

Vidros contendo resíduo galvânico: Os metais de transição contribuem ou não na devitrificação?

A.C. Silva^{1,2}, L.F.G. Setz³, S.C. Santos,² S.R.H. Mello-Castanho².

¹Consulmat Produtos Técnicos Indústria e Comércio Ltda, S.Carlos, S.P., Brasil; ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, S.Paulo, S.P. Brasil; ³ Universidade Federal do ABC – UFABC, S.André, S.P. Brasil.

Resumo: A incorporação de até 50% em massa de resíduos sólidos galvânicos em uma matriz vítrea de alta estabilidade química foi estudada. Contudo a contribuição dos metais de transição contidos nestes resíduos na devitrificação de tais matrizes, permanece como um tema a ser averiguado. No presente estudo, matrizes vítreas as quais foram incorporadas entre 30 e 50% em massa de resíduos contenedores de metais de transição foram submetidas a tratamento térmico visando obter-se a devitrificação das mesmas. As matrizes vítreas, cuja composição básica é do tipo vidros soda-cal-silicato modificado com boro, foram obtidas por fusão à temperatura de 1300°C. Posteriormente foram submetidas à tratamento térmico em dois patamares de temperatura, ou seja, o primeiro à 600°C durante 24h e o segundo à 900°C durante 72h. As amostras foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX), microscopia de calefação, Espectroscopia espectrometria no infra-vermelho na transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de raios-X (DRX). A estabilidade química foi avaliada por ensaios de ataque hidrolítico. Verificou-se a participação de metais de transição na formação da rede vítrea e importantes alterações na resistência química da mesma.

Palavras chave: Devitrificação, Resíduo Galvânico, Resíduos Sólidos, Meio Ambiente.

1. Introdução

Na última década tem sido observado um notável volume de pesquisas visando incorporar resíduos industriais em materiais cerâmicos. Contudo, alguns pontos importantes devem ser observados nesse intento:

- 1- A simples inertização de um resíduo tóxico, ainda que represente ganhos ambientais, nada mais resulta que outro resíduo, o qual em função da quantidade gerada voltará a oferecer ameaça ambiental;
- 2- Para estarem de acordo com os preceitos do desenvolvimento sustentável, o custo deste processo deve ser absorvido pelo produto do qual deriva o resíduo (Alíquota Pigouviana⁽¹⁾), desta forma, tanto melhor se o material resultante deste processo apresente valor econômico como nova matéria-prima, de forma a amortizar o custo do processamento ambiental; e,
- 3- Ainda considerando o desenvolvimento sustentável, é de grande interesse que uma matéria prima ao ingressar no sistema econômico, nele permaneça por um apreciável numero de ciclos de vida de produto antes de retornar ao meio ambiente, ainda que adequadamente tratado, ou seja, uma matéria prima que seja reciclada três vezes, por exemplo, quando finalmente descartada do sistema econômico para o ambiente, terá equivalência à aproximadamente um quarto do volume de descarte representado pelo material não reciclado, representando um apreciável ganho ambiental⁽²⁾, ainda que pese contra esse balanço as ineficiências de processo e o gasto energético que venha a exigir.

Neste contexto, os materiais vítreos tem-se mostrado interessantes contenedores de resíduos industriais, capazes não raro de alcançar os requisitos de segurança ambiental⁽³⁻⁷⁾ mesmo quando o resíduo incorporado contenha metais de transição carcinogênicos (Cr, Ni, Cu, Zn, etc...)⁽⁸⁻¹⁰⁾, contudo devem também apresentar a capacidade de serem reaproveitados um sem número de vezes sem comprometer a saúde ambiental. Tais reaproveitamentos levam a novos processos de transformação, em que se tratando de materiais vítreos, provavelmente envolverá algum tipo de tratamento térmico. Portanto como resultado podem ocorrer transformações na estrutura destes materiais que comprometam a segurança ambiental desta matéria-prima reciclada.

No presente trabalho, dando continuidade a pesquisas anteriores⁽⁸⁻¹⁰⁾, realizou-se o estudo da influência de processos de tratamento térmico na estrutura de vidros contenedores de resíduo sólido galvânico, ambientalmente estáveis, segundo formulações obtidas nestes estudos. As alterações na estabilidade química/ambiental

também foram estudadas. Buscou-se, ainda que de forma inicial, contribuir para o conhecimento necessário ao projeto de materiais não apenas capazes de inertizar resíduos industriais perigosos, mas também aptos a serem agregados a novos produtos mantendo-se ambientalmente seguros mesmo após as alterações impostas pelo processo industrial, uso e futura reciclagem deste novo produto, ou seja, materiais economicamente e ambientalmente viáveis de forma a realmente atender às múltiplas variáveis inerentes aos preceitos da sustentabilidade.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Utilizou-se como material de partida, vidros obtidos a partir dos resíduos industriais abaixo descritos, sendo as formulações deste vidros desenvolvidas e caracterizadas em trabalhos anteriores⁽⁹⁻¹⁰⁾. Os resíduos industriais utilizados foram:

Resíduo sólido galvânico semi-seco (RSG). Devido à sua composição (Cr, Cu, Ni, Zn, etc), é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004⁽¹¹⁾.

Resíduos finos sílica. Devido à sua baixa granulometria, é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004⁽¹¹⁾.

Resíduo de corte de rochas graníticas. Embora de baixa toxicidade, por ser gerado em grandes quantidades, torna-se nocivo ao equilíbrio ambiental.

Reagentes. Os reagentes utilizados neste estudo, de pureza comercial, foram: Na₂CO₃ - Nuclear, 95,0 % em massa; NaOH - Nuclear, 97,0 % em massa); K₂CO₃ - Carlo Erba, 99,0% em massa; CaO - Nuclear, 95,0 %em massa; H₂BO₃ - Química Moderna, 97,0% em massa; e, Al₂O₃ - Alcoa A1000.

2.2. Metodologia

A formulação dos vidros foi realizada tendo como critério o uso de temperaturas de fusão $\leq 1300^{\circ}\text{C}$ ⁽⁸⁻¹⁰⁾, de forma a se evitar a sublimação de Cr, Ni, Cu ou Zn. Deste modo calculou-se três composições de vidro soda-cal-borosilicato, tendo como base de cálculo, os diagramas de equilíbrio dos sistemas CaO-Na₂O-SiO₂⁽¹²⁾ (Fig. 1a) e B₂O₃-CaO-SiO₂⁽¹³⁾, onde a concentração teórica de CaO (óxido modificador R²⁺) variou de 15 a 25 % em massa. Para incorporar os metais contidos no resíduo galvânico (RSG)

nestes vidros, o conteúdo teórico de Ca^{2+} foi parcialmente substituído na formulação pelos óxidos destes metais de transição, considerando a equivalência molar dos cátions e a valência típica destes metais, no vidro (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}). Por exemplo, 1,0 mol Cr^{3+} equivalente a 1,5 mol de Ca^{2+} ; 1,0 mol Ni^{2+} equivalente a 1,0 mol de Ca^{2+} , etc ⁽⁸⁾. Estas composições foram denominadas como T15R, T20R e T25R, sendo o índice numérico referente ao proporcional do conteúdo teórico de óxido modificador. Os resíduos finos de sílica e de corte de granito foram utilizados como fornecedores dos demais óxidos componentes da rede vítrea ^(8,10). Todas as composições são apresentadas na tabela 1. As mesmas foram fundidas a 1300°C por duas horas em cadinhos de alta alumina em um forno vertical. Os vidros foram moldados em barras (10x10x50) mm e recozidos 500°C for 2 h.

Tabela 1 - Composições dos vidros formulados (% em massa)

| Composição | T15R | T20R | T25R |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO₂ | 47,6 | 43,5 | 39,1 |
| B₂O₃ | 6,9 | 8,0 | 9,4 |
| Na₂O | 27,5 | 25,5 | 23,5 |
| CaO | 4,3 | 5,7 | 7,1 |
| K₂O | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Al₂O₃ | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| MgO | 1,1 | 1,4 | 1,8 |
| Cr₂O₃ | 6,3 | 8,5 | 10,6 |
| NiO | 3,9 | 5,2 | 6,6 |
| CuO | 2,1 | 2,8 | 3,5 |
| ZnO | 1,4 | 1,9 | 2,4 |
| Outros | 5,0 | 6,1 | 7,4 |

Os vidros assim obtidos foram caracterizados e posteriormente submetido à tratamento térmico para estimular a devitrificação. Os parâmetros para este tratamento térmico foram definidos com auxílio da microscopia de calefação, consistindo em dois patamares de temperatura, ou seja, o primeiro à 600°C durante 24h e o segundo em intervalos de 50°C entre 750 e 900°C durante 72h, sendo esta última temperatura, próxima ao ponto de fluidez destes materiais. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/mim. e após o ensaio as amostras foram submetidas a resfriamento natural no interior do forno. Acrescentou-se o sufixo “D” à designação das amostras tratadas termicamente.

A caracterização de todos materiais obtidos foi realizada utilizando as técnicas de: Microscopia de calefação (Hesse Instruments, Germany); DRX (Bruker AXS D8-Advance, EUA); MEV-EDX (Jeol Ltd. 6400 – INCA Oxford Instruments, Japão) e FTIR (Nexus 870 FT-IR da marca -Thermo Nicolet, Estados Unidos). A resistência química dos vidros obtidos foi avaliada pelo método de resistência hidrolítica⁽¹⁴⁾.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estrutura dos vidro

As micrografias obtidas durante a microscopia de calefação dos materiais são mostradas na fig. 1. Este ensaio forneceu a informação necessária para orientar o tratamento térmico, conforme descrito no procedimento experimental.

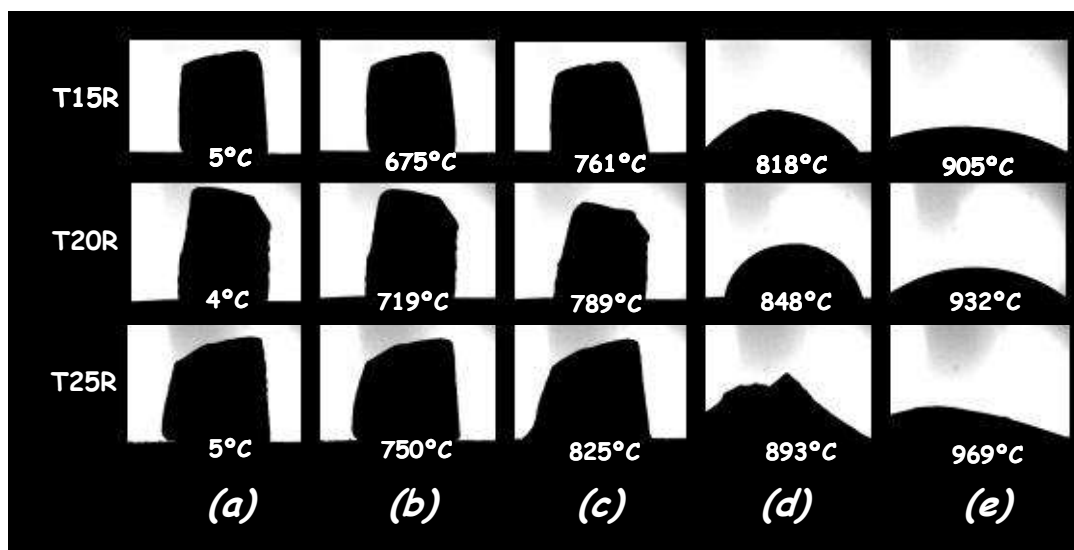


Figura 1 - Micrografias obtidas no ensaio de microscopia de calefação de amostras das composições T15R, T20R e T25R, onde: a) início do ensaio; b) ponto de retração c) ponto de amolecimento d) ponto de meia-bola, e, e) ponto de fluidez⁽¹⁵⁾

Os difratogramas correspondentes aos vidros após tratamento térmico são apresentados na fig. 2, nestes observou-se a permanência das mesmas fases presentes nos vidros originais⁽⁸⁻¹⁰⁾, ou seja Cr_2O_3 ; $\text{Ni}(\text{CrO}_4)$; Cu_2S ; e Ni_3S_2 (PDF 88-0108, 85-0730, 76-1870 e 83-1462 respectivamente), mesmo com o segundo patamar de tratamento térmico próximo ao ponto de fluidez dos materiais (900°C/72h). Para

todos os ensaios subsequentes esta foi a condição adotada. Por esta técnica não foi observada a contribuição dos metais contidos na devitrificação da rede vítrea.

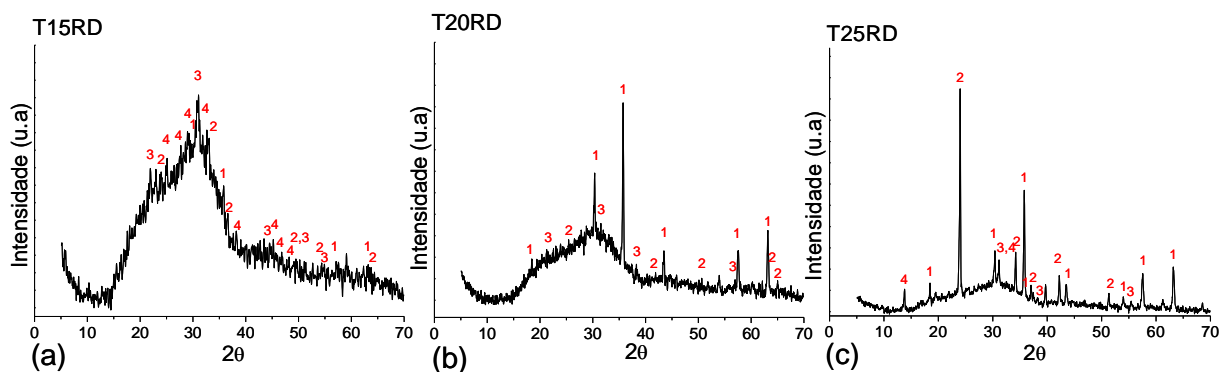
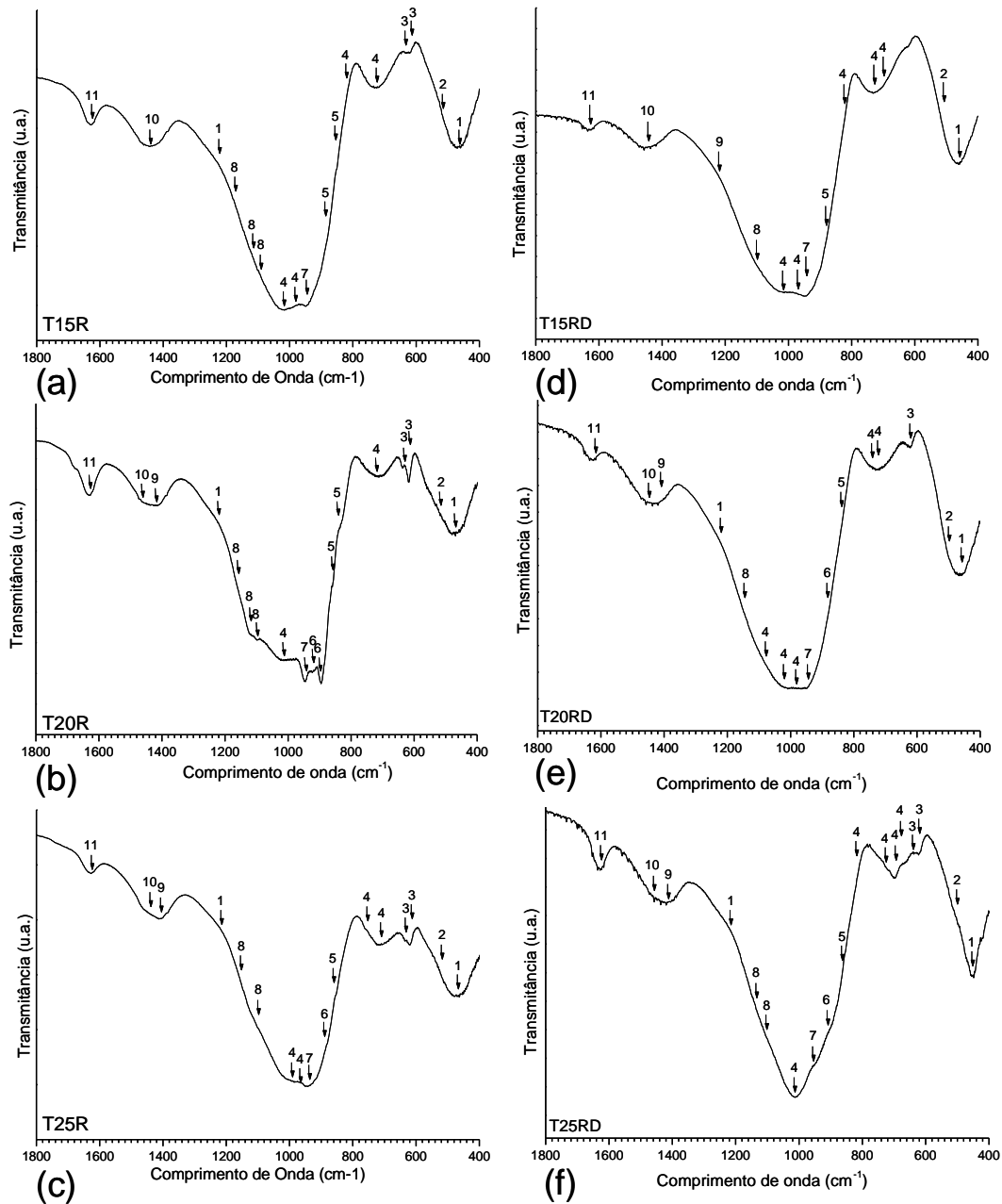


Figura 2 - Espectrogramas de raios-X dos vidros após tratamento térmico: (a) T15RD; (b) T20RD e (c) T25RD.

Contudo, segundo a literatura⁽⁸⁾, vidros de composições similares, porém sem conter metais de transição, i.e., utilizando apenas CaO como modificador indicaram a devitrificação após tratamento térmico (primeiro patamar 600°C durante 24h e segundo patamar a 750°C durante 72h) com a formação da fase cristalina $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (PDF 77-2189).

A fig. 3 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros antes do tratamento térmico (fig. 3-a à 3-c) e após o mesmo (fig. 3-d à 3-f). Os picos indicativos das ligações pertencentes aos grupos funcionais que formam a estrutura destes vidros, foram indentificados, conforme os valores de comprimento de onda indicados na literatura^(16,17). Observa-se para todos os vidros antes do tratamento térmico a distribuição típica de grupos funcionais dos vidros soda-cal, a despeito destes terem sua composição modificada com a adição de óxido de boro e a substituição de parte do CaO⁽⁸⁾. A associação dos metais de transição com a rede de sílica foi indicada por RNM-MAS em estudos anteriores⁽⁸⁾, contudo, nos presentes espectros FTIR, há indicação que tal associação dos metais de transição com a rede aleatória se dá por uma ampla distribuição de ligações com tipos diferentes de sílica Q^x (picos indicados por “4” nas figuras, nas bandas entre $700\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ e $950\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$). Tal distribuição é observada tanto nos vidros antes, como depois do tratamento térmico.



Picos indicativos de ligações típicas dos seguintes grupos:
 1 - Si-O₄[Q⁴]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB]₂[Q⁰]; 6 - Si-O[NB]₂[Q¹]; 7 - Si-O[NB]₂[Q²]; 8 - Si-O[NB]₂[Q³]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Figura 3 - Espectros FTIR dos vidros antes e após o tratamento térmico. Antes do tratamento térmico: (a) T15R; (b) T20R e (c) T25R. Após o tratamento térmico: (D) T15RD; (e) T20RD e (f) T25RD.

Aparentemente há uma redistribuição destes grupos por efeito deste tratamento, envolvendo desde os grupos Q^3 (indicados por “8” nas figuras – 1100 à 1159 cm^{-1}), mas principalmente para os grupos Q^2 , Q^1 e Q^0 , indicados respectivamente por 7 (950 cm^{-1}), 6 (900 à 920 cm^{-1}) e 5 (850 a 880 cm^{-1}). Possivelmente este fato seja indicativo da posição ocupada pelos metais de transição na rede vítrea. Apesar da não formação de novas fases cristalinas, como indicado pelos ensaios de DRX, os ensaios por FTIR indicam a tendência de rearranjo estrutural por efeito do tratamento térmico.

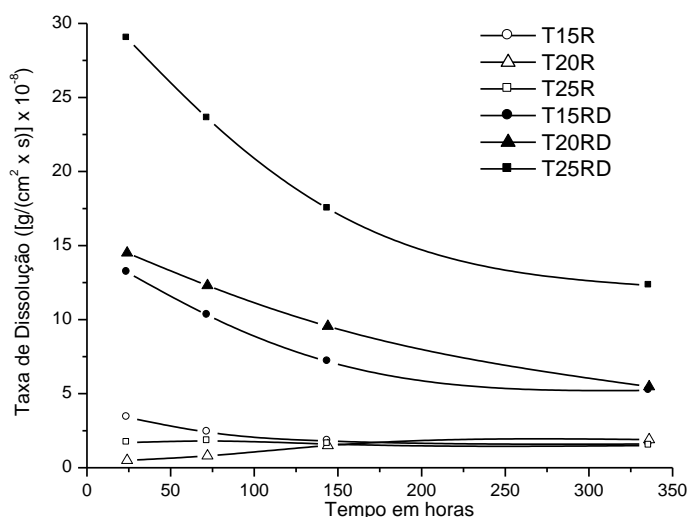


Figura 4 – Curvas da taxa de dissolução em função do tempo, obtidas no ensaio de resistência hidrolítica das seguintes amostras: T15R, T20R, T25R, T15RD, T20RD e T25RD.

Na figura 4, as curvas referentes à taxa de dissolução durante o ataque hidrolítico, são mostradas para os vidros antes e depois do tratamento térmico. Ainda que após o tratamento térmico a taxa de dissolução tenha sido reduzida em comparação a aquela apresenta pelo vidro não submetido a este ciclo de temperatura, permanece elevada em todas as amostras, garantindo desejada segurança ambiental. A perda de resistência química é tanto maior quanto maior é a concentração metais de transição, ou seja, é crescente desde a amostra T15RD para T25RD. Este resultado é consistente com a hipótese do rearranjo da distribuição estrutural por efeito do tratamento

térmico. Possivelmente a preferência dos metais se agruparem próximos aos sítios terminais da rede (Q^2 e Q^1) e/o segmentos de sílica segregada (Q^1 e Q^0) seja acentuada pelo tratamento térmico. Considerando-se os raios atômicos destes metais, a difusão dos íons H^+ e OH^- , agentes do processo de dissolução da rede vítrea, é facilitada. Em auxilia a esta hipótese a micrografia (MEV-EDX) apresentada na fig. 5, referente a amostra T25RD, demonstra que os metais de transição, em especial o cromo e o níquel, distribuí-se com ampla variação de gradiente de concentração pelo material.

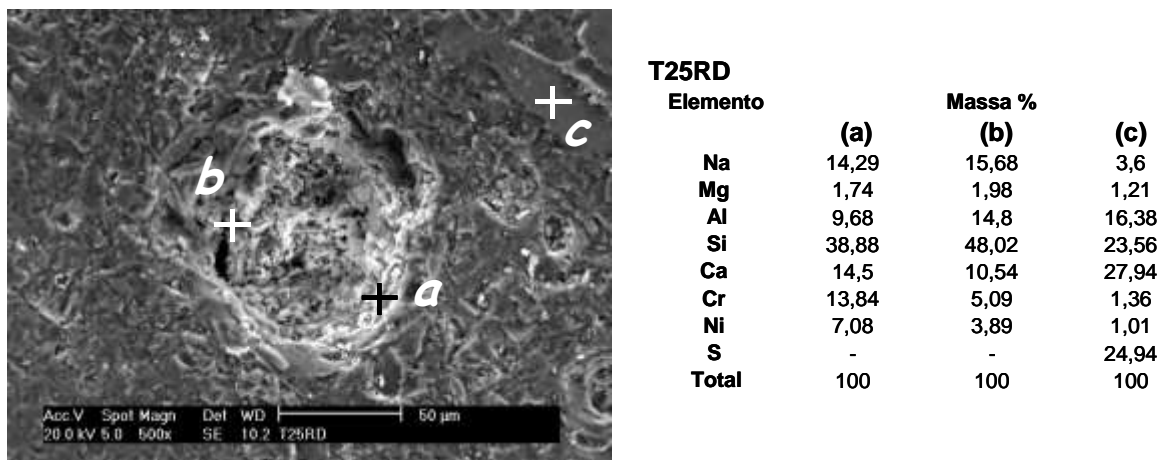
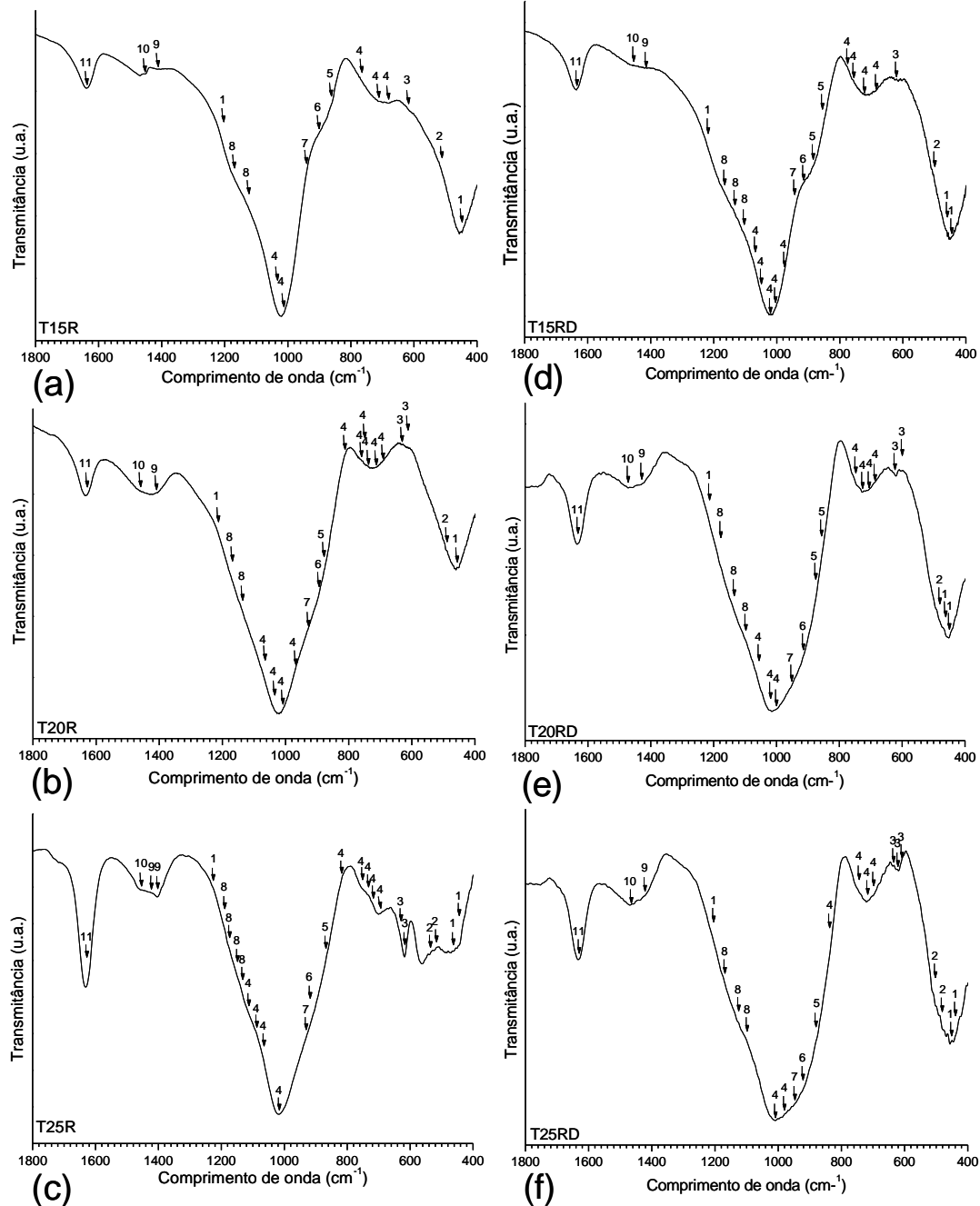


Figura 5 - Micrografia obtida por MEV da amostra T25R, com análise composicional aproximada de três pontos obtida por EDS.

Os espectros FTIR referentes à todas as amostras após o ataque hidrolítico, são mostrados na fig. 6. Observando-se estes espectros, pode-se relacionar a redução da resistência química dos vidros contenedores de metais de transição após tratamento térmico, com o alargamento das bandas indicativas ligações características de grupos silicato de metais ("4" nas figuras) e ligações de grupos sílica Q^2 , Q^1 e Q^0 ("7", "6" e "5" nas figuras, respectivamente). Embora tais grupos aparentemente permaneçam na superfície corroída, provavelmente favoreçam a difusão de íons H^+ e OH^- e ataque da rede de sílica, notadamente aos grupos Q^3 ("8" nas figuras).



Picos indicativos de ligações típicas dos seguintes grupos:
 1 - Si-O₄[Q⁴]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB]₃[Q⁰]; 6 - Si-O[NB]₂[Q¹]; 7 - Si-O[NB]₂[Q²]; 8 - Si-O[NB]₂[Q³]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Figura 6 - Espectros FTIR dos vidros após ataque hidrolítico. Sem tratamento térmico: (a) T15R; (b) T20R e (c) T25R. Com térmico: (D) T15RD; (e) T20RD e (f) T25RD.

4. Conclusões

No presente estudo concluiu-se que:

- 1 – Foi demonstrado que vidros obtidos à partir de resíduos contenedores de metais de transição podem ser utilizados como matérias-primas em processos industriais que requeiram tratamentos térmicos, desde que a quantidade de metais vitrificados seja limitada a fim de garantir a segurança ambiental (incorporação de até 30% em massa de resíduo galvânico no caso estudado).
- 2 – Em vidros contendo metais de transição, o crescimento de fases cristalinas comuns ao sistema soda-cal ($\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$, por exemplo), não foi observado. Aparentemente os metais inibem este processo.
- 3 – Foi indicada uma possível preferência de posicionamento dos metais de transição nos locais terminais da rede vítrea e/ou em associação de sílica segregada da rede. Tendência esta, favorecida pelo tratamento térmico.
- 4 – Há indicação de que tratamentos térmicos podem alterar o mecanismo de dissolução de tais vidros.

Agradecimentos:

Os autores agradecem ao IPEN (Brasil) e ao ICMM (Espanha), pelos ensaios realizados, à Capes/Finep PNPd 2462095 pela bolsa de pós-doutoramento e à Fapesp/SP, projetos 96/09604-9, 99/01924-2 e 00/02483-9.

Referências

1. PIGOU, A. C. *The Economics of Welfare*. Nova York: MacMillan, 1920.
2. GEORGESCU-ROEGEN, N. The entropy law and the economic process in retrospect, **Eastern Economic Journal**, v.12, n.1, p.3-25, 1986.
3. LEE, W.E. BOCCACCINI, A.R. LABRINCHA, J.A. LEONELLI, C. DRUMMOND III, C.H. CHEESEMAN, C.R. Green engineering – Ceramic technology and sustainable development , **Am. Ceram. Soc. Bul.**, v.86, n.1, p.18-25, 2007.
4. HUANG, D. DRUMMOND III, C.H. WANG, J. BLUME, R.D. Incorporation of Chromium(III) and Chromium(VI) Oxides in a Simulated Basaltic, Industrial Waste Glass-Ceramic, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.87, n.11, p.2047–2052, 2004.
5. BARBIERI, L. BONAMARTINI, A.C. LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline–earth silicate glasses and glasses–ceramics from municipal and industrial wastes, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p.2477–2483, 2000.
6. KAVOURAS, P. KOMNINO, P. CHRISSA, K. KAIMAKAMIS, G. KOKKOU, S. PARASKEVOPOULOS, K. KARAKOSTAS, T. Microstructural changes of processed vitrified solid waste products, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.23, p.1305–1311, 2003.

7. ROTH, G. WEISENBURGER, S. Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology, **Nucl. Eng. Des.** v.202, p.197-207, 2000.
8. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S. GUITIAN, F. MONTERO, I. ESTEBAN-CUBILLO, A. SOBRADOS, I. SANZ, J. MOYA, J.S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda-Lime-Borosilicate Glass, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, n.4, p.1300-1305, 2008.
9. SILVA, A. C. AND MELLO-CASTANHO, S. R. H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.348, p.211-217, 2004.
10. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, p.565-570, 2007.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
12. SHAHID, K.A. GLASSER, F.P. Phase Equilibria in the glass forming of the system sodium-oxide calcium-oxide and silicon-dioxide, **Phys. Chem. Glasses**, v.12, n.2, p.50-57, 1971.
13. FLINT, E.P. WELLS, L.S. The system lime-boric oxide-silica, **J. Res. Natl. Bur. Stand.** v.17, n.5, p.727-752, 1936.
14. DAY, D.E. WU, Z. RAY, C.S. HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass waste forms, **J. Non-Cryst. Solids**, v.241, p.1-12, 1998.
15. SCHOLZE, H. Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses. **Ver. Dtsch Keram. Ges.**, v. 391, p.63-68, 1962.
16. MACDONALD, S.A. SCHARDT, C.R. MASIELLO, J.H. SIMMONS, J.H. Dispersion analysis of FTIR reaction measurements in silicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 275, p. 72-82, 2000.
17. ZAYAS, M.E. ARIZPE-CHAVEZ, H. ESPINOZA-BELTRAN, F.J. DIAZ-FLORES, L.L. YANEZ-LIMON, J.M. GONZALES-HERNANDEZ, J. Spectroscopic studies on Na₂O-SiO₂ glasses with different Ag concentration using silica obtained from wastes of a geothermal plant. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 324, p. 67-72, 2003.

Galvanic Waste Glasses

Abstract: In this study, glass matrices in which were embedded from 30 to 50 wt% of transition metal contenders galvanic waste were subjected to heat treatment in order to devitrify. The glass matrices whose basic composition is of soda-lime-silicate modified with boron glass type, were obtained by melting at 1300°C. Were subsequently subjected to heat treatment at two temperature levels, namely first at 600°C for 24h and the second at 900°C for 72h. The samples were characterized by the following techniques: SEM-EDX, FT-IR and DRX. The chemical stability was evaluated by hydrolytic attack test. the transition metal taking part in the glass network and significant changes in chemical resistance has been found.

Keywords: Glass; Galvanic waste; Electroplating waste; Recycling; Environment.