Cerâmica
Industrial

Acesse a versão colorida no site:
www.ceramicaindustrial.org.br

http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.013

Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos

B.G.O. Maia[a,b*], M.T. Souza[a], S. Arcaro[a], T.M.N. de Oliveira[b], T.B. Wermuth[c], A.P. Novaes de Oliveira[a], J.B. Rodrigues Neto[a]

[a] *Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos – VITROCER, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil*

[b] *Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, SC, Brasil*

[c] *Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil*

**e-mail: bianca.maia@outlook.com*

Resumo

Neste trabalho foram utilizadas cascas de ovos e conchas de ostras (como fontes de óxido de cálcio) e cinzas de casca de arroz (como fonte de sílica), para a produção de vidros sódico-cálcicos, tipicamente empregados para a produção de embalagens. Diferentes proporções destes resíduos e demais matérias-primas complementares foram preparadas e fundidas, em cadinho de platina, a 1550 °C por 2 h para a produção de amostras de vidros, que, em uma etapa posterior, foram caracterizadas quanto as suas propriedades físicas, químicas e térmicas. Foram obtidos vidros transparentes incolores e de coloração âmbar com propriedades similares àquelas de vidros comerciais de mesma natureza química.

Palavras-chave: vidros, resíduos sólidos, cinza da casca de arroz, casca de ovo, concha de ostra.

1. Introdução

Resíduos sólidos são gerados em grandes quantidades e nas mais diversas atividades antrópicas. Tradicionalmente, são eliminados em aterros sanitários ocupando grandes volumes ou, muitas vezes, descartados diretamente nos ecossistemas sem tratamento adequado causando prejuízos ao meio ambiente[1,2]. Somente na Europa, por exemplo, a quantidade de resíduos inorgânicos (derivados da construção civil e mineração), segundo as estimativas mais recentes, corresponde a mais de 1.500 milhões de toneladas[1]. Aliado a este problema, o consumo de bens é cada vez maior o que implica em necessidade crescente e intensiva de recursos naturais. Diante disso, inevitavelmente, alternativas de valorização ou reciclagem devem ser investigadas e implementadas[2].

A recuperação de resíduos sólidos e sua respectiva incorporação em outros processos permite não apenas minimizar os impactos ambientais, mas sua valorização e comercialização no mercado como matéria-prima[1,2]. Um exemplo de bem de consumo em constante crescimento são os vidros sódico-cálcicos, utilizados para a produção de vidraças para janelas, garrafas/recipientes e algumas lâmpadas. Mais de 90% da produção mundial de vidros compreende este tipo de vidro[3-5]. As principais matérias-primas empregadas na fabricação de vidros sódico-cálcicos são a sílica, proveniente de areias de quartzo mineradas, e os óxidos de cálcio e sódio, obtidos a partir da mineração do calcário (constituído essencialmente de carbonato de cálcio) e da barrilha (majoritariamente constituída de carbonato de sódio), respectivamente. Outros minerais, em particular, dolomitas e feldspatos[4,5], que são fontes de MgO, K_2O e Al_2O_3, também são utilizados para a fabricação de vidros desta natureza[6].

O Brasil possui grandes reservas naturais e é um grande produtor de areias de quartzo e calcário, que são importantes matérias-primas utilizadas em vários segmentos industriais. No entanto, a extração desses minerais contribui para com a degradação do meio ambiente, envolvendo a retirada da vegetação nativa, erosão e assoreamento de cursos de água. A indústria vidreira responde por uma parcela significativa no consumo desses minerais. Assim, uma forma de obter parte das matérias-primas (CaO e SiO_2) necessárias para a produção de vidros sódico-cálcicos é por meio do reaproveitamento de resíduos sólidos que além de diminuir a utilização de matérias-primas não renováveis, é ao mesmo tempo uma opção de baixo custo que valoriza materiais que são geralmente descartados no meio ambiente[8]. Dentre estes resíduos pode-se mencionar a cinza da casca de arroz (CCA), material rico em dióxido de silício (SiO_2) e, como fontes de óxido de cálcio (CaO), as cascas de ovo (CO) e conchas de ostra (CDO).

O arroz é cultivado em grandes quantidades em muitos países do mundo, incluindo a China, o subcontinente indiano, Sudeste da Ásia e, regiões da África e do Sul da América[9,10]. Conforme dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a produção mundial de arroz em 2014 foi da ordem de 746 milhões de toneladas, aproximadamente[11]. No Brasil, de acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção de arroz em casca da safra 2015/2016 foi estimada em 10,6 milhões de toneladas[12]. Do processamento deste grão cereal gera-se a casca de

arroz como um subproduto, um material fibroso composto principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e uma fração orgânica. A casca de arroz representa cerca de 20% do peso do grão de arroz[9,10]. Atualmente, devido ao seu alto poder calorífico (~15 MJ/kg), este resíduo é comumente reutilizado como combustível para a secagem e parboilização do próprio cereal[13,14]. No entanto, um novo subproduto é gerado, a cinza da casca de arroz (CCA) que representa cerca de 5% da massa do arroz[9,14].

A CCA contém cerca de 85% a 90% de sílica amorfa[9], que é uma importante matéria-prima utilizada na indústria cerâmica e civil. Trabalhos de pesquisa reportam o uso da CCA em muitas aplicações, como substituta do quartzo para a produção de esmaltes cerâmicos[15], telhas cerâmicas[16], na produção de tijolos[13,17] e no cimento Portland onde são incorporadas na mistura como agregado fino[18].

Da mesma forma, dois resíduos ricos em carbonato de cálcio e, portanto, potenciais para serem utilizados como fontes de óxido de cálcio na produção de vidros e, assim, contribuir na diminuição do impacto gerado pela exploração das reservas naturais de calcário, são as conchas de ostras (CDO) e as cascas de ovos (CO). Conforme dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA)[19], somente em 2014, foram produzidas cerca de 8 milhões de dúzias de ovos de galinha. No Brasil, a produção foi de aproximadamente 2,8 milhões de dúzias no mesmo ano[12]. Além disso, em decorrência do contínuo crescimento da avicultura no Brasil, ocorre, concomitantemente, um aumento dos resíduos formados pela incubação de ovos férteis, ou seja, as cascas de ovos. A casca de ovo, que corresponde a cerca de 10% da massa do ovo[20,21], contém cerca de 94% (m/m) de $CaCO_3$ na sua composição[22], e por ser um resíduo rico em carbonato de cálcio, as possibilidades de sua reutilização incluem a incorporação no solo para fins agrícolas[20]; como adsorvente para remoção de corantes em soluções aquosas[23]; como substituta do calcário na produção do cimento Portland[24], entre outras aplicações.

Quanto ao cultivo de ostras, este tem duas finalidades, a produção alimentícia e perlífera, e representa um dos setores que mais cresce no cenário global de produção de alimentos[7]. Ostras da espécie *Crassostrea gigas*, também conhecida como ostra japonesa, são largamente produzidas em países como Austrália, Brasil, China, Japão e Estados Unidos. A produção mundial desta espécie, em 2014, foi de cerca de 655.000 toneladas[11]. Florianópolis é o maior produtor nacional de ostras. O principal resíduo gerado nesta atividade é a concha da ostra, que consiste em mais de 70% da massa do molusco, sendo que mais da metade dessas conchas são descartadas de forma imprópria em terrenos baldios próximos aos cultivos, devolvidas ao mar, ou simplesmente destinadas aos aterros sanitários com o restante do lixo doméstico[7].

Assim como a casca do ovo, a concha da ostra é composta basicamente por carbonato de cálcio na forma de cristais de calcita e aragonita, com pureza de cerca de 96%. Portanto, esse resíduo tem sido alvo de pesquisas relacionadas a sua utilização, principalmente, para a preparação de materiais de construção agregados ao concreto[7,25], no tratamento de efluentes[26,27] como catalisador na produção de biodiesel[28], entre outras aplicações.

Desta forma, aliados aos aspectos de sustentabilidade, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar vidros sódico-cálcicos obtidos a partir de cascas de ovos e conchas de ostras (como fontes alternativas de óxido de cálcio) e cinzas de casca de arroz (fonte alternativa de sílica) e comparar algumas de suas propriedades com aquelas de vidros comerciais de mesma natureza química.

2. Materiais e Métodos

2.1. Obtenção e preparação dos resíduos

Para a produção de vidros sódico-cálcicos, foram utilizadas como matérias-primas, cascas de ovos (CO) e conchas de ostras (CDO) como fontes de óxido de cálcio (CaO), e cinzas de casca de arroz (CCA), como fonte de sílica (SiO_2). As cinzas de casca de arroz foram obtidas de uma indústria de beneficiamento de arroz localizada no município de Araranguá (SC), e utilizadas *in natura*. Os ovos foram adquiridos no comércio local e as cascas dos mesmos foram lavadas e secas (100 ºC/24 h) em estufa laboratorial (SP LABOR) e, em uma etapa posterior, moídas, a seco, em moinho rápido de bolas de alumina com jarro de porcelana (Servitech, CT-242) durante 5 min. As conchas de ostras (CDO), da espécie *Crassostrea gigas,* foram obtidas de cultivos de maricultores do município de Florianópolis (SC). As conchas foram lavadas e secas em estufa a 110 °C por 24 h. Após esse procedimento, as CDO foram trituradas em um britador de martelos (Servitech, CT-058). Após os processos de moagem os materiais obtidos foram peneirados em peneira com abertura de 43 µm. O material passante na peneira foi utilizado apara preparar as cargas de matérias-primas para a fusão dos vidros.

2.2. Formulação e produção dos vidros

Para a produção dos vidros, primeiramente selecionou-se, a partir de informações da literatura[5,6], uma composição típica (70-73% SiO_2, 14-15% Na_2O, 8-12% CaO) de um vidro sódico-cálcico. Além dos resíduos utilizados neste trabalho, foram empregadas, quando foi necessário, para completar as diferentes formulações, matérias-primas complementares de uso comercial e de elevada pureza (>99%) tais como quartzo, carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e sódio (Na_2CO_3). As composições dos vidros preparados foram calculadas estequiometricamente com base nos resultados de análises químicas das matérias-primas utilizadas. Foram então determinadas três formulações de vidros diferentes, sendo o primeiro vidro (V_{CCA}) produzido com CCA, como fonte de quartzo e demais matérias-primas comerciais, o segundo (V_{CO}) e terceiro vidro (V_{CDO}), com CO e CDO, respectivamente como fontes de carbonato de cálcio e demais matérias-primas comerciais. As proporções mássicas (composições) das matérias-primas utilizadas para a produção dos três vidros são mostradas na Tabela 1.

Inicialmente, as matérias-primas foram homogeneizadas em moinho rápido de bolas de alumina com jarro de

porcelana, a seco, durante 40 min. Após a mistura, os pós das matérias-primas das composições dos vidros formulados foram fundidos em cadinho de platina (100 mL) em um forno elevador de laboratório (Jung, modelo CPM45) a 1550 °C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após fusão, o líquido viscoso foi vazado em um molde de aço pré-aquecido a 400 °C. Os corpos de prova (com dimensões nominais de 40 × 20 × 2 mm^3) dos vidros obtidos foram, em uma etapa posterior, submetidos a um tratamento térmico de recozimento a 500 °C durante 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, para o alívio de tensões, originadas no resfriamento.

2.3. Caracterização dos resíduos e vidros obtidos

A composição química dos resíduos estudados e das amostras de vidros obtidas foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento Bruker, modelo S2 Ranger, com tubo de paládio e potência de 50 W. Para determinar as fases cristalinas formadas e a natureza amorfa dos vidros produzidos, difratometrias de raios X foram realizadas por meio de um difratômetro (Philips, PW 3710) com tubo de cobre (CuKα), potência de 40 kV, corrente de 40mA e intervalo de medida (2θ) entre 10 e 70°. Para identificação das fases cristalinas formadas utilizou-se o banco de dados JCPDS. O comportamento térmico dos resíduos durante queima a partir da temperatura ambiente (~22 °C) até 1200 °C foi estudado por meio de análises termogravimétricas, TG (SDT Q-600 TA Instruments) com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante.

Para a caracterização dos vidros (densidade, condutividade térmica, expansão térmica, transmitância e espectrofotometria), foram preparadas três amostras de cada vidro (lixadas e polidas com pasta de alumina com partículas de 1 μm), com dimensões nominais de 20 × 20 × 4 mm^3. A massa específica dos vidros produzidos foi determinada aplicando-se o princípio de Arquimedes, em água destilada a 22 °C, utilizando-se uma balança analítica (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001 g). Para fins comparativos a densidade, ρ (g/cm^3) foi também calculada em função da composição do vidro utilizando-se os fatores de Appen (Equação 1), onde M_i representa a massa molecular (g/mol) de cada óxido constituinte, a_i o percentual molar de cada óxido constituinte e ρ_i (cm^3/mol) a densidade de cada óxido constituinte (fator de Appen).

$$\rho = \frac{\Sigma M_i a_i}{\Sigma \rho_i a_i} \quad (1)$$

A condutividade térmica, k (W/mK) dos vidros, a temperatura ambiente (22 °C), foi determinada em um equipamento TCL – Thermal Conductivity Analyzer, com faixa de medição de 0 a 100 W/mK. A Equação 2 foi utilizada para calcular a condutividade térmica do vidro a partir da composição do mesmo, onde k_i é um fator empírico (fator de Appen) para cada óxido constituinte do vidro e c_i refere-se as concentrações dos óxidos em percentagem mássica[30].

$$k = \Sigma\left(k_i \times c_i\right) \quad (2)$$

Os coeficientes de expansão térmica linear, α (°C^{-1}) dos vidros, para o intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 400 °C, foram calculados (segundo Appen), conforme a Equação 3, onde a_i é o percentual molar de cada óxido constituinte do vidro e α_i (°C^{-1}) os fatores dilatométricos de Appen[29] de cada óxido constituinte do vidro.

$$\alpha = \Sigma\left(\frac{a_i \times \alpha_i}{100}\right) \quad (3)$$

As coordenadas colorimétricas no sistema CIE L*a*b* dos vidros produzidos foram obtidas por refletância utilizando o iluminante D65 (luz do dia) e observador padrão de 10º por meio de um espectrofotômetro modelo Konica-Minolta CM-2600d. A transmitância foi determinada em um espectrofotômetro modelo Agilent Cary 7000 Universal, Agilent Technologies. O ensaio foi realizado na faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos resíduos

A Tabela 2 mostra as composições químicas dos resíduos CCA, CDO e CO.

Tabela 1. Proporções mássicas dos resíduos e matérias-primas comerciais utilizadas para a produção dos vidros.

Composições	Matérias-primas (% em massa)					
	CCA	CO	CDO	SiO_2	$CaCO_3$	Na_2CO_3
V_{CCA}	74				11	15
V_{CO}		13		72		15
V_{CDO}	-	-	12	74	-	14

Tabela 2. Composição química dos resíduos (CCA, CO e CDO).

Resíduos	Óxidos constituintes (% em massa)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	P_2O_5	Na_2O	P.F.
CCA	94,22	0,08	<0,05	0,60	0,85	0,35	0,40	<0,05	3,33
CO	-	-	-	52,51	-	0,57	0,27	0,15	46,5
CDO	0,64	0,05	0,03	53,70	0,04	0,94	0,03	-	44,57

P.F.: Perda ao Fogo.

Nota-se, a partir da análise dos dados da Tabela 2, a predominância de SiO_2 presente na CCA. Além da sílica, é importante destacar a presença de Fe_2O_3 e P_2O_5, que, apesar da baixa concentração, podem atuar como agentes cromóforos em matrizes vítreas. Os elevados teores de CaO e perda ao fogo para os resíduos CO e CDO indicam a presença de carbonato de cálcio, $CaCO_3$, com cerca de 94% (calculado a partir da reação de decomposição do $CaCO_3$) para ambos os resíduos [1, 5].

A Figura 1 mostra difratogramas de raios X dos mesmos resíduos (CO, CDO, CCA). Como pode ser verificado, é evidente a predominância de picos cristalinos referentes ao $CaCO_3$ (C, JCPDS n° 33-1161) para as conchas de ostras e cascas de ovos. Para a amostra de CCA, observa-se a presença (22º) de cristobalita, uma das formas cristalinas da sílica. (α, JCPDS n° 01-082-0512).

A Figura 2 mostra curvas referentes às análises termogravimétricas (ATG) de amostras dos resíduos (CO, CDO, CCA) estudados neste trabalho.

As amostras de cascas de ovos (CO) e conchas de ostras (CDO) apresentaram comportamento bastante similar, com perda de massa inicial (até 600 ºC) referente à eliminação de água (intersticial e composicional) e à fração orgânica. Subsequentemente, entre 600 e 800 °C, ocorreu uma grande perda de massa (~46%) característica da decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e liberação de CO_2, conforme mostra a reação no interior da Figura 2. Observa-se ainda, com relação à cinza da casca de arroz (CCA), uma relativamente pequena perda de massa (~11%) a qual está relacionada, provavelmente, à decomposição de carbono residual.

3.2. Caracterização dos vidros

A Tabela 3 mostra as composições químicas dos vidros produzidos com cinzas de casca de arroz (V_{CCA}), com cascas de ovos (V_{CO}), com conchas de ostras (V_{CDO}), de um vidro comercial claro/transparente (V_{CC}) e, ainda também a faixa de composição referente aos vidros comerciais claros típicos, obtida na literatura[5,6].

A coloração e a transparência dos vidros produzidos podem ser observadas, de maneira qualitativa, na fotografia da Figura 3 e, de maneira quantitativa, na Figura 4, por meio de coordenadas colorimétricas do sistema CIELAB (Figura 4) e de medidas de transmitância (Figura 5) incluindo dois vidros comerciais (âmbar e transparente).

Vidros comerciais típicos de embalagem apresentam sua coloração basicamente condicionada a presença de Fe_2O_3, ou seja, vidros transparentes e claros apresentam teores de Fe_2O_3 menores que 0,1%, enquanto vidros transparentes de cor verde ou âmbar apresentam teores de Fe_2O_3 compreendidos entre 0,4 e 0,8%[5,6]. Apesar da baixa concentração de Fe_2O_3 (0,08%) nos vidros produzidos (ver Tabela 3), os vidros formulados V_{CC} e V_{CO} apresentaram coloração âmbar, provavelmente devido à presença de pentóxido de fósforo, P_2O_5. Este óxido é, inclusive, comumente utilizado, em baixas concentrações, na fabricação de vidros opala e em vidros

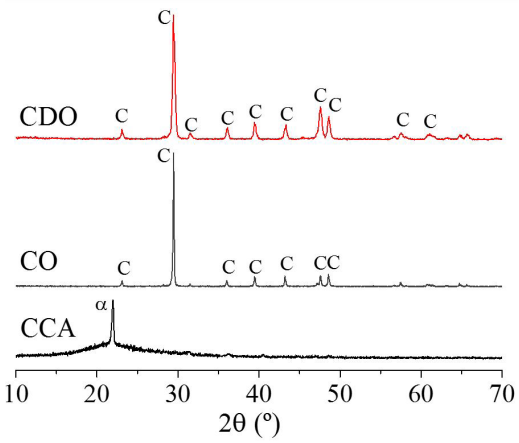

Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras dos resíduos estudados (CDO, CO, CCA). C = Carbonato de cálcio, α= Cristobalita.

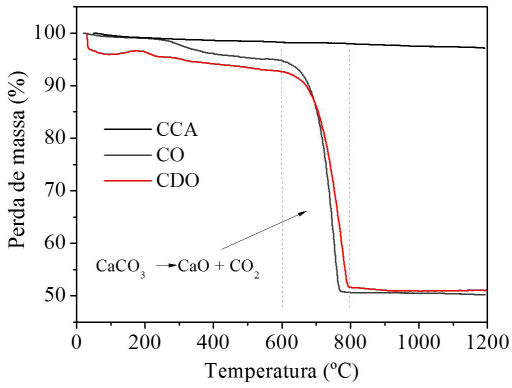

Figura 2. Curvas de análises termogravimétricas (ATG) de amostras dos resíduos estudados.

Tabela 3. Composição química dos vidros produzidos com os diferentes resíduos e de um vidro comercial.

Vidros	Óxidos constituintes (% mássica)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2	P_2O_5
V_{CCA}	69,72	1,21	0,08	7,84	0,83	3,52	16,52	-	0,28
V_{CO}	70,99	1,21	0,08	8,48	0,39	3,21	15,49	-	0,15
V_{CDO}	72,20	0,8	0,03	12,27	0,1	0,3	12,4	0,01	0,1
V_{CC}	71,18	2,17	0,1	9,64	0,02	-	16,82	0,04	-
Literatura[5,6]	70-75	0,5-2,5	0,02-0,8*	7-14	0-1,5	0,5-4,5	12-18	<0,05	-

*Vidros coloridos apresentam teores maiores de Fe_2O_3, tais como o verde (~0,4%m) e o marrom (~0,8%m).

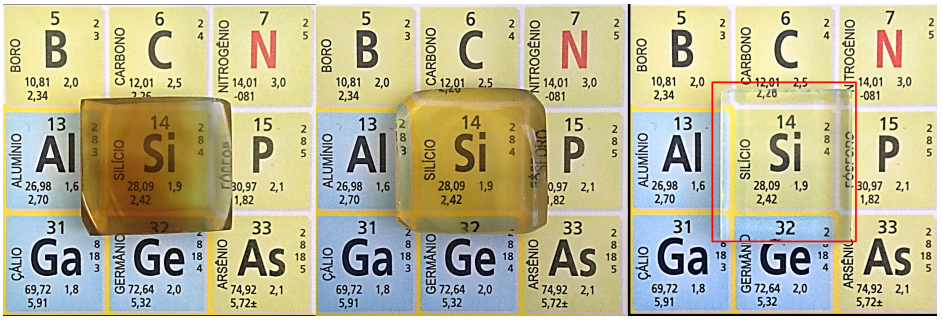

Figura 3. Fotografia de vidros sódico-cálcicos produzidos com cinzas de casca de arroz (à esquerda), casca de ovo (no centro) e concha de ostra (à direita) sobre imagem parcial da tabela periódica dos elementos químicos.

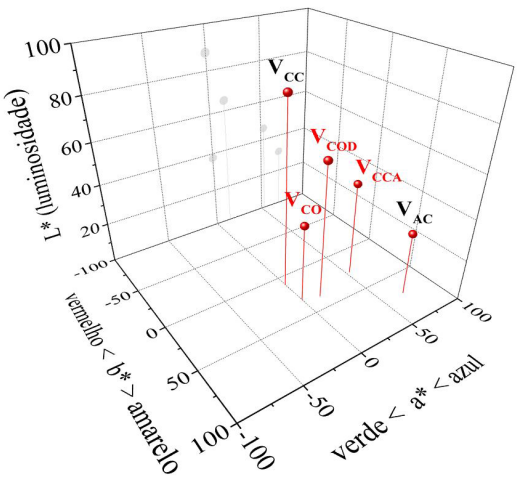

Figura 4. Coordenadas colorimétricas do sistema CIELAB dos vidros com cinza de casca de arroz (V_{CCA}), casca de ovo (V_{CO}), conchas de ostra (V_{CDO}), vidro comercial claro (V_{CC}) e um vidro comercial âmbar (V_{AC}).

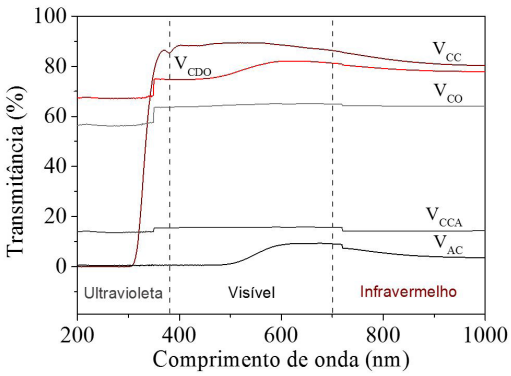

Figura 5. Transmitância dos vidros produzidos com cinza de casca de arroz (V_{CCA}), casca de ovo (V_{CO}), conchas de ostra (V_{CDO}), vidro comercial claro (V_{CC}) e um vidro comercial âmbar (V_{AC}).

com propriedades ópticas especiais. Além disso, também é um eficaz formador de vidro[4,6].

Em relação aos parâmetros colorimétricos L*a*b* (Figura 4), nota-se que os vidros produzidos com casca de arroz e casca de ovo, em relação ao vidro comercial âmbar (V_{AC}), apresentam valores das coordenadas colorimétricas bastante próximos, com leve deslocamento do V_{AC} para o a* e b* positivos, correspondentes ao azul e ao amarelo, respectivamente.

Quanto à transmitância óptica (propriedade que determina a fração de energia luminosa que atravessa o material), a Figura 5 mostra que o espectro de transmitância do vidro de concha de ostra (V_{CDO}) apresentou comportamento muito similar ao vidro comercial transparente/claro (V_{CC}). Conforme reporta a literatura[32,33], vidros comuns transparentes e incolores com espessura de aproximadamente 4 mm apresentam valores de transmitância na luz visível (comprimento de onda de 400 a 750 nm) de cerca de 86%.

O vidro de cinza de casca de arroz (V_{CCA}) por sua vez, apresentou comportamento semelhante ao vidro âmbar comercial. Vidros com esta coloração normalmente apresentam baixa transmitância para à radiação infravermelha (porção do espectro solar que exerce maior influência na transferência de calor), isto é, características ideais requeridas de vidros para o condicionamento de bebidas e alimentos [34].

A Tabela 4 mostra os resultados de medidas e de cálculos de densidade/massa específica (ρ), condutividade térmica (k) e microdureza Vickers (HV) dos vidros produzidos e comercial[4-6].

A densidade na maioria dos vidros sódico-cálcicos mantém-se entorno de 2,50 g/cm^3, podendo variar para 2,15 g/cm^3 em vidros de borosilicatos[34]. Embora a massa específica não seja considerada uma propriedade fundamental dos vidros, o fato de ser bastante sensível às variações de composição pode fornecer indicações importantes quanto à homogeneidade do vidro. Sendo esta uma medida do grau de compactação estrutural, pode ainda permitir tirar conclusões quanto às modificações da configuração geométrica do retículo vítreo.

A transferência de calor em baixas temperaturas (até 200 °C) é governada basicamente pelo mecanismo de condução e, dentre os fatores que influenciam a dissipação de calor, a condutividade térmica, *k* é o parâmetro que se relaciona diretamente com as características estruturais do material[34]. A condutividade térmica depende, principalmente, da composição química do vidro, uma vez que é influenciada pelas vibrações térmicas dos

Tabela 4. Resultados de densidade (ρ), condutividade térmica (k) e microdureza Vickers (HV_{100g}) medidas e calculadas para os vidros produzidos e um comercial.

Propriedade	Vidro comercial[4,5,6]	V_{CCA}		V_{CDO}		V_{CO}	
		Medido	Calculado	Medido	Calculado	Medido	Calculado
ρ (g/cm³)	2,50 ± 0,05	2,54	2,50	2,45	2,50	2,55	2,50
k (W/mK)	1,0 ± 0,2	1,19 ± 0,01	1,02±0,1	1,23 ± 0,1	1,08	1,22 ± 0,01	1,04 ± 0,1
$HV_{100\ g}$ (GPa)	6,0 ± 0,1	6,05 ± 0,5	-	5,82 ± 0,2	-	5,92 ± 0,7	-

Tabela 5. Valores de Tg e Ts medidos e α calculado de acordo com Appen (20-400 °C) dos vidros produzidos V_{CCA}, V_{CO} e V_{CDO} e do vidro comercial transparente/claro (V_{CC}).

Vidros	Tg (°C)	Ts (°C)	α (°C^{-1})	$\alpha_{20\text{-}400}$ (°C^{-1})
V_{CCA}	515	550	8,8x10^{-6}	10,0x10^{-6}
V_{CO}	530	590	8,5x10^{-6}	9,5x10^{-6}
V_{CDO}	577	636	8,4x10^{-6}	8,6x10^{-6}
V_{CC}	571	612	9,4x10^{-6}	9,9x10^{-6}

constituintes reticulares. Segundo os fatores de Ratcliffe[35] para o cálculo de condutividade térmica, o MgO, presente em teores significativos nos vidros de cinza de casca de arroz e casca de ovo obtidos (Tabela 3), exerce grande influência sobre o incremento de *k*, resultando em uma maior dissipação de calor e, consequentemente, em uma menor expansão térmica.

A dureza é uma propriedade relacionada com a resistência do vidro à abrasão e à penetração ou risco. O valor de dureza por microindentação Vickers de um vidro de sílica de alta pureza é de 6,0 GPa, e os valores para a maioria de vidros de silicatos estão dentro de aproximadamente 30% deste valor[6]. Vidros sódico-cálcicos, submetidos à microdureza Vickers, com carga de 100 g, costumam apresentar um valor de cerca de 5,4 GPa[36]. Da mesma forma que as demais propriedades aqui consideradas, esta, também possui uma relação íntima com a composição química dos vidros, pois, uma maior presença de alcalinos e alcalinos terrosos tende a reduzir[37] este valor. O vidro com cinza de casca de arroz (V_{CCA}), no entanto, apresentou o maior valor de microdureza (6,05 GPa), talvez devido ao fato de apresentar uma maior concentração de óxido de magnésio na sua composição.

Outra importante propriedade mensurada em materiais vítreos é a expansão térmica, a qual está diretamente relacionada à resistência ao choque térmico destes materiais. A variação de temperatura (ΔT) e o coeficiente de expansão térmica linear (α) exercem grande influência na capacidade de um vidro resistir às mudanças bruscas de temperatura. Vidros de sílica de alta pureza, com α da ordem de 3 a 4x10^{-6} ºC^{-1}, podem resistir a variações bruscas de temperatura de até 1000 ºC, enquanto vidros comerciais típicos (sódico-cálcicos), com α de 9 à 10x10^{-6} ºC^{-1}, resistem a variações de até 100 °C[5,6]. A Tabela 5 resume as propriedades térmicas, incluindo as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de amolecimento dilatométrico (Ts). Uma vez que os valores de coeficiente de expansão térmica linear (α) de vidros sódico-cálcios são normalmente obtidos a partir de 25 °C e as leituras

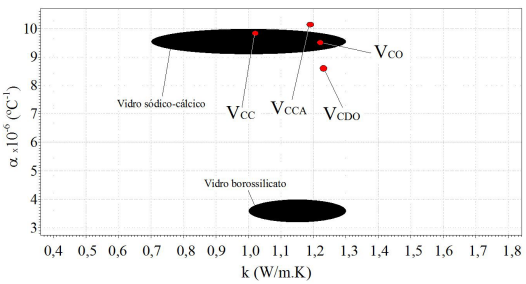

Figura 6. Coeficiente de expansão térmica linear (α) em função da condutividade térmica (k) dos vidros estudados e de vidros sódico-cálcicos comerciais. Neste gráfico também foram inseridos faixas de valores correspondentes aos vidros borosilicatos para fins comparativos.

de expansão no dilatômetro foram registradas somente a partir de 100 °C, as equações de Appen (20-400 °C) foram utilizadas[29] para calcular o α dos vidros na faixa de temperatura correspondente.

A Figura 6 mostra uma comparação entre os valores mensurados de coeficiente de expansão térmica linear (α) e de condutividade térmica (k) dos vidros estudados com a faixa de valores dessas propriedades, comuns à vidros sódico-cálcicos e, para comparação, de vidros borosilicatos.

Como pode ser observado, pela análise da Figura 6, os vidros estudados, praticamente se enquadram dentro da faixa de valores típicos de coeficientes de expansão térmica linear e de condutividade térmica de vidros de mesma natureza química e campo de aplicação. Todavia, o coeficiente de expansão térmica linear do vidro a base de casca de arroz, V_{CCA} se desviou um pouquinho com relação aos vidros tipicamente comerciais aqui considerados. Este pequeno desvio pode estar associado as variações de composição química observadas e também de erros intrínsecos nas medidas de α os quais são muito comuns mesmo quando da utilização de um dilatômetro calibrado de mesmo fabricante e modelo.

4. Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que os resíduos utilizados são fortes candidatos como substitutos e/ou matérias-primas alternativas, para o carbonato de cálcio e areias de quartzo empregados na produção de vidros sódico-cálcicos. Os resíduos utilizados neste trabalho são de fácil obtenção, e, portanto, seria uma opção de baixo custo para a indústria vidreira, além de contribuir com a redução da exploração dos recursos naturais empregados usualmente como matérias-primas. Os vidros produzidos com resíduos apresentaram propriedades similares àquelas de vidros comerciais de mesma natureza química com condutividade térmica na faixa de 1,0 W/m.K, densidade de 2,50 g/cm^3, temperatura de transição vítrea variando de 515 °C para o vidro com CCA a 577 °C para o vidro com CDO, coeficientes de expansão térmica linear variando de 8,4 a 8,8 x10^{-6} °C^{-1}, e microdureza Vickers de acordo com valores descritos na literatura, chegando a 6 GPa. Além dessas propriedades, os vidros produzidos a partir dos resíduos, apresentaram comportamento óptico muito similar à de vidros comerciais transparentes, e coloração adequada para serem empregados como embalagens diversas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, o CNPq e à FAPESC (PRONEX T.O. Nº 17431/2011-9).

Referências

1. BARBIERI, L., BONAMARTINI, A. C., LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. Journal of the European Ceramic Society, v. 20, 2477-2483, 2000.
2. ANDREOLA, F. et al. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: state of art and glass case studies. Ceramics International, v. 42, 13333-13338, 2016.
3. BANSAL, N. P. R.H Doremus, Handbook of Glass Properties, Academic Press, New York, 1986.
4. SCHAEFFER, H. A. Scientific and technological challenges of industrial glass melting. Solid State Ionics, v. 105, 265-270, 1998.
5. VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of Inorganic Glasses, Society of Glass Technology, Sheffield, 2006.
6. SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, USA, 2005.
7. YOON, G. L. et al. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. Waste Management (New York, N.Y.), v. 23, 825-834, 2003.
8. BERNARDO, E. et al. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. Ceramics International, v. 33, n. 6, 963-968, 2007.
9. NAGRALE, S. D., HAJARE, H., MODAK, P. R. Utilization of rice husk ash. Int. J. Eng. Res. Appl., v. 2, n. 4, 1-5, 2012.
10. DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. Rice husk ash as an alternative source for active silica production. Materials Letters, v. 57, n. 4, 818-821, 2002.
11. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Fao Stat, rice production. Retrieved from: http://www.fao.org/faostat/en/#data. Accessin: January, 2017.
12. Conab - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Levantamento de Safra 2015/2016. Retrieved from: http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2 Accessin: January, 2017.
13. GUTIERREZ, R. M., DELVASTO, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. Materiali Processi, v. 1, 1-3, 1995.
14. KRISHNARAO, R., SUBRAHMANYAM, J., JAGADISH, T. K. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, 99-104, 2001.
15. BONDIOLI, F. et al. Characterization of rice husk ash and its recycling as quartz substitute for the production of ceramic glazes. Journal of the American Ceramic Society, v. 93, n. 1, 121-126, 2009.
16. ANDREOLA, F. et al. Rincón, M. Romero, L. Barbieri, Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. Ceramics International, v. 39, n. 5, 5427-5435, 2013.
17. HWANGA, C. L., HUYANA, T. P. Investigation into the use of unground rice husk ash to produce eco-friendly construction bricks, Constr. and build. Mat., v. 93, n. 15, 335-341, 2015.
18. BEHNOODA, A. et al. Effects of copper slag and recycled concrete aggregate on the properties of CIR mixes with bitumen emulsion, rice husk ash, Portland cement and fly ash. Constr. and build. Mat., v. 96, n. 15, 172-180, 2015.
19. USDA - United States Department of Agriculture. World Agricultural Supply and Demand Estimates (WASDE-543), 2015. Retrieved from: http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/, Accessin: January, 2017.
20. OLIVEIRA, D. A., BENELLI, P., AMANTE, E. R. Key Elements (Stages and Tools) for a Sustainable World, A literature review on adding value to solid residues: egg shells. Journal of Cleaner Production, v. 46, 42-47, 2013.
21. GERGELY, G. et al. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. Ceramics International, v. 36, 803-806, 2010.
22. STADELMAN, W. J. Eggs and egg products - Encyclopedia of Food Science and Technology. John Wiley & Sons, New York, 2000.
23. TSAI, W. T. et al. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Bioresource Technology, v. 99, n. 6, 1623-1629, 2008.
24. PLIYA, P., CREE, D. Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement. Construction & Building Materials, v. 95, n. 1, 1-9, 2015.
25. YANG, E. I., YI, S. T., LEEM, Y. M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. Cement and Concrete Research, v. 35, 2175-2182, 2005.
26. LUO, H. et al. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined waste water at an estuary. Journal of Environmental Sciences (China), v. 25, n. 10, 2047-2055, 2013.
27. KWON, H. B. et al. Recycling waste oyster shells for eutrophication control. Resources, Conservation and Recycling, v. 41, 75-82, 2004.

28. CHONG, M. H. et al. Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, v. 99, 1583-1589, 2006.
29. APPEN, A. A. Chemistry of glass. Leningrad: Khimiya Stekla, 1970.
30. CHOUDHARY, M. K., POTTER, R. M. Heat Transfer in glass forming melts. Chapter 9 in: Properties of glass- formation melts, CRC Press, Florida, 2005.
31. SILVA, R. A., PETTER, C. O., SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. Rev. Esc. Minas, v. 60, 477-482, 2007.
32. BIRON, I., CHOPINET, M. Colouring, decoloring and opacifing of glass. Modern methods for analysing archaeological and historical, Wiley, 2013.
33. FABER, A. J. Optical properties and redox state of silicate glass melts. Comptes Rendus. Chimie, v. 5, 705-712, 2002.
34. NAVARRO, J. M. F. El Vidrio. 6th ed. Madrid: CSIC, 2003.
35. RATCLIFFE, E. H. A Survey of Most Probable Values for the Thermal Conductivities of Glasses Between About – 150 and 100 °C, Including New Data on Twenty Two Glasses and a Working Formula for the Calculation of Conductivity from Composition. Glass Technology, v. 4, n. 4, 113-128, 1963.
36. HARPER, C. Handbook Of Ceramics Glasses, and Diamonds, 1sted., McGraw-Hill, 2001.
37. OLIVEIRA, A. P. N. et al. Properties of Glasses Belonging to the Li_2O - ZrO_2 - SiO_2 System. Physics and Chemistry of Glasses, v. 39, n. 4, 100-103, 1998.