

VITRIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO GALVÂNICO

A. C. da Silva; S. R. H. Mello-Castanho
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária
CEP: 05.508-900 - São Paulo/SP
dasilva.ac@uol.com.br

RESUMO

Os resíduos sólidos galvânicos são em geral, materiais ambientalmente nocivos por conterem metais pesados. Como opção tecnológica para o tratamento e inertização destes resíduos, foi estudada a vitrificação do resíduo sólido galvânico, classe I (Associação Brasileira de Normas Técnicas) juntamente com os resíduos finos de sílica retidos em filtros-manga e feldspato. A partir de modificações na composição básica dos vidros comerciais soda-cal, obteve-se vidros com até 40% em massa de resíduo galvânico adicionado.

Este trabalho apresenta um estudo de caracterização dos vidros obtidos com a incorporação destes resíduos utilizando-se as técnicas de espectrometria no infravermelho, fluorescência de Raios-X, difração de Raios-X e ensaios de resistência hidrolítica, resistência ao ataque ácido e ao ataque alcalino. Estudou-se o arranjo estrutural e a estabilidade do produto obtido quando exposto a ambientes agressivos.

Palavras-chaves: resíduos galvânicos, vidro silicato, reciclagem.

INTRODUÇÃO

A atividade industrial possui como objetivo primário a geração de riquezas, beneficiando matérias-primas para obtenção de bens de consumo com o máximo de valor agregado. Neste sentido, a indústria utiliza os mais diversos processos e tecnologias para a obtenção dos produtos desejados. Entretanto, tais processos, também geram quantidades não desprezíveis de subprodutos, denominados resíduos industriais que são em muitos casos, de natureza ambientalmente perigosa.

Estes resíduos, em geral, por não terem destinação adequada, acumulam-se no ambiente, tornando-se potenciais vetores para a ocorrência de desastres ecológicos. Desta forma, devem ser minimizados ou contidos, e quando possível, de uma maneira economicamente viável.

A vitrificação é uma alternativa interessante para diminuir ou eliminar a periculosidade dos resíduos sólidos galvânicos Classe I (*NBR 10004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987*), pois permite incorporá-los em matrizes quimicamente inertes. Em adição, há sempre a possibilidade do material resultante, ser utilizado como matéria-prima na fabricação de bens de consumo, tornando este processo atrativo sob o ponto de vista econômico.

O processo de vitrificação, simula a formação dos vidros naturais, tais como as rochas vítreas vulcânicas, que mesmo contendo elementos tóxicos, são basicamente materiais inertes (*Shackelford, 1999*). Esta tecnologia é aplicada para o processamento de rejeitos radioativos (*Abraitis et al, 2000*), e estudada para inertização de diversos tipos de resíduos (*Kim et al, 2000; Kavouras et al, 2003; Silva et al, 2003a*).

O vidro tem sido utilizado para esta aplicação devido ao arranjo estrutural de seus átomos que permite incorporar em sua composição e, desta forma, inertizar com facilidade, vários elementos da tabela periódica, incluindo os íons de metais pesados. O vidro também apresenta boa estabilidade química às ações do meio ambiente, característica esta, bastante interessante para a finalidade de inertização (*Sterpenich et al, 2001*).

Entre os diversos tipos de vidros possíveis de serem utilizados para a finalidade de inertização, este trabalho se concentra em variações de formulação do vidro silicato comercial, tipo soda-cal, onde se estuda o arranjo estrutural e a resistência química dos vidros obtidos em função de meio e tempo de ataque.

Foram utilizados simultaneamente resíduos sólidos industriais provenientes da indústria metalúrgica e da indústria de cerâmica branca, ou seja, os resíduos sólidos galvânicos e, os resíduos finos de sílica, respectivamente.

Embora o vidro seja um material quimicamente estável, o estudo do comportamento de dissolução deste material é particularmente importante na previsão de sua integridade quando o mesmo é utilizado principalmente para inertizar componentes perigosos (*Abraitis et al, 2000; Leturcq et al, 1999*). A resistência química nos vidros é definida pela dificuldade de remoção de seus constituintes em função de sua interação com o meio onde se encontra (*Eaz-Eldin et al, 2001*). A avaliação da resistência química de um vidro é realizada a partir de ensaios de resistência hidrolítica (ataque por água), resistência a meios ácidos e alcalinos. O processo de dissolução é irreversível (*Sterpenich et al, 2001*), e a complexidade da composição do vidro influencia fortemente este comportamento (*Eaz-Eldin et al, 2001; Erol et al, 2001; Sheng et al, 1999*).

A corrosão de um vidro ocorre em geral, por um limitado número de processos, que são influenciados basicamente pelo pH do meio de ataque (*Eaz-Eldin et al, 2001*). Os mecanismos de corrosão podem ser divididos, em quatro etapas: 1. difusão da água pela matriz do vidro; 2. hidrólise da rede; 3. formação de uma camada de gel superficial; 4. ataque da rede do vidro pelos íons OH⁻ (*Kim et al, 2000; Sheng et al, 1999; Navarro, 1991*).

O processo de difusão na estrutura de um vidro silicato pelas espécies químicas da água, como o hidrônio (H_3O^+) ou, do ácido, como os prótons (H^+), facilita a reação preferencial das mesmas, com os oxigênios “não ponte” presentes entre os tetraedros de silicato, que constituem o vidro (*Eaz-Eldin et al, 2001; Sheng et al, 1999; Feng et al, 1994*). E, em adição, devido aos mecanismos de compensação de cargas, estas espécies irão remover e ocupar os sítios pertencentes aos íons alcalinos (R^+) quando presentes na estrutura do vidro. Este mecanismo de remoção é favorecido por valores de pH baixo.

Como resultado deste processo, nos vidros silicatos, ocorrerá a formação de uma camada superficial hidratada (*Sheng et al, 1999; Hamilton et al 1997; Koenderink et al 2000; Cooper et al 1996*).

Os óxidos modificadores com valência maior ou igual a 2, ao formarem mais de uma ligação, determinam um reforçamento reticular que dificulta o ataque protônico (*Navarro, 1991; Yan et al, 1995*). Salvo se, este ataque for muito intenso, ele também atuará sobre os cátions divalentes ou de valência superior. Como resultado deste ataque, ocorrerão descontinuidades que enfraquecerão a rede dos vidros (*Eaz-Eldin et al, 2001; Sheng et al, 1999*).

Outro mecanismo que também pode romper a continuidade na estrutura no vidro, tornando-o menos resistente ocorre durante a hidrólise, onde os óxidos formadores ao serem hidratados poderão romper as suas ligações do tipo “oxigênio ponte” resultando na formação de um gel sobre a superfície do vidro (*Sheng et al, 1999; Navarro, 1991; Koenderink et al 2000; Cooper et al 1996*).

As ligações entre oxigênios e metais pesados e de transição também podem ser envolvidas nas reações de hidrólise (*Feng et al, 1994*), porém, o Al, Fe, Zn, Cu, Pb podem atuar como inibidores desta reação.

A taxa de dissolução do vidro é determinada pela remoção do formador menos resistente (*Eaz-Eldin et al, 2001*). Por outro lado, como a hidrólise nos oxigênios-ponte tem como consequência, a formação de uma camada de gel na superfície do vidro, a extração dos íons modificadores, irá retardar deste modo, o processo de corrosão no vidro. Porém, se este gel se tornar suficientemente espesso, pode se desprender da superfície do vidro, expondo uma nova superfície a ser corroída pelos mesmos mecanismos anteriores. O progresso deste processo leva a dissolução do vidro (*Eaz-Eldin et al, 2001; Cooper et al 1996, Paul, 1982*).

O processo o ataque por íons OH^- , se estabelece paralelamente ao mecanismo de ataque por prótons. Estes íons são provenientes tanto dos meios alcalinos ou liberados devido a progressiva dissociação da água nos mecanismos anteriores. A reação do vidro com os grupos OH^- ocorre sempre com a ruptura das “pontes de oxigênio”, com consequente destruição parcial da rede (*Navarro, 1991*).

Em estudos anteriormente realizados, comprovou-se ser possível incorporar simultaneamente resíduos sólidos industriais provenientes da indústria metalúrgica e da indústria de cerâmica branca, ou seja, os resíduos sólidos galvânicos e, os resíduos finos de sílica, respectivamente (*Silva et al, 2003a; Silva 2004*). Entre os diversos tipos de vidros possíveis de serem utilizados, este trabalho se concentra em variações de formulação do vidro silicato comercial, tipo soda-cal, onde se estuda a resistência química dos vidros obtidos em função de meio e tempo de ataque.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados neste trabalho foram:

Resíduos sólidos industriais - *Finos de sílica*: resíduo retido nos filtros mangas do processo de moagem da mesma. O pó de sílica embora inerte, devido à sua baixa granulometria é danoso à saúde humana e animal, classificando-se como resíduo perigoso classe I, segundo a norma NBR 10004

(Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987). - Lodo galvânico, aqui denominado RSG: resultante do tratamento de águas servidas de operações de cromeação e niquelação, que devido às suas características físico-químicas, é também classificado como resíduo perigoso classe I, ultrapassando valores máximos permitidos para alguns constituintes de acordo com a norma NBR 10004.

Além dos resíduos, utilizou-se feldspato granítico, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, óxidos de cálcio e de alumínio.

As análises químicas dos resíduos e do feldspato foram realizadas utilizando-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) no equipamento Rigaku X-Ray Rix 2000. As concentrações dos principais constituintes são apresentadas na Tabela I.

As composições estudadas foram calculadas considerando-se o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ e $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (Roth et al). tendo como base de formulação, as composições dos vidros soda-cal comerciais, encontradas na literatura (Navarro, 1991), fazendo-se os devidos ajustes, quando necessário, de cada espécie presente nos resíduos.

O acerto das composições compreendeu as seguintes etapas:

1 - Obtenção de vidros tipo soda-cal modificado com boro (relação $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_4$ de 9/1 em massa), utilizando-se resíduos finos de sílica, feldspato e reagentes PA, visando obter um fundido com boas características fluxo. Esta composição em particular, foi denominada mistura **B.00** (Tabela II).

2 - À composição **B.00**, foi incorporado **RSG** em concentrações de 10, 20, 30 e 40% em massa, considerando-se as contribuições deste em componentes formadores de vidro, tais como a sílica e o óxido de cálcio entre outros, obtendo-se assim as composições **B.10**, **B.20**, **B.30** e **B.40**, apresentadas na Tabela II.

Tabela I - Principais constituintes dos materiais de partida em % de massa.

Elemento	RSG	Sílica	Feldspato
SiO_2	22,0	98,0	72,0
Al_2O_3	0,9	0,9	16,0
CaO	14,0	0,1	0,6
K_2O	0,2	0,2	6,2
Na_2O	1,2	0,2	4,9
MnO	0,1	---	0,1
Cr_2O_3	21,0	---	-
CuO	6,9	---	-
NiO	13,0	---	-
ZnO	4,7	---	-
PbO	1,3	---	-
Fe_2O_3	1,1	0,2	0,7
P_2O_5	1,2	---	-
SO_3	7,4	0,1	0,1
MgO	3,5	---	-

Todas as composições foram formuladas, homogeneizadas em almofariz de porcelana e acondicionadas em cadinhos de alumina com capacidade de 50mL e carga de aproximadamente 30 gramas de mistura. Utilizando-se um forno vertical, resistivo (Lindenberg/Blue M) e atmosfera normal,

cada mistura foi aquecida com uma velocidade de 10°C / min até a temperatura de 1200°C (**B.00**, **B.10** e **B.20**) e 1300°C (**B.30** e **B.40**), e mantidas nesta temperatura por duas horas e vertidas em molde de aço pré-aquecido, com dimensões de 1x1x10 cm.

Tabela II - Composições formuladas para os estudos de fusão (% em massa).

Comp.	B.00	B.10	B.20	B.30	B.40
SiO₂	54,0	50,8	47,3	44,0	40,7
B₂O₃	6,0	5,6	5,3	4,9	4,5
Na₂O	28,4	26,7	24,9	23,2	21,4
CaO	8,6	8,0	7,5	7,0	6,5
K₂O	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
Al₂O₃	3,0	2,0	1,9	1,7	1,6
MgO	-	0,4	0,7	1,1	1,4
Fe₂O₃	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Cr₂O₃	-	2,1	4,2	6,3	8,4
NiO	-	1,3	2,6	3,9	5,2
CuO	-	0,7	1,4	2,1	2,8
ZnO	-	0,5	0,9	1,4	1,9
PbO	-	0,1	0,3	0,4	0,5

Em todas as condições estudadas, as amostras obtidas foram caracterizadas pelos seguintes métodos: - Fluorescência de Raios-X (Rigaku X-Ray Rix 2000); - Difractometria de Raios-X (Brunker-AXS modelo D8 Advance); - Espectroscopia da transformada de Fourier no infra-vermelho (FTIR) (Thermo Nicolet Nexus 870 FT-IR); - Resistência hidrolítica, onde o método utilizado foi o descrito por Day (*Day et al, 1998*), modificado utilizando-se uma coluna de “soxlet”; - Resistência ao ataque alcalino e ácido. Nestes últimos baseando-se nos procedimentos descritos por Navarro (*Navarro, 1991*), modificado utilizando-se amostras com dimensões aproximadas de 10 mm de comprimento e 1 mm de aresta. As medidas de variação de massa foram realizadas em balança analítica de precisão (0,00005 g) Mettler H16 e os valores de pH dos extratos forma medidos utilizando-se um peagâmetro digital (Micronal).

RESULTADOS

Os resultados das análises químicas semiquantitativas dos vidros das séries, realizadas pela técnica de fluorescência de raios-X, são apresentados na Tabela III.

Comparando-se as composições calculadas (tabela II) com os resultados de cada composição analisada após a fusão (tabela III), observa-se que ocorrem importantes variações entre as composições dos vidros.

As composições, em porcentagem em massa, dos óxidos do resíduo, incorporadas aos vidros após a fusão, são mostradas no gráfico da figura 2.

Tabela III – Análise química dos vidros de composição B.00, B.10, B.20, B.30 e B.40, por fluorescência de Raios-X (em % mássica).

Comp.	B.00	B.10	B.20	B.30	B.40
SiO ₂	61,1	59,7	58,4	54,5	49,5
Na ₂ O	28,4	25,4	21,6	21,3	21,5
CaO	5,0	4,5	4,7	4,2	4,0
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	4,6	4,7	4,1	5,3	4,4
MgO	0,4	0,5	0,9	1,2	1,5
Fe ₂ O ₃	0,2	0,3	0,5	0,4	0,5
Cr ₂ O ₃	-	2,0	4,1	5,8	7,9
NiO	-	0,9	1,9	2,6	3,8
CuO	-	0,5	1,0	1,3	2,0
ZnO	-	0,3	0,6	0,8	1,2
PbO	-	0,1	0,2	0,3	0,4

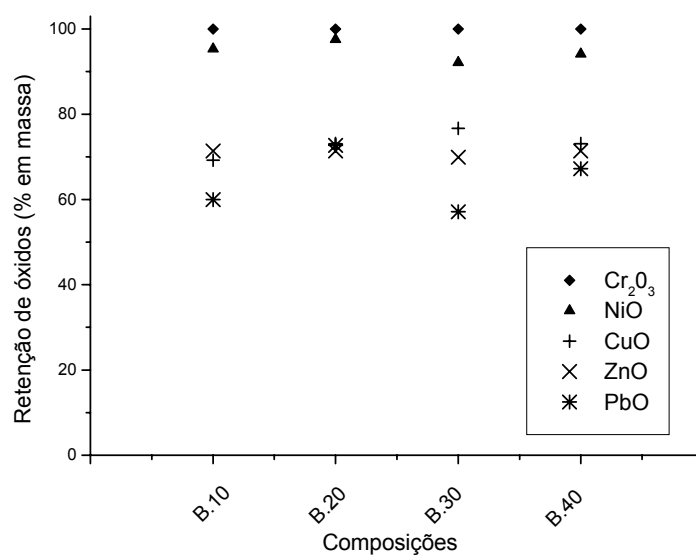


Figura 2 - Composição em porcentagem em massa dos óxidos de metais provenientes do RSG, incorporados aos vidros após a fusão, resultados obtidos por FRX.

Os óxidos Cr₂O₃, NiO, CuO, ZnO e PbO apresentaram após a fusão, valores de massa (porcentual) inferior aos valores anteriormente calculados para as composições de vidro correspondentes. Além da incorporação destes óxidos às distintas composições de vidros estudadas, estes resultados podem ser indicativos de que estes óxidos também poderiam ter sido envolvidos no processo de dissolução das paredes do cadinho ou ainda, devido às altas

temperaturas do processo de fusão (até 1300°C), há a possibilidade de ocorrer sublimação destes óxidos como descreve a literatura (Piscela et al 2001; Jiricka et al, 2003).

Entre os óxidos presentes em maiores quantidades no RSG, os óxidos Cr_2O_3 e NiO apresentaram melhores resultados de retenção obtendo-se, em alguns casos, o valor de 100%. O aumento do conteúdo de óxido de alumínio no vidro quando comparado com as composições calculadas, pode ser indicativo de um processo de corrosão do cadinho pelo vidro fundido (Spence et al, 1999; Fredericci et al, 2000).

A figura 3 apresenta o difratograma obtido por difração de raios-X, obtidos a partir dos vidros **B.00**, **B.10**, **B.20**, **B.30** e **B.40**. Nestes difratogramas se verificou que o material apresenta uma estrutura amorfa predominante, indicando que para a maioria das composições formuladas e fundidas, ocorre a formação de fases vítreas. Por outro lado, nos vidros **B.30** e **B.40** (30% e 40% em massa de RSG respectivamente) podem se observar alguns pequenos picos, com possibilidades da presença de alguma fase cristalina, não identificada.

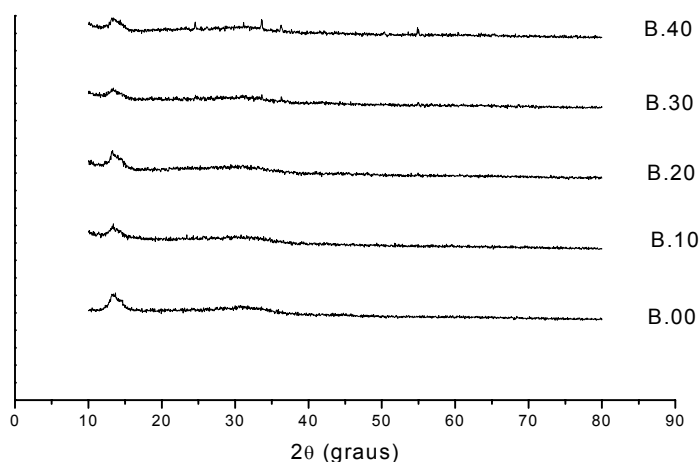


Figura 3 – Espectros de difração de raios – X obtidos a partir dos vidros fundidos das composições **B.00**, **B.10**, **B.20**, **B.30** e **B.40**.

Os valores de densidade determinados para os vidros são apresentados na figura 4, onde se observa uma tendência do aumento da densidade com o aumento da concentração de RSG adicionado. Nas estruturas aleatórias como a do vidro, quanto menos descontinuidades a rede estrutural apresentar, maior será o empacotamento aleatório (*Turbull 1965; Tauc, 1974*), ou seja, quanto mais coesa a rede estrutural, maior será a densidade do material. Desta forma, este resultado pode, mais uma vez, indicar que os óxidos contidos no RSG estão sendo incorporados a rede estrutural do vidro aumentando a coesão desta.

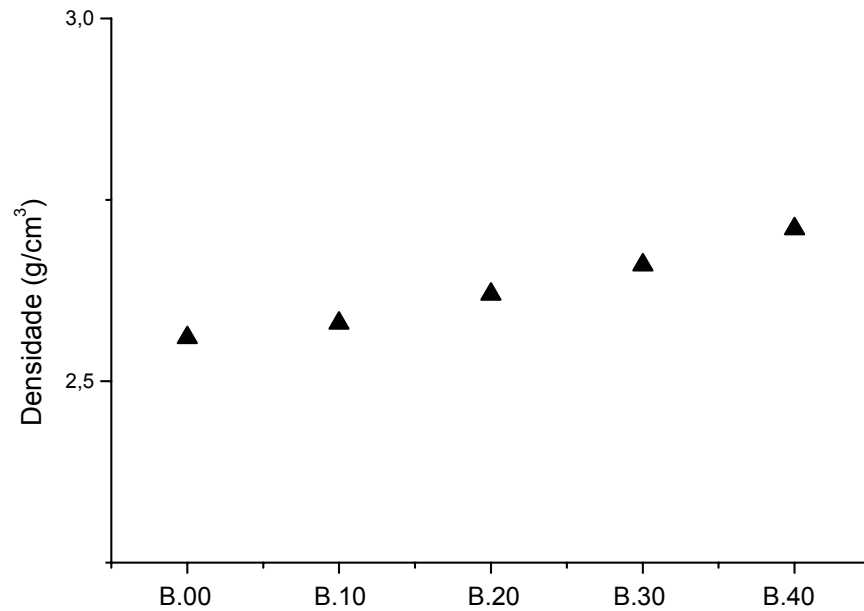


Figura 4 - Valores do ensaio de densidade hidrostática dos vidros, **B.00**, **B.10**, **B.20**, **B.30** e **B.40**.

Na figura 5 onde estão relacionados os espectros resultantes das análises utilizando-se FTIR, a partir dos vidros de composição **B.00**, **B.10** e **B.40**. **Nestes resultados** verificou-se a presença de picos similares aos dos espectros característicos dos vidros comuns de sílica, os quais apresentam predominantemente três modos de frequência característicos, em torno de 1010 cm^{-1} (superfície de tetraedros SiO_4), 780 cm^{-1} (ligações entre tetraedros SiO_4) e 460 cm^{-1} (Si-O-Si [Q_4^4] tetraédrico). Observa-se nestes resultados, picos próximos a $900\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ (Si-O [NB] [Q_4^1]) , indicando que parte dos átomos de silício não formaram pontes de oxigênio e portanto originaram pontos de descontinuidade na rede do vidro que podem ser pontos de fragilidade frente à corrosão do vidro. Os picos próximos a 670 cm^{-1} (Si-O-B) indicam que o óxido de boro, tomou parte na rede estrutural juntamente com a sílica. A presença do óxido de boro não incorporado à rede estrutural também é assinalada pelo pico próximo a 1406 cm^{-1} (B-O). Os picos de menor intensidade observados próximos à banda de 780 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} podem se referir a uma incipiente formação de silicatos dos metais envolvidos. Não foram observados picos em torno de 500 cm^{-1} , o que indica a ausência de óxidos metálicos segregados, pois provavelmente estão completamente ligados à rede de silicatos. Picos entre 1750 cm^{-1} (H-O-H) e 3470 cm^{-1} (-O-H) indicam a presença de água estrutural, que pode ser atribuída como consequência do uso de NaOH . O pico a 1600 cm^{-1} é característico da água livre, que pode ser atribuído à umidade nas amostras.

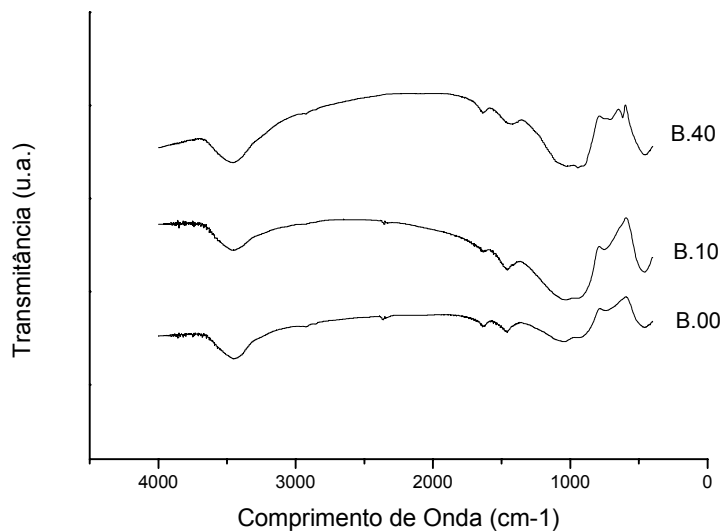


Figura 5 - Gráficos das análises de FTIR das amostras **B.00**, **B.10** e **B.40**.

Os resultados das variações de perda de massa por volume observado durante os ensaios de resistência hidrolítica são apresentados na Figura 6. Observa-se, nesta figura, que praticamente para todas as composições analisadas, a taxa de perda de massa diminui com o tempo de exposição.

Os vidros analisados comportaram-se da maneira similar aos vidros reportados na literatura (*Paul, 1982; Dalton et al, 1981*). Entretanto, comparando-se o comportamento de solubilidade dos vidros com e sem adições de RSG, observa-se que a presença deste aumenta de forma bastante significativa a resistência à solubilidade em água, ou seja, a taxa de dissolução decresce com o aumento da concentração de RSG introduzido. Este fato é fortemente indicativo de que os constituintes do resíduo estão cooperando para a formação de uma rede estrutural mais coesa, evitando o ataque de oxigênios não ponte pelo hidrogênio. (*Silva et al, 2003a; Silva et al, 2003b*).

No ataque hidrolítico, observou-se a formação de uma camada superficial nos vidros de composições **B.00**, **B.10** e **B.20**. A formação desta camada na superfície do vidro pode ser decorrente, de dois processos, a extração dos álcalis da superfície do vidro e a hidrólise das ligações Si-O durante a dissolução do vidro. Portanto, a camada superficial é em geral, deficiente em álcalis e rica em sílica. De fato, em análises por fluorescência de raios X a partir de amostras extraídas desta camada, observou-se alto teor de sílica. Devido à alta estabilidade da sílica, esta condição pode atuar como uma proteção adicional a ataques posteriores na superfície do vidro. Como consequência, observa-se ainda na figura 6, que a taxa de ataque hidrolítico diminui com o tempo de exposição. Esta camada também pode funcionar como barreira à troca dos demais cátions inseridos nos vidros. Ainda na figura 6 observa-se que os vidros de composição **B.30** e **B.40** quando submetidos às mesmas condições de ataque

hidrolítico não apresentaram a formação da camada superficial. Estes vidros, também foram os que mostraram as menores taxas de dissolução durante o ataque hidrolítico. Desta forma, observa-se que tanto a extração de álcalis como a hidrólise das ligações Si-O ocorreram de forma mais discreta, sendo menos observáveis para estas composições. Este resultado indica que os vidros que possuem um maior conteúdo de RSG na composição, são mais estáveis desde as fases iniciais do processo de dissolução em água e não dependem da formação de uma camada superficial protetora para apresentarem uma alta resistência ao ataque hidrolítico.

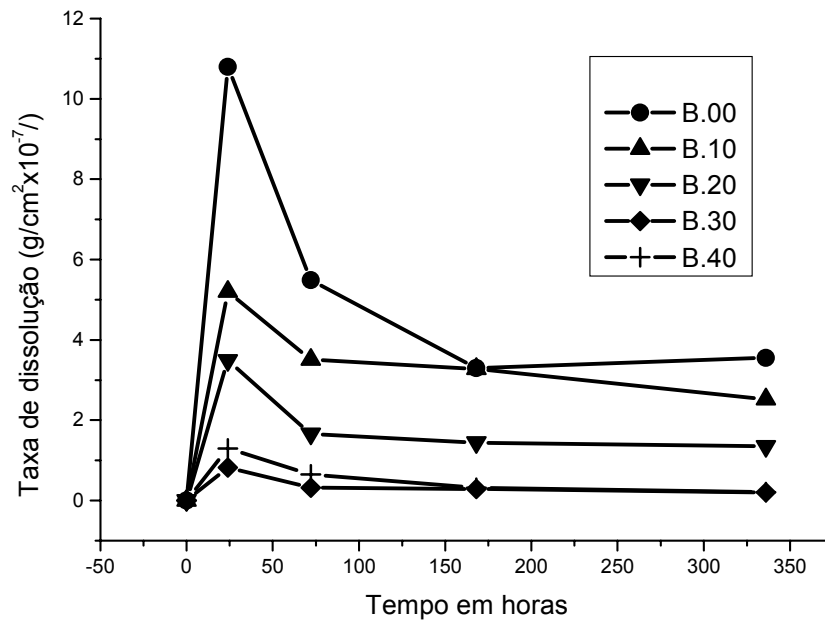


Figura 6 – Taxa de dissolução em função do tempo dos vidros obtidos.

Na Figura 7 são apresentados os resultados da variação das medidas de pH, durante os ensaios de resistência hidrolítica, a partir dos extratos (solução de arraste) para todas as composições estudadas. Observa-se que ocorre uma flutuação no pH medido, com o tempo de ataque. De uma maneira geral, as leituras do pH do meio aquoso, aumentam nos primeiros dias de ataque, estabilizando a seguir. O aumento do pH do meio aquoso com o tempo de ataque indica mais uma vez a extração preferencial de álcalis na superfície da amostra. (Paul, 1982; Sterpenich et al, 2001; Dalton et al, 1981, Silva et al, 2003a; Silva et al, 2003b).

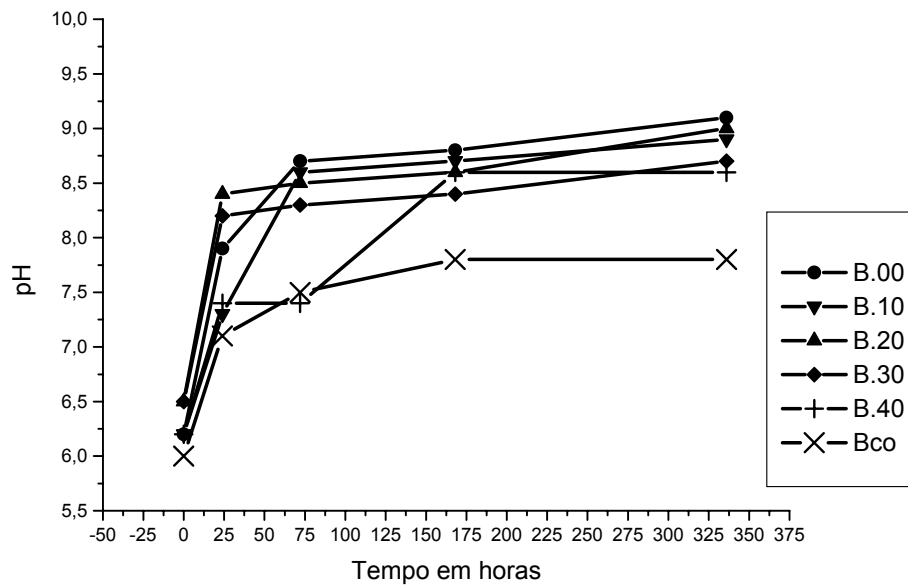


Figura 7 – Variação do pH do meio aquoso em função do tempo de ataque hidrolítico dos vidros obtidos.

Os resultados dos ensaios de resistência ao ataque alcalino, são apresentados na figura 8. Nestes resultados, observa-se que as adições de resíduos sólidos galvânicos nos vidros causaram em alguns vidros o aumento da resistência à lixiviação. As composições **B.30** e **B.40** apresentaram melhores valores que a sua respectiva composição básica (**B.00**), classificando-se segundo o método empregado (Navarro, 1991) como levemente atacáveis e as composições **B.10** e **B.20** classificaram-se como altamente atacáveis.

A Figura 8 também ilustra os resultados das análises de resistência ao meio ácido. Todas as amostras analisadas apresentaram em diferentes níveis certa solubilidade em meio ácido, devido à presença de álcalis nas composições de vidro estudadas. Nestes resultados, um aspecto importante que se deve considerar é a severidade dos ensaios, onde são empregadas condições extremas de ataque de superfície (durante 6 horas em HCl 6N, a quente). Observa-se que a resistência ao ataque por ácido diminui acentuadamente com o aumento da concentração de RSG adicionado e também os vidros modificados com óxido de boro apresentaram menor resistência ao ataque ácido (Silva et al, 2003a; Silva et al, 2003b).

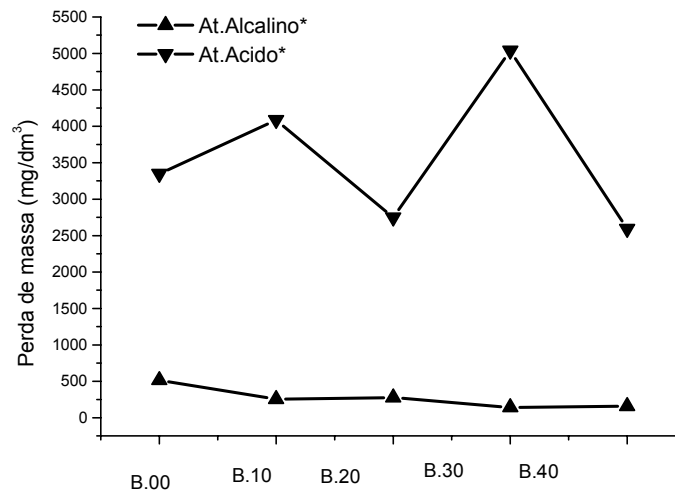


Figura 9 – Variação da perda de massa em função da composição dos vidros após os ensaios de ataque alcalino e ataque ácido (Navarro, 1991).

CONCLUSÕES

- Neste estudo foi possível otimizar uma composição de vidro soda-cal modificado com boro contendo 40% em massa de resíduo sólido galvânico, utilizando-se temperatura de fusão de até 1300°C.
- As composições dos vidros estudadas contendo RSG apresentaram de modo geral, resistência química superior aos vidros de sua composição básica sem adições.
- O estudo dos vidros indicou que os íons dos metais contidos no RSG, estão participando da rede estrutural do vidro, devido às alterações observadas nos valores de resistência com as variações de concentração de RSG realizadas.
- A adequação do processo de vitrificação para inertização dos resíduos sólidos galvânicos classe I se mostrou simples e eficiente. Sendo um método bastante adequado para a redução do descarte de resíduos sólidos industriais classe I ao meio ambiente. Entretanto é fundamental a escolha adequada da composição a ser utilizada.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
- Abraitis, P. K. Mcgrail, B. P. Trivedi, D. P. Livens, F. R. Vaughan, D. J. Single-pass flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40°C. I - Experiments conducted at variable flow rate to glass surface and ratio. **J. Nucle. Mater.** v. 280, p196-205, 2000.

- Bergeron, C. J. Risbud, S. H. **Introduction to Phase Equilibria in Ceramics**. Columbus, Ohio.: The American Ceramic Society, Inc.
- Bevilacqua, A. M. Bernasconi, N. B. Russo, D. O. Audero, M. A. Sterba, M. E. Heredia, A. Immobilization of simulated high-level liquid wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses. **J. Nucle. Mater.** v. 229, p. 187-193, 1996.
- Boyd, D. C. Danielson, P. S. Thompson, D.A. Glass, **Encyclopedia of chemical technology**. :Kirk and Othmer, 1994. v. 12, p. 555-627.
- Calas, G. Cormier, L. Galois, L. Jollivet, P. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses. **Chimie**. v. 5, p. 831–843, 2002.
- Cooper, C. I. Cox, G. A. The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10-250°C. **Appl. Geochem.** v. 11, p. 511-521, 1996.
- Dalton, J. A. Boulton, K. A. Chamberlain, H. E. Marples, J. A. C. The influence of metal oxides on the leach rate and crystallization behavior of the glasses. **Proceeding of the International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification**: R. Oboj & E. Merz, 1981. p. 515-532.
- Day, D. E. Wu, Z. Ray, C. S. Hrma, P. Chemically durable iron phosphate glass wasteforms. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 241, p. 1-12, 1998.
- Delaye, J.M. Ghaleb, D. Molecular dynamics Simulation of $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ Glass. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 195, p. 239-248, 1996.
- Eaz-Eldin, F. M. Leaching and mechanical properties of cabal glasses developed as matrices for immobilization high-level wastes. **Nucl. Instr. Met. Phys. Res.** v. B183, p. 285-300, 2001.
- Erol, M. Kucukbayrak, S. Ersoy-Merichboyu, A. Ovesoglu, M. L. Crystallization behavior of glasses produced from fly ash. **J. Eur. Ceram. Soc.** p. 2835-2841, 2001.
- Feng, X. Pegg, I. L. A glass dissolution model for the effects of S/V on leachate pH".; **J. Non-Cryst. Solids**. v. 175, p. 281-293, 1994.
- Ferreira, C. Ribeiro, A. Ottosen, L. Possible applications for municipal solid waste fly ash. **J. Hazard. Mat.** v. B96, p. 201–216, 2003.
- Fredericci, C. Morelli, M. R. Corrosion of AZS and AZ crucibles in contact with a blast-furnace slag-based glass. **Mat. Res. Bulletin**. v. 35, p. 2503-2514, 2000.
- Hamilton, J. P. Pantano, C. G. Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 222, p. 167-174, 1997.
- Jiawei, S. Kwansik, C. Myung-Jae, S. Vitrification of liquid waste from nuclear power plants. **J. Nucle. Mater.** v. 297, p. 7-13, 2001.
- Jiricka, M. Hrma, H. Vienna, J. D. The effect of composition on spinel crystals equilibrium in low-silica high-level waste glasses. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 319, p. 280-288, 2003.

- Kavouras, P. Komninou, 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.
- Kim, I. T. Kin, J. H. Lee, K. S. Seo, Y. C. Koo, J. K. Leaching characteristics of glassy forms containing two different incineration ashes. **Waste Manage.** v. 20, p. 409-416, 2000.
- Koenderink, R. H. Brzesowsky, R. H. Balkenende, A. R. Effect of the initial stages of leaching on the surface of alkaline earth sodium silicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids.** v. 262, p. 80-98, 2000.
- Leturcq, G. Berger, G. Advocat, T. Vernaz, E. Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd. **Chem. Geology.** p. 39-62, 1999.
- Navarro, J. M. F. **El Vidrio.** Madrid, Espanha.: Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundacion Centro Nacional del Vidrio, 1991.
- Paul, A. **Chemistry of glasses.** Londres, Inglaterra.: Chapman and Hall, 1982.
- Piscela, P. Crisucci, C. Karamov, A. Pelino, M. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. **Waste Manage.** v. 21 p. 1-9, 2001.
- Romero, M. Rincon, J. M. Rawlings, R. D. Boccaccini, A. R. Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics. **Mat. Res. Bulletin.** V. 36, p. 383-395, 2001.
- Roth, S. R. Negas, T. Conn, L. P. **Phase Diagrams for Ceramists.** The American Ceramic Society.
- Scarinci, G. Brusatin, G. Barbieri, L. Corradi, A. Lancelotti, I. Colombo, P. Hreglich, S. Dall'igna, R. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibbers. **J. Eur. Ceram. Soc.** V. 20, p. 2485-2490, 2000.
- Shackelford, J. F. The nature of glassy state – Implications for radioactive waste storage, 1999.
- Sheng, J. Lou, S. Tang, B. The leaching behavior of borate waste glass SL-1. **Waste Manag.** v. 19, p. 401-407, 1999.
- Sigoli, F. A. Kawano, Y. Davolos, M. R. Jafelicci Jr., M. Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: Evidence from micro-raman spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids.** v. 284, p. 49-59, 2001.
- Spence, R. D. Gilliam, T. M. Mattus, C. H. Mattus, A. J. Laboratory stabilization/solidification of surrogate and actual mixed-waste sludge in glass and grout. **Waste Manag.** v. 19, p. 453-465, 1999.
- Sterpenich, J. Libourel, G. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. **Chem. Geology.** v. 174, p.181-193, 2001.
- Shih, P. Y. Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization. **Mat. Chem. Phys.** v. 80, p. 2999-3014, 2003.
- Silva, A. C. Mello-Castanho, S. R. H. **Incorporação de resíduo galvânico em vidro silicato obtido a partir de finos de sílica.** in: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 47º, 2003a, J. Pessoa, PB.

- Silva, A. C. Mello-Castanho, S. R. H. in: **Glass Silicate Obtained From Fine Of Silic And Modified By Galvanic Waste** VI BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS AND II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS, 2003b, Campos do Jordão , SP.
- Silva, A. C. **Incorporação De Resíduo Galvânico em Vidro Silicato Obtido a Partir de Finos de Sílica**. 2004. Dissertação (Mestrado) – IPEN / USP, São Paulo.
- Van Vlack, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. 12ª reimpressão. São Paulo.: Editora Edgard Blücher Ltda, 1998.
- Yan, J. Neretnieks, I. Is the glass phase rate always a limiting factor in the leaching processes of combustion residues?. **The Sci. Total Environ.** v. 172, p. 95-118,. 1995.

ABSTRACT

The chemical stability evaluation is the main parameter to harmful industrial waste treatment process for the legal ratification. The inertization by glassing is an interesting technological option for the treatment of galvanic solid environment harmful wastes mainly due this heavy metals content. In this study a vitrification process for galvanic waste incorporation with good chemical stability was presented. Glasses with up to 40-wt% added galvanic solid waste by modifications in the basic composition of soda-lime glasses were made. After fusing the glasses at the temperatures up to 1300°C the samples were characterized by XRF and XRD methods. The chemical stability of these glasses was studied by hydrolytic, alkaline and acid attack and finally homogeneous and high chemical stability glasses were obtained.

Keywords: glass, galvanic, solid waste, recycling, environment.