

Vitrificação de metais de transição: A estabilidade química no sistema quaternário $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-R}_x\text{O}_y$

Silva, A. C.¹, Araujo, M. S.¹, Costa E Silva, D. L.¹, Mello-Castanho, S. R. H.¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo
e-mail: dasilva.ac@uol.com.br

Resumo:

A estabilização de resíduos industriais contendo metais de transição por meio de processos de vitrificação é de relevância tanto para a saúde pública como a ambiental. O sucesso destas ações depende de que material resultante apresente a necessária estabilidade química frente a meios corrosivos. Uma vez dispersos na massa vítrea fundida, os metais de transição podem assumir coordenações que lhes permite tomar parte na estrutura vítrea resfriada. Desta forma os óxidos destes metais (Cr, Ni, Cu, Zn) considerados genericamente como R_xO_y , interagem com os óxidos do sistema $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2$, resultando no sistema quaternário $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2\text{:R}_x\text{O}_y$, no qual composições adequadamente formuladas podem apresentar apreciável resistência química. No presente trabalho uma composição de matriz vítrea $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2$ (10:30:60 em massa percentual) recebeu adições de metais de transição R_xO_y provenientes de resíduos industriais (Lama Galvânica) entre 10 e 40 % em massa, de modo a iniciar a exploração da região na qual a incorporação de R_xO_y no sistema $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2\text{:R}_x\text{O}_y$ incrementa a resistência química. Tal estudo visa iniciar a construção de uma adequada ferramenta para a formulação de vidros contendo metais de transição. Os vidros foram obtidos por fusão (1500°C) em cadinhos de alumina seguida de “Quenching” em molde de aço. A caracterização dos vidros foi realizada por difração de raios-x (DRX), por infravermelho na transformada de Fourier (FTIR) e resistência hidrolítica. Os resultados indicaram alterações na distribuição entre as espécies de sílica Q^3 e Q^2 na rede vítrea e o aumento da estabilidade química em função da incorporação do R_xO_y .

Palavras-chave: Vitrificação, estrutura vítrea, resíduos industriais

1. Introdução:

A vitrificação é uma tecnologia que permite a conversão do resíduo perigoso em um vidro silicato quimicamente inerte. A estabilização de resíduos industriais perigosos é sem dúvida um dos pontos chave para se alcançar o desenvolvimento sustentável ⁽¹⁾. A obtenção de produtos vítreos baseados em resíduos industriais viabiliza economicamente o processo de vitrificação ^(2,3). Resíduos contendo Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, na forma de sais solúveis em água, tais como o resíduo galvânico, são reconhecidamente carcinogênicos ^(1,2). Para este tipo de resíduos o desenvolvimento de tecnologias que garantam a necessária segurança ambiental depende de que o material resultante apresente a necessária estabilidade química frente a meios corrosivos. Uma vez dispersos na massa vítrea fundida, os metais de transição podem assumir coordenações que lhes permite tomar parte na estrutura vítrea resfriada e portanto, passam a compor e influir no comportamento do material vítreo. Vidros silicato soda-cal, em geral permitem a difusão dos cátions alcalinos e alcalino terrosos (Na^+ e Ca^{2+} respectivamente) com o meio, tem adquirido interesse tecnológico ^(4,5), como por exemplo, os casos do vidro biocida de baixo impacto ambiental (Green Biocide) ^(4,5) e do biovidro 45S5 ⁽⁶⁾. Em ambos a difusão do cálcio representa a etapa fundamental, a partir da qual se desenvolve o processo de interesse ^(4,5,7) i.e, a toxicidade celular ou a formação de tecido ósseo, respectivamente. Estes processos são facilitados por pequenas quantidades (10% em massa) de um óxido modificador (R_xO_y). *Silva et al* ⁽⁸⁾ propôs um modelo para o cálculo de composições de vidros percolativos (FIG. 01). Porém tal fenômeno não é interessante para vidros utilizados para inertização de resíduos industriais. Contudo para adições entre 10 e 40% em massa o efeito contrário foi observado e nestes vidros a estabilidade química foi aumentada com os maiores teores de R_xO_y ⁽⁹⁾, sugerindo um outro arranjo estrutural nesta faixa de concentrações destes óxidos modificadores. Ambas as condições são dependentes da distribuição da estrutura do vidro e esta, naturalmente, é consequência da composição. Desta forma, no presente estudo os óxidos de metais de transição (Cr, Ni, Cu, Zn) presentes em um resíduo (Lodo galvânico – GW) foram considerados genericamente como R_xO_y , e foi estudada a sua interação com os óxidos do sistema $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, resultando no sistema quaternário

$\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{R}_x\text{O}_y$, a fim de investigar a região neste sistema no qual composições adequadamente formuladas podem apresentar apreciável resistência química. Também foram estudadas composições similares com adição de B_2O_3 , de forma a observar-se a interação de um formador secundários de vidros entre os óxidos R_xO_y .

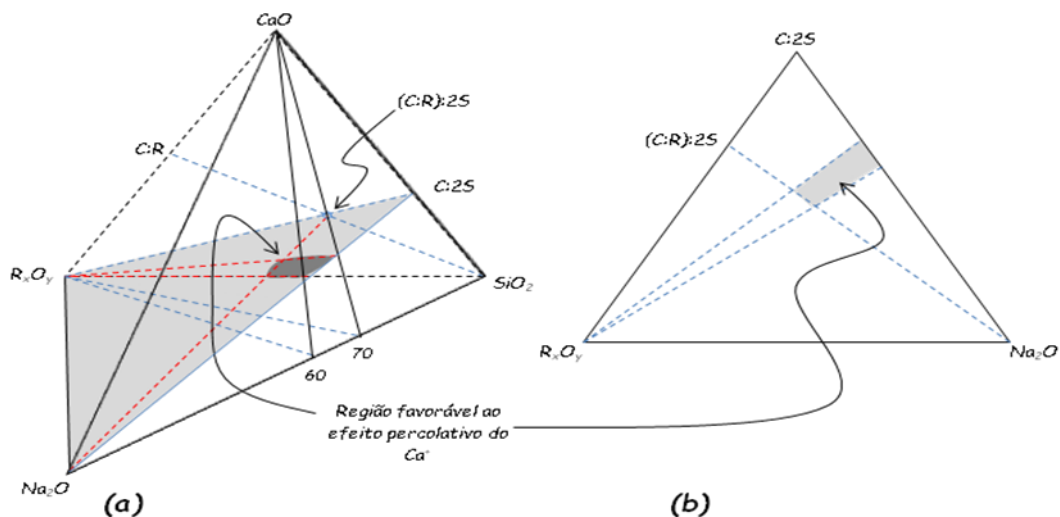


FIGURA 1 – Modelo proposto por *Silva et al*⁽⁸⁾ para composições de vidros percolativos representado no sistemas $\text{R}_x\text{O}_y\text{-CaO-NaO-SiO}_2$.

2. Materiais e métodos:

2.1. Matérias primas:

Resíduo de sílica (SW), quartzo- α com composição granulométrica média de ≈ 1073 μm e resíduo galvânico (GW) com composição granulométrica média de ≈ 873 μm foram utilizados como matérias primas principais. As composições químicas correspondentes foram determinadas por fluorescência de raios-X (X-Ray Rix2000, Rigaku Corporation) e são mostradas na TABELA I. Ambos resíduos são considerados resíduos perigosos Segundo a norma ABNT NBR 10004⁽¹⁰⁾. Adicionalmente foram utilizados como reagentes para acerto de composição, a saber: Alumina (99,9%, Alcoa A-1000, Canadá), Hidróxido de sódio (NaOH 97,0%, Nuclear, Brasil), Óxido de Cálcio (CaO 97,0%, Química Moderna, Brasil), Carbonato de Potássio (K_2CO_3 99,0%, Carlo Erba, Itália) e Ácido Bórico (H_2BO_3 97,0%, Química Moderna, Brasil). A pureza dos reagentes está expressa em função da massa.

TABELA 1 – Composição das matérias-primas em massa %(FRX).

Elementos	Resíduo de sílica	Resíduo galvânico
SiO₂	98.0	22.0
Al₂O₃	0.9	0.9
CaO	0.1	14.0
K₂O	0.2	0.2
Na₂O	0.2	1.2
Fe₂O₃	0.2	1.1
SO₃	0.1	7.4
MnO	-	0.1
Cr₂O₃	-	21.0
CuO	-	6.9
NiO	-	13.0
ZnO	-	4.7
PbO	-	1.3
MgO	-	3.5
El. menores	-	2.7
Soma	100.0	100.0

2.2. Metodologia:

2.2.1. Preparação dos vidros:

O cálculo das composições foi realizado como descrito abaixo:

1. Obtenção de uma composição básica de vidro soda-cal utilizando o diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO–NaO–SiO₂ ⁽¹¹⁾ objetivando um líquido de baixa viscosidade (<10⁶ Poise) a 1500°C. Nesta composição foi utilizado apenas o resíduo de sílica e reagentes químicos. Esta composição foi denominada A00 (TAB. 2) e está representada no diagrama da FIG. 2. Observe-se que a composição A00 possui pequena percentagem de óxidos R_xO_y tais como Al₂O₃ (usual em vidros soda-cal) e Fe₂O₃ (Impurezas da sílica).
2. Utilizando-se o diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO–B₂O₃–SiO₂ ⁽¹²⁾ (FIG. 3), 6,0% em massa da composição A00 foi substituída por óxido de boro (R_xO_y formador secundário de vidros). A quantidade de B₂O₃ foi limitada para evitar a formação de fases indesejadas no vidro ⁽¹³⁻¹⁵⁾. Esta segunda composição básica foi denominada B00 (TAB. 2).
3. Foi incorporado resíduo galvânico (GW) nas composições básicas A00 e B00 nas proporções em massa de 10, 20, 30 e 40% em óxidos de metais. Para o cálculo dessas misturas foi considerada a contribuição em sílica e outros componentes do vidro soda-cal presentes nos resíduos. As composições resultantes foram denominadas A10, A20, A30, A40, B10, B20, B30 e B40 de

acordo com o conteúdo de resíduo galvânico (GW). Todas as composições calculadas são mostradas na TAB. 2 onde os óxidos dos metais são representados como R_xO_y , FIG. 2 e 3.

TABELA 2 – Composições formuladas (massa %).

Comp.	A00	A10	A20	A30	A40	B00	B10	B20	B30	B40
SiO₂	59.2	56.2	51.8	48.0	44.3	54.0	50.8	47.3	44.0	40.8
B₂O₃	-	-	-	-	-	6.0	5.6	5.3	5.0	4.7
Na₂O	29.1	26.8	25.9	24.5	22.9	28.4	26.7	24.0	23.2	21.4
CaO	8.6	7.8	7.0	6.3	5.7	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5
K₂O	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
Al₂O₃	2.0	2.4	3.0	3.4	3.7	2.0	2.3	2.8	3.3	3.6
MgO	-	0.4	0.7	1.1	1.4	-	0.4	0.7	1.1	1.4
Fe₂O₃	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Cr₂O₃	-	2.1	4.2	6.3	8.4	-	2.1	4.2	6.3	8.4
NiO	-	1.3	2.6	3.9	5.2	-	1.3	2.6	3.9	5.2
CuO	-	0.7	1.4	2.1	2.8	-	0.7	1.4	2.1	2.8
ZnO	-	0.5	0.9	1.4	1.9	-	0.5	0.9	1.4	1.9
PbO	-	0.2	0.3	0.4	0.5	-	0.1	0.3	0.4	0.5
Outros	-	0.3	0.7	1.0	1.4	-	0.3	0.7	1.0	1.4
Soma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Todas as composições foram homogeneizadas em um grau de ágata e fundidas em forno elétrico (Lindberg Blue) vertical em cadinho de alumina à 1500°C por 2h. Os vidros foram vertidos em moldes de aço 1050 (10x10x50mm) e recozidos no molde por 2h à 500°C seguido de resfriamento natural no forno.

2.2.2. Caracterização das amostras

A resistência hidrolítica dos vidros foi avaliada pela perda de massa em amostras continuamente lavadas em uma coluna de Soxhlet por até 336 horas, usando água destilada à 90°C com base no método descrito por Day *et al.*^(16,17)

Os vidros foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de raios-X (DRX – Higaku Multiflex), Microscopia óptica (Leica Microsystems GmbH—DM RM), Densidade hidrostática (Mettler Toledo AG204 com kit para

densidade hidrostática) e Espectrometria de infravermelho com a transformada de Fourier (FT-IR - Thermo Nicolet - Nexus 870 FT-IR).

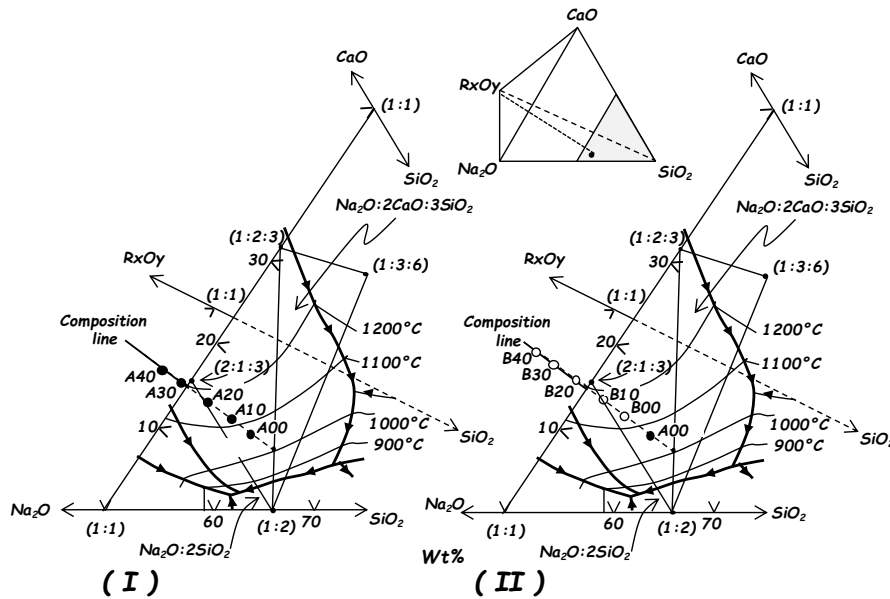


FIGURA 1 – Composições dos vidros formulados representadas nos sistemas R_xO_y -CaO-NaO-SiO₂. (I) A00, A10, A20, A30 and A40; (II) A00, B00, B10, B20, B30 and B40 (adaptado de *Levin at all, 1964*⁽¹¹⁾)

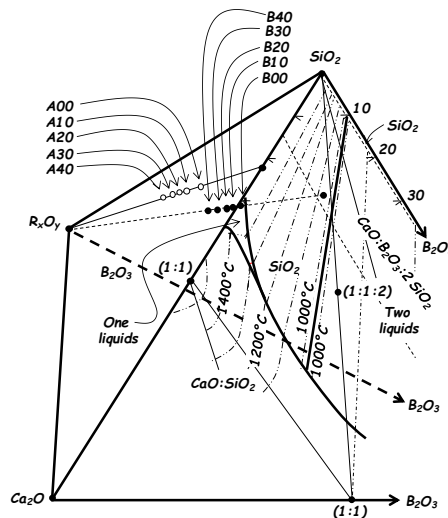


FIGURA 2 – Composições dos vidros A00, A10, A20, A30, A40, B00, B10, B20, B30 e B40 representadas no sistema R_xO_y -B₂O₃-CaO-SiO₂ (adaptado de *Levin at all, 1964*⁽¹²⁾)

4. Resultados e discussão:

Os difratogramas de raios-X obtidos das amostras como obtidas são mostradas nas FIG. 4a para os vidros das composições A00, A10, A20, A30 e A40e na FIG. 4b para os vidros B00, B10, B20, B30 e B40. Estes difratogramas mostram que de maneira geral que as amostras apresentam estruturas

amorfas, compatíveis com materiais vítreos. Contudo em altas concentrações de resíduo galvânico (Vidros A40 e B40), e por consequência, de óxidos R_xO_y , foi observada a tendência de cristalização de óxidos metálicos; $Ni(CrO_4)$ (PDF 88-0108) no vidro A40 e Cr_2O_3 (PDF 85-0730) no vidro B40 e possivelmente também no vidro B30. Para todos os vidros foi observada a tendência de formação de cristais de $Na_2O:2CaO:3SiO_2$ (PDF 77-2189).

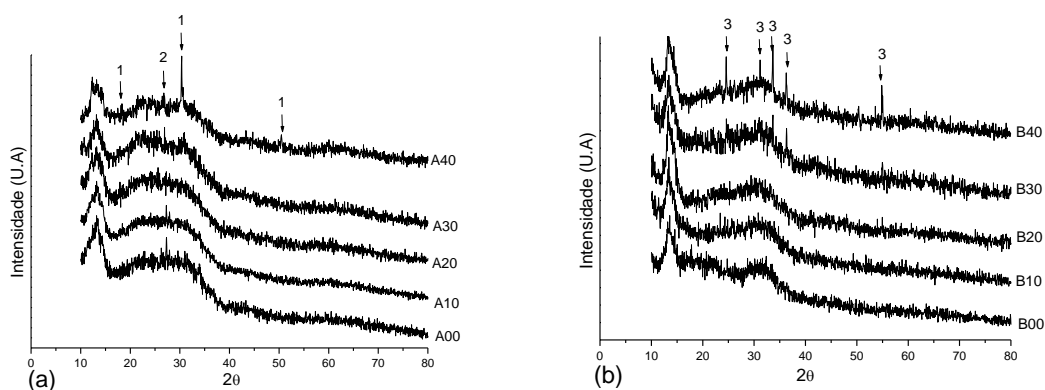


FIGURA 4 – Difratomogramas de raios-X das amostras de vidros; (a) A00, A10, A20, A30 e A40; e , (b) B00, B10, B20, B30 e B40. Na figura as fases cristalinas são indicadas por: (1) $Ni(CrO_4)$ (PDF 88-0108); (2) $Na_2O:2CaO:3SiO_2$ (PDF 77-2189); e (3) Cr_2O_3 (PDF 85-0730)

Os espectrogramas obtidos por FT-IR dos vidros como obtidos são mostrados na FIG.5a e 5b. Os picos foram interpretados segundo a literatura (18-20). Nos espectros é possível se observar os picos referente às estruturas típicas de um vidro soda-cal, principalmente os grupos funcionais Q^2 , Q^3 e Q^4 (indicados por **7,8** e **1** na figura) com predominância para as duas primeiras (favorecendo filamentos e planos distorcidos de tetraedros de sílica) e as ligações inerentes os silicatos formados como os metais (**4** na figura) podendo estes tanto serem resultado da estrutura típica do vidro soda-cal (Na^+ e Ca^{2+}) como com os metais de transição incorporados à rede de sílica. Despertam a atenção os picos referentes às sílicas Q^0 e Q^1 (indicados por **5** e **6** nas figuras) que podem estar associados a formação de silicatos. A associação do R^+ (Na^+) é clara (indicada por **10** nas figuras). Parte do metal também está dispersa entre as redes principais de sílica (pico indicado por **2** nas figuras). Nos vidros contendo óxido de boro (FIG. 5b) há clara indicação da associação deste à rede de sílica (pico indicado por **3** nas figuras).

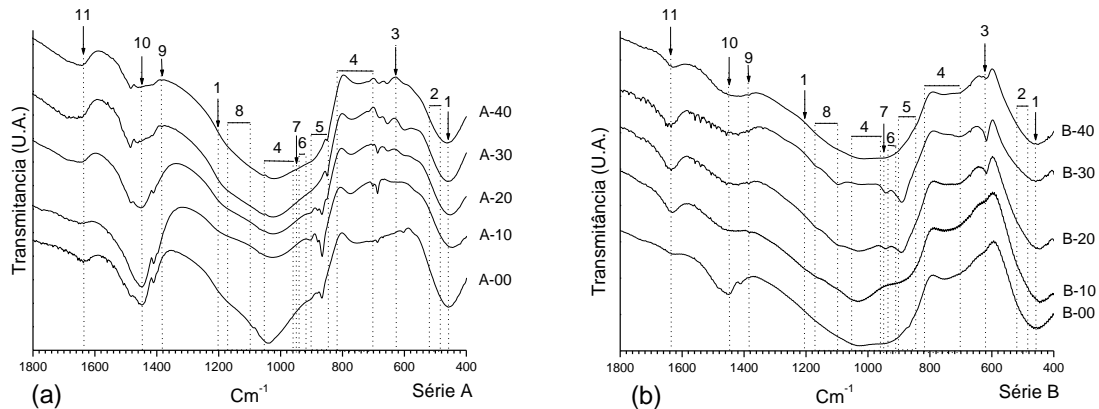


FIGURA 5 – Espectrogramas obtidos por FT-IR das amostras de vidros; (a) A00, A10, A20, A30 e A40; e , (b) B00, B10, B20, B30 e B40. Na figura os grupos funcionais observados são indicados por: 1 - Si-O,[Q⁴]; 2 – Óxidos de metais segregados; 3 - Si-O-B na rede vítrea; 4 – Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q⁰]; 6 - Si-O[NB],[Q¹]; 7 - Si-O[NB],[Q²]; 8 - Si-O[NB],[Q³]; 9 - B-O Segregado; 10 - Na-O; e, 11 – Água livre.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência química (ataque hidrolítico) são mostrados na TAB. 03 na FIG. 6a e 6b.

TABELA 3 – Taxa de dissolução obtidas no ensaio de ataque hidrolítico ([g/(cm².s)].10⁻⁷)

Tempo	24h	72h	168h	336h
A00	1,30	1,10	0,74	0,65
A10	2,40	3,30	2,00	1,80
A20	0,83	0,42	0,18	0,12
A30	0,71	0,38	0,20	0,16
A40	0,64	0,21	0,01	<0,01
B00	10,80	5,49	3,30	3,55
B10	5,20	3,51	3,28	2,52
B20	3,49	1,66	1,44	1,35
B30	0,82	0,32	0,29	0,20
B40	1,30	0,65	0,32	0,21

Os resultados indicam de modo geral a redução da taxa de dissolução com o tempo de ataque, compatível com a formação de camadas de gel passivador na superfície do vidro ⁽¹⁴⁾. Também é possível observar-se o aumento da solubilidade com a introdução de pequenas quantidades de R_xO_y (≈ 10% em massa) e compatível com a região do sistema quaternário propícia ao efeito percolativo (FIG.1) ao passo que esta reduz-se paulatinamente com o aumento de concentração destes óxidos, tendendo a estabilizar-se por volta dos 30 a 40% de adição. De modo geral os vidros contendo boro são mais

solúveis, e apenas os vidros B30 e B40 apresentam taxas de dissolução compatíveis com os vidros que não contém este óxido.

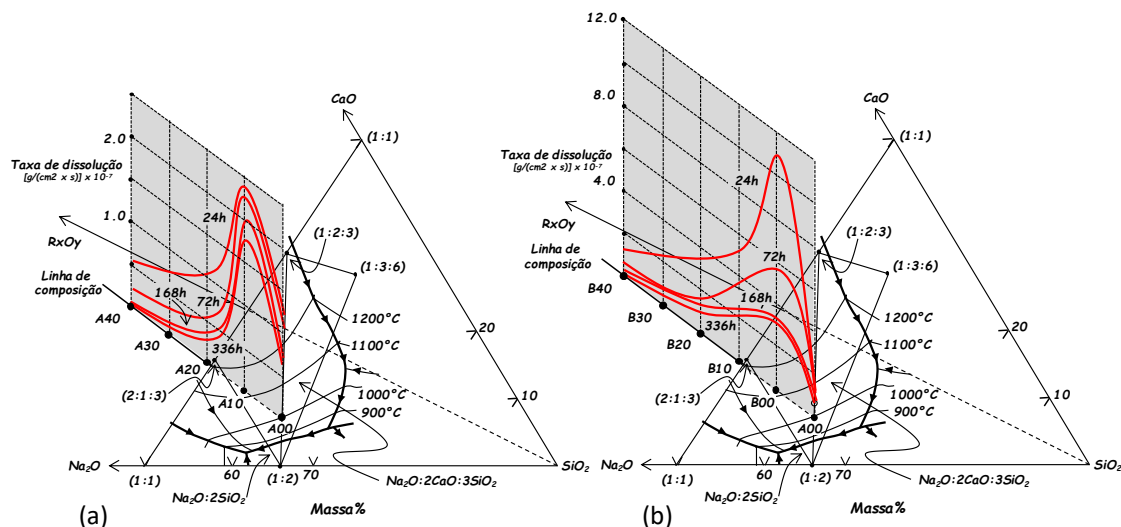


FIGURA 6 – Taxa de dissolução ($[g/(cm^2 \cdot s)] \cdot 10^{-7}$) em função da composição e do tempo: (a) A00, A10, A20, A30 e A40; e, (b) B00, B10, B20, B30 e B40.

Os espectrogramas FT-IR obtidos dos vidros após 336 horas de ataque hidrolítico são mostrados nas FIG. 7a e 7b. Para todos os vidros com baixa concentração de R_xO_y podemos observar intensas alterações nas ligações dos grupos de sílica Q⁰ e Q¹ e de certa forma nas Q² também (**5,6 e 7** nas figuras), quando comparados aos espectros das FIG. 5a e 5b. Por outro lado, nos vidros com maiores concentrações de R_xO_y (A20, A30, A40, B30, B40) onde este comportamento não é observado a resistência química é melhorada com a adição destes óxidos. Na FIG 7a, observa-se o Na⁺ menos fixo que nos vidros contendo B₂O₃ (**10** nas figuras), podendo indicar a interdependência destes dois cátions/óxidos no balanço de cargas da estrutura vítrea. Desta forma, haveria menos sítios onde os silicatos de metais de transição poderiam associar-se à rede principal destes vidros contendo B₂O₃ e isto poderia explicar a sua maior solubilidade.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência química (Ataque hidrolítico) são mostrados na TAB. 03 na FIG. 6a e 6b.

Na FIG. 8a que representa a densidade de ambas as séries de vidros, a maior densidade dos vidros sem adição de boro podem indicar um arranjo compacto dos vidros A00, A10, A20 e A30 em relação aos vidros A00, B10, B20 e B30. A estrutura mais aberta destes últimos justificaria também a menor resistência hidrolítica observada neste grupo.

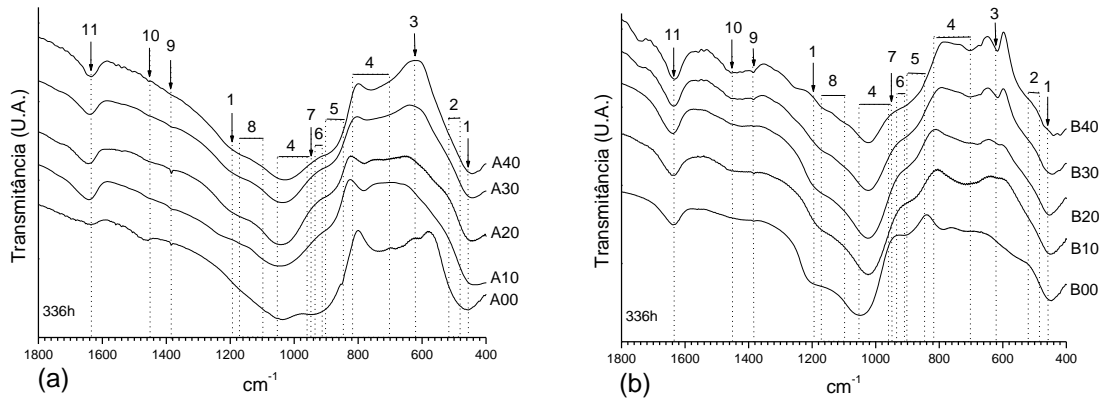


FIGURA 7 – Espectrogramas obtidos por FT-IR das amostras de vidros após 336h de ataque hidrolítico; (a) A00, A10, A20, A30 e A40; e , (b) B00, B10, B20, B30 e B40. Na figura os grupos funcionais observados são indicados por: 1 - Si-O,[Q⁴]; 2 – Óxidos de metais segregados; 3 - Si-O-B na rede vítrea; 4 –Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q⁰]; 6 - Si-O[NB][Q¹]; 7 - Si-O[NB],[Q²]; 8 - Si-O[NB],[Q³]; 9 - B-O Segregado; 10 - Na-O; e, 11 – Água livre.

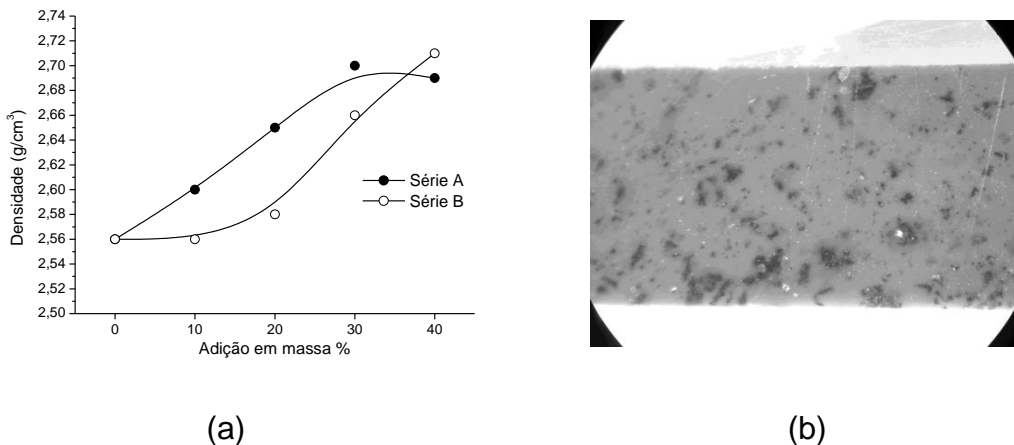


FIGURA 8 – (a) Resultado do ensaio de densidade para todos os vidros; e (b) Microscopia óptica de seção polida do vidro A40.

É interessante observar que a aproximação dos valores de resistência química observada em ambas as séries de vidros é coincidente com a aproximação dos valores de densidade. De forma que as densidades parecem se estabilizar para as altas concentrações de R_xO_y , onde também se observa o início da precipitação destes óxidos em fases cristalinas. A soma dos resultados apresentados pode levar à hipótese que em concentrações acima de $\approx 10\%$ em massa de R_xO_y ocorre a formação de uma sub-rede de silicatos de metais que a grosso modo, “preencheria” os espaços entre as estruturas vítreas principais (Q^4 , Q^3 e Q^2) impedindo a formação de canais de percolação de íons H^+ em meio aquoso e assim inibindo as fases iniciais do processo da

rede vítrea. Nos vidros A00, A10, A20, A30 e A40 a mobilidade do Na⁺ pode estar associada à menor necessidade destes no equilíbrio de cargas entre a rede vítrea por estar associada com a rede de silicatos de metais, enquanto nos vidros B00, B10 e B20, o B₂O₃ parece ser inibida tal associação ao passo que para os vidros A30 e A40, aparentam ser a transição entre ambos os comportamentos. A formação das sub-redes de silicatos está de acordo também com a segregação de fases observada em alguns vidros (FIG. 8b).

5. Conclusões

A existência de um arranjo próprio na estrutura vidros contenedores de óxidos R_xO_y em concentrações entre 10 e 40 % em massa foi indicada. Neste arranjo em particular há a formação de sub-redes de silicatos de metais. A presença de um formador secundário de vidros (B₂O₃) parece dificultar a integração da sub-rede de silicato de metais à rede vítrea principal. E considerando-se a composição estudada existe provavelmente uma divisão no comportamento dos vidros do sistema quaternário CaO:Na₂O:SiO₂:R_xO_y, onde abaixo de 10% em massa de R_xO_y, a dissolução do vidro é facilitada e acima deste valor, dificultada.

6. Agradecimentos:

Os autores agradecem à Capes, CNPq, Fapesp, e IPEN-CCTM.

7. Referencias:

01. 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, p. 225–239, 2003.
02. 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.
03. Barbieri, I.; 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.
04. Moya, s.j. esteban-tejeda, I. Pecharroman, c. Mello-castanho, s.r.h. silva, a.c. malpartida, f. Glass Powders with a High Content of Calcium Oxide:A Step Towards a “Green” Universal Biocide. *Adv. Eng. Mat.*, v. 6, p.13, 2011.
05. Silva, A.C.; Mello-Castanho, S.R.H.; Cubillo, A.E; Pecharroman, C.; Moya, J. S.; Vidrios de silicato a partir de residuos galvánicos con alto contenido en Cr y Ni. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. , v.45, p.52 57, 2006.
06. Jones, J.R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, v.9, p.4457-4486, 2013.
07. Tilocca, a. Models of structure, dynamics and reactivity of bioglasses: a review. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p.6848–6858, 2010

08. Silva, A.C.; Setz, L.F.G.; Santos, S.C.; Braga, F.J.C.; Mello-Castanho, S.R.H. Vidros com efeito percolativo: Possível modelo composicional; In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. Anais do 58º Cong. Bras. de Cerâmica, Metallum, 2014.
09. SILVA, A. C. **vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais a partir de resíduos industriais**. 2008. Tese (Doutorado) – IPEN, São Paulo.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, Brazil: ABNT, 1987. (NBR 1004).
11. Levin, E. M. Robbins, C. R. and McMurdie, H. F, Fig.5321. in: *Phase diagrams for ceramists*, ed.; Reser, M. K., .American Ceramic Society, Ohio,1964, v.4.
12. Levin, E. M. Robbins, C. R. and McMurdie, H. F, Fig.0606, in: *Phase diagrams for ceramists*, ed.; Reser, M. K., .American Ceramic Society, Ohio,1964, v.5.
13. 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.
14. Navarro, J. M. F. *El Vidrio*. Madrid, Espanha.: Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundacion Centro Nacional del Vidrio, 1991.
15. Jiawei, s. Kwansik, c. Myung-jae, s. Vitrification of liquid waste from nuclear power plants. **J. Nucle. Mater.** v. 297, p. 7-13, 2001.
16. 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.
17. Silva, A.C. Mello-Castanho, S. R. H. Silicate Glasses Obtained from fine Silica Powder Modified with Galvanic Waste Addition, **J. Non-Cryst. Solids**, v.348, p.211–7, 2004.
18. Sigoli, F. A., Kawano, Y., Davolos, M. R. and 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.
19. MacDonald, S. A., Schardt, C. R., Masiello, J. H. and Simmons, J. H.;Dispersion analysis of FT-IR reaction measurements in silicate glasses. **J.Non-Cryst. Solids**, v. **275**, p.72–82. 2000.
20. Zayas, M. E., Arizpe-Chavez, H., Espinoza-Beltran, F. J., Diaz-Flores, L.L., Yanez-Limon, J. M. and Gonzales-Hernandez, J., Spectroscopic studies on $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with different Ag concentration using silica obtained from wastes of a geothermal plant. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 324, p. 67–72. 2003.

Abstract

The stabilization of industrial residues containing transition metals by means of vitrification processes is of relevance for both public and environmental health. The success of these actions depends on the resulting material presenting the necessary chemical stability against corrosive media. Once dispersed in the molten glass, the transition metals can assume coordinates allowing them to take part in the cooled vitreous structure. In this way the oxides of these metals (Cr, Ni, Cu, Zn) Considered generically as R_xO_y , oxides and interact with the system $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ resulting in the quaternary system $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{R}_x\text{O}_y$ in which suitably formulated compositions may exhibit appreciable chemical resistance. In the present work a composition of vitreous matrix $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ (10:30:60 wt%) received additions of transition metals (R_xO_y) from industrial waste (galvanic waste) between 10 and 40 wt% in order to start the exploration of the region where the incorporation of the R_xO_y in the system $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{R}_x\text{O}_y$ with increase in chemical resistance. This study aims to start the construction of an adequate tool for the formulation of glasses intended for the incorporation of transition metals. The glasses were obtained by melting (1500°C) in alumina crucibles followed by “Quenching” in steel mold. The characterization of the glasses was performed by X-ray diffraction (XRD), by infrared in the Fourier transform (FT-IR) and hydrolytic resistance. The results indicated changes in the distribution between the Q^3 and Q^2 silica species In the glass network and the increase of chemical stability due to the R_xO_y incorporation.

Keywords: Vitrification, vitreous structure, industrial waste