de variação (mínimo e máximo) e não em valores absolutos.

Cabe ressaltar também, que os valores de pH demonstraram o caráter alcalino das areias verdes, que como comentado anteriormente, o pH das ADF varia dependendo do tipo de ligante empregado. Como o ligante utilizado nestas amostras é a bentonita e/ou bentonita ativada, a tendência é o pH se situar na faixa alcalina, entorno de 8,8 como reportado em DUNGAN e DEES (2007). Lembrando que, a bentonita ativada contém carbonato de sódio.

Ainda, apesar de o pH das areias verdes se situarem acima de 7,0 e, normalmente a biodisponibilidade dos nutrientes para as plantas ocorre entre pH 5,5 e 7,0 (BRADY e WEIL, 2002), o pH final das misturas de areias verdes e componentes de misturas de solos hortícolas é reduzido para a faixa ideal para as aplicações agrícolas (DAYTON *et al.*, 2009).

**Tabela 20. Resultados de bioensaio de toxicidade aguda com *D. magna***

Amostras	Data da Coleta	Data do ensaio	Temp (°C)	PH (min-máx)	Oxigênio dissolvido (mg/L) (min-máx)	Condutividade (µS/cm)	CE (50)	FD
AV1	15/10/2010	16/12/2010	18,7	7,9-8,5	6,2-9,2	339	Não tóxica	2*
AV2	25/10/2010	16/12/2010	18,6	7,7-9,0	7,2-9,1	156	Não tóxica	1
AV3	25/10/2010	16/12/2010	18,7	7,9 – 8,5	8,2 –9,1	234	Não tóxica	1

\*Concentração de 100% houve 3 organismos imóveis e por uma posição conservadora adota-se como fator de diluição a próxima diluição que não apresenta efeito toxico (nenhum indivíduo imóvel)

Assim, as três amostras estudadas não apresentaram toxicidade para *D. magna*, pois não causaram nenhum efeito agudo sobre o organismo-teste. Assim, como a análise química dos compostos orgânicos totais e dos metais totais e lixiviados apresentaram valores de concentrações abaixo dos valores de referência indicados pelas legislações ambientais (Tabelas 12 a 19), os testes de toxicidade aguda confirmaram a inexistência de sinergismo entre estes compostos e elementos.

### 5.2.9 Bioensaio de Toxicidade Aguda – *Vibrio fischeri*

A tabela 21 apresenta os resultados para o teste de toxicidade com *V. fischeri* e as condições do ensaio (pH).

**Tabela 21. Resultados de bioensaio de toxicidade aguda com *V. fischeri***

Amostras	Data da Coleta	Data do ensaio	PH	CE (50)	FD*
AV1	15/10/2010	27/01/2010	7,22	Tóxica	12
AV 2	25/10/2010	27/01/2010	7,97	Não tóxica	1
AV 3	25/10/2010	27/01/2010	7,42	Não tóxica	2

\* FD = adota-se como fator de diluição a diluição que não apresenta efeito toxico

Os resultados com o teste de toxicidade com *V. fischeri* indicaram que a amostra AV1 se apresentou tóxica, para este organismo, enquanto as outras duas amostras (canadenses), não apresentaram toxicidade. Esta diferença na toxicidade pode ser devido a algum

componente presente nos aditivos orgânicos (pó de carvão e bentonita), já que *V. fischeri* tem sido amplamente reportada como bom indicador da presença de contaminantes orgânicos (BASTIAN e ALLEMAN, 1998; DOHERTY, 2001).

Com relação à sensibilidade de *V. fischeri* à metais, apesar de alguns autores atestarem a sensibilidade do teste para estes elementos (ZWART; SLOOFF, 1983), a USEPA publicou em 2007 o documento *Framework for Metals Risk Assessment*, onde metodologias para a avaliação de risco para a contaminação de metais são esboçadas, o teste de Microtox é citado, porém não é assegurado pela mesma, pois sua eficácia para metais é ainda questionada (USEPA, 2007).

Assim, de acordo com a análise química dos componentes orgânicos, observa-se que a amostra AV2 apresentou as maiores concentrações para HPA, as amostras AV3 e AV2 apresentaram as maiores concentrações para HCP, a amostra AV1 apresentou as maiores concentrações para compostos fenólicos (fenol e o-Cresol), seguida por AV3 e, a amostra AV3 apresentou a maior toxicidade equivalente (TEQ) para dioxinas, furanos e PCBs. Entretanto, este índice de toxicidade está diretamente direcionado à toxicidade humana. Mesmo assim, seria de esperar então que a amostra AV3 fosse responsável por um efeito de toxicidade sobre *V. fischeri*, o que não acontece. A não ser que, o efeito tóxico da bactéria esteja intimamente ligado à presença de compostos fenólicos, pois afinal, os compostos fenólicos são muito reativos. Porém, ainda não seria possível afirmar categoricamente que este é o motivo determinante do efeito tóxico observado.

Assim, a parte da análise de orgânicos, como os processos das três fundições são bastante similares, todas fundem o mesmo metal e a análise química dos elementos traços não apresentou nenhuma concentração discrepante entre as amostras e com relação ao reportado na literatura internacional, eliminou-se então a possibilidade de serem estas as causas para o efeito tóxico apresentado pela amostra AV1.

Então, outro fator que poderia ser considerado como agente causador de toxicidade poderia ser a quantidade de finos das amostras, já que a maior quantidade de partículas finas poderia causar uma maior turbidez durante o teste, o que afetaria na avaliação do luminômetro da quantidade de luz emitida pelas bactérias. Entretanto, a análise granulométrica demonstrou que as três amostras possuem uma distribuição granulométrica bastante parecida. E, apesar de a amostra AV1 possuir um maior teor de partículas finas (21% em comparação com 14% e 17%, respectivamente), a fração Silte (17%) não foi muito acima do valor encontrado para a amostra AV3 (15%). E com relação à fração argila (4%) foi abaixo do encontrado para AV2 (5%). Por isso, seria de se esperar que o comportamento das três fosse bastante parecido. Entretanto, não descartando ainda a hipótese de turbidez decidiu-se por avaliar outras possibilidades.

A cor é um fator que mesmo as normas NBR 15411 (ABTN, 2006) e a americana ISO 11348 (ISO, 1998), no qual a norma brasileira foi baseada, consideram como um fator de grande interferência nos resultados, já que ela pode mascarar o efeito de bioluminescência, resultando em uma falsa inibição. A cor é um fator químico que está diretamente associado à quantidade de íons e a turbidez, está associada

ao tamanho das partículas em suspensão (CAMPISI *et al.*, 2005). Por causa, desta questão, as fundições vêm questionando a validade deste teste para a avaliação das areias verdes, que por causa do pó de carvão desprendem uma coloração preta bastante forte.

Entretanto, no caso destas três amostras em específico, após a lixiviação, o extrato aquoso obtido para AV1 e AV2 foram visualmente bastante parecidos, de coloração bastante escura, bem preto. Enquanto o extrato lixiviado de AV3 foi, a olho nu, significativamente mais claro. Sendo assim, é improvável que a cor seja o fator responsável para a diferença de toxicidade apresentada pelas amostras.

Além disso, existe outro questionamento com relação à este teste de toxicidade. A resolução CONSEMA N<sup>o</sup> 011/2008 que estabelece a necessidade de realização deste teste para a avaliação dos resíduos sólidos no Estado de Santa Catarina pede que este seja realizado conforme Portaria N<sup>o</sup> 017 da FATMA (FATMA, 2002) que, seguindo a norma NBR 15.411 desenvolve o protocolo Microtox estabelecido pela AZUR (1998) para efluentes líquidos e não o protocolo Microtox-SOLO (MICROTOX OMNI, 1999)

Inclusive, a norma NBR 15.411 chama a atenção que “substâncias insolúveis pouco solúveis ou que reajam com a água de diluição ou com a suspensão do ensaio, ou que alterem seu estado no período do ensaio, podem causar interferências afetando o seu resultado”. Não sendo assim, a melhor metodologia de bioensaio de toxicidade para avaliar resíduos sólidos e principalmente, resíduos com turbidez e cor.

Em uma revisão bibliográfica para a aplicação das ADF e amostras solidas com forte coloração, a literatura internacional vem apresentando algumas modificações na atual metodologia empregada:

a) Inclusão da abordagem de reutilização do resíduo: vem sendo desenvolvidos trabalhos onde uma metodologia de toxicidade relativa, compara a amostra testada com controles de mesma granulometria, e, se possível, mesma composição e cor (solos não contaminados, da mesma série de solos é o ideal) (DOHERTY, 2001).

Ou seja, no caso das areias descartadas de fundição, areias virgens devem ser testadas juntamente (BASTIAN & ALLEMAN, 1998). Ou mesmo, deve-se utilizar areias de fundição ainda não utilizadas no processo industrial. Isto contribuirá para distinguir a toxicidade do processo de fundição, ou seja, o quanto as fundições poluem as suas matérias primas em comparação com os materiais virgens.

Este tipo de interpretação do teste, não se refere à toxicidade do resíduo em si, mas sim com relação à possibilidade de reutilização do mesmo em comparação com os materiais que iriam ser substituídos pelas ADF.

b) colocação das ADF em contato direto com a bactéria luminescente, sem filtração (CAMPISI *et al.*, 2005) seguindo o protocolo Microtox-SOLO™ (MICROTOX OMNI, 1999)

A limitação das extrações é que alguns compostos tóxicos são ligados às pequenas partículas da amostra. E por isso, a mensuração integral da toxicidade fica comprometida quando utiliza-se somente a fase líquida. A utilização do resíduo como um todo dará uma melhor

ideia da toxicidade integral (BENNETT *et al.*, 1992; BROUWER *et al.*, 1990; PARVEZ *et al.*, 2006).

c) correção da turbidez com a mudança do momento da leitura inicial da emissão de luz ( $I_0$ ) utilizando um ( $I_{\text{modificado}}$ ) (LAPPALAINEN *et al.* 2001)

Esta última sugestão é bastante controversa, pois apesar de alguns autores enfatizarem sua utilidade com relação a turbidez, outros defendem que esta alteração acabaria com a toxicidade aguda imediata, mesmo em amostras de baixa toxicidade conhecida.

Sendo assim, com todas estas dificuldades com relação à metodologia utilizada, passou-se então para uma revisão bibliográfica sobre comparações entre o *V. fischeri* e outros organismos testes. Assim, numa comparação com diversos testes de toxicidade, GALLI *et al.* (1994) desenvolveram a comparação entre os bioensaios realizados com *Daphnia magna*, algas e *V. Fischeri*, e concluíram que o teste com a bactéria foi o mais sensível para análises de amostras sólidas. KASSIM *et al.*, (2005) e ABBONDANZI *et al.* (2003) comparam *V. fischeri* com outra bactéria luminescente com relação à sensibilidade a contaminantes metálicos e orgânicos e concluíram que o teste com *V. fischeri* é mais sensível, rápido, viável em termos de custos, reproduzível e sem problemas éticos questionáveis, em comparação ao uso de organismos superiores como ratos e peixes. O mesmo foi concluído por DUTKA *et al.*(1983); PARVEZ *et al.* (2006) e KAISER (1998) que examinaram vários organismos (dentre bactérias, peixes, *D. magna*, algas e camundongos) e concluíram que *V. fischeri* é o teste de melhor custo benefício.

Por outro lado, com relação a contaminantes com baixa solubilidade/mobilidade à água, ROJICKOVÁ-PADRTOVÁ *et al.* (1998) comparam o uso de Microtox, *D. magna* e a minhoca *Eisenia andrei* para avaliar a toxicidade de solos no entorno de minas de urânio. Microtox e *Daphnia magna* não mostraram toxicidade, onde *E. andrei* mostrou uma maior sensibilidade às águas de escoamento da mina e/ou à deposição de lama. Os autores atribuíram essa diferença ao fato de que *E. andrei* interage diretamente com a fase sólida, a resposta será mais pronunciada em caso de imobilidade dos contaminantes.

Ainda, como os métodos de determinação de quantidade total de metais não são bons para estimar toxicidade de organismos terrestres, métodos que consideram a biodisponibilidade dos metais utilizando minhocas são bastante consolidados (ANTUNES *et al.*, 2008).

Em particular, testes de ecotoxicidade utilizando minhocas é uma maneira comprovada de estudar a biodisponibilidade e toxicidade aguda de contaminantes de solo (PAOLETTI, SOMMAGGIO e FAVRETTO, 1998). No Brasil, este tipo de bioensaio já é caracterizado pela norma NBR 15537 (ABNT, 2007) com a espécie *Eisenia fetida*.

Além disso, soluções eletrolíticas fracas têm sido utilizadas como método de estimar a disponibilidade de metais para a absorção das minhocas (CONDER e LANNO, 2000). E, procedimentos de extrações químicas, como o ácido penta-acético dietilenotriamina (DTPA) podem ser utilizados para simular a disponibilidade dos metais às minhocas (KATYAL e SHARMA, 1991). Tornando assim, mais eficaz a análise de ecotoxicidade a partir do auxílio da análise química.

Assim, o ideal é que a metodologia do teste de toxicidade com *V. fischeri* fosse revisada por algum trabalho científico e testada com relação as frações sólida e solúvel. E ou que um teste de toxicidade com minhocas fosse adicionado para que os resultados possam ser tomados com uma maior credibilidade.

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que as areias verdes advindas de fundições ferroas estudadas não implicaram em uma ameaça ecotoxicológica significativa em termos de toxicidade aguda. Entretanto, mais esforços precisam ser realizados principalmente para determinar a toxicidade crônica. Existe uma gama de testes que podem se realizados para avaliar efeitos crônicos, mutagênicos e epigenéticos que não foram realizados e poderiam assegurar uma maior confiabilidade para os resultados. As análises químicas aliadas aos bioensaios de toxicidade permitem ter um bom conhecimento sobre as areias descartadas de fundição. E que eventualmente, uma investigação mais detalhada sobre o protocolo utilizado para *V. fischeri* seria interessante e/ou a adição de um terceiro método de ecotoxicidade.

## 6. CONCLUSÕES

As areias estudadas neste trabalho estiveram de acordo com o encontrado na literatura internacional e a princípio indicam ser ambientalmente seguras para serem reutilizadas, pois:

- todas as amostras estiveram abaixo da legislação Brasileira e Canadense para HCP;
- devido a baixa solubilidade, as concentrações de compostos orgânicos detectadas não impõem riscos à saúde humana e do meio ambiente;
- a análise dos metais demonstrou nenhuma ou limitada contaminação;
- nenhuma amostra foi tóxica para *D. magna*
- e apesar de a amostra AV1 ter sido tóxica para *V. fischeri*, os resultados não são conclusivos, pois existem dúvidas com relação ao protocolo utilizado.

Contudo, é necessário a realização de mais estudos, principalmente em longo prazo. Existe uma gama de testes de toxicidade que podem se realizados para avaliar efeitos crônicos, mutagênicos e epigenéticos que não foram realizados e poderiam assegurar uma maior confiabilidade para os resultados.

Com relação à comparação da legislação brasileira com a legislação dos Estados Unidos, de maneira geral, o que se entendeu é que as agencias reguladoras deveriam se focar mais na definição e classificação dos riscos ambientais e para a saúde humana que um

resíduo pode oferecer, do que legislar sobre cada possibilidade de aplicação para cada resíduo, pois isto faz com que o caminho a percorrer para a total reutilização das areias seja lento e gradual. Isto porque, agências acabam extrapolando suas esfera de ação para o que deveria ser controlado pelo mercado.

Em outras palavras, a legislação ambiental brasileira permite hoje a aplicação das ADF em asfalto e artefatos de concreto não estrutural, enquanto a legislação americana avalia e classifica seus resíduos permitindo uma série de aplicações a partir de uma definição genérica por classificação, algo como: categoria 1) matéria prima para preenchimento não confinada; categoria 2) matéria prima para produtos fabricados; categoria 3) encapsulados; categoria 4) rejeito. Isto dá ao mercado a liberdade regular as características técnicas das ADF que serão utilizadas, cabendo ao órgão ambiental legislar apenas sobre a esfera ambiental e de saúde humana.

Como demandas para incrementar o percentual de reutilização das ADF no país:

- As agências ambientais precisam esclarecer melhor quais são os critérios aplicáveis para a classificação das ADF e quais os limites máximos para atendê-los. Pois, apesar de haver legislações específicas para isso, nem sempre elas são suficientes para uma prática de reutilização ser aprovada pelo órgão ambiental.
- É também necessário uma racionalização dos processos de aprovação das práticas de reutilização das ADF, a fim de torná-

los mais rápidos. Para o desenvolvimento de políticas públicas, as diretrizes legislativas devem incluir informações sobre planos de amostragem e sobre a frequência de amostragem exigida. Atenção especial deve ser dada aos métodos de reutilização, pois o domínio do conhecimento acerca dos impactos ambientais potenciais acarretará em maior precisão na determinação das possíveis aplicações para as ADF.

- A metodologia do bioensaio de toxicidade com *Vibrio fischeri* para resíduos sólidos precisa ser revista, modificada ou mesma substituída.
- A comparação das concentrações dos contaminantes encontrados nas ADF com aquelas encontradas nos materiais virgens e solos nativos é uma abordagem melhor para a avaliação da possibilidade de reutilizar as ADF, do que a análise do resíduo puramente em si, pois avalia a interferência do processo nas areias. A comparação de amostras de diversas fundições é ainda uma maneira de avaliar os riscos que o resíduo pode apresentar, bem como de estabelecer um *rank* de contaminação partindo então para categorias de classificação.
- A viabilização do reaproveitamento de ADF em aplicações para a construção civil é uma prática consolidada, sendo abundante o número de estudos que tratam a respeito. Diversas pesquisas têm sido apresentadas, principalmente nos EUA, para ajudar a estabelecer não apenas os tipos de constituintes de ADF, mas também a magnitude dos níveis das pesquisas para estes constituintes que seria necessário para assegurar a proteção do ambiente e da saúde humana. O mesmo não

acontece em países como o Brasil, onde o reaproveitamento deste resíduo ainda se encontra incipiente. Ainda, mesmo nos EUA, é preciso um maior esforço para que as informações geradas por estas pesquisas cheguem até a opinião pública, que muitas vezes se coloca de forma contrária à este tipo de atividade.

- Devido ao baixo custo unitário da areia virgem, há uma necessidade de que os Estados aumentem as taxas sobre a mineração de áreas naturais a fim de estimular e encorajar a substituição do agregado natural pelas ADF.
- É necessário desenvolver uma melhor gestão destes resíduos onde as partes interessada se comuniquem de maneira efetiva entre si. No qual, as fundições garantam a constância da qualidade das ADF fornecidas à reutilização externa, pois impurezas geram diferenças nas propriedades funcionais, e, os usuários forneçam informações suficientes sobre suas necessidades quanto às características das ADF, para que haja o estabelecimento de um mercado.

## RECOMENDAÇÕES

Com base nos estudos realizados, ressalta-se a importância de realização de testes de caracterização química e ecotoxicológica do resíduo a fim de posteriormente desenvolver uma análise de risco ecológico e humano do mesmo. Contudo, é necessária a realização de mais estudos.

Para isto recomenda-se em próximos trabalhos:

Ampliação do número de amostras estudadas. O ideal seria obter um número de amostras representativo das indústrias de fundição de Santa Catarina e do Brasil (calcula-se que o número representativo das 1.300 fundições brasileiras seria 90 amostras), a fim de desenvolver a metodologia de análise de risco estabelecida pela USEPA (2009b).

A repetição dos testes realizados ao longo do tempo. O ideal seria de 6 em 6 meses, por um ano ou dois anos. Ou seja, um coleta no início do ano, uma segunda no meio do ano e uma terceira no final do ano.

Realização de teste de toxicidade aguda com o oligoqueta *Eisenia fetida* para colaborar no entendimento da expressão da ecotoxicidade das areias descartadas de fundição.

Realização de testes de toxicidade crônica. E se possível, testes mutagênicos e epigenéticos também.

Com todos estes dados, conhecendo melhor o conteúdo das ADF, desenvolver um perfil ambiental das areias descartadas de fundição do Estado e do País, podendo isto vir inclusive a se tornar um *rank* de sustentabilidade para as empresas. Isto auxiliará não só as fundições para melhorias em seu processo quanto para os órgãos públicos para o desenvolvimento de políticas públicas.

Ampliar esta metodologia não só para outros resíduos de fundição, como pó de exaustão, escória e outros, mas também para outros resíduos municipais, industriais etc.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY TRANSPORTATION OFFICIALS - AASTHO. **Standard method of test for soundness of aggregate by use of sodium sulfate or magnesium sulfate**. AASHTO designation: T104, Part II tests, 14th edition; 1986.

ABICHOU, T., BENSON, C. e EDIL, T. B. (1998a). “Database on beneficial reuse of foundry by-products.” **Recycled materials in geotechnical applications**, Geotech. Spec. Publ. No. 79,

ABICHOU, T., BENSON, C., EDIL, T. B., e FREBER, B. W. (1998b). “Using waste foundry sand for hydraulic barriers.” **Recycled materials in geo- technical applications**, Geotech. Spec. Publ. No. 79

ABICHOU, T. EDIL, T.B. BENSON, C.H. BAHIA, H.; OTHERS. **Beneficial use of foundry by-products in highway construction**. Geotrans 2004. **Anais...** Los Angeles, CA: ASCE. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?ASCECP/154/58/1>>. Acesso em: 11 jul. 2011. , 2004

ABICHOU, TAREK; BENSON, C.H.; EDIL, T.B. Foundry green sands as hydraulic barriers: laboratory study. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 126, n. 12, p. 1174–1183, 2000.

ABICHOU, TAREK; BENSON, CRAIG H.; EDIL, TUNCER B. Micro-structure and hydraulic conductivity of simulated sand-bentonite mixtures. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 5, p. 537-545, 1 out 2002.

ABIFA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. Revista da ABIFA, edição 132, mai. 2011a

ABIFA. **Areias descartadas de fundição (ADF)**. Disponível em: [www.solucoesadf.com.br](http://www.solucoesadf.com.br). Acesso em: 09 jun. 2011b.

\_\_\_\_\_. Comissão de Meio Ambiente. **Manual de Regeneração e Reúso de Areias de Fundição**. São Paulo: Associação Brasileira de Fundição, 1999. p. 1-49

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.713 -Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda -Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea)**. Rio de Janeiro: 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR 15537. Ecotoxicologia terrestre — Ecotoxicidade aguda — Método de ensaio com minhocas. Especifica um método para avaliação da ecotoxicidade aguda para a espécie de minhoca *Eisenia fetida*, com amostras de solos e substâncias químicas**. Rio de Janeiro: 2007.

\_\_\_\_\_. **NBR 15411 – Ecotoxicologia aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente)**. Rio de Janeiro: 2006.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], , 2004<sup>a</sup>

\_\_\_\_\_. **NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], , 2004b

\_\_\_\_\_. **NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], , 2004c

\_\_\_\_\_. **NBR 10007 - Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], , 2004d

\_\_\_\_\_. **NBR 15702 - Areia descartada de fundição: Diretrizes para aplicação em asfalto e em aterro sanitário.** Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], 2009<sup>a</sup>

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 14040 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida Princípios e estrutura.** . [S.l: s.n.], 2009b

\_\_\_\_\_. **CB-59-PROJETO 59:001.01-002 Areia descartada de fundição – Central de processamento , armazenamento e destinação - CPAD.** . Rio de Janeiro – RJ: [s.n.], 2011

ABBONDANZI, F. Optimisation of a microbial bioassay for contaminated soil monitoring: bacterial inoculum standardisation and comparison with Microtox® assay. **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 889-897, 2003. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653503007173>>.  
Acesso em: 2/8/2011.

ANTUNES, S. C.; CASTRO, B. B.; PEREIRA, R.; GONÇALVES, F. Contribution for tier 1 of the ecological risk assessment of Cunha Baixa uranium mine (Central Portugal): II. soil ecotoxicological screening. **The Science of the total environment**, v. 390, n. 2-3, p. 387-95, 2008. Elsevier. Disponível em:  
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17854861>>. Acesso em: 25/8/2011

AFS -American Foundry men's Society. **Alternative utilization of foundry waste sand.** Final Report (Phase I) prepared by American Foundry men's Society Inc. for Illinois Department of Commerce and Community Affairs, Des Plaines, Illinois; 1991.

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, n. 1, p. 97-106, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811004545>>.  
Acesso em: 29/10/2011.

ALWITT, Robert S. Anodizing. In: **Electrochemistry Encyclopedia** (<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>), Boundary Technologies, Inc. Northbrook, IL, December 2002. Disponível em:  
<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a02-anodizing.htm>

ALONSO-SANTURDE, R. ANDRÉS, A; VIGURI, J. R. *et al.* Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 994-1002, mar 2011.

ANDERSSON, M., OTTESEN, R.T. Levels of dioxins and furans in urban surface soil in Trondheim, Norway. **Environmental Pollution**. 152, 553–558. 2008.

ANDRADE, R. CAVA, S. SILVA, S. *et al.* Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 159, n. 1, p. 125-134, 10 jan 2005.

AOKI, Y., Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans as endocrine disrupters – what we have learned from Yusho disease. **Environmental Res. Sec.** A86, 2–11. 2001.

ASTM. **Standard Test Method for shake extraction of solid waste with water.** . [S.l: s.n.]. , 1985

ATLAS, R. M. **Microbial degradation of petroleum hydrocarbons : an Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons : an Environmental Perspective.** Louisville, Kentucky., 1981

AYDILEK, A. e GUNEY, Y. Reuse of foundry sand in highway subbases. 2008.

AZUR Environmental, 1998, Microtox acute toxicity test, in AZUR Environmental, Microtox test manual: Newark, Del., Strategic Diagnostics Inc., Acessado em Dezembro de 2010. Disponível em: <http://www.azurenv.com/mtox.htm>

BAIL, R. S. BOUSFIELD, P. M. LOBO, M. G.; CHEGATTI, S. Uso do software SADA na estimativa do risco à saúde humana e corrente da exposição ao resíduo de areia de moldagem de fundição de ferro. **InterfaceEHS-Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 5, n. 1, p. 22, 2006.

BAKER, S.W. **Sands for sports turf construction and maintenance**. The Sports Turf Research Institute, Bingley, West Yorkshire, BD16 1AU, United Kingdom. 1990.

BENNETT, J.; CUBBAGE, J.; PHILLIPS, K. et al. **Review and evaluation of Microtox test for freshwater sediments**. Washington State Dept. of Ecology, Environmental Investigations and Laboratory Services Program, Toxics, Compliance, and Ground Water Investigations Section, 1992.

BROUWER, H.; MURPHY, T.; MCARDLE, L. A sediment-contact bioassay with *Photobacterium phosphoreum*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 1353-1358, 1990. Wiley Periodicals, Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620091104>>.

BRENTANO, D. M. **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna***: Avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário. Florianópolis –SC. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

BONIN, A. L. et al. Reutilização da areia preta de fundição na construção civil. **Anais do Congresso Brasileiro de Fundição** - 1995, p. 203-221. (1995).

BAIL, R. S.; CHEGATTI, S. **Avaliação de risco ecológico da areia descartada de fundição**. 15<sup>o</sup> Congresso de Fundição da ABIFA. **Anais...** São Paulo - SP: [s.n.], 2011

BAKIS, R. An investigation of waste foundry sand in asphalt concrete mixtures. **Waste Management & Research**, v. 24, n. 3, p. 269-274, 1 jun 2006.

BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P. **Evaluation of Toxicity Analysis for Foundry Sand Specifications**. FHWA/IN/JTRP-2010/19. **Joint Transportation Research Program**. West Lafayette, Indiana: [s.n.], 2010

BASTA, N. RYAN, J.; CHANEY, R. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. **Adsorption Journal Of The International Adsorption Society**, p. 49-63, 2005.

BASTIAN, K.; ALLEMAN, J. Microtox<sup>TM</sup> characterization of foundry sand residuals. **Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 227-234, 1 jul 1998.

BASTIAN, K.; ALLEMAN, J. E. **Environmental Bioassay Evaluation of Foundry Waste Residuals**. **Transportation**. West Lafayette, Indiana: [s.n.]. Disponível em: <<http://docs.lib.purdue.edu/jtrp/81/>>. Acesso em: 11 ago. 2011., 1996

BRADY NC.; WEIL RR. The nature and properties of soil, 12th edn. Prentice Hall, Upper Saddle River. 2002.

BRAGANCA, S. R. VICENZI, J. GUERINO, K.; BERGMANN, C. P. Recycling of iron foundry sand and glass waste as raw material for

production of whiteware. **Waste Management & Research**, v. 24, n. 1, p. 60-66, 1 fev 2006.

**BRASIL. Lei Federal Nº. 6.938. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.** . Brasília, DF: [s.n.], 1981

**BRASIL. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010 - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.** . Brasília, DF: [s.n.] , 2010<sup>a</sup>

**BRASIL. LEI No 12.349 de 15 de Dezembro de 2010.** . Brasília, DF: [s.n.] , 2010b

**BENZEL SOIL SERVICES. Foundry sand & papermill sludge recycling: blending topsoil REplacements.pdf.** . [S.l: s.n.] , 1998

BHAT, S.; LOVELL, C. Design of Flowable Fill: Waste Foundry Sand as a Fine Aggregate. **Transportation Research Record**, v. 1546, n. 1, p. 70-78, 1 jan 1996.

BINA, P. Metodologia de utilização de rejeitos industriais na pavimentação estudo de caso de uso de areia de fundição. p. 123, 2002.

**BIOLO, S. M. Reuso do resíduo de fundição areia verde na produção de blocos cerâmicos.** [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2005.

**BONET, I. I. PANAROTTO, C. T.; POSSAMAI, O. Valorização do resíduo de areia de fundição (RAF): Incorporação nas massas asfálticas do tipo C.B.U.Q. (Concreto betuminoso usinado a quente).** 22o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** Joinville: [s.n.], 2003

BOSSILKOV, A.; LUND, C. **Review of International and Australian Frameworks and Standards for the Reuse of Inorganic Industrial**. . [S.l: s.n.], 2008

CAEF. **The European Foundry Association**, 2008. Disponível em: <http://www.caef.org/>

CAMPISI, T. ABBONDANZI, F. CASADO-MARTINEZ, C. *et al.* Effect of sediment turbidity and color on light output measurement for Microtox Basic Solid-Phase Test. **Chemosphere**, v. 60, n. 1, p. 9-15, jun 2005.

CARAMEZ, J. CAMARGO, R. X. DE; DINI, C. R. **Frente Parlamentar de Apoio à Mineração - Relatório I**. . São Paulo - SP: [s.n.], 2009

CAREY, P. sand/binders/sand preparation/ & coremaking. **Foundry Management & Technology**, v. 122, n. 1, p. D3–D12, 2002.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do Resíduo de Areia Verde de Fundição como Agregado em Misturas Asfálticas**. [S.l.]: UFPR, 2008.

CARPENTER, A. C.; GARDNER, K. H. Use of Industrial By-Products in Urban Roadway Infrastructure. **Journal of Industrial Ecology**, v. 13, n. 6, p. 965-977, 9 dez 2009.

CASOTTI, B. P. FILHO, E. D. B.; CASTRO, P. C. DE. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas**. . [S.l: s.n.], 2011

CAUDURO, F.; SOARES, S. R. **Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos**. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. **Anais...** [S.l: s.n.], 2002

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 152/2007/C/E - Dispõe sobre procedimentos para gerenciamento de areia de fundição.** . [S.l.]: , 2007

CETESB. **Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STL.**,[S.l.]: 1994.

CETESB. **Áreas Contaminadas.** Disponível em:  
[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas contaminadas/relacao areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas%20contaminadas/relacao%20areas.asp).

CFR40. **Code of Federal Regulations. Title 40, Section 261.24, Toxicity Characteristic.** . [S.l: s.n.], 2009

CHEGATTI, S. **Aplicação de resíduos de fundição em massa asfáltica, cerâmica vermelha e fritas cerâmicas.** [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA!, 2004.

CILLA, M. S.; MORELLI, M. R. **Uso de resina poliuretano vegetal como aglomerante para moldes de areia do sistema de cura a frio.** 15º Congresso de Fundição da ABIFA. **Anais...** [S.l: s.n.]. , 2011

CNTL. **Implementação de Programas de Produção mais Limpa**  
**Implementação de Programas de Produção mais Limpa.** [S.l: s.n.], 2003. p. 46

COLOMBO, P. BRUSATIN, G. BERNARDO, E.; SCARINCI, 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, n. 3, p. 225-239, jun 2003.

CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 307** - Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. . [S.l: s.n.]. , 2002

CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 316**, de 29 de outubro de 2002 - **Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.**[S.l: s.n.].2002. Brasília, DF.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 420** de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência das atividades antrópicas.** [S.l: s.n.].2009. Brasília, DF.

CONSEMA. **RESOLUÇÃO Nº 011-1**. Estabelece critérios para a utilização da Areia Descartada de Fundição de materiais ferrosos na produção de concreto asfáltico e artefatos de concreto sem função estrutural. . [S.l.]: Conselho Estadual de Meio Ambiente., 2008

COSTA, C. PINTO, S.; VENTORINI, L. **Misturas asfálticas com o uso de areia de fundição de ferro descartada. 38a Reunião anual de pavimentação.** Manaus: [s.n.]. , 2007

COUTINHO NETO, B.; FABBRI, G. T. P. Avaliação da reutilização da areia de fundição em misturas asfálticas densas do tipo CAUQ. **Revista Transportes**, v. XII, p. 50-57, 2004.

COZ, A. ANDRÉS, A.; IRABIEN, A. Ecotoxicity assessment of stabilized/solidified foundry sludge. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 6, p. 1897-900, 15 mar 2004.

COZ, A. ANDRÉS, A. SORIANO, S.; IRABIEN, A. Environmental behaviour of stabilised foundry sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 109, n. 1-3, p. 95-104, 18 jun 2004.

CFA. **China Foundry Association**, 2011. Disponível em: <http://www.foundry-china.com/>.

CHANEY, R.L. Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. Pp. 59–83 in *Sludge—Health Risks of Land Application*. Edited by G. Bitton, B.L. Damron, G.T. Edds, and J.M. Davidson. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers Inc. 1980.

COLLINS, R.J., and CIESIELSKI, C.K. **Recycling and use of waste products and by-products in highway construction**. Synthesis of Highway Practice, Transportation Research. 1994.

CONDER, J. M.; LANNO, R. P. **Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida***. , v. 41, p. 1659-1668, 2000.

CONNER, JR e HOFFNER, SL. The history of stabilization/solidification technology, **Crit. Rev. Environmental Science. Technology**. 28 (4) (1998) 325–396

COSTA, C. R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, C. H. **Estudo ecotoxicológico para valorização do resíduo produzido no processo de polimento de piso porcelanato na indústria cerâmica**. Dissertação de mestrado do Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2010.

CWC. **Beneficial reuse of spent foundry sand**. Technology brief. Seattle: Clean Washington Center (CWC). 2008

CWS. **Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in Soil**. Ottawa, CA, 2001.

DALQUIST, S.; GUTOWSKI, T. Life Cycle Analysis of Conventional Manufacturing Techniques: Sand Casting. **Manufacturing Engineering and Materials Handling Engineering**, v. 2004, n. Figure 1, p. 1-11, 2004.

DAYTON, E. A. WHITACRE, S. D. DUNGAN, R S; BASTA, N. T. Characterization of physical and chemical properties of spent foundry sands pertinent to beneficial use in manufactured soils. **Plant and Soil**, v. 329, n. 1-2, p. 27-33, 11 ago 2009.

DENG, A. Contaminants in waste foundry sand and its leachate. **Environment and Pollution**, v. 38, n. 4, p. 425-443, 2009.

DENG, A.; TIKALSKY, P. Metallic Characterization of Foundry By-Products per Waste Streams and Leaching Protocols. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 6, p. 586, 2006.

DOHERTY, F. G. A Review of the Microtox® Toxicity Test System for Assessing the Toxicity of Sediments and Soils. **Water Quality**, v. 36, n. 3, p. 475-518, 2001.

DUTKA, B. J.; NYHOLM, N.; PETERSEN, J. Comparison of several microbiological toxicity screening tests. **Water Research**, v. 17, n. 10, p. 1363-1368, 1983. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135483902658>>.

DUNGAN, ROBERT S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenolics in Ferrous and Non-Ferrous Waste Foundry Sands. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 3, n. 4, p. 203-209, 2006.

DUNGAN, ROBERT S; DEES, N. H. The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 1, p. 539-48, jan 2009.

DUNGAN, R.; REEVES III, J. Pyrolysis of Foundry Sand Resins: A Determination of Organic Products by Mass Spectrometry. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 40, n. 8, p. 1557-1567, 1 ago 2005.

DUNGAN, R.S. The characterization of trace metals and organics in spent foundry sands over a one-year period. **Journal of Residuals Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 111–125, 2008.

DUNGAN, ROBERT S.; DEES, N. H. Use of Spinach, Radish, and Perennial Ryegrass to Assess the Availability of Metals in Waste Foundry Sands. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 213-223, 13 mar 2007.

DUNGAN, ROBERT S. KIM, J.-S. WEON, H.-Y.; LEYTEM, A. B. The characterization and composition of bacterial communities in soils blended with spent foundry sand. **Annals of Microbiology**, v. 59, n. 2, p. 239-246, jun 2009.

DUNGAN, ROBERT S; DEES, N. H. Metals in Waste Foundry Sands : Assessment with Earthworms. **Science**, v. 3, n. 3, p. 177-184, 2006.

DUNGAN, ROBERT S; HUWE, J.; CHANEY, R. L. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in spent foundry sands. **Chemosphere**, v. 75, n. 9, p. 1232-5, maio 2009.

DUNGAN, ROBERT S; KUKLIER, U.; LEE, B. Blending foundry sands with soil: Effect on dehydrogenase activity. **The Science of the total environment**, v. 357, n. 1-3, p. 221-30, 15 mar 2006.

EC – ENVIRONMENTAL CANADA. **Biological test method: acute leathality test using *Daphnia* spp.** Conservation and Protection, Ottawa, Ontario, Report EPS 1/RM/14. 2000.

ETBP (Environmental Technology Best Practice) Programme. **Thermal Reclamation of Chemically Bonded Foundry Sand.** Environmental Management Centre. September, Sheffield, UK. 1998. Disponível em: [http://www.emcentre.com/unepweb/tec\\_case/metal\\_28/recovery/r18.htm](http://www.emcentre.com/unepweb/tec_case/metal_28/recovery/r18.htm)

EU - EUROPEAN UNION. Disponível em <[http://europa.eu/index\\_pt.htm](http://europa.eu/index_pt.htm)>. Acesso em maio de 2011.

EU - EUROPEAN UNION. **DIRECTIVE 2008/1/EC DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO relativa à prevenção e controlo integrados da poluição de 15 de Janeiro de 2008.** Disponível em: [http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri= OJ:L:2008:024:0008:0029:PT:PDF](http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:PT:PDF)

EUEPA (EUROPEAN EPA). **European waste catalogue and hazardous waste list.** Johnstown Castle Estate, County Wexford, Ireland: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002.

EDIL, T.B. **Green Highways: Strategy for Recycling Materials for Sustainable Construction Practices.** Seventh International Congress on Advances in Civil Engineering, Istanbul, Turkey. **Anais...** [S.l.: s.n.]. 2006. Disponível em: <<http://www.resourcesaver.org/ewebeditpro/items/O130F10111.pdf>>. Acesso em: 6 jul. 2011.

EL HAGGAR, S.; EL HATOW, L. Properties of Thermoplastics Reinforced with Foundry Sand Waste. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 13, n. 4, p. 270, 2009.

ETXEBERRIA, M. PACHECO, C. MENESES, J. M.; BERRIDI, I. Properties of concrete using metallurgical industrial by-products as aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 9, p. 1594-1600, set 2010.

FAGUNDES, A. B. VAZ, C. R.; OLIVEIRA, I. L. D. O fortalecimento do setor de fundição através da aplicação de conceitos e metodologias ambientais : os excedentes de areia de fundição em foco. **Revista ADMpg Gestão Estratégica**, p. 27-34, 2009.

FAGUNDES, A. B. Mapeamento do gerenciamento das areias a verde de fundição no estado do paraná sob a  tica da produ o mais limpa : uma contribui o para o estabelecimento de estratégias. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. 2010.

FAHNLIN, D.; REGAN, R. **leaching of metals from beneficially used foundry residuals into soils**. 50. Industrial Waste Conference. **Anais...** Lafayette, IN (USA): ANN ARBOR PRESS, INC, CHELSEA, MI 48118(USA). 1995. Disponível em: <<http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=20070451110368MD>>. Acesso em: 6 jul. 2011.

FATMA. **PORTARIA N  017/02 – Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências**. . [S.l.: s.n.]. , 2002

FERRARIS, M. SALVO, M. SMEACETTO, F. *et al.* Glass matrix composites from solid waste materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 4, p. 453-460, abr 2001.

FERREIRA, G. C.; DAITX, E. C. A minera o produtora de areia industrial na região Sul do Brasil. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.56, n.1, p.59-65, jan./mar. 2003.

FIEDLER, H., Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. **Chemosphere** 32, 55–64. 1996.

FOX, J. T.; CANNON, F. S.; BROWN, N. R.; HUANG, H.; FURNESS, JAMES C. Comparison of a New, Green Foundry Binder with Conventional Foundry Binders. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2011. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749611001679>>. Acesso em: 1/2/2012.

FRANCHI, J.; SÍNGOLO, J.; LIMA, J. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: metodologia para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 33, n. 3, p. 255-262, 2003. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/rbg/article/viewArticle/10260>>. Acesso em: 31/1/2012.

FLOHR, L. **Ensaios toxicológicos com microcrustáceos como alternativa para classificação de resíduos sólidos industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION - FHWA. **User guidelines for waste and by-product materials in pavement construction**. [fhwa.dot.gov](http://www.fhwa.dot.gov). [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=ENV&recid=4465583>>. Acesso em: 28 jun. 2011., 1998

FHWA. Recycled materials in European highway environments. **Environment**, n. October, 2000.

FHWA. Foundry Sand Facts for Civil Engineers. **Security**, n. May, 2004.

FLOHR, L. BRENTANO, D. M. CARVALHO-PINTO, C. R. S. MACHADO, V. G.; MATIAS, W. G. Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna* : uma alternativa. v. 18, n. 2, p. 7 - 18, 2005.

FOX, P. J.; MAST, D. G. Geotechnical Performance of Highway Embankment Constructed Using Waste Foundry Sand. **Transportation Research**, 1998.

GALLI, R.; MUNZ, C. D.; SCHOLTZ, R. Evaluation and Application of Aquatic Toxicity Tests - Use of the Microtox Test for the Prediction of Toxicity Based upon Concentrations of Contaminants in Soil. **Hydrobiologia**, v. 273, n. 3, p. 179-189, 1994.

GAO, Z.; DRUMMOND, C. H. Thermal analysis of nucleation and growth of crystalline phases in vitrified industrial wastes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 561-565, 1999.

GARCIA-VALLES, M. AVILA, G. MARTINEZ, S. TERRADAS, R.; NOGUÉS, J. M. Acoustic barriers obtained from industrial wastes. **Chemosphere**, v. 72, n. 7, p. 1098-102, jul 2008.

GIBBS, S. Saving on sand disposal: some metalcasters have been achieving disposal savings for their used metalcasting sand for more than a decade, but the game has grown and evolved. **Modern Casting**, v. 97, p. 1-5, 2007.

GOMES, L. P. MORAES, C. A. M.; BOFF, R. D. Emprego de areia usada de fundição em coberturas intermediária e final de aterros sanitários. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 4, p. 71-76, 2007.

GOOD, G. Thermal sand reclamation joins foundry and supplier skills. **Modern Casting**, v. 81, p. 1-5, 1991.

GUNEY, Y. AYDILEK, A. H.; DEMIRKAN, M. M. Geoenvironmental behavior of foundry sand amended mixtures for highway subbases. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 26, n. 9, p. 932-45, jan 2006.

GUNEY, YUCEL; SARI, Y. D. YALCIN, M. TUNCAN, A.; DONMEZ, S. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 30, n. 8-9, p. 1705-13, 2010.

HAM, R. K.; BOYLE, W. C. Leachability of foundry process solid wastes. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 107, n. 1, p. 155-170, 1981.

HAM, R. BOYLE, W. ENGROFF, E.; FERRO, R. Organic compounds in ferrous foundry process waste leachates. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, p. 34, 1993.

HINDMAN, J. STEHOUWER, R.; MACNEAL, K. Spent Foundry Sand and Compost in Blended Topsoil : Availability of Nutrients and Trace Elements. **differences**, v. 5, n. 2, p. 77-86, 2008.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. **Trimmed Spearman-Kärber method for calculation of EC50 and LC50 values in bioassays**. Burlington research inc. fci. tecnol. n. 11, v. 7, p. 114-119. 1977.

HAJJAJI, W.; COSTA, G.; ZANELLI, C. et al. An overview of using solid wastes for pigment industry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 4, p. 753-764, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911005280>>. Acesso em: 2/2/2012.

HAMADA, N. **Efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes , ETE Suzano, e seu entorno, utilizando organismos aquáticos**, 2008. AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

HOEKSTRA, E.J., De WEERD, H., De LEE, E.W.B., Natural formation of chlorinated phenols, dibenzo-**p**-dioxins, and dibenzofurans

in soil of a Douglas fir forest. **Environmental Science Technology**. 33, 2543–2549. Brinkman, U.A.Th., 1999

HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; ŻYMANKOWSKA-KUMON, S. Temperature influence on structural changes of foundry bentonites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1004, n. 1-3, p. 102-108, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286011006077>>. Acesso em: 2/2/2012.

HOLMGREN, M.; NAYSTRÖM, P. The Green Foundry. Foundry. **Anais...** p.15-17, 2008. 68th WFC - World Foundry Congress. Disponível em: <[http://foundryinfo-india.org/images/pdf/op\\_4.pdf](http://foundryinfo-india.org/images/pdf/op_4.pdf)>.

HUANG, Y. BIRD, R.; HEIDRICH, O. Development of a life cycle assessment tool for construction and maintenance of asphalt pavements. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 2, p. 283-296, jan 2009.

ICMA. Indiana Cast Metals Association. **Beneficial reuse of foundry sand**. Disponível em: [www.incma.org/incma\\_sandbooklet.htm](http://www.incma.org/incma_sandbooklet.htm) INCMA, Indianapolis, IN. 2008

INTERNATIONAL RIVERS NETWORK. **A conexão hidrelétricas e alumínio**. Relatório por Glenn Switkes, International Rivers Network. Debate Internacional Estratégico sobre a Indústria de Alumínio, São Luís de Maranhão, 16-18 out. 2003.

ISO - INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 6341: water quality – **Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)**. USA, 1996. 7 p.

ISO 11348-3:2007. Water quality -- **Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri*** (Luminescent bacteria test). USA, 2007.

INDOT - INDIANA DEPARTMENT OF TRANSPORTATION.  
**Indiana department of transportation office of materials  
management recycled foundry sand toxicity test ITM No. 215-08T.  
Developmental biology.** [S.l: s.n.]. Disponível em:  
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11023684>>. , 15 out 2008

IZDEBSKA-SZANDA, I.; BALINSKI, A. New generation of ecological silicate binders. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 887-893, jan 2011.

JAVED, S. **Use of Waste Foundry Sand in Highway Construction: Interim Report. Construction.** West Lafayette: [s.n.]. Disponível em: <<http://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2548&context=jtrp>>. Acesso em: 6 jul. 2011. , 1992

JAVED, S.; LOVELL, CW. **Use of waste foundry sand in highway construcion.pdf.** . [S.l: s.n.]. , 1994

JAVED, S.; LOVELL, C. **Use of waste foundry sand in civil engineering.pdf.** . [S.l: s.n.]. , 1995

JAVED, S. LOVELL, C.; WOOD, L. **Waste foundry sand in asphalt concrete.pdf.** . [S.l: s.n.]. , 1994

JI, S. WAN, L.; FAN, Z. The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 132, n. 3, p. 347–364, 2001.

JIANXUN, Z. KEFENG, Z.; ZHIMING, W. **Development trends of foundry technology.** 15<sup>o</sup> Congresso de Fundação da ABIFA. **Anais...** [S.l: s.n.]. , 2011

JING, J.; BARNES, S. Agricultural use of industrial by-products. **BioCycle**, v. 34, n. 11, p. 63–63, 1993.

JODAugIENE, D. PUPALIENE, R. SINKEVICIENE, A. *et al.* The influence of organic mulches on soil biological properties. **Zmdibyste-Agriculture**, v. 97, n. 2, p. 33-40, 2010.

JOHNSON, C.K. "Phenols in Foundry Waste Sand," **Modern Casting**, Jan. 1981

KHATIB, J. M., ELLIS, D. J.. **Mechanical properties of concrete containing foundry sand**. ACI special publication SP-200. American Concrete Institute; p. 733–48. 2001.

KAISER, K. L. Correlations of *Vibrio fischeri* bacteria test data with bioassay data for other organisms. **Environmental health perspectives**, v. 106 Suppl, n. April, p. 583-91, 1998. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1533390&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.

KASSIM, T. A.; SIMONEIT, B. R. T.; WILLIAMSON, K. J. Recycling Solid Wastes as Road Construction Materials : An Environmentally Sustainable Approach. **Environmental Chemistry**, v. 5, p. 59- 181, 2005.

KATYAL, J. C.; SHARMA, B. D. DTPA-extractable and total Zn, Cu, Mn, and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. **Geoderma**, v. 49, n. 1-2, p. 165-179, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670619190099F>>.

KAUFFMANN, P., R.W. Regan, and R.C. Voight. **Survey of state environmental regulations impacting beneficial reuse of foundry residuals**. American Foundry Society Transactions 104:527–538. 1996.

KAUR, G.; SIDDIQUE, R.; RAJOR, A. Properties of concrete containing fungal treated waste foundry sand. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 82-87, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811005344>>.  
Acesso em: 20/12/2011.

KENDALL, D. S. Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Iron Treatment of Brass Foundry Waste. **Environmental Science & Technology**, n. 303, p. 367-371, 2003.

KLEVEN, J. EDIL, T.; BENSON, C. Evaluation of Excess Foundry System Sands for Use as Subbase Material. **Transportation Research Record**, v. 1714, n. 1, p. 40-48, 1 jan 2000.

KLINSKY, L. M. G.; FABBRI, G. T. P. Proposta de reaproveitamento de areia de fundição em sub-bases e bases de pavimentos flexíveis, através de sua incorporação a solos lateríticos argilosos . **cbtu.gov.br**, p. 11, 2006.

KOFF, J. P. LEE, B. D.; DUNGAN, R. S. Amelioration of physical strength in waste foundry green sands for reuse as a soil amendment. **Journal of environmental quality**, v. 37, n. 6, p. 2332-8, 2008.

KOFF, J. P. 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, n. 1, p. 375-83, 2010.

KRAUSS, P.; MAHANKE, K.; FREIRE, L.; Determination of PCDD/F and PCB in forest soil from Brazil. **Organohalogen Compounds**. 34, 357, 1995.

LAHL, U. Recycling of waste foundry sands. **Science of The Total Environment**, v. 114, p. 185-193, abr 1992.

LAPPALAINEN, J. JUVONEN, R. NURMI, J.; KARP, M. Automated color correction method for *Vibrio fischeri* toxicity test. Comparison of

standard and kinetic assays. **Chemosphere**, v. 45, n. 4-5, p. 635-41, nov 2001.

LEE, T.; BENSON, C H. Leaching behavior of green sands from gray-iron foundries used for reactive barrier applications. **Environmental Engineering Science**, v. 23, n. 1, 2006.

LEE, T. BENSON, C. H.; EYKHOLT, G. R. Waste green sands as reactive media for groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE). **Journal of hazardous materials**, v. 109, n. 1-3, p. 25-36, 18 jun 2004.

LEE, T. PARK, J.-W.; LEE, J.-H. Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 571-581, 2004.

LEIDEL, D. NOVAKOWSKI, M. POHLMAN, D. MACRUNNELS, Z.; MACKAY, M. **External Beneficial Reuse of Spent Foundry Sand**. Ninety-Eighth Annual Meeting of the American Foundrymen's Society; **Anais...** Hamilton, Ontario, Canada.: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=199602510259MD>>. Acesso em: 11 jul. 2011. , 1994

LINDSAY, B.; LOGAN, T. J. Agricultural reuse of foundry sand. **J. Res. Sci. Technol**, v. 2, n. 1, p. 10, 2005.

LOVEJOY, M. HAM, R. TRAEGER, P. HIPPE, J.; BOYLE, W. **Evaluation of selected foundry wastes for highway construction.pdf**. [S.l: s.n.]. , 1996

MARIOTTO; L.C. **Regeneração de areias de fundição**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 2001.

MARIOTTO, C. L. **Regeneração de areias: uma tentativa de discussão temática.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 1998.

MARIOTTO, C. L. **Areias ligadas quimicamente.** São Paulo: Apostila do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., [200-?]

MASIERO, I., SILVA, R. C. **Regeneração térmica de areia na Tupy Fundições.** Trabalho apresentado no Congresso Internacional de Tecnologia – CINTEC/METALURGIA 2002. Joinville, set. 2002

MBLAQUACULTURE. Disponível online:  
<<http://www.mblaquaculture.com>>. Acesso em 2010

MICROTOX OMNI. Microtox - SOLO. Microtox Omni Software - Version 1.18. AZUR Environmental. 1999

MNR. **Mineral aggregate conservation – reuse and recycling.** Report prepared by John Emery Geotechnical Engineering Limited for aggregate and petroleum resources section. Ontario Ministry of Natural Resources, Queen's Printer for Ontario;1992.

MORENO, F. N.; SÍGOLO, J. B.; FIGUEIRA, A. V. Peat-Assisted Phytoremediation of Waste Foundry Sands: Plant Growth, Metal Accumulation and Fertility Aspects. **International Journal of Phytoremediation**, v. 14, n. 3, p. 247-260, 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15226514.2011.604692>> . Acesso em: 31/1/2012.

MARTINS, A.; ALMEIDA, D. A. DE. **GESTÃO DA PRODUÇÃO EM EMPRESAS DE FUNDIÇÃO.** . [S.l: s.n.]. , 2001

MATOS, S. V.; SCHALCH, V. **Alternativas de minimização de resíduos da indústria de fundição.** 19o CONGRESSO BRASILEIRO

E ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 1997

MME, M. D. M. E. E.; BIRD, B. M. **Perfil da Fundação - Relatório Técnico 61**. . Brasilia, DF: [s.n.], 2009

MME, M. D. M. E. E.; BIRD, B. M. **Relatório Técnico 44 - Areia Industrial**. . [S.l: s.n.], 2010

MODERN CASTING. Paying Green to Go Green. **Modern Casting magazine**, p. 24-27, 2008.

MODERN CASTING. **44th Census of World Casting Production**. . [S.l: s.n.], 2010

MONOSI, S. SANI, D.; TITTARELLI, F. Used Foundry Sand in Cement Mortars and Concrete Production. **The Open Waste Management Journal**, v. 3, p. 18-25, 2010.

MORAES, C. A. M. GASPAR, R. ROCHA, L. K. BREHM, F. A.; GARCIA, A. C. Aplicação De Ferramentas Do Programa De Produção Mais Limpa Na Gestão De Resíduos De Uma Fundação. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 1, p. 59-63, 2007.

MORLEY, J. Green sand & the environment: the European scene. **Modern casting**, v. 81, p. 1-7, 1991.

MOSES, G.; AFOLAYAN, J. O. Compacted Foundry Sand Treated with Cement Kiln Dust as Hydraulic Barrier Material. **ejge.com**, v. 16, p. 337-355, 2011.

MROUEH, U. M. ESKOLA, P.; LAINE-YLIJOKI, J. Life-cycle impacts of the use of industrial by-products in road and earth construction. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 21, n. 3, p. 271-7, jan 2001.

MROUEH, U.-MAIJA; KAUPPILA, J. SORVARI, J. *et al.* Finnish guidance for the use of secondary. **Notes**, p. 15-21, 2001.

MROUEH, U.; WAHLSTROM, M. By-products and recycled materials in earth construction in Finland—an assessment of applicability. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 35, n. 1-2, p. 117-129, abr 2002.

NAIK, B. T. R. SINGH, S. S. RUDOLPH, N. RAMME, B. W.; DOMANN, R. A. **Enhanced materials for concrete construction using foundry by-products**. **Concrete**. [S.l: s.n.], 2001

NAIK, T.R. PARIKH, D. M.; THARANIYIL, M. P. **Beneficial utilization of used foundry sands as construction materials**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <[http://www4.uwm.edu/cbu/Papers/1992 CBU Reports/CBU-1992-22.pdf](http://www4.uwm.edu/cbu/Papers/1992%20CBU%20Reports/CBU-1992-22.pdf)>. Acesso em: 30 ago. 2011. , 1992

NAIK, TARUN R. KRAUS, R. N. CHUN, Y.-MOON; RAMME, B. W.; SINGH, S. S. Properties of Field Manufactured Cast-Concrete Products Utilizing Recycled Materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 15, n. 4, p. 400, 2003.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guidelines 202: *Daphnia* sp., acute immobilisation test and reproduction test - Part II**. Paris, 1984. 16p.

OLIVEIRA, H. L. DE; ANDRADE, L. I. F. DE; MELLO, R. C. DE; VILLAÇA, V. G. **RELATÓRIO TÉCNICO DE IMPLEMENTAÇÃO DE PROGRAMA DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA NO SETOR**. . Belo Horizonte, MG: [s.n.], 2005

OUATTARA, GALVEZ-CLOUTIER e CASSIDY. **Etude de biotraitabilité de sables de fonderie**. Rapport final. Université Laval. Quebec, 2007.

OWENS, G. **Technical report: Development of policies for the handling, disposal and/or beneficial reuse of used foundry sands – a literature review.** *Clinical Radiology*. [S.l.: s.n.], mar 2008

PARK, C.-L.; KIM, B.-G.; YU, Y. The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse. **Journal of hazardous materials**, v. 203-204, p. 176-82, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22197564>>. Acesso em: 2/2/2012.

PEREIRA, Raquel Luísa. **Reaproveitamento do Resíduo de Areia Verde de Fundição como Agregado em Misturas Asfálticas.** Relatório de doutorado apresentado ao Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas. UFPR, 2005.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment international**, v. 32, n. 2, p. 265–268, 2006. Elsevier. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412005001959>>. Acesso em: 25/8/2011.

PARTRIDGE, B. FOX, P. ALLEMAN, J.; MAST, D. Field Demonstration of Highway embankment construction using waste foundry sand. **Transportation Research Record 1670**, p. 98-105, 1999.

PEIXOTO, F. **Regeneração térmica de areia ligada quimicamente.** [S.l.]: UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA, 2003.

PEIXOTO, F.; GUESSER, W. L. **Reutilização de areia regenerada termicamente.** CONGRESSO DE FUNDIÇÃO. *Anais...* São Paulo: [s.n.], 2003

PETAVRATZI, E.; WILSON, S. **Foundry sand in facing bricks. Foundry.** [S.l: s.n.]. , 2007

PROCTOR, D. M. SHAY, E. C. FEHLING, K. A.; FINLEY, B. L. Assessment of human health and ecological risks posed by the uses of steel-industry slags in the environment. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 8, n. 4, p. 681–711, 2002.

QUARANTA, N.; CALIGARIS, M.; UNSEN, M.; LALLA, N. Ceramic materials production as a promising route for recycling metallurgical wastes. **Hazardous Waste Management**, , n. C1.4, p. 8, 2010.

QUEBEC. *Norme : CAN/BNQ 2501–17. Détermination de la teneur en eau. In: guide pour le paiement des services professionnels en ingénierie des sols et des matériaux. Ministère des Transports, Quebec, CA. 2011*

QUEBEC. *Norme : NQ 2501–02. Analyse granulométrique des sols inorganiques retenus au 80 µm avec lavage. In: guide pour le paiement des services professionnels en ingénierie des sols et des matériaux. Ministère des Transports. Quebec, CA. 2011*

RAUPP-PEREIRA, F. SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. **New Clinker Formulations Made of Industrial Wastes.** 12th International Congress on the Chemistry of Cement. **Anais...** [S.l: s.n.]. , 2007

RAUPP-PEREIRA, F. RIBEIRO, M. SEGADAES, A; LABRINCHA, J. Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2333-2340, 2007.

RAUPPPEREIRA, F.; RIBEIRO, M.; SEGADAES, A; LABRINCHA, J. Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p.

2333-2340, 2007. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221906004948>>.  
Acesso em: 22/9/2011.

RCL. Disponível online: <<http://www.gestionrlc.com>>. Acesso em Janeiro de 2011.

REDDI, L. N. RIECK, G. P. SCHWAB, A P. CHOU, S. T.; FAN, L. T. Stabilization of phenolics in foundry waste using cementitious materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 45, n. 2-3, p. 89-106, fev 1996.

RIBO, J. M.; Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. **Environmetal Toxicology**. Water Quality. 1997, 12, 28

RIEDIKER, S.; RUCKSTUHL, S.; SUTER, M. J.-F.; COOK, A. M.; GIGER, W. p -Toluenesulfonate in Landfill Leachates: Leachability from Foundry Sands and Aerobic Biodegradation. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2156-2161, 2000. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9913434>>. .

ROJICKOVÁ-PADRTOVÁ, R.; MARÁLEK, B.; HOLOUBEK, I. Evaluation of alternative and standard toxicity assays for screening of environmental samples: selection of an optimal test battery. **Chemosphere**, v. 37, n. 3, p. 495–507, 1998. Elsevier. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653598000654>>. Acesso em: 25/8/2011.

RODRÍGUEZ, A.; LÓPEZ DE LACALLE, L. N.; CALLEJA, A.; FERNÁNDEZ, A.; LAMIKIZ, A. Maximal reduction of steps for iron casting one-of-a-kind parts. **Journal of Cleaner Production**, v. 24, p. 48-55, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652611004938>>. Acesso em: 2/2/2012.

ROMANUS, A. **Areias de moldagem a verde**. Apostila do curso, v.1. (1991).

ROGOWSKI, D.L., YAKE, W. Typical dioxin concentrations in agricultural soils of Washington state and potential sources. **Environmental Science Technology** 39, 5170–5176. 2005.

ROSSETTO, T. S. **Caracterização de areias descartadas de fundição com diferentes teores de bentonita**. [S.l.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SCHMID, P., Gujer, E., Zennegg, M., Bucheli, T.D., Desauls, A.. Correlation of PCDD/F and PCD concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites. **Chemosphere** 58, 227–234. 2005

SMITH DB, Cannon WF, Woodruff LG, Garrett RB, Klassen R, Kilburn JE, Horton JD, King HD, Goldhaber MB, Morrison JM. **Major -and trace-element concentrations in soils from two continental-scale transects of the United States and Canada**. U.S. Geological Survey, Reston, VA. (2005). Disponível em:

<http://pubs.usgs.gov/of/2005/1253/pdf/OFR1253.pdf>

SINGH, G.; SIDDIQUE, R. Abrasion resistance and strength properties of concrete containing waste foundry sand (WFS). **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 421-426, 2012. Elsevier Ltd.

Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811005204>>.

Acesso em: 20/12/2011.

SCHEUNEMANN, R. KUHNEN, N. C. RIELLA, H. G.; FRAJNDLICH, E. U. DE C. **Utilizada em moldes de fundição : resultados**. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro De Ciência E Tecnologia Em Resíduos E Desenvolvimento Sustentável. **Anais...** Florianópolis, SC: [s.n.], 2004

SEN, T.; MISHRA, U. Usage of Industrial Waste Products in Village Road Construction. **International Journal**, v. 1, n. 2, p. 122-126, 2010.

SIDDIQUE, R. AGGARWAL, Y. AGGARWAL, P. KADRI, E.-H.; BENNACER, R. Strength, durability, and micro-structural properties of concrete made with used-foundry sand (UFS). **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, p. 1916-1925, abr 2011.

SIDDIQUE, R. KAUR, G.; RAJOR, A. Waste foundry sand and its leachate characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1027-1036, out 2010.

SIDDIQUE, R. KHATIB, J.; KAUR, I. Use of recycled plastic in concrete: a review. **Waste management New York NY**, v. 28, n. 10, p. 1835-52, 2008.

SIDDIQUE, R.; NOUMOWE, A. Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 1-2, p. 27-35, dez 2008.

SIDDIQUE, R. SCHUTTER, G.; NOUMOWE, A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 976-980, fev 2009.

SIDDIQUE, R.; SINGH, G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, jun 2011.

SINCLAIR, R. **An Analysis of Resource Recovery Opportunities in Canada and the Projection of Greenhouse Gas Emission Implications**. Change. [S.l.: s.n.], 2006

SMILEY, L. **Design of Feeding Systems for Iron Castings.** 15<sup>o</sup>  
Congresso de Fundição da ABIFA. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2011

STEFENON, F. **Incorporação de resíduos industriais em concreto betuminoso usinado à quente.** [S.l.]: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2003.

STEHOUWER, R. **Use of Spent Foundry Sand in Manufactured Topsoils : Assessment of transport and availability of trace metal and organic contaminants and nutrient dynamics in the topsoil environment.** . [S.l.: s.n.], 2006

STEHOUWER, R. C. HINDMAN, J. M.; MACDONALD, K. E. Nutrient and trace element dynamics in blended topsoils containing spent foundry sand and compost. **Journal of environmental quality**, v. 39, n. 2, p. 587-95, 2009.

TERRA, N R.; FEIDEN, I. R. Reproduction and survival of *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustacea: Cladocera) under different hardness conditions. **Acta Limnologica Brasilia**, v. 15, n.2, p. 51-55. 2003

TIRUTABARNA, L. BENETTO, E.; PERRODIN, Y. Environmental impact and risk assessment of mineral wastes reuse strategies: Review and critical analysis of approaches and applications. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 4, p. 351-379, jun 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . **Method 1311 - TCLP , Toxicity Characteristic Leaching Procedure. From SW-846 procedures.Environmental Health.** Washington, DC: [s.n.], 1992

\_\_\_\_\_. **EPA Office of Compliance Sector Notebook Project : Profile of the Metal Casting Industry. Environmental Protection.** Washington, DC: [s.n.], 1998a

\_\_\_\_\_. **Guidelines for Ecological Risk Assessment. Federal Register.** [S.l: s.n.], , 1998b

\_\_\_\_\_. **Beneficial reuse of foundry sand: a review of state practices. Environmental Protection.** Washington, DC: [s.n.]. Disponível em: <[www.epa.gov/sectors/metalcasting/foundry.html](http://www.epa.gov/sectors/metalcasting/foundry.html)>. , 2002a

\_\_\_\_\_. **Federal Water Pollution Control Act (Clean water act - CWA). Public health reports.** [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1981970>>. , fev 2002b

\_\_\_\_\_. **State Toolkit for Developing Beneficial Reuse Programs for Foundry Sand.** . [S.l: s.n.]. Disponível em: <[www.epa.gov/sectors](http://www.epa.gov/sectors)>. , 2006

\_\_\_\_\_. **Actions Aimed At Increasing The Beneficial Use Of Foundry Sand A Multi-Stakeholder Action Plan.** . [S.l: s.n.]. , 2009a

\_\_\_\_\_. **Risk Assessment of Spent Foundry Sands in Soil-Related Applications Peer Review Draft. Review Literature And Arts Of The Americas.** [S.l: s.n.], , 2009b

\_\_\_\_\_. **Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846 [Online].** Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>

\_\_\_\_\_. **Framework for Metals Risk Assessment.** 2007.

\_\_\_\_\_. **Response to Comments Document: Land Disposal Restrictions-Phase IV: Final Rule Promulgating Treatment Standards for Metal Wastes and Mineral Processing Wastes; Mineral Processing Secondary Materials and Bevill Exclusion Issues; Treatment**

**Standards for Hazardous Soils; and Exclusion of Recycled Wood Preserving Wastewaters.** USEPA Office of Solid Waste. 1995.

\_\_\_\_\_. 2003 notice of data availability, **40 CFR Part 503. Standards for the use or disposal of sewage sludge.** Fed. Regist. 67, 40553-40567, USEPA, Washington, DC. 2003

\_\_\_\_\_. **Dioxin Toxicity Equivalency Factors (TEFs) for Human Health.** Washington, DC. 1989.

\_\_\_\_\_. **Method 3540 - Soxhlet Extraction.** SW-846 Ch 4.2.1. 1994

\_\_\_\_\_. **Method 8270 - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).** 2007

VAN DEN BERG, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxin and dioxin-like compounds. **Toxicology Science.** 93, 223–241. 2006.

VROM - MINISTRY OF HOUSING, PHYSICAL PLANNING AND ENVIRONMENT, **The Netherlands Soil Protection Act.** 1987.

WANG, Y.; CANNON, F. S.; SALAMA, M.; GOUDZWAARD, J.; FURNESS, JAMES C. Characterization of hydrocarbon emissions from green sand foundry core binders by analytical pyrolysis. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 22, p. 7922-7, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18075109>>. .

WANG, Y.; CANNON, F. S.; VOIGT, R. C.; KOMARNENI, S.; FURNESS, J C. Effects of advanced oxidation on green sand properties

via iron casting into green sand molds. **Environmental science technology**, v. 40, n. 9, p. 3095-3101, 2006.

WEBER, C. I. **Method for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms**. Cincinnati, Ohio: EPA, 1993. 253p.

WISCONSIN. **Wisconsin Administrative Code**. Madison, WI: Revisor of Statutes Bureau. 2004.

WIEPA. **NR538 - Beneficial use of industrial byproducts. Current**. [S.l.]: Wisconsin E.P.A. , 2010

WINKLER, E. S.; BOL'SHAKOV, A. A. **Characterization of Foundry Sand Waste. Renewable Energy**. Amherst: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.chelseacenter.org/pdfs/TechReport31.pdf>>. , 2000

WINKLER, E. KOSANOVIC, B. GENOVESE, T.; ROTH, I. Technical Report # 8 A Survey of Foundry Participation in the. **Chelsea**, n. march, 1999.

ZANETTI, M. C.; FIORE, S. Foundry waste recycling in moulding operations and in the ceramic industry. **Waste Management & Research**, v. 21, n. 3, p. 235-242, 1 jun 2003.

ZWART, D. DE; SLOOFF, W. The Microtox as an alternative assay in the acute toxicity assessment of water pollutants. **Aquatic Toxicology**, v. 4, n. 2, p. 129-138, 1983. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166445X83900504>>

ŞAHMARAN, M. LACHEMI, M. ERDEM, T. K.; YÜCEL, H. E. Use of spent foundry sand and fly ash for the development of green self-consolidating concrete. **Materials and Structures**, 17 nov 2010.