



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO GALVÂNICO EM VIDRO
SILICATO OBTIDO A PARTIR DE FINOS DE SÍLICA

ANTONIO CARLOS DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientadora:
Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho

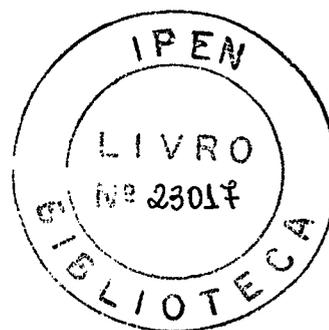
São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO GALVÂNICO EM VIDRO
SILICATO OBTIDO A PARTIR DE FINOS DE SÍLICA**

ANTONIO CARLOS DA SILVA



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho

São Paulo

2004

Exemplar revisado pelo autor

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai (em memória) e à minha mãe, por tudo que eles significam para mim.

Agradecimentos

Agradeço a todos os doutores, funcionários e colegas do IPEN, USP, ABCP, MK8 e outros, que direta ou indiretamente e, com desprendimento, cooperaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus parentes, amigos e especialmente a minha noiva, Regina, pelo seu carinho e apoio.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas, no qual realizei este estudo.

E finalmente, agradeço a minha orientadora, Dr^a Sonia R. H. de Mello Castanho, pela amizade e a oportunidade de crescimento pessoal que me proporcionou, enquanto trabalharmos juntos neste projeto.

Incorporação de resíduo galvânico em vidro silicato obtido a partir de finos de sílica

Antonio Carlos da Silva

RESUMO

Entre os resíduos industriais, os rejeitos galvânicos têm recebido particular atenção, devido à natureza de seus constituintes. Estes resíduos, em geral, apresentam uma alta concentração de metais alcalinos e de transição. Quando descartados ou estocados inadequadamente estes poderão ser liberados para o meio ambiente, causando danos ecológicos e à saúde.

Como uma interessante opção tecnológica para o tratamento e inertização dos rejeitos galvânicos, foi estudada a vitrificação deste resíduo juntamente com os resíduos finos de sílica retidos em filtros-manga (ambos resíduos perigosos classe I, ABNT). Foi empregado também na vitrificação finos de feldspato, para simular um resíduo de corte e polimento de granito.

Foi estudada a incorporação destes resíduos perigosos em duas matrizes diferentes de vidro silicato. Uma produzida a partir do resíduo de finos de sílica e feldspato e outro com a mesma composição, mas onde parte do conteúdo de sílica foi substituído por boro, ambas formuladas a partir da composição básica dos vidros soda-cal. Obtiveram-se vidros com até 40% em massa de resíduo sólido galvânico adicionado. A caracterização dos vidros obtidos com a incorporação destes resíduos foi realizada utilizando-se as técnicas de espectrofotometria no infravermelho (FTIR), fluorescência de Raios-X (FRX), difração de Raios-X (DRX) e ensaios de resistência eletrolítica, resistência ao ataque ácido e ao ataque alcalino. Estudou-se o arranjo estrutural e a estabilidade do produto obtido quando exposto a ambientes agressivos.

Solid galvanic wastes incorporation in silicate glass obtained from silica fine wastes.

Antonio Carlos da Silva

ABSTRACT

In the scope of industrial solid wastes, galvanic have been received a special care, because of the nature of their components. These wastes, in general, present a high concentration of alkaline and transition metals, that may cause ecologic and health damages if released in the environment.

The inertization of galvanic solid wastes by glassing with fine silica powders, rest from filter-sleeve was investigated as an interesting and technological option for the treatment of these wastes.

This work presents an study of incorporation of these harmful wastes in two different glass-silicate matrixes. One of them produced from fine silica powders rest and feldspar, and the other one, with the same composition, but a part of silica contents was replaced by boron. Both glasses formulated from soda-lime basic glasses forms. The study showed that glasses can be obtained with up to 40-wt% of galvanic solid waste addition. For samples characterization were used FTIR, XRF and XRD methods. Hydrolytic, acid and alkaline attack experiments were also conducted. The structural arrangement and the stability of formed products, in aggressive environments, were also analyzed.

Sumário

	Página
1	Introdução..... 01
2	Objetivo..... 04
3	Revisão da literatura..... 05
3.1	Resíduos sólidos industriais..... 05
3.1.1	Resíduo sólido galvânico..... 06
3.1.2	Resíduo sólido de finos de sílica..... 08
3.2	Vidros..... 09
3.2.1	Tipos de vidros..... 09
3.2.2	Formação e estrutura dos vidros silicato..... 10
3.2.3	Resistência química e dissolução dos vidros silicato..... 19
3.2.3.1	Difusão da água e trocas com hidrogênio..... 19
3.2.3.2	Hidrólise da rede do vidro..... 21
3.2.3.3	Formação de camada amorfa superficial..... 21
3.2.3.4	Ataque da rede estrutural pelos ions OH ⁻ 22
3.2.4	Obtenção de vidros silicato pelo processo de fusão..... 22
3.2.5	Matérias-primas para a produção de vidros silicato soda-cal..... 24
3.5.1	Vitrificantes..... 25
3.5.2	Fundentes..... 26
3.5.3	Estabilizantes..... 26
3.5.4	Colorificantes..... 27
4	Materiais e métodos..... 29
4.1	Materiais..... 29
4.1.1	Resíduos industriais..... 29
4.1.2	Reagentes 29
4.2	Cálculos das composições dos vidros..... 30
4.2.1	Estudo das formulações de vidros baseadas no sistema SiO ₂ :CaO;Na ₂ O..... 32
4.2.2	Estudo das adições de potássio baseadas no sistema K ₂ O:Na ₂ O:SiO ₂ 35
4.2.3	Estudo das adições de potássio baseadas no sistema B ₂ O ₃ :CaO:SiO ₂ 36
4.2.4	Estudo da influência do feldspato nos vidros resultantes..... 38
4.2.5	Estudo de vidros silicatos com adição de lodo galvânico..... 39

4.3	Procedimento Experimental.....	41
4.3.1	Ensaio de fusão.....	41
4.3.2	Caracterização.....	42
4.3.2.1	Fluorescência de raios-X.....	42
4.3.2.2	Análise por difração de raios-X.....	43
4.3.2.3	Espectrofotometria no infra-vermelho (FTIR).....	43
4.3.2.4	Resistência hidrolítica.....	45
4.3.2.5	Resistência ao ataque alcalino.....	47
4.3.2.6	Resistência ao ataque ácido.....	48
4.3.2.7	Densidade hidrostática.....	49
4.3.2.8	Microscopia óptica de luz transmitida (MOLT).....	49
5	Resultados e discussão.	50
5.1	Caracterização das matérias-primas.....	50
5.2	Fusões de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{:CaO:Na}_2\text{O}$	51
5.3	Fusões de vidros do sistema $\text{K}_2\text{O:Na}_2\text{O:SiO}_2$	52
5.4	Fusões de vidros soda-cal modificados com óxido de boro.....	53
5.5	Fusões de vidros contendo feldspato.....	53
5.6	Fusão dos vidros silicato com adições de lodo galvânico.....	54
5.7	Caracterização dos vidros obtidos.....	55
6	Conclusões.....	70
7	Temas sugeridos para trabalhos futuros.....	72
8	Referências bibliográficas.....	73
10	Anexos.....	81

Índice de figuras

	Página
Figura 01: Diagrama da temperatura x volume específico.....	11
Figura 02: Diagrama da temperatura x calor específico.....	11
Figura 03: Escala de eletronegatividade de Pauling.....	14
Figura 04: Esquema representativo de um tetraedro de SiO ₄	15
Figura 05: Esquema exemplificando a ligação entre tetraedros de sílica.....	15
Figura 06: Representação esquemática de um vidro de sílica modificado pela incorporação de Na ₂ O.....	17
Figura 07: Representação esquemática de um vidro silicato contendo Na ₂ O, CaO e Al ₂ O ₃	17
Figura 08: Fluxograma demonstrativo da rota seguida para o desenvolvimento das formulações de vidros.....	31
Figura 09: Diagrama Na ₂ O:CaO:SiO ₂ com indicação das composições selecionadas.....	33
Figura 10: Diagrama de fases binário Na ₂ O.2SiO ₂ - Na ₂ O.2CaO.3SiO ₂ que representa a isopleta do sistema Na ₂ O:CaO:SiO ₂	34
Figura 11: Diagrama K ₂ O:CaO:SiO ₂ com indicação das composições estudadas F, G, H, I e J.....	36
Figura 12: Diagrama B ₂ O ₃ :CaO:SiO ₂ com indicação das composições selecionadas.....	37
Figura 13: Diagrama CaO:Na ₂ O:SiO ₂ onde N' indica as proporções entre estes três óxidos na composição N.....	38
Figura 14: Forno Lindenbergl/Blue M.- Blue M electric CP 56724C.....	41
Figura 15: Desenho do molde utilizado para o estudo de fusão dos vidros.....	42
Figura 16: Aparelho de extração tipo "Soxlet".....	47
Figura 17: Vidros obtidos das series K e N.....	54
Figura 18: Variação mássica dos óxidos de metais provenientes do RSG, entre a composição formulada e a encontrada nos vidros obtidos FRX.....	57
Figura 19: Espectros de difração de Raios - X obtidos a partir dos vidros fundidos de composição K, KF, KFR20, KFR30 e KFR40.....	58
Figura 20: Espectros de difração de Raios - X obtidos a partir dos vidros fundidos de composição N, NF, NFR10, NFR20, NFR30 e NFR40.....	50
Figura 21: Valores do ensaio de densidade hidrostática dos vidros obtidos....	59
Figura 22: Gráfico da análise por FTIR das amostras KF, KFR10 e	

	KFR40.....	60
Figura 23:	Gráfico da análise por FTIR das amostras NF, NFR10 e NFR40.....	60
Figura 24:	Taxa de dissolução (* $[g/(cm^2 \times s)] \times 10^{-7}$) em função do Tempo das composições da serie K.....	63
Figura 25:	Taxa de dissolução (* $[g/(cm^2 \times s)] \times 10^{-7}$) em função do Tempo das composições da serie N.....	63
Figura 26:	Foto com aumento aproximado de 100 vezes da seção transversal de corpo de prova após ataque hidrolítico por durante dias, da amostra KFR10, com espessura aproximada de 1,0mm....	65
Figura 27:	Foto com aumento aproximado de 100 vezes da seção transversal de corpo de prova após ataque hidrolítico por durante dias, da amostra KFR40, com espessura aproximada de 1,0mm....	65
Figura 28:	Variação do pH do meio aquoso em função do tempo de ataque hidrolítico dos vidros da serie K	66
Figura 29:	Variação do pH do meio aquoso em função do tempo de ataque hidrolítico dos vidros da serie N.....	66
Figura 30:	Gráfico da análise por FTIR da camada superficial após o ataque hidrolítico por 14 dias das amostras KF, KFR10, NF e NFR10.....	68
Figura 31:	Perdas de massa nos ensaios de resistência ao ataque alcalino e de resistência ao ataque ácido (mg/dm^2).....	69

Índice de tabelas

	Página
Tabela 01: Número de coordenação e energia de ligação de óxidos.....	14
Tabela 02: Variação da viscosidade (η) em várias temperaturas em um processo normal de fabricação de um vidro soda-cal.....	24
Tabela 03: Intervalo de composições típicas para de vidros soda-cal.....	32
Tabela 04: Composições de vidro soda-cal estudadas.....	34
Tabela 05: Composições calculadas com o uso de misturas de óxidos modificadores Na_2O e K_2O como fundentes.....	35
Tabela 06: Composições formuladas para os estudos de fusão (% em massa).....	40
Tabela 07: Assinaturas de FTIR para compostos de vidros de sílica.....	44
Tabela 08: Classificação de vidros segundo a resistência ao ataque alcalino..	48
Tabela 09: Classificação dos vidros em função de sua resistência ao ataque por ácido clorídrico 6,0 M.....	49
Tabela 10: Principais constituintes dos materiais de partida em óxido (%mássica).....	51
Tabela 11: Análise química dos vidros de composição K, KF, KFR10, KFR20, KFR30 e KFR40 por fluorescência de Raios-X (em % mássica).....	55
Tabela 12: Análise química dos vidros de composição N, NF, NFR10, NFR20, NFR30 e NFR40 por fluorescência de Raios-X (em % mássica).....	55

Índice de Equações

	Página
I Determinação da Resistência hidrolítica.....	46
II Determinação da densidade pelo método hidrostático.....	49

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

1- 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.

O desenvolvimento econômico, ambientalmente sustentável tem se revelado um tema da maior relevância e atualidade, dada a arriscada convivência de toda a sociedade com os crescentes problemas de contaminação ambiental. Essa preocupação tende a se efetivar na medida em que, a sociedade passa a desejar um meio ambiente mais saudável e seguro, solicitando dos organismos de fiscalização, um maior rigor e eficiência, tendo inclusive como consequência, o comprometimento da imagem institucional das empresas infratoras, descompromissadas com a destinação segura de seus poluentes. A própria busca de certificações ISO 9000 e ISO 14000, visa uma política mais duradoura e transparente, aplicada à gestão ambiental. Por outro lado, o gerenciamento dos resíduos industriais de forma adequada e segura, implica em considerações complexas, de ordem sanitária, ambiental, mercadológica, econômica, industrial, tecnológica e cultural.

Sob o ponto de vista estritamente ecológico, as ações que visam a prevenção e a redução da geração dos resíduos são indubitavelmente as melhores opções. Entretanto, nem mesmo os mais avançados programas de redução, são eficazes na eliminação de materiais descartados. As técnicas mais usuais para gestão destes materiais nem sempre satisfazem, simultaneamente, os aspectos ambientais, técnicos e econômicos. Atualmente, há uma tendência mundial de buscar solucionar estas questões, utilizando-se a estratégia da incorporação de resíduos sólidos industriais em novos produtos ou materiais para uma dada aplicação ou a adoção de processos que priorizem a inertização de resíduos de maneira a evitar ou reduzir o risco de contaminação, quando em contato com o meio ambiente. Neste caso, muitas vezes, utilizando-se processos que promovam a transformação tanto física como química do rejeito, tendo como objetivos a adequação dos mesmos para uma dada aplicação, ou ainda, para uma deposição ambientalmente menos comprometida ^(01, 02, 03).

No caso específico dos resíduos sólidos galvânicos gerados pelas indústrias metalúrgicas e dos resíduos finos de sílica originados nas indústrias de cerâmicos, ambos resíduos de alta periculosidade, uma alternativa técnica e economicamente interessante, e que está de acordo com as novas tendências, é o processo de vitrificação. Estes resíduos despertam particular interesse por serem de difícil tratamento por outras técnicas usuais; por apresentarem altos volumes de geração, e confirmado risco ao meio ambiente, à saúde humana e animal. Os resíduos sólidos galvânicos apresentam em geral, em sua composição, metais pesados, considerados tóxicos e por esse motivo têm seu descarte normal no ambiente, proibido pela legislação. O armazenamento ou estocagem é a opção legalmente aceita e muito utilizada pelos produtores. Entretanto, esta opção envolve custos acumulativos, que vêm representando para as empresas um preocupante e crescente "passivo ambiental" ^(04,05,06). Os resíduos finos de sílica, embora quimicamente inertes, ao serem inalados, comprovadamente irão provocar graves enfermidades, tal como a silicose ⁽⁰⁷⁾. Entretanto, estes resíduos

apresentam um grande potencial de utilização na fabricação de vidros silicato, atuando como matéria prima básica. A estes resíduos pode-se acrescentar feldspato obtido pela moagem de rochas graníticas, como auxiliar no processo de vitrificação e fonte complementar de matérias-primas de baixo custo para o fabrico de vidros ⁽⁰⁸⁾.

O processo de inertização de resíduos de natureza perigosa envolvendo a técnica de vitrificação não é recente. Esta rota foi originalmente desenvolvida e aplicada para o tratamento de resíduos sólidos radioativos e recentemente, também vem sendo estudada e aplicada em diversos países para a inertização de cinzas geradas em incineradores de lixo urbano, lodos de esgoto, borras ricas em chumbo acumuladas em depósitos de combustíveis e de resíduos da fundição de metais ^(09,10,11,12,13,14,15,16,17). A tecnologia de vitrificação está disponível para converter a baixos custos, diferentes resíduos de composições químicas complexas e de natureza perigosa. Por outro lado, a perspectiva de reutilização e exploração comercial do vidro resultante permite substancial valorização do resíduo em questão ^(18,19,20,21).

O vidro é um material particularmente atrativo para aplicações em inertização de resíduos, devido ao conjunto de suas propriedades químicas e físico-químicas, que reúnem uma série de características, tais como: um bom comportamento durante a fusão, homogeneidade, durabilidade, estabilidade às ações do meio ambiente entre outras. Em adição, o arranjo estrutural de seus átomos permite incorporar em sua composição concentrações variáveis de diferentes elementos da tabela periódica, incluindo os íons de metais tóxicos, tais como: cobre, chumbo, níquel, cromo, etc., aumentando a resistência química e estabilidade ambiental destes materiais ^(22,23,24).

Os principais fatores motivadores deste estudo utilizando tais técnicas são: eliminação de resíduos, redução de volume, uso de matéria-prima de custo mínimo e conservação dos recursos naturais.

2- Objetivo

Neste trabalho foi estudada a obtenção de vidros silicato utilizando resíduos finos de sílica, com boa resistência a meios agressivos, os quais são capazes de incorporar e inertizar ambientalmente resíduos sólidos galvânicos.

3 – Revisão da literatura

3.1 – Resíduos sólidos industriais

Em termos mundiais, há uma grande variedade de parâmetros, muitas vezes complexos, para se definir o grau de periculosidade de um resíduo. No Brasil, os resíduos industriais são classificados em função de sua composição e estado de agregação, segundo as listagens publicadas na norma NBR 10.004 ⁽²⁵⁾, editada pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. De acordo com esta norma, e tendo como base o estado de agregação, um resíduo industrial pode ser classificado em resíduos sólidos ou em resíduos não sólidos, sendo os primeiros, os materiais de interesse para este trabalho. Ainda segundo a NBR 10.004 ⁽²⁵⁾, são considerados resíduos sólidos aqueles que se encontram nos estados sólidos e semi-sólido, e estes, por sua vez, são classificados conforme a periculosidade que apresentam:

- Resíduos classe I – perigosos. São resíduos que devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública. O que significa que podem provocar ou contribuir para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças, incluindo a possibilidade de apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada;
- Resíduos classe II - não inertes. Constituem um grupo de resíduos que não se enquadram segundo a norma, como perigosos e nem como inertes, mas apresentam também características perigosas e

poluentes em concentrações superiores àquelas estabelecidas para esta classe;

- Resíduos classe III – inertes. São aqueles nos quais os constituintes dos resíduos, quando submetidos aos ensaios de solubilização constantes na norma NBR 10.006 ⁽²⁶⁾, ou seja, solubilizados em água destilada, ou deionizada à temperatura ambiente, não apresentam concentrações de impurezas superiores aos padrões de potabilidade da água, indicados pela norma NBR 10.004 ⁽²⁵⁾, excetuando-se os aspectos de cor, turbidez e sabor.

Segundo uma pesquisa realizada pela Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, somente no estado de São Paulo são gerados 535 mil toneladas anuais de resíduos classe I, sendo que deste total 187 mil toneladas são geradas na região metropolitana da cidade de São Paulo. Este levantamento foi realizado no ano de 1993, porém ainda permanece, até o momento, praticamente como o único referencial sobre a quantidade de resíduos industriais gerados no estado de São Paulo ^(04,05,06).

3.1.1 - Resíduo sólido galvânico

Os processos galvânicos são tratamentos químicos superficiais que visam a decapagem (limpeza superficial) e/ou o recobrimento por processos de deposição eletroquímica em superfícies metálicas ou imersão das peças de metal em banhos eletroquímicos (cromeação, niquelação, zincagem, anodização, etc.). Como superfícies metálicas, pode-se considerar os componentes ou peças, em qualquer etapa do processo da fabricação até um produto final. A limpeza destas superfícies antes do recobrimento eletroquímico, envolve a retirada de material orgânico, óxidos metálicos e outros produtos de corrosão ou de preparação. Em geral, a peça metálica, após o recobrimento superficial, é novamente submetida a processos de limpeza ou lavagem, para interromper a reação eletroquímica ou ainda, eliminar excessos e uniformizar a quantidade de material depositado. Neste caso, a água de lavagem irá conter parte dos constituintes utilizados para recobrimento

(ex: Cr, Cu, Ni, Zn, etc.). Associados a estes metais, também estão presentes nas águas de lavagem os componentes utilizados para neutralizar a suspensão, ou seja, interromper o processo. Estes componentes são geralmente constituídos por íons de metais alcalinos e ânions tais como os nitratos, os sulfatos entre outros.

Obrigatoriamente, as águas de lavagem ou águas servidas, devem ser submetidas a tratamentos químicos antes de serem descartadas. Este tratamento é constituído pela adição aos efluentes de cal, sais e hidróxidos que têm por função, formar complexos com os metais presentes, visando à deposição da fase sólida e formação do chamado lodo ou lama galvânica. Como consequência, os metais inicialmente dissolvidos são precipitados na forma de lodo galvânico alcalino. A remoção desta lama após a neutralização é feita por decantação ou sedimentação em tanques adequados e, às vezes, por filtração.

O lodo, ou lama galvânica, devido à sua composição, é considerado resíduo pertencente à classe I ou II. Por este motivo, estes resíduos não podem ser normalmente descartados para o ambiente. A legislação faz com que se cumpra a norma ABNT 10.004 ⁽²⁵⁾, que determina que estes resíduos devem ser armazenados em depósitos com áreas controladas. Em geral, por questões econômicas e de espaço, é realizada a extração de parte da água, utilizando-se filtros prensa, onde as tortas resultantes (a parte sólida) são acondicionadas em sacos plásticos antes do depósito final. Apenas na planta industrial onde foram gerados os resíduos deste tipo utilizados neste estudo, são acondicionados e encaminhados para armazenagem, 14,5 toneladas ao mês de lodo galvânico ⁽²⁷⁾.

Este tipo de resíduo é um material muito interessante para ser submetido a processos de vitrificação, destacando-se a possibilidade da vitrificação inertizar seus constituintes, contribuindo para a redução e/ou eliminação do fator toxicidade e também pelo fato da composição média

característica dos resíduos galvânicos, se incorporados à composição dos vidros, pode melhorar as características finais deste produto.

3.1.2 - Resíduo sólido de finos de sílica

A sílica pura ou na forma combinada (silicatos, argilominerais) constitui uma das matérias primas básicas na indústria cerâmica ^(28,29). Entretanto, a maioria dos processos que requerem a obtenção de uma massa cerâmica com características e composições bem determinadas faz com que seja necessário submeter as matérias primas como recebidas a operações de condicionamento como, por exemplo, moagem e classificação granulométrica, antes de serem adicionadas na composição de processo. Durante tais operações, mesmo realizadas em condições otimizadas, ocorre a formação de partículas de sílica muito finas que são arrastadas com facilidade formando suspensões no ar. Na indústria, nos processos de moagem e classificação em grande escala, a emissão destas partículas na atmosfera é reduzida com a utilização de filtros, por exemplo, do tipo manga, na saída dos classificadores granulométricos. Esta fração de sílica retida nos filtros manga chega em muitos casos, a atingir valores da ordem de algumas dezenas de toneladas/mês. Para se ter uma idéia, uma indústria de louças para sanitários chega a gerar cerca de 20,0 toneladas/mês em sua planta industrial ⁽²⁷⁾. Estes finos, nem sempre podem ser totalmente reincorporados às linhas normais dos processos de fabricação, pois muitas vezes, critérios como o controle restrito de granulometria, definem as características do processo utilizado e/ou das desejadas para produto final.

O volume de geração de tais resíduos é preocupante sob dois aspectos: o fator toxicidade que é fundamental, pois se freqüentemente inalado certamente causará graves distúrbios ao aparelho respiratório ⁽⁰⁷⁾ e a área ocupada pelos depósitos que os recebem, muitas vezes ainda abertos na atmosfera, e que são hoje uma preocupação concreta da

indústria cerâmica, principalmente, as localizadas próximas a centros urbanos e de distribuição.

3.2 – Vidros

O vidro é um dos materiais mais versáteis e freqüentemente utilizados desde a antiguidade, por permitir grandes variações em sua composição química e assim, adaptar-se a uma infinidade de usos. Constitue um grupo de materiais com característica estrutural amorfa e apresenta um conjunto de propriedades que não o define totalmente nem como líquido, nem como sólido cristalino. Considerando-se a sua distribuição atômica, o vidro se assemelha mais aos líquidos, que aos sólidos cristalinos. Também não apresenta à pressão constante, a temperatura característica e definida, de transformação de estado sólido-líquido, como ocorre em materiais cristalinos. Por outro lado, ao apresentar rigidez e uma certa elasticidade, se assemelha aos sólidos cristalinos. Em adição, devido à sua natureza amorfa, não fratura em direções preferenciais e pode fluir sob a ação de uma elevada tensão de cisalhamento, como ocorre no metais ^(30,31,32).

3.2.1- Tipos de vidros

Vários tipos de vidros podem ser produzidos com características distintas, como resultado das inúmeras possibilidades de composição química e da história de processo utilizado. Dentre estes, a família dos vidros silicatos obtidos por fusão e resfriamento é a mais usual. De acordo com as suas formulações, a família dos vidros silicatos é classificada, por sua vez, em quatro grupos principais: vidro silicato tipo soda-cal; vidro silicato com chumbo; vidro tipo boro-silicato; e vidro tipo alumino-silicato. Os vidros silicato, tipo soda-cal, representam a quase totalidade da produção industrial de vidros, sendo os mais utilizados em aplicações diversas, tais como: embalagens, vidros domésticos, vidros

planos, lâmpadas incandescentes, entre outras. Sua constituição tem como óxidos principais o SiO_2 , o Na_2O e o CaO , podendo apresentar quantidades menores de outros óxidos, como o de Al_2O_3 e MgO . Os vidros silicato, tipo boro-silicato são comumente empregados em vidrarias de laboratório. Neste estudo, a ênfase foi dada aos vidros soda-cal e a variações deste, com adição de boro ^(30,31).

3.2.3 – Formação e estrutura dos vidros silicato

Em geral, os líquidos ao serem resfriados, tendem a formar uma estrutura ordenada, ou seja, cristalina. Os líquidos formadores de vidro, ao serem resfriados a uma velocidade adequada, conservam uma estrutura amorfa, similar à desordem estrutural apresentada no estado líquido. Este fato é atribuído à alta viscosidade destes líquidos em intervalos de temperaturas próximas à sua solidificação ou re-ordenamento estrutural, conhecida como faixa transição vítrea (T_g) ⁽³²⁾.

Sob o ponto de vista termodinâmico, a solidificação do material ocorre devido à rápida retirada de energia do sistema, durante o super-resfriamento. Sob o ponto de vista da cinética de formação, o líquido formador de vidro ao ser super-resfriado até a solidificação, apresenta um acentuado gradiente de viscosidade, atingindo diferenças de diversas ordens de grandeza ⁽³³⁾, em um curto espaço de tempo. Esta rápida variação da viscosidade do líquido impede que ocorra o re-ordenamento atômico, necessário para que se estabeleça o processo de formação de núcleos estáveis e crescimento das fases cristalinas, que é característica estrutural dos cristais sólidos.

Nas figuras 01 ^(30,32) e 02 ⁽³⁰⁾ são mostrados, de uma maneira esquematizada, os possíveis comportamentos de variação de volume específico em função da temperatura e calor específico em função da temperatura respectivamente, em relação à velocidade de resfriamento de um líquido a partir de seu estado fundido (T_f), ponto A, até o seu estado solidificado, ponto D (sólido cristalino) ou ponto F (vidro).

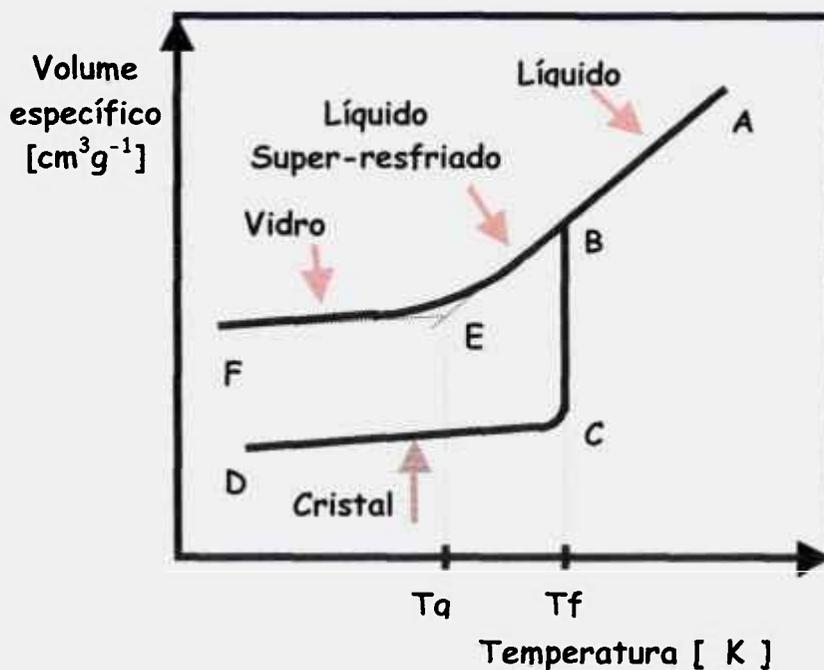


Figura 01 – Diagrama da temperatura x volume específico, mostrando a relação entre líquido, sólido e estado vítreo ^(30,32). (T_f - a temperatura de fusão; T_g – “intervalo” da temperatura de transição vítrea).

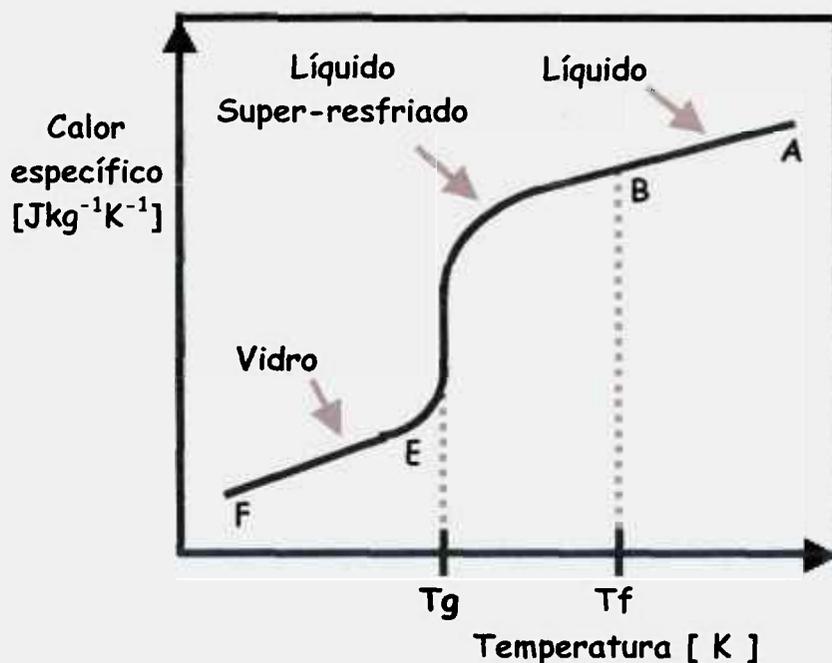


Figura 02 – Diagrama da temperatura x calor específico, mostrando a relação entre líquido, sólido e estado vítreo ⁽³⁰⁾. (T_f - a temperatura de fusão; T_g – “intervalo” da temperatura de transição vítrea).

Um líquido (A), ao ser resfriado, apresenta redução de seu volume, de acordo com o segmento AB. Se a velocidade de resfriamento for suficientemente lenta, o re-ordenamento cristalino ocorre normalmente pela formação de núcleos estáveis e crescimento destes na temperatura T_f . Esta temperatura permanece constante até que o processo de mudança de estado seja concluído (segmento BC). Ao diminuir esta temperatura, observa-se que a redução de volume (contração) do sólido continua, como representado pelo segmento CD. Se a velocidade de resfriamento, a partir do líquido, for suficientemente alta, o processo de nucleação-crescimento de cristais não ocorre. Com a rápida retirada de calor (segmento AE), a retração do material continuará ocorrendo até próxima à temperatura T_g . A partir desta temperatura, os processos de difusão e reordenamento atômico ficam praticamente impedidos de ocorrerem devido à alta viscosidade, representado pela mudança de inclinação da curva (segmento E), onde se observa que, a variação da taxa de retração com a redução da temperatura é menor quando comparada à do processo de formação de sólido cristalino. A temperatura T_g é chamada de temperatura de início de transição vítrea. Em temperaturas inferiores a T_g , este material assim resfriado é considerado um vidro. Na temperatura T_g , para vidros silicatos a viscosidade é da ordem de 10^{13} Poise.

Entretanto, o rápido resfriamento de uma substância altamente viscosa, não é uma condição suficiente para a formação de vidro. O fenômeno de vitrificação depende da interação entre os óxidos envolvidos e também de suas características moleculares.

A formação de vidros passou a ser estudada, com mais atenção, com o aperfeiçoamento das técnicas de difração de raios X. Desde então, várias teorias foram propostas para explicar a sua estrutura. Entretanto, todas elas se fundamentam na teoria inicial apresentada por Zachariasen, formulada em 1932⁽³⁴⁾. Esta teoria propõe, que os átomos presentes no vidro formam uma estrutura conectada, sem uma ordem periódica e contendo uma energia de ligação comparável à da forma cristalina correspondente ao material. O número de coordenação de um átomo

determina, segundo esta teoria, se ele está ou não participando da estrutura do vidro. Zachariasen propôs quatro regras para um óxido formar a estrutura desordenada do vidro:

- 1) cada átomo de oxigênio deve estar ligado no máximo a dois cátions;
- 2) o número de átomos de oxigênio ligados a um cátion deve ser pequeno, ou seja, três ou quatro;
- 3) para formar uma rede tridimensional, o oxigênio do poliedro deve compartilhar os vértices, nunca as arestas;
- 4) pelo menos três vértices devem ser compartilhados.

Com o compartilhamento dos vértices entre os poliedros, forma-se a rede desordenada, que se prolonga em todas as três dimensões, e por consequência ocorre a formação de espaços entre os poliedros que formam o vidro.

A coesão deste tipo de material é assegurada por ligações covalentes (Si-O, B-O) e ligações iônicas (Na-O) ^(29,35,36).

A função que cada óxido desempenha na formação do vidro é melhor compreendida com o estudo das energias de ligação interatômicas e do seu número de coordenação, como mostrado na tabela 01. Nos vidros de múltiplos componentes, os termos, formadores, intermediários e modificadores, são freqüentemente utilizados para definir a função de um óxido individual, entretanto elementos tais como; Al_2O_3 pode ser formador ou intermediário, dependendo de seu número de coordenação e o sistema vítreo considerado ^(32,37).

Os cátions de óxidos formadores de vidros, normalmente, são de pequeno tamanho, apresentam valência igual ou maior a três e eletronegatividade de Pauling, entre 1,5 e 2,1 ⁽³⁷⁾ (figura 03). Estes óxidos, geralmente possuem forças de ligação interatômica (Cátion-Oxigênio) maiores que 335 KJ/mol (80 Kcal/mol). Os óxidos SiO_2 , B_2O_3 e algumas formas de Al_2O_3 , por apresentarem todas estas características, são considerados

“formadores primários de vidro”. Em geral eles são os responsáveis pelo esqueleto da rede vítrea⁽³⁷⁾ e constituem a base da fabricação do vidro.

Tabela 01 - Número de coordenação e energia de ligação de alguns óxidos⁽³⁷⁾.

Função	Fórmula	Número de coordenação	Energia de ligação cátion-oxigênio (KJ / mol)
Formadores	B ₂ O ₃	3	496
	SiO ₂	4	443
	Al ₂ O ₃	4	420-332
	B ₂ O ₃	4	372
Intermediários	ZnO	2	301
	PbO ₂	2	303
	Al ₂ O ₃	6	280-221
Modificadores	PbO	6	161
	MgO	6	154
	PbO	4	151
	ZnO	4	150
	CaO	8	134
	Na ₂ O	6	83
	K ₂ O	9	53

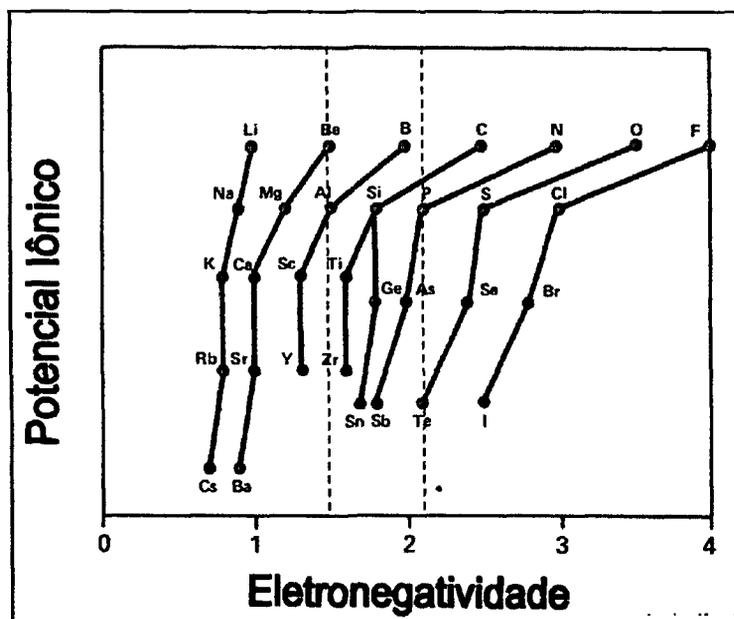


Figura 03 – Escala de eletronegatividade de Pauling. Os elementos à esquerda apresentam baixa afinidade por elétrons enquanto aqueles à direita apresentam alta afinidade⁽³⁸⁾.

As ligações covalentes são consideradas ligações fortes e marcadamente direcionais, favorecendo desta forma a formação de estrutura tetraédrica, como no caso da ligação Si-O⁽³³⁾ (Figura 4).

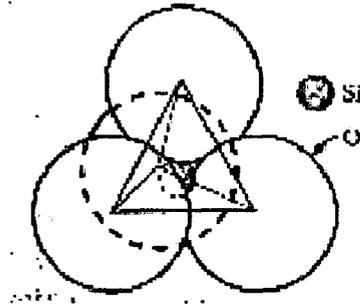


Figura 04– Esquema representativo de um tetraedro de SiO₄, mostrando o arranjo dos átomos que o constitui⁽²⁹⁾.

No vidro puro de sílica, todos os átomos de oxigênio se apresentam nos vértices dos tetraedros, onde o arranjo, apenas a curta distância, ou seja, de átomo a átomo é idêntico ao da sílica cristalina porém a periodicidade estrutural, ao longo da rede não é reproduzida, como normalmente ocorre em materiais cristalinos, (Figura 05)⁽²⁹⁾.

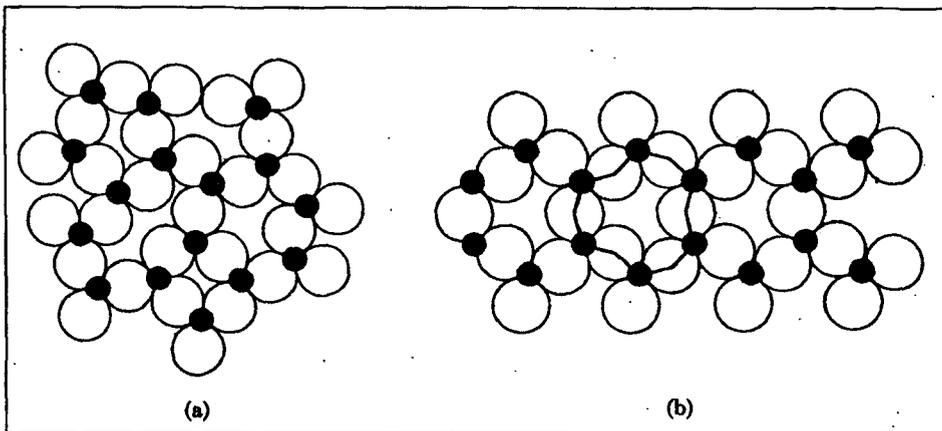


Figura 05 – Esquema exemplificando a ligação entre tetraedros de sílica. (a) Vidro. (b) Sílica cristalina⁽²⁹⁾.

Os óxidos com energia de ligação abaixo de 335 KJ/mol, tais como os óxidos ZnO, PbO e Al₂O₃, quando misturados a outros óxidos podem se tornar formadores de vidros, fazendo parte da estrutura. Por isso, são conhecidos, como "formadores secundários de vidros" ou como "intermediários".

Outros óxidos com energia de ligação abaixo de 200 KJ/mol, também podem participar da formação do vidro, mas neste caso, são denominados "modificadores". A adição de óxidos modificadores monovalentes no vidro de sílica contribui para o rompimento de parte das ligações da rede desordenada debilitando a coesão, diminuindo a estabilidade e por conseqüência, diminuindo também a temperatura de fusão do vidro. Em geral, o oxigênio pertencente a estes óxidos representa um excesso sobre aqueles já existentes na estrutura do vidro. Por tanto, cada molécula de óxido modificador que se acrescenta à sílica pode romper uma ligação do tipo Si-O-Si liberando um radical, para incorporar deste modo, o oxigênio adicional. Nem sempre os silicatos vizinhos estarão unidos diretamente a um mesmo oxigênio ⁽³⁰⁾, como apresentado pela reação (I).



Como se verifica, nestas condições, são formados oxigênios "não ponte" ("non bridge"), que por sua vez, unem-se a um único átomo de silício, constituindo pontos de descontinuidade reticular (figura 06). A carga negativa livre de cada oxigênio "não ponte" se neutraliza com a carga positiva do cátion modificador ^(29,30,35). Deste modo, um vidro pode incorporar quantidades crescentes de óxidos modificadores até que se atinja uma proporção na qual não seja mais possível manter a coesão estrutural ⁽³⁰⁾. A eficiência do óxido alcalino como fluxante aumenta com o raio do cátion que o constitui, isto é, consistente com a facilidade de formação do vidro, com o aumento da relação raio/carga do modificador e conseqüentemente, com a polarização da rede. As separações de fases ocorrem quando cátions pouco polarizados estão presentes ⁽³⁷⁾.

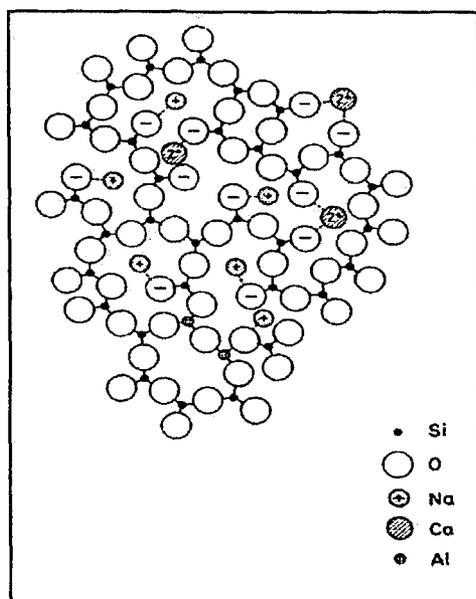


Figura 06 – Representação esquemática de um vidro de sílica modificado pela incorporação de Na_2O . O quarto oxigênio de cada tetraedro SiO_4 se encontra situado acima ou abaixo do plano da figura ⁽³⁰⁾.

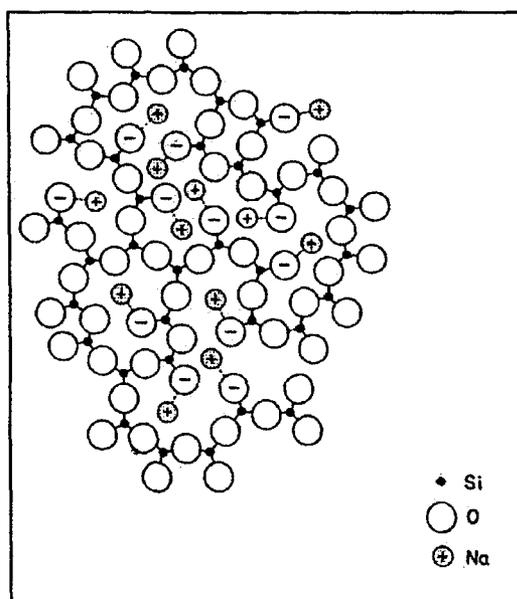


Figura 07 – Representação esquemática de um vidro silicato contendo Na_2O , CaO e Al_2O_3 ⁽³⁰⁾.

Em geral, para completar a sua coordenação ⁽³⁰⁾, os cátions modificadores irão formar tantas ligações com oxigênios quantas forem necessárias. A adição de óxidos alcalino-terrosos e, em geral, de cátions bivalentes, também podem originar uma ruptura da rede, porém a descontinuidade da rede fica em parte compensada pela dupla carga positiva destes cátions que passam a atuar como pontes entre dois átomos de oxigênio (figura 07) ⁽³⁰⁾. Os vidros com cátions modificadores bivalentes apresentam temperaturas de fusão maior e resistência química, em geral, mais elevada quando comparada com as ligações com os cátions monovalentes.

Alguns cátions de óxidos formadores ou modificadores do vidro tais como os óxidos de alumínio e de chumbo, apresentam mais do que

um número de coordenação, desempenhando mais do que uma única função na estrutura do vidro.

Os vidros boro-silicato são bons exemplos de materiais nos quais os cátions podem atuar em duas situações distintas. Embora o óxido de boro seja um formador, também pode atuar na compensação de cargas, pois pode ser encontrado nos vidros nas coordenações 3 ou 4 ⁽³⁴⁾.

Da mesma forma que os cátions de metais de transição, também podem aparecer com diferentes números de coordenação, influenciando nas propriedades características dos vidros, tais como a coloração, propriedades mecânicas ou químicas ⁽³⁹⁾.

O níquel é provavelmente, um dos elementos que proporcionam aos vidros de óxidos uma maior variedade no número de coordenação (tetraédrica, trigonal e a menos freqüente a octaédrica). O níquel de coordenação cinco é a espécie predominante, quando presente em vidros silicatos e não exibe uma relação geométrica bem definida com a rede estrutural de silicato, tendo como segundo vizinho outro cátion (Ca, Ni). O número de coordenação do níquel muitas vezes irá influenciar na cor final apresentada pelo vidro, como verde, amarelo, marrom, púrpura e azul ⁽³⁹⁾.

O cromo trivalente (Cr^{3+}) resulta em coloração esverdeada ou esmeralda ^(30,37). O cromo hexavalente (Cr^{6+}) contribui para a cor amarela ⁽³⁰⁾, sendo a primeira forma predominante e mais estável em condições neutras ou moderadamente redutoras. De certo modo, os metais de transição em pequenas concentrações são os agentes de coloração mais utilizados em vidros.

O zinco, por sua vez, é encontrado em coordenação 4 (tetraédrica, mais freqüente) ou 6 (octaédrica) ⁽³⁹⁾. Nos vidros alcalinos silicatos, são necessárias apenas pequenas adições de ZnO (<5% em massa), para melhorar significativamente tanto as propriedades mecânicas como também a estabilidade química ^(30,39).

3.2.3 – Resistência química e dissolução dos vidros silicato

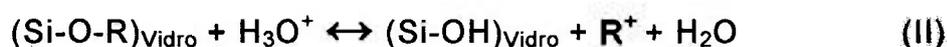
A resistência química nos vidros é definida pela dificuldade de remoção de seus constituintes em função de sua interação com o meio onde se encontra ⁽⁴⁰⁾. A avaliação da resistência química de um vidro, que também envolve fatores cinéticos é realizada a partir de ensaios de resistência hidrolítica (ataque por água), resistência a meios ácidos e resistência a meios alcalinos. O processo de dissolução é irreversível ⁽⁴¹⁾, destacando-se que a presença de impurezas e a complexidade de composição irão influenciar fortemente neste comportamento ^(42,43). Este fato acentua ainda mais seu caráter metaestável e dificulta o equilíbrio termodinâmico, por exemplo, com a água ou com qualquer meio que seja exposto ⁽⁴⁴⁾. O estudo do comportamento de dissolução dos vidros é particularmente importante na previsão de sua integridade, quando o vidro é utilizado para inertizar componentes perigosos ^(41,45).

A corrosão de um vidro ocorre em geral, por um limitado número de processos, que são influenciados basicamente pelo pH do meio de ataque ⁽⁴²⁾. Os mecanismos de corrosão podem ser divididos, em quatro etapas: 1. Difusão da água pela matriz do vidro - onde ocorre o processo de remoção de íons modificadores, presentes na estrutura do vidro, substituídos pelos íons hidrogênio da água; 2. Hidrólise da rede – ocorre pelo rompimento das ligações estruturais que aceleram os mecanismos de dissolução do vidro; 3. Formação de uma camada amorfa superficial; 4. Ataque da rede do vidro pelos íons OH^- ^(30,44,46).

3.2.3.1 – Difusão da água e trocas com hidrogênio

O processo de difusão na estrutura do vidro pelas espécies da água, como o hidrônio (H_3O^+) ou, do ácido, como os prótons (H^+), facilita a reação preferencial destas espécies, com os oxigênios “não ponte” entre tetraedros ^(42,44,47). E, em adição, devido aos mecanismos de compensação de cargas, estas espécies irão remover e ocupar os sítios pertencentes aos íons alcalinos. Este mecanismo de remoção é

favorecido por valores de pH baixo. Como resultado deste processo, em particular, para os vidros silicatos (reações II e III), ocorrerá a formação de uma camada hidratada ^(44,48,49,50,51).



Os íons alcalinos por sua vez, apresentam inicialmente, elevados coeficientes de difusão. Entretanto, esta difusão diminui com o tempo ⁽⁵¹⁾ devido ao empobrecimento observado na concentração de alcalinos presentes na superfície dos vidros, que forma uma barreira para a continuidade da reação ⁽³²⁾. Este comportamento é típico para os vidros que apresentam baixos teores de íons alcalinos. Entretanto, os vidros constituídos com maiores concentrações destes íons experimentam uma intensa troca iônica e podem apresentar alterações significativas quando exposto ao mesmo meio de ataque ^(30,44).

Para uma mesma relação molar, os vidros contendo óxido de sódio apresentam estabilidade química maior do que os vidros que contém óxido de potássio. Isto se deve ao fato do óxido de potássio formar uma maior distorção reticular fragilizando a rede do vidro frente ao ataque químico ^(21,30). Tem se observado que a resistência química de um vidro torna-se gradativamente maior à medida que se substitui parte de um óxido alcalino por outro até chegar a uma relação molar ótima entre eles. Por exemplo, a relação otimizada entre Na₂O:K₂O encontrada é de 1,7 ⁽³⁰⁾. O efeito dos óxidos alcalinos mistos nos vidros, não influencia a atuação de outros componentes como o CaO e o SiO₂ ⁽¹³⁾.

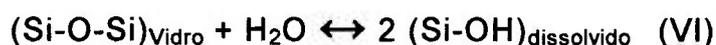
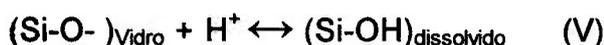
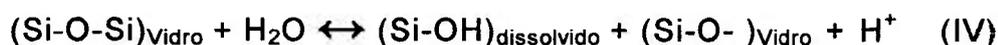
As reações discutidas até o momento se referem ao ataque protônico nos íons R⁺, porém, este mesmo mecanismo de ataque também ocorre para cátions bivalentes, como o Ca²⁺ presente nas posições intersticiais. Como resultado da extração do cálcio, também aparecem as descontinuidades que enfraquecem a rede dos vidros ^(44,42). Os óxidos com valência maior ou igual a 2, ao formarem mais de uma ligação, determinam um reforçamento reticular que

dificulta a difusão dos íons alcalinos. Entretanto, existe para cada óxido, uma relação estreita nos limites de concentração nos quais ocorre o efeito de reforçamento reticular ^(30,52).

3.2.3.2 – Hidrólise da rede do vidro

Durante a hidrólise, ocorre a hidratação dos óxidos formadores, por meio do rompimento das ligações dos “oxigênios ponte” quebrando assim a continuidade da rede e formando um gel sobre a superfície do vidro ^(30,51).

De uma maneira simplificada, a reação de hidrólise pode ser expressa segundo as equações IV, V, VI ^(44,49,50):



Estas reações ilustram a seqüência da dissolução na superfície do vidro pela hidrólise dos óxidos formadores e intermediários formadores em uma solução. A taxa de dissolução do vidro é determinada pela remoção do formador menos resistente ⁽⁴²⁾.

Os metais pesados e de transição também podem ser envolvidos nas reações de hidrólise ⁽⁴⁷⁾, porém, o Al, Fe, Zn, Cu, Pb podem atuar como inibidores desta reação. Em particular, o chumbo é um importante inibidor da dissolução de vidros boro-silicato ⁽⁴¹⁾.

3.2.3.3 – Formação de camada amorfa superficial

A hidrólise dos oxigênios-ponte tem como conseqüência a formação de uma camada de gel na superfície do vidro, que dificulta a difusão da água e a extração dos íons modificadores, retardando a

corrosão do vidro. Este gel, ao se tornar suficientemente espesso, pode se desprender da superfície do vidro, expondo uma nova superfície de vidro que poderá ser corroída tanto pela extração de modificadores como pela hidrólise da rede. O progresso deste processo leva a dissolução do vidro ^(32,42, 51).

3.2.3.4 – Ataque da rede estrutural pelos íons OH⁻

Paralelamente ao mecanismo de ataque por prótons, se estabelece o ataque pelos íons OH⁻. Estes íons são provenientes tanto dos meios alcalinos ou íons livres resultantes da progressiva dissociação da água nos processos anteriores (reação VII) ⁽³⁰⁾.



Os grupos ($\equiv\text{Si-O-}$), não saturados podem reagir com moléculas de água e formar novos grupos silanol e mais grupos OH⁻ (reação VIII).



A reação do vidro com os grupos OH⁻ ocorre sempre com a ruptura das “pontes de oxigênio”, com conseqüente destruição parcial da rede ⁽³⁰⁾. Contudo, a dissolução da matriz por este mecanismo não afeta o pH da solução, pois o OH⁻ é regenerado ao final da reação ⁽⁴⁷⁾.

Em valores de pH>9, a superfície do vidro é corroída por uma solução altamente insaturada, na qual, todos os elementos são dissolvidos ⁽³³⁾.

3.2.4 – Obtenção de vidros silicato pelo processo de fusão

O processo utilizado para obtenção de vidro consiste basicamente, de quatro etapas: fusão, refino, acondicionamento e recozimento.

A fusão caracteriza-se por ser a etapa onde as matérias-primas, em geral, finamente homogeneizadas, são aquecidas até a temperaturas superiores à de formação de líquidos e mantidas a esta temperatura, por

um período de tempo suficiente para que se complete a interação e a fusão de todos os componentes da mistura. A temperatura e o tempo de fusão variam de acordo com a composição inicial.

A etapa de refino visa purificar o líquido precursor de vidro, pela eliminação de bolhas de gases formados durante a fusão provenientes da decomposição das matérias-primas, eliminação de bolhas de ar retido na mistura inicial e, a precipitação de impurezas. O refino tem início após a formação do líquido precursor do vidro e operacionalmente, consiste na extensão da etapa de fusão, por ocorrer na mesma temperatura. Em geral, esta etapa, pode ser auxiliada com a utilização de aditivos que são materiais considerados "afinantes" que ocasionam a diminuição da viscosidade da massa fundida, facilitando a operação de eliminação de impurezas e de gases dissolvidos no líquido.

A conformação do líquido fundido no produto final pode ser realizada de diversas formas. Desde o resfriamento diretamente em água, ocorrendo a formação das chamadas fritas até em conformação de laminados e extrudados para a confecção de vidro planos e tubulares, como também, em moldes com geometria tridimensionalmente definida como garrafas, peças, utensílios, etc. O super-resfriamento ou têmpera ao qual o líquido é submetido, é provocado pelo gradiente de temperatura entre o fundido e o meio ou dispositivo para o qual este é vazado. Esta etapa, devido às tensões térmicas geradas, como decorrência da alta velocidade de esfriamento, é crítica para a ocorrência de defeitos no vidro. Se as condições de resfriamento não forem adequadamente controladas, pode ocorrer o aparecimento de trincas e fraturas no material solidificado.

A facilidade com que um vidro pode ser trabalhado (moldado) depende do intervalo de temperatura nas quais o vidro apresenta os valores de mínima e máxima viscosidade. Normalmente, quanto maior o intervalo de temperatura, melhor será a trabalhabilidade do material
(31,32,37)

Na indústria, os vidros com grande intervalo de variação de viscosidade são denominados "doces" ou "de boa natureza" enquanto os de curto intervalo, são denominados "curtos" ^(31,37). A tabela 2 mostra os valores de variação da viscosidade ($\log(\eta)$), para várias temperaturas durante o processo de obtenção de um vidro soda-cal comum.

Tabela 02 - Variação da viscosidade (η) em várias temperaturas em um processo normal de fabricação de um vidro soda-cal ⁽³¹⁾.

Operação:	Temperaturas °C	Log η (poise)
Fusão	1575	2.0
Alimentação das M.Primas	1300 - 1100	3.0 - 4.0
Moldagem	1000	4.5
Remoção do molde	780	7.0
Faixa de recozimento	580 - 555	13.0 - 13.5
Temp. Máxima de Serviço	500 - 450	14.6 - 15.5

O recozimento consiste de um tratamento isotérmico realizado em temperaturas ligeiramente inferiores à temperatura transição vítrea por um tempo determinado, seguido de resfriamento lento. O principal objetivo deste tratamento é melhorar a estabilidade do vidro, pelo alívio das tensões residuais internas resultantes do resfriamento rápido. ^(30,31,32,37,53,54)

3.2.5 – Matérias-primas para a produção de vidros silicato soda-cal

As matérias-primas utilizadas na fabricação de vidros silicato podem ser divididas em duas grandes áreas: os minerais industriais e os produtos químicos ⁽³¹⁾.

Normalmente, é dada preferência para o uso de minerais industriais, devido a maior disponibilidade e baixo custo.

Em geral, as matérias primas para a produção de vidro são classificadas como componentes principais (vitrificantes, fundentes e estabilizantes) e componentes secundários (afinantes e redutores).

3.5.1 – Vitrificantes

A sílica (SiO_2) é a principal formadora de vidros. Quando fundida em altas temperaturas ($> 2000^\circ\text{C}$) e resfriada, forma um vidro de alta importância tecnológica. Como visto anteriormente, o tetraedro de sílica é a unidade básica para a formação da rede aleatória do vidro ⁽³¹⁾, não necessitando nenhum outro óxido para a formação do vidro.

O óxido de boro, que além de ser um formador primário de vidro em temperaturas menores que a sílica, também quando presente na formulação de vidros, atua diminuindo a tensão superficial do fundido, facilitando o refino ⁽³⁰⁾. Em pequenas proporções (1,5-2,0% substituindo o SiO_2), o óxido de boro é um aditivo de grande interesse para os vidros soda-cal, pois atua na redução da temperatura de fusão, melhorando várias de suas propriedades. Atua nestes vidros, principalmente na estabilidade química, na resistência ao choque térmico, na promoção do refino, e na viscosidade chegando a provocar um aumento no aproveitamento do vertido em até 20% em volume ⁽³⁰⁾. O óxido de boro quando adicionado nos vidros silicatos em concentrações da ordem de 10 a 13% em massa de B_2O_3 , melhora notadamente a resistência química, tanto pelo reforço reticular causado pelo tetraedro de boro quanto pela formação de uma microestrutura de fases separadas. A dispersão destas micro-gotículas isoladas dentro do vidro funciona como uma barreira que dificulta a penetração do líquido de ataque ⁽³⁰⁾. Por outro lado, a sua imiscibilidade, se não adequadamente controlada pode gerar a formação de grandes áreas goticulares e/ou interconectadas, ou ainda fases muito solúveis, que contribui adversamente para a redução da resistência química do vidro. O controle da formação destas fases exige um elaborado tratamento térmico. A formação de fases solúveis é industrialmente utilizada para a produção de vidros Vycor®,

onde se obtém vidros com até 96,5% de SiO_2 fundidos a baixas temperaturas⁽³⁰⁾

3.5.2 – Fundentes

O principal material fundente do vidro silicato soda cal é o óxido de sódio (Na_2O), que em geral, é adicionado ao vidro na forma de barrilha (carbonato de sódio - NaCO_3) ou soda cáustica (hidróxido de sódio - NaOH). A utilização destes reagentes é motivada pela disponibilidade e baixo custo. Entretanto, o carbonato gera uma significativa quantidade de gás carbônico durante a fusão, que dificulta o refino. Por outro lado, o hidróxido pode levar à formação de água combinada com a sílica comprometendo a resistência química do vidro resultante⁽³⁰⁾.

O óxido de potássio (K_2O) também é utilizado como fundente, em geral é adicionado ao vidro na forma de carbonato de potássio (K_2CO_3). O K_2O substitui parcialmente o Na_2O , tendo como resultado a melhoria do brilho do vidro^(30,32). Devido ao maior raio atômico do potássio, quando comparado ao do sódio, a relação de tamanhos entre o íon modificador e o CaO , também aumenta, este fato causa o aumento da viscosidade com o aumento da concentração de potássio⁽¹³⁾.

3.5.3 – Estabilizantes

O óxido de cálcio (CaO) é promotor do aumento da estabilidade mecânica e química do vidro. Na ausência deste, o sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ é solúvel em água. Entretanto como o cálcio é um modificador da “rede”, quando em excesso pode promover a devitrificação. A sua utilização aumenta a viscosidade do vidro fundido e também a resistência química dos vidros desse sistema. Por este motivo é também utilizado na composição dos vidros empregados no armazenamento de resíduos radioativos⁽⁵⁵⁾.

O óxido de alumínio (Al_2O_3), atua como modificador da rede, substituindo tetraedros de SiO_4 na rede randômica do vidro. Sob o ponto de

vista de propriedades, este óxido aumenta a resistência mecânica, a refratariedade e a estabilidade química. Por outro lado, o Al_2O_3 diminui o índice de dilatação térmica e inibe cristalizações, reduzindo assim a tendência à devitrificação. Porém ocorre o aumento da viscosidade e a tensão superficial da massa fundida, e também da temperatura de fusão. A adição de Al_2O_3 aos vidros, é fundamental para a manutenção da estabilidade química destes ^(30,31).

Óxido de magnésio (MgO), apresenta comportamento similar ao CaO e complementa este. Os vidros com magnésio são mais estáveis que os com cálcio. Quando adicionado em concentrações da ordem de 3 a 4% em massa, na composição de um vidro soda-cal, ocorre um significativo aumento na viscosidade e no intervalo de temperatura de trabalhabilidade ⁽³⁰⁾.

O *óxido de zinco* (ZnO), quando adicionado ao vidro, entra na rede com o silicato, em quantidades de até 5% (em massa). Nos vidros silicatos o ZnO melhora a resistência química, eleva o índice de refração, aumenta os valores de dureza, reduz o coeficiente de dilatação térmica e a temperatura de fusão. Em altas temperaturas ele auxilia na redução viscosidade e facilita a operação de refino, sem afetar nas propriedades químicas do material a ser obtido. Entretanto, pode formar cristais de silicato de zinco ($\text{ZnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) com facilidade.

3.5.4 – Colorificantes

O *óxido de níquel* (NiO_2), reage com o enxofre e forma cristalizações nos vidros, que normalmente produzem tensões internas no material. Atua como corante e a coloração produzida pelo óxido de níquel é dependente da alcalinidade do vidro. Em vidros sódicos, produz cor cinza e para vidros potássicos apresenta cor roxa azulada, pode atuar também como reforçador da estrutura do vidro ^(30,56).

O *óxido de cobre* (CuO), atua como corante produzindo cor amarela, prata ou negra. Apresenta cor roxa se em presença de enxofre.

Os óxidos de Cromo (CrO_3 e Cr_2O_3), no vidro atuam como corante, produzindo coloração esverdeada. É utilizado em esmaltes cerâmicos e em vidros e garrafas de coloração verde.

As formulações dos vidros podem ser calculadas a partir da composição final em óxidos, utilizando-se os diagramas de equilíbrio e também, em função das características com que cada matéria-prima pode oferecer para a composição do vidro ^(30,34).

4 - Materiais e métodos

4.1 – Materiais

Considerando que o principal objetivo deste trabalho é a reutilização de resíduos industriais na obtenção de um produto com boas características de inertização, neste trabalho foram utilizados como material de partida os seguintes insumos.

4.1.1 – Resíduos industriais

- *Resíduo sólido galvânico semi-seco*. Neste estudo denominado “RSG”. Este resíduo foi cedido na forma de tortas embaladas para estocagem e classificado como resíduo perigoso classe I (ABNT).
- *Resíduo sólido industrial, de pós de sílica*. Aqui denominado “finos de sílica”. Este resíduo foi fornecido na forma de pó fino por uma empresa de cerâmica sanitária.
- *Feldspato granítico*. Classificado como feldspato sódico-potássico, este material cedido na forma de pó fino pela mesma empresa de cerâmica sanitária. Este material foi denominado “feldspato”.

4.1.2 – Reagentes

Os reagentes utilizados neste estudo foram os de pureza comercial, listados a seguir: - Carbonato de sódio (Na_2CO_3), marca Nuclear (pureza, 95 % em massa); - Hidróxido de sódio (NaOH), marca

Nuclear (pureza, 97 % em massa); Carbonato de potássio (K_2CO_3), marca Carlo Erba (pureza, 99% em massa); Óxido de cálcio (CaO), marca Nuclear (pureza, 95 % em massa); Óxido de alumínio (Al_2O_3), (Alcoa A-1000); Ácido bórico (H_2BO_3), marca Química Moderna (pureza, 97% em peso).

4.2 - Cálculos das composições dos vidros

Para se obter os vidros a partir dos resíduos propostos e para verificar a capacidade destes vidros em incorporar o resíduo RSG, utilizou-se como base de cálculo, composições similares às dos vidros soda-cal comercial, baseando-se nos diagramas de equilíbrio dos sistemas $CaO:Na_2O:SiO_2$ ⁽⁵⁷⁾, $K_2O:Na_2O:SiO_2$ ⁽⁵⁸⁾ e $CaO:B_2O_3:SiO_2$ ⁽⁵⁹⁾.

O estudo dos fatores que interferem na formulação do vidro foi dividido em 3 etapas principais:

Etapa 1: Estudo da influência da temperatura e do tempo de fusão em função da viscosidade do líquido e da homogeneidade final de mistura dos componentes de um vidro silicato do tipo soda-cal.

Este estudo preliminar teve como objetivo encontrar uma composição de vidros que apresentasse um bom comportamento durante as etapas de fusão e de refino. Baseando-se nas superfícies líquidas dos diagramas referentes aos sistemas $SiO_2:CaO:Na_2O$ e $K_2O:Na_2O:SiO_2$, calculou-se diversas formulações, visando obter um líquido com viscosidade baixa o suficiente para facilitar a homogeneização e escoamento do fundido para o molde. Nesta etapa, utilizou-se apenas o resíduo de finos de sílica e os reagentes de pureza comercial.

Etapa 2: Baseando-se nas composições anteriores, nesta etapa procurou-se realizar as substituições gradativas de parte dos reagentes de pureza comercial, por feldspato. Ainda nesta etapa, estudou-se a redução da temperatura de fusão, mantendo-se viscosidade de fluxo do líquido, em função de adições de B_2O_3 .

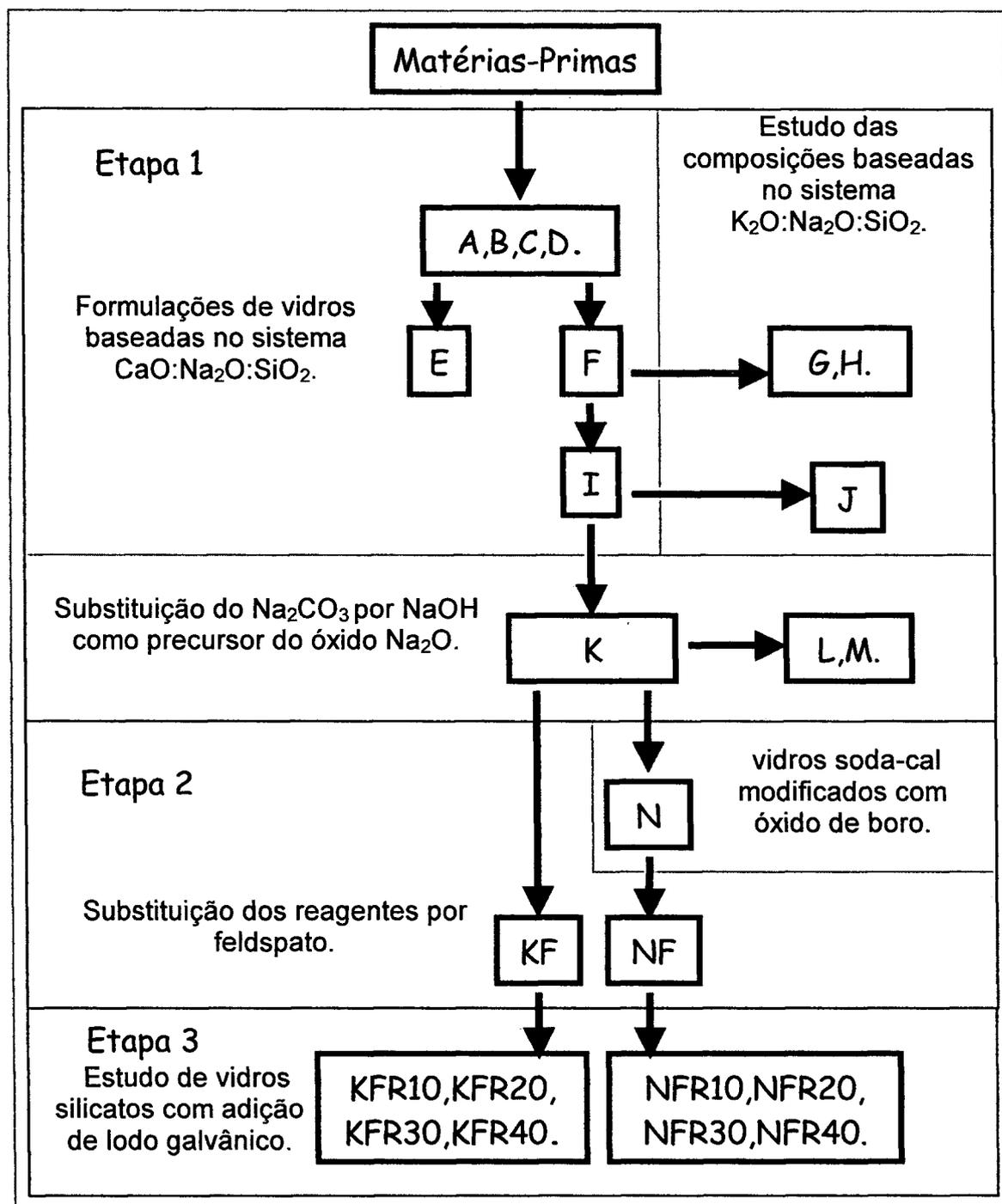


Figura 08 – Fluxograma demonstrativo da rota seguida para o desenvolvimento das formulações de vidros.

Etapa 3: Ainda baseando-se nos cálculos das planilhas, estudou-se a incorporação do RSG nos vidros, tendo como objetivo incorporar maior

concentração possível de RSG sem comprometer a integridade dos vidros anteriormente formulados. Nesta parte do estudo, a contribuição dos constituintes do RSG foi considerada nos cálculos de planilha, onde a função de cada componente quer como modificador ou como formador de vidro também foi considerada.

A figura 08 ilustra um esquema de acompanhamento deste estudo no desenvolvimento das formulações, ressaltando os sistemas e ações realizadas durante a otimização das composições em cada etapa.

4.2.1 – Estudo das formulações de vidros baseadas no sistema $\text{SiO}_2\text{:CaO:Na}_2\text{O}$

Para formulação das composições iniciais, utilizou-se diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2$ ⁽⁵⁷⁾, observando neste a região de formação de vidros soda-cal^(60,61). Este estudo foi sistematizado utilizando-se como referência também as faixas de proporções em óxidos (tabela 3) das formulações encontradas na literatura^(14,16,21,30,31,37).

Tabela 03 – Intervalo de composições típicas para vidros soda-cal⁽³¹⁾.

Composição dos vidros soda-cal (em % mássica)					
SiO_2	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	Al_2O_3
70 –75%	12-16%	4 –10%	0 –1%	1-4%	0,5 - 2%

As temperaturas de formação do líquido das composições de vidro foram calculadas no diagrama de equilíbrio ternário $\text{CaO:Na}_2\text{O:SiO}_2$, em regiões dentro ou próximas àquela onde se formam os vidros soda-cal comerciais. Procurou-se localizar as composições próximas ou sobre as linhas univariantes do sistema, onde estão as composições que se solidificam em menor temperatura. Em geral, para se trabalhar com boa escoabilidade se utilizam temperaturas da ordem de 30% a 40% superiores às temperaturas em

equilíbrio, na superfície líquidus do sistema, principalmente para os vidros silicatos que apresentam viscosidade elevada⁽⁶¹⁾.

Visando adequar as composições calculadas com as usuais dos vidros soda-cal, foram adicionados 2% em massa de alumina (formador que confere resistência química a este tipo de vidro), e, 1% em massa de óxido de potássio, modificador normalmente usado nesta família de vidros para conferir brilho ao produto⁽³⁰⁾. O óxido de magnésio, outro componente utilizado nas composições soda-cal, foi suprimido, devido à sua refratariedade, característica que pode elevar as temperaturas de fusão do material⁽³⁰⁾.

Nesta etapa foram, formuladas 10 composições distintas que receberam os códigos de A, B, C, D, E, F, I, K, L e M, representadas na figura 09. e na tabela 04.

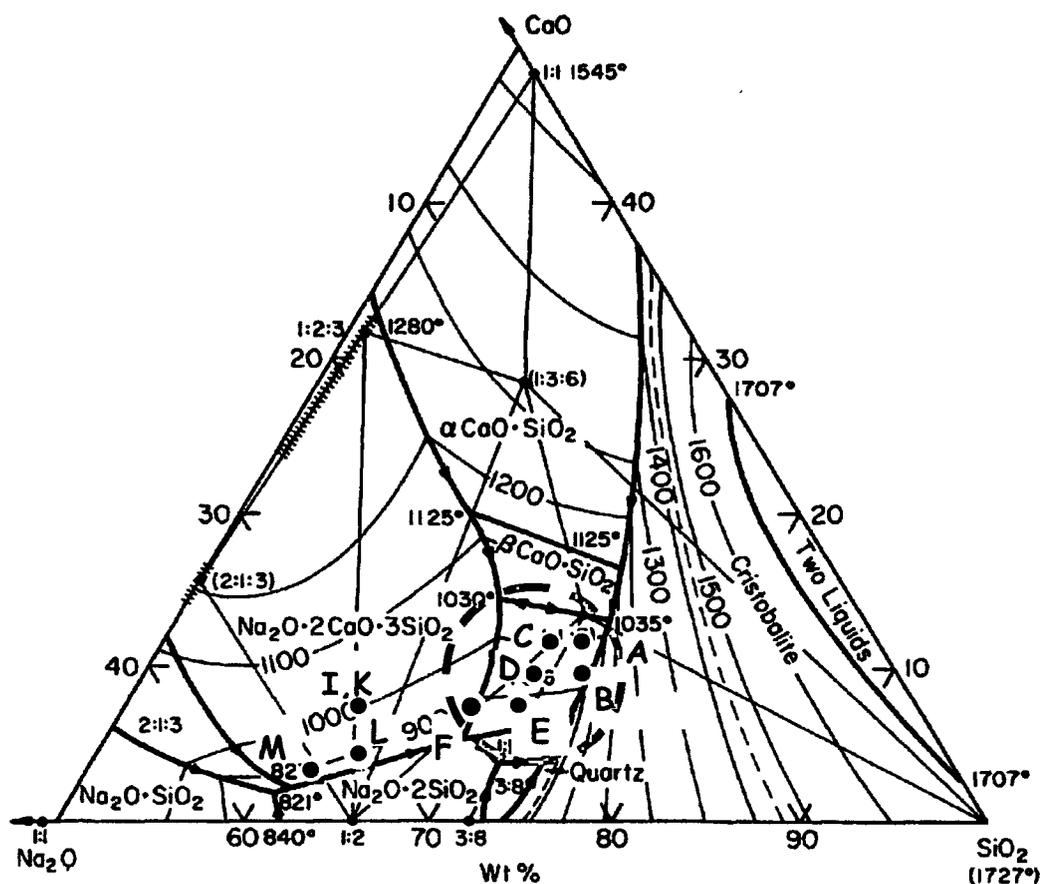


Figura 09 - Diagrama $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ indicação as composições selecionadas
O círculo vermelho indica a região típica de formação de um vidro soda cal comercial⁽⁶¹⁾.

As composições A, B, C, D, E e F foram escolhidas na região de formação dos vidros soda-cal comerciais, com temperaturas de formação do último líquido entre 825°C e 1000°C.

Tabela 04 -Composições de vidro soda-cal estudadas (% em massa).

Comp. (% massa)	A	B	C	D	E	F	I	K	L	M
Res. de SiO ₂	72,0	72,0	70,5	70,5	70,5	67,9	60,0	60,0	62,5	60,1
Na ₂ O	15,0	17,0	18,5	16,5	20,4	23,6	28,4	28,4	30,7	33,0
CaO	10,0	8,0	8,0	10,0	6,1	5,5	8,6	8,6	4,3	3,9
K ₂ O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Al ₂ O ₃	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
T. líq.(°C)	1000	900	900	1000	827	827	1000	1000	900	827

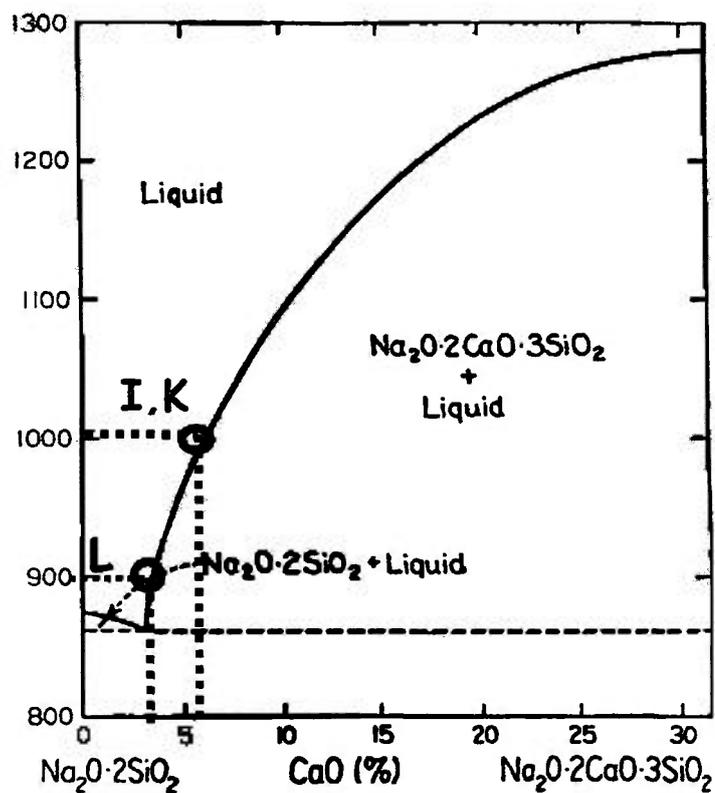


Figura 10 – Diagrama de fases binário Na₂O.2SiO₂ - Na₂O.2CaO.3SiO₂⁽⁶²⁾ que representa a isopleta do sistema Na₂O: CaO:SiO₂, onde foram localizadas as composições I, K e L.

As composições **I**, **K**, **L** e **M** foram calculadas sobre a superfície líquidus do diagrama sobre as isotermas de 900 e 1000°C, na linha de compatibilidade do pseudobinário constituído por $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (figuras 09 e 10). Nas formulações das composições de **A** à **I**, e nas amostras **K,L,M** foi utilizado como fonte de Na_2O o NaCO_3 e o NaOH , respectivamente.

4.2.2 – Estudo das adições de potássio baseadas no sistema $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$

Visando melhorar a estabilidade química, de acordo com os estudos realizados com a variação da relação molar entre $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ ⁽³⁰⁾ (item 3.2.3.1), as amostras **G**, **H** e **J**, foram determinadas a partir das composições anteriores **I** e **F**, calculadas baseando-se no diagrama do sistema $\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ⁽⁵⁸⁾. Quando a concentração do óxido de potássio aumenta, a viscosidade do vidro fundido também aumenta, desta forma, procurou-se composições próximas ou sobre as linhas univariantes, onde estão as composições que se solidificam em menor temperatura (figura 11 e tabela 05).

Tabela 05 – Composições calculadas com o uso de misturas de óxidos modificadores Na_2O e K_2O como fundentes.

Composições (% mássica)	G	H	J
resíduo de SiO_2	63,7	62,0	54,1
Na_2O	21,8	15,2	8,2
CaO	5,5	5,5	8,6
Al_2O_3	2,0	2,0	2,0
K_2O	7,0	15,3	27,1
Relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	5,0	1,6	0,5
Temp. Liquidus °C	740	678	580

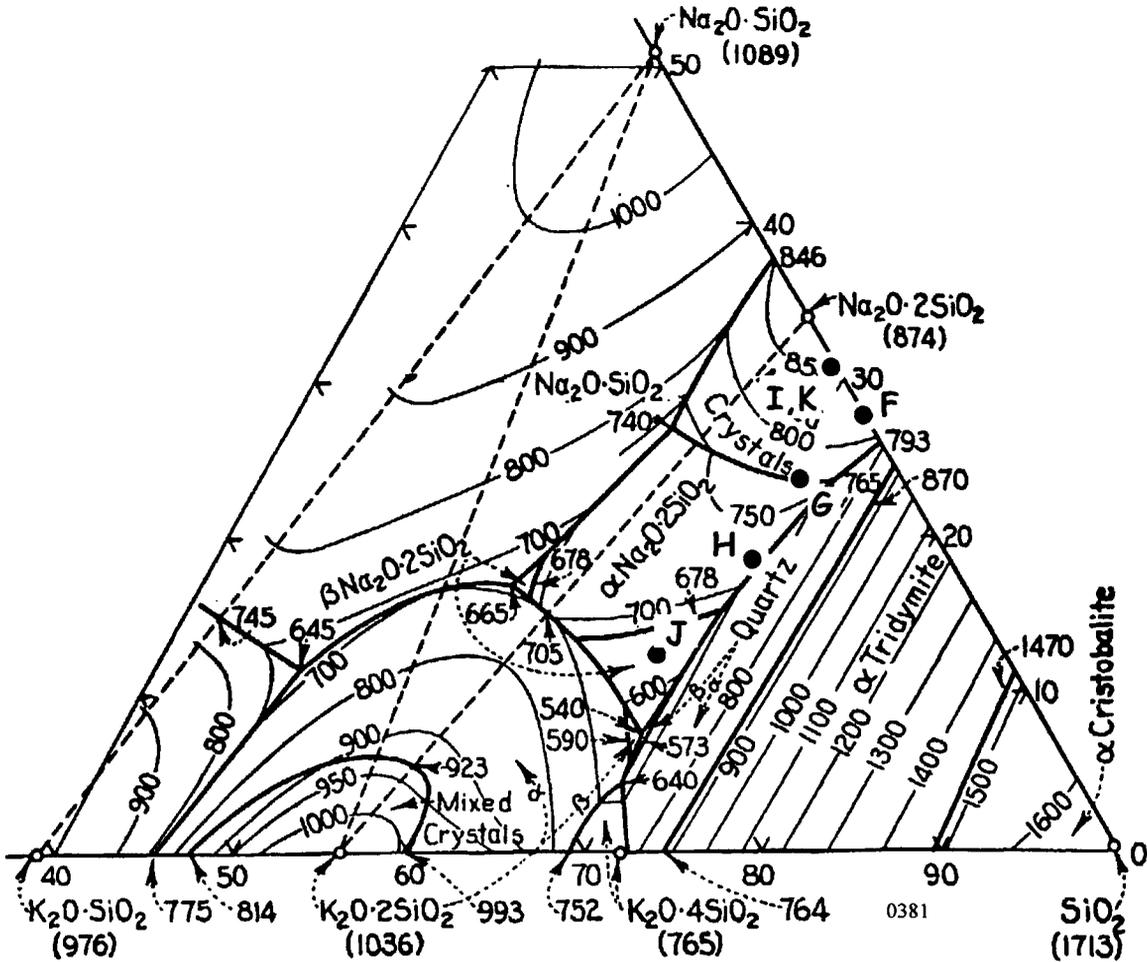


Figura 11 -- Diagrama $K_2O:CaO:SiO_2$ ⁽⁵⁹⁾ indicando as composições formuladas F, G, H, I e J.

4.2.3 - Estudo da influência da adição de óxido de boro na temperatura de trabalho dos vidros soda-cal

A adição de óxido de boro nos vidros soda-cal contribui para a diminuição da temperatura de preparação dos vidros, de acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema $B_2O_3:CaO:SiO_2$ ⁽⁵⁹⁾. Considerando-se esta possibilidade, o B_2O_3 foi adicionado visando redução de temperatura de processo de obtenção do vidro para incorporação do RSG.

O estudo da influência de adições de B_2O_3 foi conduzido substituindo-se parte do formador SiO_2 pelo também formador de vidro B_2O_3

⁽⁶³⁾. A proporção entre SiO_2 e B_2O_3 foi determinada considerando-se os três seguintes critérios:

1. As proporções $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ em composições de vidros boro-silicato encontradas na literatura ^(24,30,31,55,64,65,66,67), as quais são em média de 1:10, em massa.
2. Manter as adições de B_2O_3 inferiores a 10% em massa na composição final do vidro para evitar a formação de fases distintas no vidro devido ao alto teor de álcalis presente ⁽³⁶⁾ e assim evitar também a necessidade do tratamento térmico elaborado durante o recozimento do vidro resultante; e
3. Cálculos das composições utilizando-se os diagramas de equilíbrio dos sistemas $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ⁽⁵⁹⁾ e $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ⁽⁵⁷⁾ (Figuras 12 e 13).

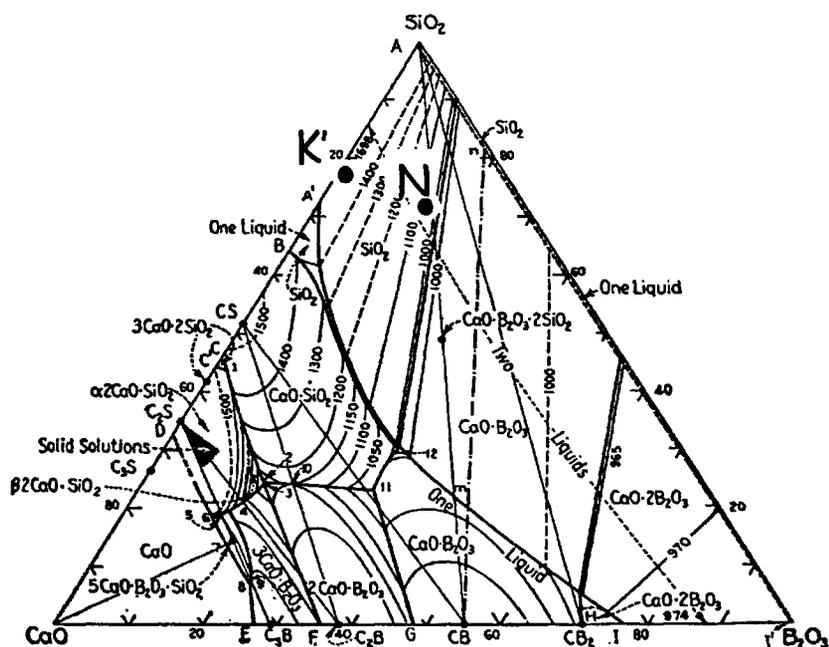


Figura 12 - Diagrama $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ⁽⁵⁹⁾, onde **N** a composição selecionada e **K'** a proporção entre os óxidos CaO e SiO_2 na composição **K** (proporções indicadas em % massa).

Verificou-se neste estudo, que a relação $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ que representa 70% da massa total da composição **K**, isoladamente apresenta a temperatura

de fusão total a aproximadamente 1700 °C (proporção K'). Substituindo-se 10% em massa de sílica por óxido de boro, (composição N) o diagrama mostra que, a temperatura de fusão (superfície líquidus) na nova formulação diminui para 1100°C. Pode-se assim supor que esta redução de temperatura, aliada a presença do fundente Na₂O, reduza de forma expressiva a temperatura de trabalho desta nova composição (N) quando comparada com a composição K.

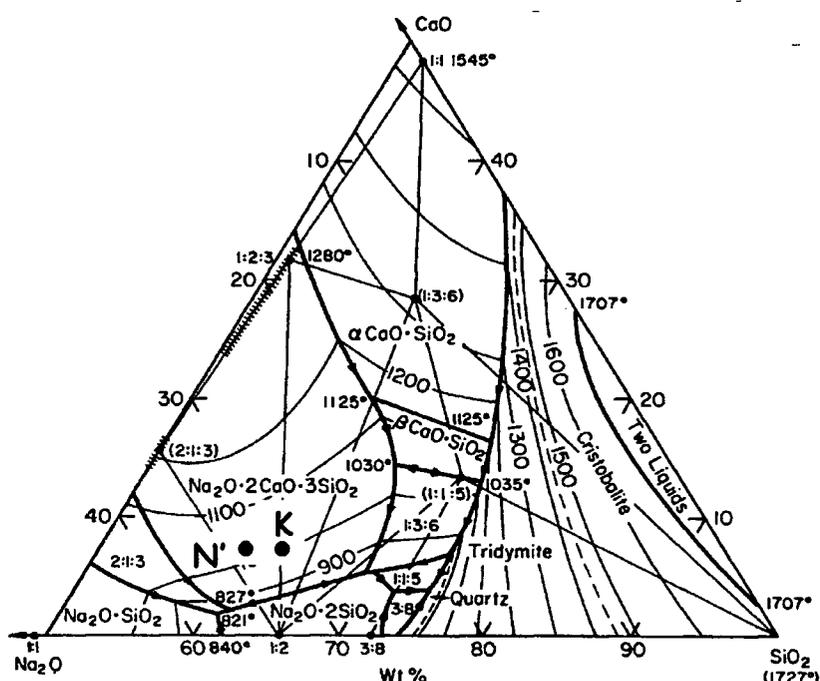


Figura 13 - Diagrama :CaO:Na₂O:SiO₂⁽⁵⁷⁾ onde N' indica as proporções entre estes três óxidos na composição N (proporções indicadas em % de massa),

4.2.4 – Estudo da influência do feldspato nos vidros resultantes

Nas formulações dos vidros K e N, onde foram utilizadas apenas resíduos industriais finos de sílica e reagentes químicos de pureza comercial, parte dos sais e óxidos utilizados foram substituídos por feldspato, obtendo-se assim, as composições KF e NF, onde K e N se referem à composição básica e, F indica o uso de feldspato (finos de granito moído) na formulação.

Os cálculos de formulação destas amostras foram elaborados utilizando-se as planilhas de composição ^(30,31) (anexos I e II). O feldspato, em geral, possui uma composição complexa, e neste caso, devido à concentração das impurezas presentes, estas também foram consideradas para efeito de cálculos de composição.

4.2.5 – Estudo de vidros silicatos com adições de lodo galvânico

Nesta etapa, procurou-se obter vidros silicatos com boas características de estabilidade e de resistência química com a maior concentração possível de RSG incorporado. Um dos principais objetivos da formulação destes vidros é maximizar a carga de resíduos (a fração de óxidos no resíduo) que é um fator determinante na avaliação de custo do processo de tratamento ⁽⁶⁸⁾.

O RSG foi adicionado às misturas **KF** e **NF**, concentrações de 10, 20, 30 e 40% em massa, denominadas como: **KFR10**, **KFR20**, **KFR30**, **KFR40**, **NFR10**, **NFR20**, **NFR30** e **NFR40**, respectivamente. Estas siglas referem-se, **K** e **N** às composições básicas, **F** à adição de feldspato, **R** à adição de RSG e os números, à concentração em massa, de RSG. Considerando as contribuições dos componentes presentes no RSG, tais como a sílica e o óxido de cálcio, foram realizados os cálculos obtendo-se as composições listadas na tabela 06, cujas planilhas são apresentados nos Anexos III a XII.

Tabela 06 - Composições formuladas para os estudos de fusão
(% em massa).

	Vidro soda-cal					
Composição	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
SiO₂	60,4	59,4	54,0	51,8	48,0	44,2
Na₂O	28,5	29,1	26,7	25,9	24,4	22,9
CaO	8,6	8,7	7,8	7,0	6,2	5,7
K₂O	1,1	1,2	0,9	1,1	1,0	0,9
Al₂O₃	2,6	3,2	2,4	3,0	3,3	2,5
MgO	-	-	0,4	0,7	1,1	1,4
Fe₂O₃	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	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
	Vidro soda-cal modificado com boro					
Composição	N	NF	NFR10	NFR20	NFR30	NFR40
SiO₂	54,0	54,0	50,8	47,3	44,0	40,7
B₂O₃	6,0	6,0	5,6	5,3	4,9	4,5
Na₂O	28,4	28,4	26,7	24,9	23,2	21,4
CaO	8,6	8,6	8,0	7,5	7,0	6,5
K₂O	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
Al₂O₃	2,0	3,0	2,0	1,9	1,7	1,6
MgO	-	-	0,4	0,7	1,1	1,4
Fe₂O₃	0,1	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

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 – Ensaio de fusão

Todas as composições formuladas foram homogeneizadas em almofariz de porcelana e acondicionadas em cadinhos de alumina ^(13,46,61,63,69). As composições foram aquecidas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera normal, utilizando-se um forno elétrico vertical (Lindenberg/Blue M.- Blue M eletric CP 56724C), mostrado na figura 14. Para determinar a temperatura onde a viscosidade do vidro é adequada ao refino e ao vertimento, as amostras foram testadas em temperaturas entre 900 e 1500°C e mantidos na temperatura de ensaio durante uma ou duas horas ⁽¹³⁾.

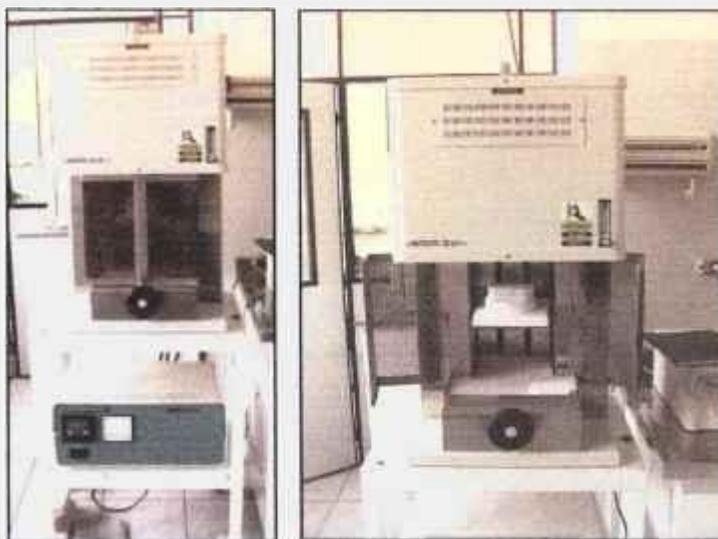


Figura 14 - Forno Lindenberg/Blue M.- Blue M eletric CP 56724C.

Os vidros foram fundidos em cadinhos de alumina e vertidos em moldes de aço, previamente aquecidos até a temperatura de 500° C, para diminuir os efeitos do choque térmico. Esta mesma temperatura de 500°C foi a utilizada para o tratamento de recozimento do vidro ^(13,46,69), por 2 horas, seguido de esfriamento natural, em forno elétrico, tipo mufla (Quimis). O molde utilizado para este estudo foi confeccionado em aço carbono (1050), constituído de várias partes, como mostrado no esquema

da figura 15. As superfícies internas são mantidas polidas até lixas 1000 (18,0 μm).

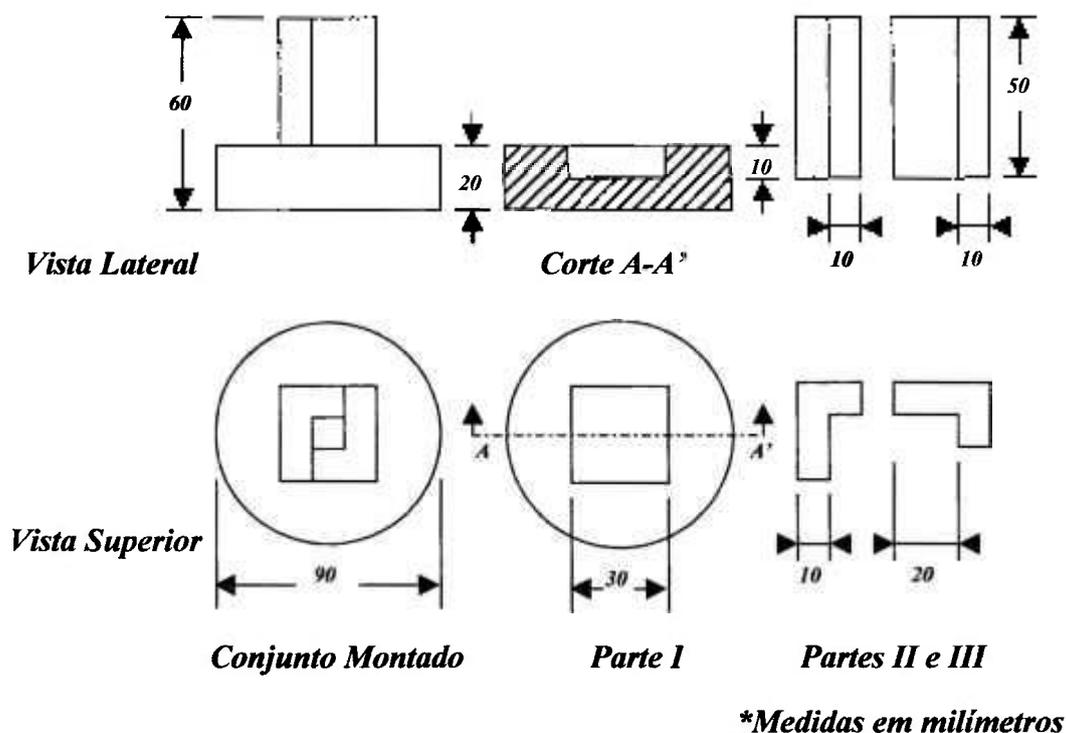


Figura 15 – Desenho do molde utilizado para o estudo de fusão dos vidros.

4.3.2 – Caracterização

Neste estudo foram utilizadas as seguintes técnicas:

4.3.2.1 - Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X foi utilizada para determinar a composição química tanto dos materiais de partida como dos vidros obtidos. Para esta na análise, utilizou-se amostras na forma de pó (mesh 65, <210 μm). O equipamento utilizado foi o modelo X-Ray Rix2000 da marca Rigaku.

4.3.2.2 – Análise por difração de raios-X

Esta técnica foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes ou grau de amorfização do vidro. Os parâmetros do ensaio adotados foram: ângulo 2θ entre 10° e 80° com passos de $0,05^\circ$ e tempo de medida de 5s. Utilizou-se amostra em pó (mesh 65, $< 210 \mu\text{m}$) fixada em lâmina de vidro. O equipamento utilizado foi o modelo AXS D8 Advance da marca Brunker.

4.3.2.3 - Espectrofotometria no infravermelho (FTIR)

A técnica de espectrofotometria no infravermelho da transformada de Fourier (FTIR) é aplicada para identificar os agrupamentos funcionais que compõe a estrutura de diversos materiais, cujos modos de vibração interagem com os comprimentos de onda dos raios emitidos pela fonte de infravermelho. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para: 1- verificar a ocorrência de reações completas dos fundentes e a possível formação de água combinada com a sílica; 2 – verificar a ocorrência na rede de sílica, de possíveis alterações químicas devido às adições de lodo galvânico, além da análise das alterações da camada superficial após o ataque hidrolítico.

Esta técnica é muito sensível as mudanças na estrutura e na composição de superfície. Devido à alta absorção dos comprimentos de onda da radiação infravermelha, para muitos materiais, incluindo óxidos de elementos presentes nos vidros, a profundidade de penetração é menor que $0,1 \mu\text{m}$ na faixa entre 400 e 1599 cm^{-1} .^(49,50,70,71,72) As amostras foram preparadas em matrizes de KBr de grau espectrofotométrico (Merck P.A.) e conformadas em pastilhas⁽⁷³⁾. Diversos espectros característicos para vidros de sílica encontrados na literatura^(50,72,73), estão ordenados na tabela 07. Nesta tabela, $[Q_x]$ ($x= 4, 3, 2, 1, 0$) onde “x” se refere ao número de átomos de “oxigênios ponte” entre átomos de silício e $[NB]$ se refere a átomos de oxigênio que não formam pontes. Utilizou-se equipamento marca Thermo Nicolet Modelo Nexus 870 FT-IR.

Tabela 07 – Assinaturas de FTIR para compostos de vidros de sílica.

Comp. de Onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Ref.
440-460	Si-O-Si Pico [Q ₄]SiO ₄ tetraédrico.	72
475	O-Si-O	72
580	Al-O _n	72
670	Si-O-B	50
780	Pico de pontes SiO ₄ de grupos tetraédricos	72
794	Si-O-Si	72
800	Modo de pico dos oxigênios ponte perpendicular ao eixo Si-Si com o plano Si O Si.	72
800	Estrutura de rede do vidro SiO ₄	72
805	Si O Si superfície entre tetraedros (stretching)	72
850-880	Si-O[NB],[Q ₀]	72
900 920	Si-O[NB],[Q ₁]	72
940 e 952	Si-OH	72
950	Si-O-[NB],[Q ₂]	72
960	Si-O-	50
970 e 980	Si-O-[NB], plano	72
1000	Superfície do tetraedro SiO ₄ , matriz SiO ₂	72,73
1060-1065	Superfície do Si-O-Si com o tetraedro	72
1060-1090	Si-O-Si superfície (1,0 e 0,7)	72
1080	Si-O-[NB], plano	72
1090	Si O Si	50
1100	Si-O[NB],[Q ₃]	72
1150	Si-O[NB],[Q ₃]	72
1200	Si-O,[Q ₄]	72
1406	B-O	50
1500	H ₂ O Absorvida	73
1600	Água livre	50
1640	H-O-H	50
2500 – 3500	Água livre	73
3470	O-H	72
3660	S-O-H (estrutural)	72
3770	Si-O-H (livre)	50

Obs₁: [Q_x] (x= 4, 3, 2, 1, 0) onde x se refere ao número de átomos de "oxigênios ponte" entre átomos de silício. Obs₂: [NB] se refere a átomos de oxigênio que não formam pontes.

4.3.2.4 - Resistência hidrolítica

O termo "resistência hidrolítica" é utilizado para expressar a resistência oferecida por um vidro ao ataque de soluções aquosas. Ela é avaliada indiretamente como consequência da exposição do vidro à água em uma determinada temperatura, por um determinado tempo. A resistência ao ataque hidrolítico pode ser avaliada em função da perda de massa na camada superficial da amostra ou da variação do pH do meio com o tempo. O método utilizado é o descrito por Day ⁽⁷⁴⁾, porém neste estudo foi modificado para o uso de uma coluna de "soxlet" (figura 16) assemelhando-se assim ao método MCC-5S utilizado por Glatz ⁽⁷⁵⁾. A escolha de um processo dinâmico se justifica pelo fato que no aparelho "soxlet", a água destilada entra em ebulição no balão evaporador onde o vapor gerado, posteriormente condensado, na coluna trocadora de calor é recolhido na base do soxlet, onde se acumula até atingir o nível dos "vasos comunicantes", onde é novamente devolvida para o balão evaporador. O interessante neste processo é que a amostra ao ser colocada na base do soxlet, está sempre em contato com a água destilada e toda a vez que o líquido é devolvido ao balão evaporador, arrasta para o balão, as possíveis espécies solubilizadas a partir da superfície da amostras. Deste modo a reincorporação dos íons dissolvidos da camada superficial do vidro é evitada ^(40,42,75). Este sistema também minimiza variações de pH na solução de ataque, às quais podem influir na corrosão do vidro e induzir a resultados errôneos de dissolução. Por outro lado, o pH resultante na solução devolvida para o balão evaporador, reflete a concentração acumulada das espécies dissolvidas, tornando-se um forte indicador do processo de corrosão da amostra de vidro.

Para este ensaio, é necessário um cuidadoso preparo da amostra para garantir a precisão das medidas. As amostras com dimensões aproximadas de 1x10x10 mm foram desbastadas com lixa 240 (60,0 µm) para aumentar sua rugosidade superficial. Antes do ensaio, todas as amostras foram submetidas (ou limpas) em um banho de ultra-som, com água destilada por um tempo máximo de 10 minutos. Após a limpeza em ultra-som, as

amostras foram novamente lavadas com acetona (PA Merck) e secas na temperatura de 110°C por 2 horas em estufa (Lindberg Blue M mod. MO 1490 C-1). O resfriamento foi realizado em um dessecador para posterior pesagem em balança analítica de precisão ($\pm 0,00005g$, Mettler H16). As medidas das dimensões das amostras foram realizadas utilizando-se um paquímetro (Starrett 125 MEB - Precisão 0,05mm). Utilizando-se aparelho de destilação tipo soxlet com balões de 500ml, realizou-se o aquecimento utilizando-se uma manta aquecedora elétrica (Quimis).

O ensaio foi periodicamente interrompido (após 24, 72, 168 e 336 horas) para as medidas de pH da solução e da massa da amostra. As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um peagâmetro digital (Micronal B 474) com eletrodo combinado Ag/AgCl. O mesmo procedimento de ensaio foi com antecedência, criteriosamente realizado sem a presença de amostra com o objetivo de verificar possíveis interferências no resultado, devido à dissolução dos vidros (Pyrex®) que constituem a aparelho de "soxlet". As amostras, antes de cada pesagem foram lavadas com acetona (Merck P.A.) e secas a 110°C durante duas horas em estufa. A taxa de desgaste ou de ataque ($g/(cm^2.s)$) é expressa pela perda de massa (g) na superfície total (cm^2) da amostra em função tempo de exposição (s), segundo a equação (4.1):

$$Rh = (mi - mf) / (s \times t) \quad (4.1)$$

Onde: Rh = resistência hidrolítica ($g/(cm^2.s)$); mi = massa inicial (g);

mf = massa final (g); s = área superficial (cm^2); e , t = tempo (s).

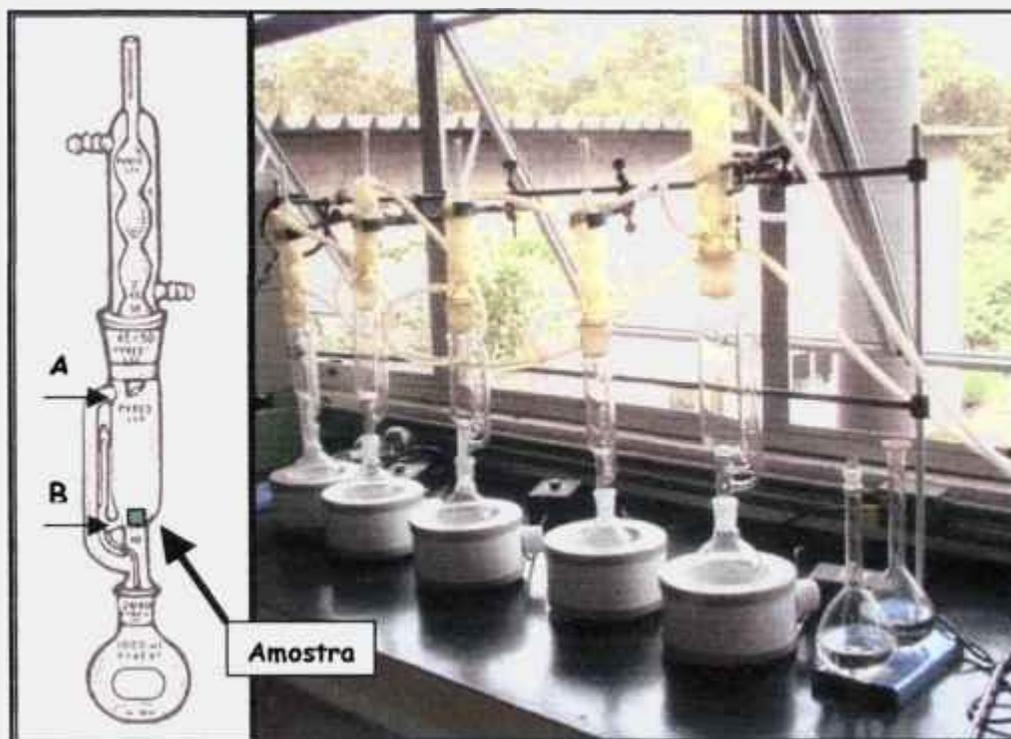


Figura 16 – Aparelho de extração tipo “Soxlet”, onde “A” indica o nível máximo da solução de ataque e “B” o nível mínimo.

4.3.2.5 - Resistência ao ataque alcalino

O método utilizado é o descrito por Navarro e Fonseca^(30,70), e foi baseado na Norma ISO 695-1984 (E) - International Organization for Standardization⁽⁷⁶⁾. A metodologia foi adaptada neste estudo, para utilizar amostra com dimensão aproximada de 1x10x10 mm. Para estes ensaios, utiliza-se amostra com superfícies desbastada com lixa número 240 (60,0 μm). As amostras são limpas em banho de ultra-som com água destilada por 10 minutos, para retirar qualquer impureza superficial. Após serem imersas em acetona (Merck P.A.) as amostras são secas à temperatura de 110°C por 2 horas em estufa para secagem. Após este processo as amostras são resfriadas normalmente em dessecador. Antes do início dos ensaios as amostras foram pesadas em balança analítica de precisão ($\pm 0,00005\text{g}$ - Mettler H16) e, suas dimensões medidas (paquímetro com precisão de 0,05mm – Starrett 125 MEB). Neste ensaio, a amostra é mantida suspensa por um fio de nylon em um

Becker de 100 ml , de forma a ficar imersa na solução de ataque sem tocar as paredes do recipiente. A solução utilizada é preparada a partir de uma mistura de volumes iguais de soluções de carbonato de sódio (0,5M) e hidróxido de sódio (0,1M), aquecidas até uma temperatura próxima à ebulição. Nesta solução, a amostra é submetida ao ataque durante três horas. Em seguida, a amostra é lavada com água destilada e posteriormente com acetona, seca e pesada. Conforme a norma citada, a resistência é avaliada pela relação entre a perda de massa (mg) por área de superfície (dm^2), após 3 horas de exposição. A tabela 08, apresenta as faixas de classificação do ensaio de resistência a álcalis.

Tabela 08 - Classificação de vidros segundo a resistência ao ataque alcalino ⁽³⁰⁾.

Classe	Características	Perda de massa pelo total da área de superfície*
I	Pouco atacável	Até 75
II	Levemente atacável	De 75 à 175
III	Altamente atacável	Acima de 175

*(mg/dm^2)

4.3.2.6 - Resistência ao ataque ácido

Um procedimento semelhante ao utilizado para determinação da resistência ao ataque alcalino, foi o adotado na determinação da resistência ao ataque ácido. Ainda aqui, adequando-se o método descrito por Navarro ⁽³⁰⁾ que se baseia na norma DIN 12116 – 1976 ⁽⁷⁷⁾. Neste caso, a solução de ataque utilizada, é uma solução aquosa de alta concentração de ácido clorídrico (6M) e a duração do ensaio é de 6 horas. Conforme a norma, a análise é avaliada pela perda de massa (mg) em função área total de superfície (dm^2), após 6 horas. A tabela 09, mostra a classificação de vidros em função de sua resistência ao ataque por ácido clorídrico ⁽³⁰⁾.

Tabela 09 - Classificação dos vidros em função de sua resistência ao ataque por ácido clorídrico 6,0 M ⁽³⁰⁾

Classe	Designação	Perda de massa*
I	resistente ao ácido	> 0,7
II	solubilidade leve em ácido	< 0,7 e > 1,5
III	sol. média em ácido	< 1,5 e > 15
IV	sol. forte em ácido	> 15

*(mg/2dm²)

4.3.2.7 - Densidade hidrostática

Para este ensaio utilizou-se balança analítica (Mettler-Toledo AG 204 - 0,0001g). A fórmula de cálculo e tabelas de compensação da densidade da água destilada em função da temperatura, é apresentada na própria balança. A densidade é calculada de acordo com a equação (4.2):

$$\rho = [A/(A-B)] \cdot \rho_0 \quad (4.2)$$

Onde: ρ = densidade do sólido; A = Peso do sólido no ar; B = Peso do sólido no líquido; e, ρ_0 a densidade do líquido.

4.3.2.8 - Microscopia óptica de luz transmitida (MOLT)

A aplicação da microscopia óptica de luz transmitida revela-se útil, na observação da superfície das amostras, após os ensaios de resistência aos ataques nos distintos meios. As amostras são preparadas seguindo as técnicas de análise petrográfica. As amostras foram embutidas em resina poliéster cristal, para posterior corte transversal e polimento com até mesh nº 1200 (13,0 μ m). As observações foram realizadas em estereomicroscópio com iluminação de luz refletida (marca Nikon modelo SMZ 645 com aumento de 100X) e fotografadas (imagem digital).

5. Resultados e discussão

5.1 – Caracterização das matérias-primas

Os resultados da caracterização química do lodo galvânico (RSG), do resíduo de sílica (RS) e do feldspato (F), realizada pela técnica de fluorescência de raios-X, são mostrados na Tabela 10. Os valores retratados em concentrações em massa dos principais constituintes, e apresentadas na forma de óxidos. Nesta tabela observa-se que o lodo galvânico apresenta significativos teores de cromo e de níquel. Estes, considerados metais tóxicos, são os que se apresentam em maiores quantidades, embora não sendo desprezíveis também as concentrações dos óxidos de cobre, zinco e chumbo. O conjunto dos óxidos e dos metais tóxicos representa em torno de 47% da massa total do RSG, confirmando a sua periculosidade. Também presentes no RSG, destacam-se os óxidos de silício e de cálcio, que juntos representam 36% em massa da composição total. Estes óxidos são considerados interessantes materiais, para aplicação na fabricação de vidro.

O resíduo de sílica por sua vez, apresenta uma pureza de 98% em massa, em óxido de silício, o que a torna um atrativo candidato para a produção de vidros. O feldspato (granito moído) é composto em 88% de sua massa por de sílica e alumina. Foi também possível observar, que se trata de um feldspato tipicamente potássico.

Tabela 10 – Principais constituintes dos materiais de partida em óxido (%mássica).

Elemento	RSG	Sílica	Feldspato
SiO ₂	22,0	98,0	72,0
Al ₂ O ₃	0,9	0,9	16,0
CaO	14,0	0,1	0,6
K ₂ O	0,2	0,2	6,2
Na ₂ O	1,2	0,2	4,9
MnO	0,1	-	0,1
Cr ₂ O ₃	21,0	-	-
CuO	6,9	-	-
NiO	13,0	-	-
ZnO	4,7	-	-
PbO	1,3	-	-
Fe ₂ O ₃	1,1	0,2	0,7
P ₂ O ₅	1,2	-	-
SO ₃	7,4	0,1	0,1
MgO	3,5	-	-

5.2 – Fusões de vidros do sistema SiO₂:CaO:Na₂O

As amostras de A à F (Cap. 4.2.1 - tabela 04) foram fundidas a temperaturas variando desde 900°C à 1500°C (em cadinhos de alumina) por tempos de permanência entre 2 horas.

Os testes iniciais, para verificar a viscosidade com a temperatura foram realizados utilizando-se as amostras de A à F. As composições formaram um líquido de alta viscosidade a partir de fusões realizadas na temperatura de 1200°C. De uma maneira geral, nos vidros fundidos em temperaturas entre 1300°C e 1500°C verteram com dificuldade e o refino foi incompleto, apresentando grande quantidade de bolhas e heterogeneidade. Entretanto, a amostra F mostrou boa fluidez no vertimento para o molde e não apresentou heterogeneidades de fases sólidas. Porém, devido a alta viscosidade desta amostra, ainda não permitiu a eliminação de bolhas.

Observou-se que mesmo realizando-se os ensaios de fusão em temperaturas mais elevadas (1550°C), utilizando-se tempos prolongados de

tratamento térmico (1500°C/6h) ou mesmo pré-tratamentos com patamares a 1250°C, não houve melhora na homogeneidade e nem na viscosidade do vidro.

As composições **I**, **K**, **L** e **M**, comparativamente às amostras anteriores, apresentaram melhor refino e maior facilidade para verter na temperatura de 1500°C. De acordo com suas composições (Tabela 04), estas amostras possuem concentrações de fundentes maior que as anteriores.

A amostra **I**, formulada utilizando carbonato de cálcio, liberou durante o aquecimento, grande quantidade de gás, devido a decomposição do carbonato. Este fato fez com que fosse lançando para fora do cadinho, parte dos reagentes, antes de se completar a fusão. Por este motivo nas fusões seguintes (**K**, **L** e **M**), o carbonato foi substituído por NaOH.

As composições **K**, **L** e **M** atenderam as características de trabalho desejadas, ou seja, a partir de resíduos industriais de finos de sílica foi possível obter vidros soda-cal adequadas a este trabalho. Entre estas, a composição **K** foi a selecionada como base para as etapas seguintes por apresentar o menor teor de álcalis fundente (NaO) e maior teor de óxido de cálcio (estabilizante), como pode ser observado no diagrama do sistema CaO:Na₂O:SiO₂⁽⁵⁷⁾ (figura 08). Estas características contribuem para a estabilidade química do vidro.

5.3 – Fusões de vidros do sistema K₂O:Na₂O:SiO₂

Para o estudo dos vidros deste sistema, preparou-se as composições **G**, **H** e **J**. As composições **G**, **H** foram calculadas a partir da composição **F** (Cap. 5.2) e a composição **J**, a partir da composição **I**. Neste último caso, fez-se a substituição de parte do óxido de sódio por óxido de potássio, que foram submetidas a fusões nas mesmas condições das misturas anteriores (1500°C). Os vidros fundidos obtidos a partir destas composições, apresentaram alta viscosidade, vertendo com dificuldade, mesmo estando na temperatura de 1500°C. Estes vidros também apresentaram, após alguns dias,

uma película superficial, indicando instabilidade em presença de umidade contida no ar ambiente.

5.4 – Fusões de vidros soda-cal modificados com óxido de boro

A composição **K** de vidro soda-cal, que apresentou melhor desempenho nos ensaios anteriores, foi modificada com óxido de boro visando ainda diminuir as temperaturas de preparação dos vidros. Desta forma, a composição **N** foi obtida substituindo-se 6% em massa de sílica por óxido de boro (tabela 06).

Esta composição, ao ser fundida à temperatura de 1200°C durante 2h, apresentou baixa viscosidade, que facilitou o refino e o vertimento.

5.5 – Fusões de vidros contendo feldspato

As formulações **K** e **N**, que foram preparadas utilizando-se resíduos industriais finos de sílica e reagentes de laboratório, foram recalculadas utilizando-se feldspato, que simula o resíduo de beneficiamento de granito. Desta forma, parte dos sais e dos óxidos utilizada foi substituída, por este “feldspato”, obtendo-se assim, as composições **KF** e **NF**, onde **K** e **N** se referem às composições básicas e, **F** indica o uso de feldspato na formulação.

Quando fundidas, estas amostras apresentaram comportamento similar às composições **K** e **N**, ou seja, o vidro **KF** foi fundido e vazado à 1500°C e o vidro **NF** foi fundido e vazado à 1200°C.

Como ocorreram com os vidros anteriores, estes vidros também apresentavam-se translúcidos. Entretanto, diferenciaram-se das composições das quais se originaram, por apresentarem uma leve coloração verde, atribuída a presença de impurezas no feldspato, especialmente o óxido de ferro.

5.6 - Fusão dos vidros silicato com adições de lodo galvânico

As composições **KF** e **NF** foram ajustadas (4.2.5) de forma a permitirem adições de 10, 20, 30 e 40% em massa de RSG. Estas composições, assim obtidas, foram respectivamente denominadas de **KFR10**, **KFR20**, **KFR30**, **KFR40**, **NFR10**, **NFR20**, **NFR30** e **NFR40**. Estas siglas referem-se, **KF** e **NF** às composições básicas, **R** à adição de RSG e os números, à concentração em massa, de RSG.

As condições utilizadas foram as otimizadas nas etapas anteriores, ou seja, a fusão foi realizada a 1500°C por duas horas para as composições **K**, **KF**, **KFR10**, **KFR20**, **KFR30** e **KFR40**, e 1200°C por duas horas para as composições **N**, **NF**, **NFR10**, **NFR20**, contudo as amostras **NFR30** e **NFR40**, apenas apresentaram uma viscosidade adequada para o vertimento, quando fundido a 1300°C, devido provavelmente aos metais presentes no RSG. Devido ao forte efeito colorificante destes metais, todas as amostras com adições apresentaram aspecto opaco e cor verde escura, tanto mais intensa quanto maior a concentração de RSG. A figura 17 apresenta as variações observadas nas cores em função das composições das amostras de vidros conformadas no molde de aço (10 mm de lado).

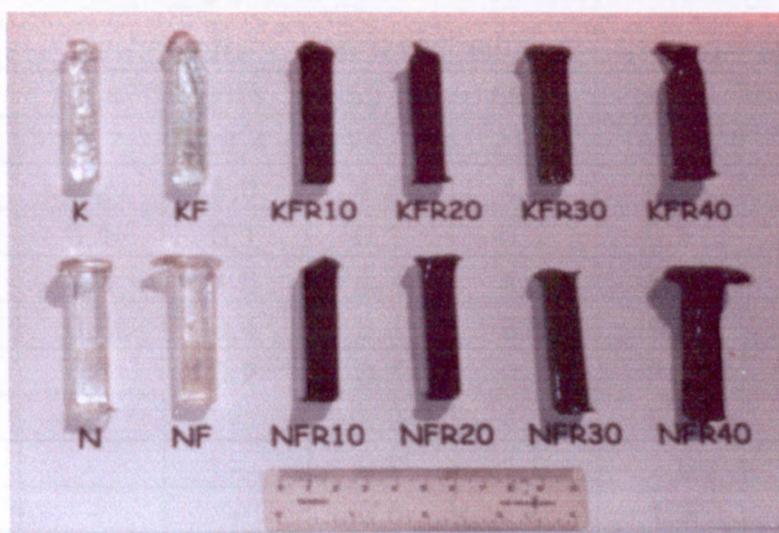


Figura 17 – Vidros obtidos das séries K e N.

5.7 – Caracterização dos vidros obtidos

Os resultados das análises químicas semiquantitativas dos vidros das séries K e N, realizadas pela técnica de fluorescência de raios-X, são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 – Análise química dos vidros de composição K, KF, KFR10, KFR20, KFR30 e KFR40 por fluorescência de Raios-X (em % mássica).

Óxido	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
SiO ₂	60,0	61,3	61,7	56,9	52,2	51,2
Na ₂ O	24,1	25,6	29,6	24,2	23,3	23,1
CaO	4,2	4,3	1,3	3,7	3,3	3,1
K ₂ O	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	10,6	7,8	4,8	7,2	8,3	6,5
MgO	0,3	0,3	0,2	0,8	1,1	1,4
Fe ₂ O ₃	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5
Cr ₂ O ₃	-	-	0,8	3,0	4,7	6,5
NiO	-	0,01	0,4	1,4	2,3	3,1
CuO	-	-	0,2	0,8	1,2	1,7
ZnO	-	-	0,1	0,4	0,7	1,0
PbO	-	-	-	0,1	0,2	0,3

Tabela 12 – Análise química dos vidros de composição N, NF, NFR10, NFR20, NFR30 e NFR40 por fluorescência de Raios-X (em % mássica).

Óxido	N	NF	NFR10	NFR20	NFR30	NFR40
SiO ₂	62,4	61,1	59,7	58,4	54,5	49,5
Na ₂ O	27,7	28,4	25,4	21,6	21,3	21,5
CaO	5,2	5,0	4,5	4,7	4,2	4,0
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	4,0	4,6	4,7	4,1	5,3	4,4
MgO	0,3	0,4	0,5	0,9	1,2	1,5
Fe ₂ O ₃	0,1	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

Comparando-se as composições calculadas (tabela 06) com os resultados de cada composição analisada após a fusão (tabelas 11 e 12), percebe-se variações nas composições dos vidros.

O aumento do conteúdo de alumina no vidro obtido em relação às composições calculadas, indica que as misturas quando em estado líquido interagem com o material do cadinho utilizado, dissolvendo a alumina da qual este é constituído e incorporando-a a massa fundida, caracterizando portanto um processo de corrosão do cadinho ^(69,78). Na fabricação do vidro, a corrosão das paredes do forno, comumente esta associada à difusão de espécies da massa fundida do vidro no material refratário.

Particularmente para os óxidos Cr_2O_3 , NiO , CuO , ZnO e PbO , foi observada uma redução na massa percentual quando se compara os valores calculados com os determinados nos vidros obtidos. Esta variação pode indicar que estes óxidos também podem ter sido envolvidos no processo de difusão/dissolução das paredes do cadinho ou ainda como descreve a literatura ^(24,68,80), devido às altas temperaturas envolvidas no processo (até 1500°C), existe a possibilidade de ocorrer sublimação destes óxidos.

Observa-se também, que para os vidros da série K, fundidos a maior temperatura (1500°C), ocorreram maiores variações em relação às composições da série N (fundidas a 1200°C e 1300°C). As variações de composição dos óxidos do resíduo, entre as composições de vidros calculadas e dos vidros após a fusão, são mostradas no gráfico da figura 18.

Muitos dos óxidos dos metais que constituem um resíduo podem ser incorporados à estrutura do vidro, podendo inclusive exercer funções específicas, como retratado nos capítulos 3.2.3 e 3.5.4. Os óxidos dos metais contidos nos resíduos ao serem incorporados à estrutura do vidro, em certas quantidades, facilitam a formação de fases cristalinas que podem influenciar acentuadamente nas propriedades do material. Deste modo, a cristalização dos óxidos contidos no RSG pode ser limitante para as quantidades de resíduos que possam ser incorporados à estrutura de um vidro silicato ⁽⁶⁰⁾.

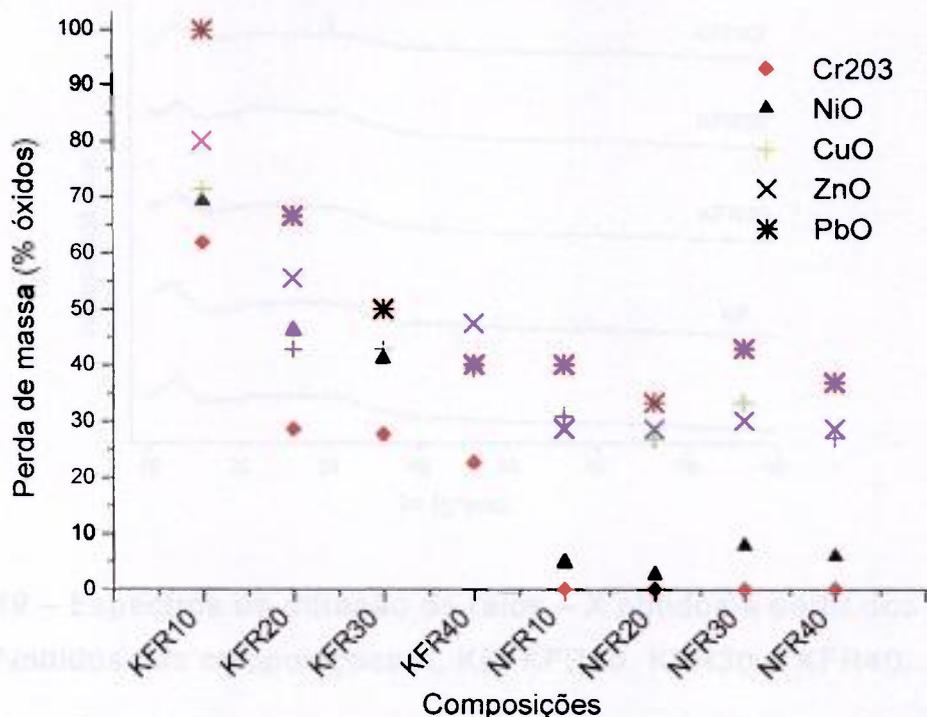


Figura 18 - Variação mássica dos óxidos de metais provenientes do RSG, entre a composição formulada e a encontrada nos vidros obtidos por FRX.

As figuras 19 e 20 apresentam os difratogramas obtidos por difração de raios-X, para as composições **K**, **KF**, **KFR20**, **KFR30**, **KFR40**, **N**, **NF**, **NFR10**, **NFR20**, **NFR30** e **NFR40**, fundidas e solidificadas. Nestes difratogramas não se verificou a formação de picos referentes a fases cristalinas, ou seja, o material apresenta uma estrutura amorfa predominante, indicando, portanto, que para a maioria das composições formuladas e fundidas, ocorre a formação de fases vítreas. Apenas quando utilizados 40% em massa de RSG alguns pequenos picos foram identificados (2θ 31,9° e 51,6°) indicando a formação de fase cristalina de Ni_2O_3 . Outras eventuais fases cristalinas, não apresentaram concentração suficiente para a sua detecção por este método de análise. Este resultado é bastante interessante tanto sob o ponto de vista das propriedades do material obtido, quanto no aspecto da viabilidade do processo de vitrificação do RSG.

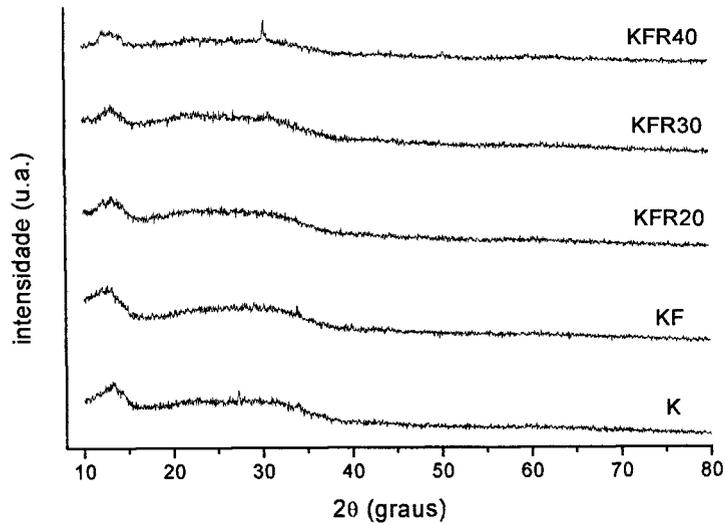


Figura 19 – Espectros de difração de raios – X obtidos a partir dos vidros fundidos das composições K, KF, KFR20, KFR30 e KFR40.

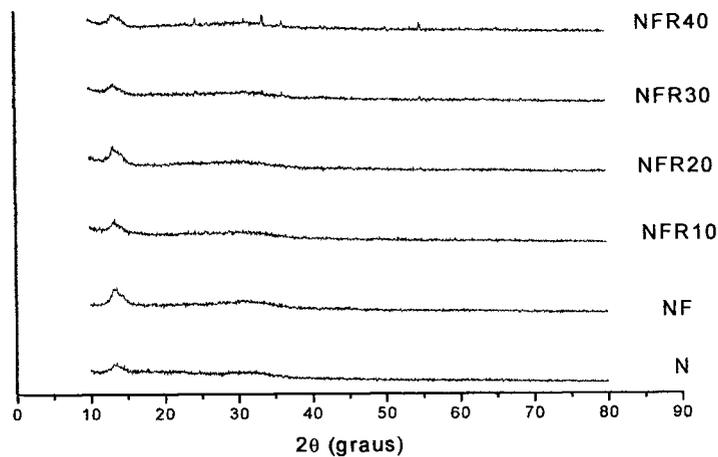


Figura 20 – Espectros de difração de raios – X obtidos a partir dos vidros fundidos das composições N, NF, NFR10, NFR20, NFR30 e NFR40.

Os valores de densidade determinados para os vidros são apresentados na figura 21, onde se observa uma tendência do aumento da densidade com o aumento da concentração de RSG adicionado.

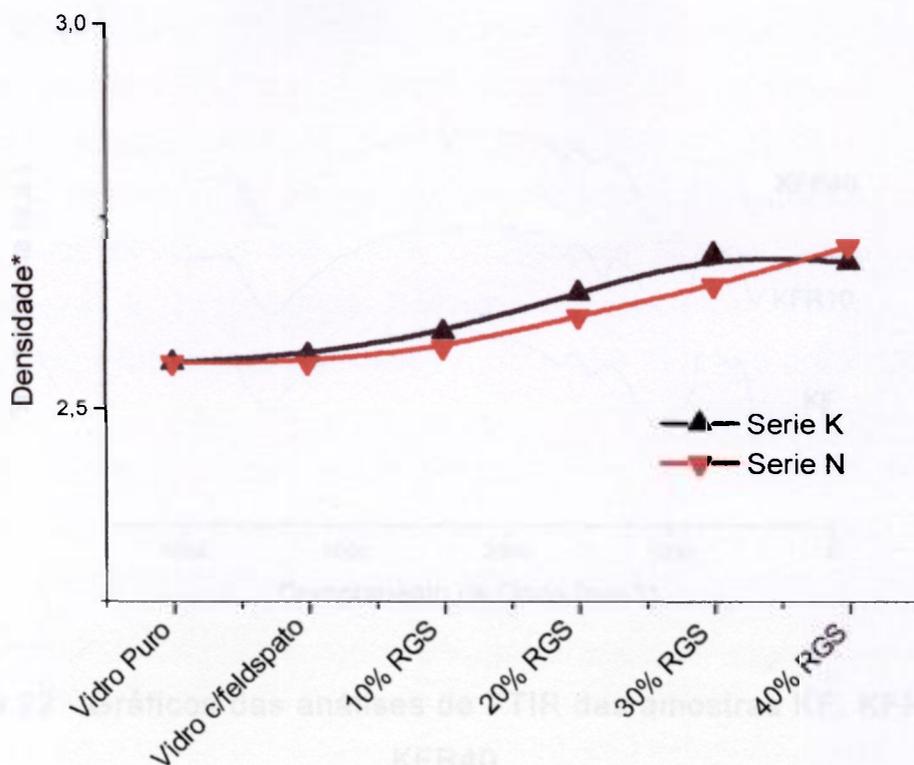


Figura 21 - Valores do ensaio de densidade hidrostática dos vidros obtidos em g/cm^3 .

Os resultados obtidos nas análises por FTIR de amostras dos vidros KF, KFR10, KFR40, NF, NF10 e NFR40, são mostrados nas figuras 22 e 23, interpretados segundo os dados apresentados na tabela 07.

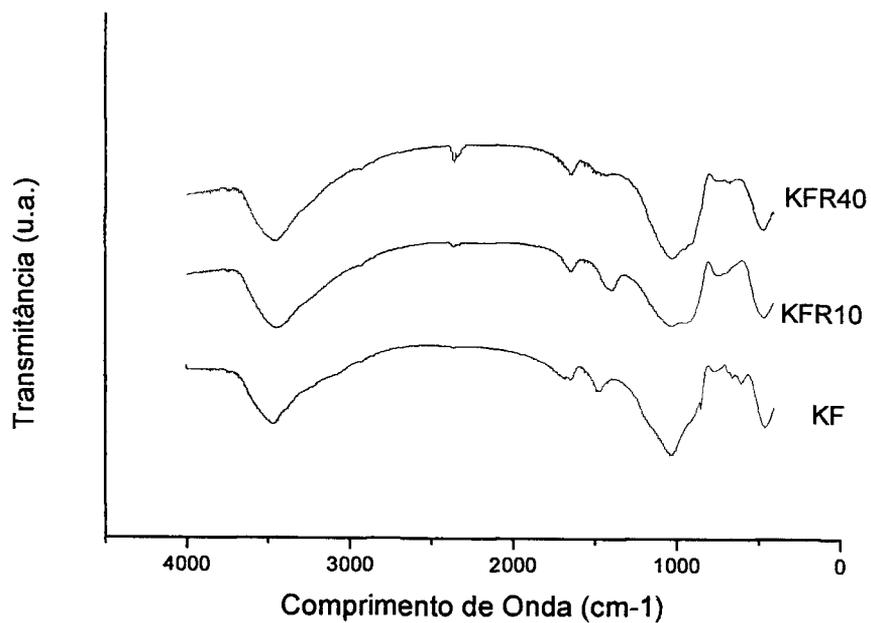


Figura 22 - Gráficos das análises de FTIR das amostras KF, KFR10 e KFR40.

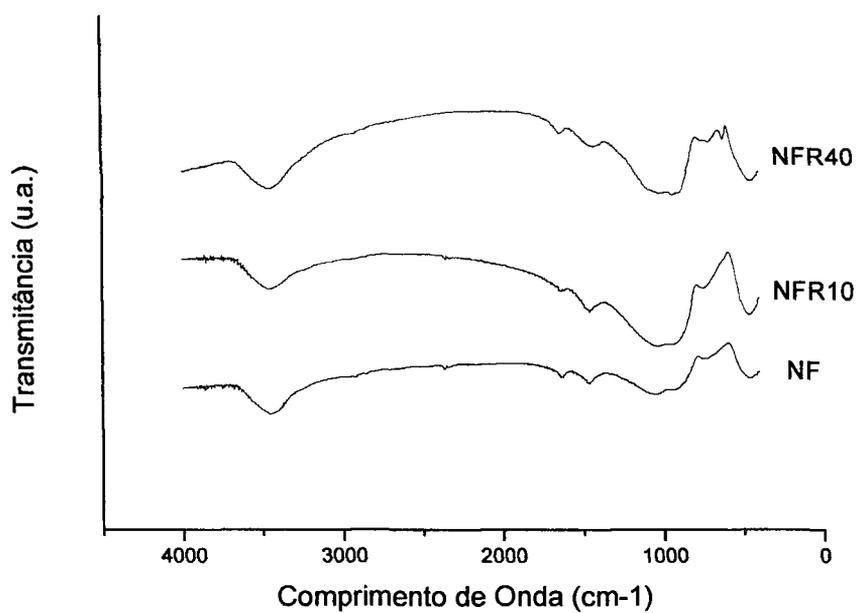


Figura 23 - Gráficos das análises de FTIR das amostras NF, NFR10 e NFR40.

Foram medidos os espectros de transmissão dos pós dos vidros KF, KFR10, KFR40, NF, NFR10, NFR40 dispersos em KBr e compactados em forma de pastilhas. Em todas amostras encontramos picos similares àqueles dos espectros característicos dos vidros comuns de sílica, os quais apresentam 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] tetraédrico). Podemos observar picos próximos à $850\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ (Si-O [NB] [Q_0]) nas amostras K, KFR10 e KFR40 e próximos à $900\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ (Si-O [NB] [Q_1]) nas amostras NF, NFR10 e NFR40, indicando em ambas as séries de vidros, que parte dos átomos de silício não formaram pontes de oxigênio e portanto originaram pontos de descontinuidade na rede do vidro, que como discutido anteriormente, podem ser pontos de fragilidade frente à corrosão do vidro.

Nos vidros NF, NFR10 e NFR40, 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 à 1406 cm^{-1} (B-O).

Em todas as amostras, observa-se o pico em torno de 1470 cm^{-1} possivelmente corresponde ao óxido de sódio proveniente do fundente utilizado⁽⁸⁰⁾. Este pico é mais intenso nos vidros sem RSG, indicando que parte das ligações com Na^+ esteja provavelmente sendo substituída por íons de diversas valências dos metais, contidos no resíduo. Como tais íons, em geral, apresentam valências maiores que 1, tornam a rede do vidro mais coesa e resistente ao ataque químico, como observado no capítulo 3.2.3. Os picos de pequena 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⁽⁸⁰⁾. 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 característicos da água livre, que pode ser atribuída à umidade nas amostras.

Nos vidros K, KFR10 e KFR40, obtidos a 1500°C, observou-se que houve ataque nos cadinhos de alumina utilizados. Nestas composições foi identificado um pico em torno de 580cm^{-1} (Al-O_n).

Os resultados das variações observadas durante os ensaios de resistência hidrolítica são apresentados nas Figuras 24 e 25, para os vidros das séries K e N, respectivamente. Observa-se, nestas figuras, 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 ^(32,55). 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 (de acordo com os capítulos 3.2.3. e 3.2.3.1.).

Os vidros da série N, apresentam uma taxa de dissolução maior que os vidros da serie K. Este fato, pode ser atribuído à solubilidade do óxido de boro em presença da água. Entretanto, os vidros da serie N apresentaram maior influência no aumento da resistência ao ataque hidrolítico, com o aumento do teor de RSG, quando comparado às demais composições analisadas.

Comparando-se o comportamento das amostras K, KF, N e NF, observa-se que o uso do feldspato comercial atua de forma importante na resistência ao ataque hidrolítico. Nas amostras de vidro soda - cal puro, a introdução de feldspato causou uma significativa redução na resistência hidrolítica; por outro lado, nas amostras de vidro soda - cal modificadas com boro, este mesmo feldspato com suas impurezas atuou como promotor da resistência hidrolítica ^(81,82,83,84).

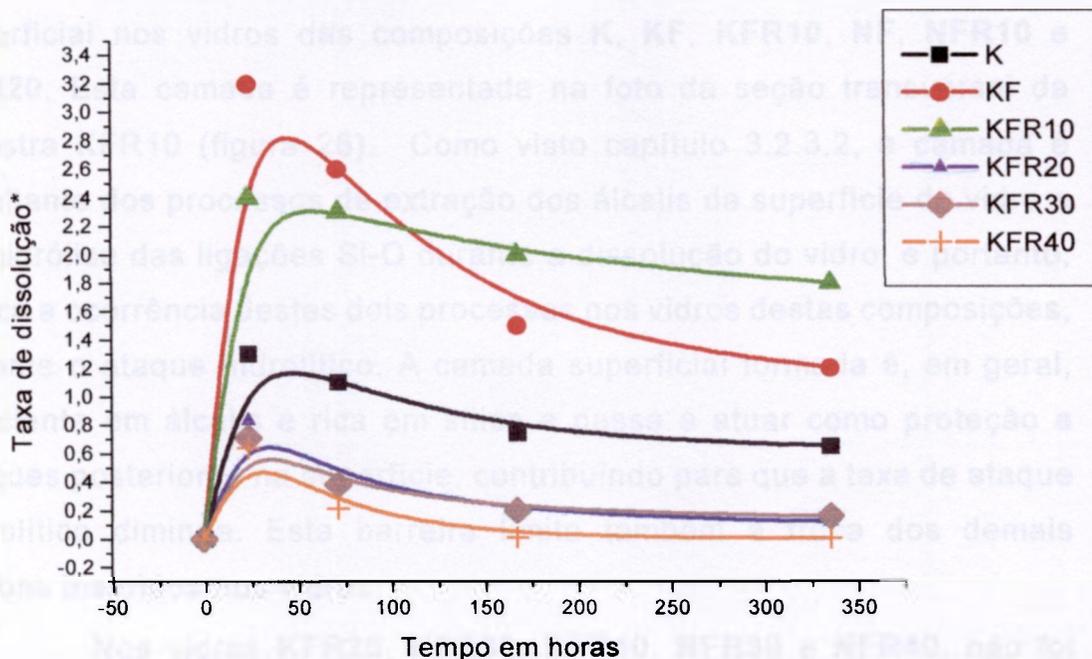


Figura 24 – Taxa de dissolução ($* \text{ g}/(\text{cm}^2 \times \text{s}) \times 10^{-7}$) em função do tempo das composições da serie K

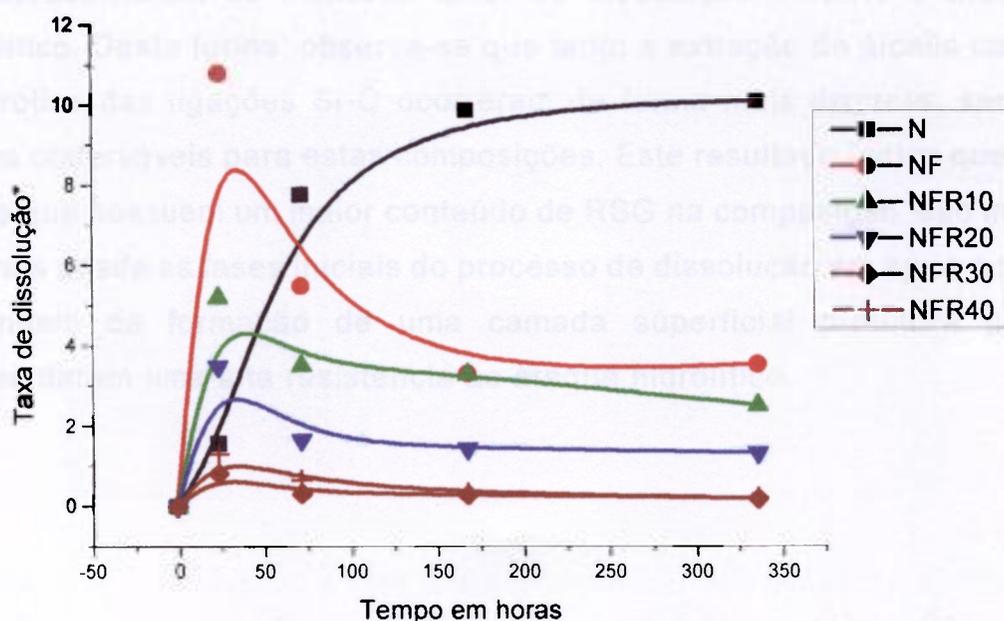


Figura 25 – Taxa de dissolução ($* \text{ g}/(\text{cm}^2 \times \text{s}) \times 10^{-7}$) em função do tempo das composições da serie N.

No ataque hidrolítico, observou-se a formação de uma camada superficial nos vidros das composições **K**, **KF**, **KFR10**, **NF**, **NFR10** e **NFR20**. Esta camada é representada na foto da seção transversal da amostra KFR10 (figura 26). Como visto capítulo 3.2.3.2, a camada é resultante dos processos de extração dos álcalis da superfície do vidro e da hidrólise das ligações Si-O durante a dissolução do vidro, e portanto, indica a ocorrência destes dois processos nos vidros destas composições, durante o ataque hidrolítico. A camada superficial formada é, em geral, deficiente em álcalis e rica em sílica e passa a atuar como proteção a ataques posteriores na superfície, contribuindo para que a taxa de ataque hidrolítico diminua. Esta barreira limita também a troca dos demais cátions inseridos nos vidros.

Nos vidros **KFR20**, **KFR30**, **KFR40**, **NFR30** e **NFR40**, não foi observada a formação de uma camada superficial como consequência do ataque hidrolítico, como se pode observar na figura 26, onde está representada a foto da seção transversal da amostra KFR40. Todos estes vidros, conforme pode-se observar nas figuras 23 e 24, também foram os que apresentaram 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.

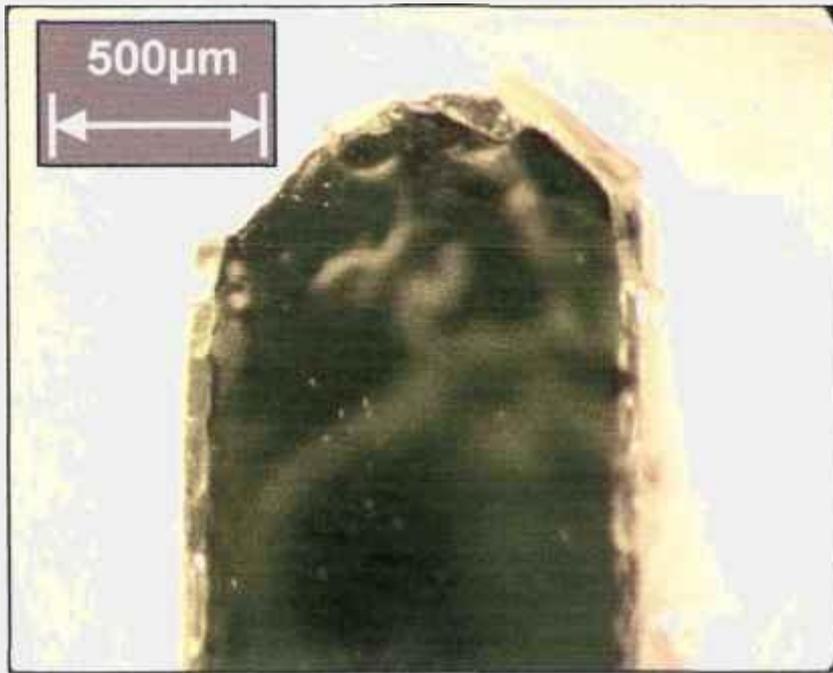


Figura 26 – Foto com aumento aproximado de 100 vezes da seção transversal de corpo de prova após ataque hidrolítico por durante 14 dias, da amostra KFR10, com espessura aproximada de 1,0mm.



Figura 27 – Foto com aumento aproximado de 100 vezes da seção transversal de corpo de prova após ataque hidrolítico por durante 14 dias, da amostra KFR40, com espessura aproximada de 1,0mm

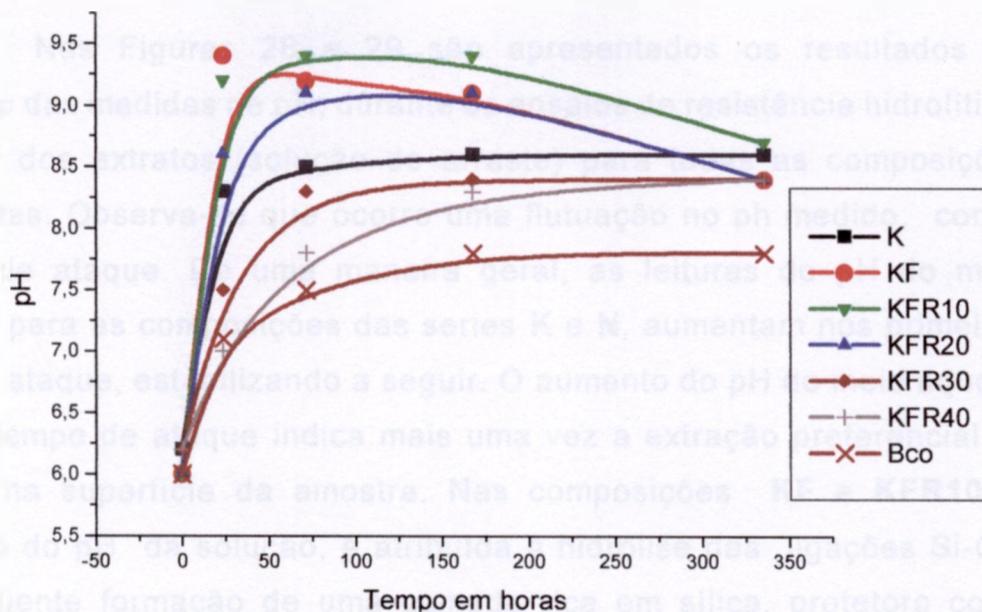


Figura 28 – Variação do pH do meio aquoso em função do tempo de ataque hidrolítico dos vidros da serie K.

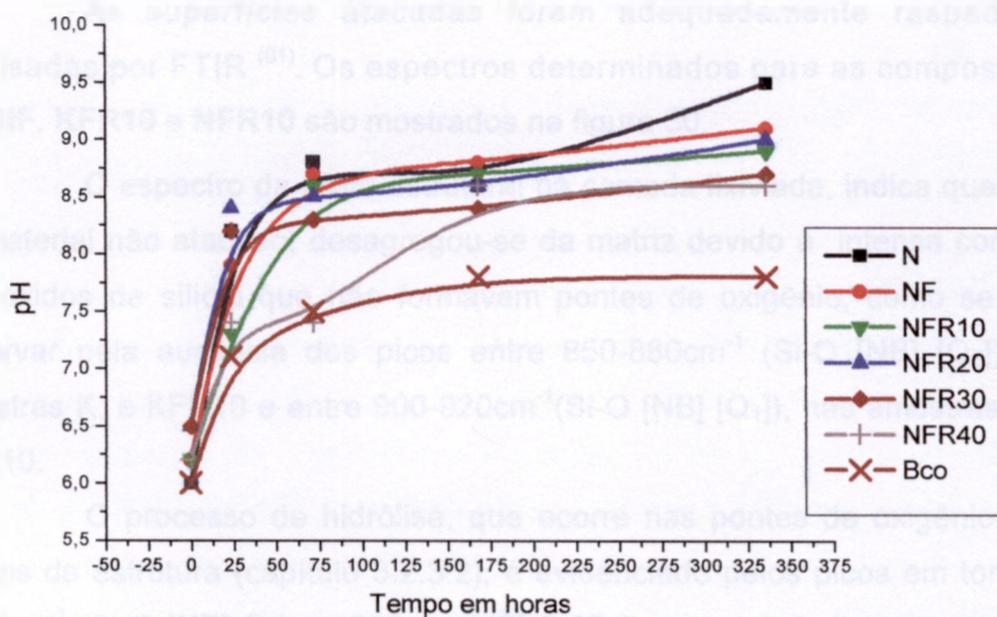


Figura 29 – Variação do pH do meio aquoso em função do tempo de ataque hidrolítico dos vidros da serie N.

Nas Figuras 28 e 29 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 para as composições das series **K** e **N**, 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. Nas composições **KF** e **KFR10**, a redução do pH da solução, é atribuída à hidrólise das ligações Si-O e conseqüente formação de uma camada rica em sílica, protetora como reportado na literatura ^(32,54,55). Este interessante resultado mostra que os vidros com concentrações de resíduos sólidos galvânicos superiores a 20% em massa apresentaram uma maior resistência ao ataque hidrolítico do que os vidros de composição básica do tipo soda-cal ^(83,84).

As superfícies atacadas foram adequadamente raspadas e analisadas por FTIR ⁽⁸¹⁾. Os espectros determinados para as composições **KF**, **NF**, **KFR10** e **NFR10** são mostrados na figura 30.

O espectro da sílica estrutural na camada lixiviada, indica que parte do material não atacado, desagregou-se da matriz devido à intensa corrosão dos óxidos de silício que não formavam pontes de oxigênio, como se pode observar pela ausência dos picos entre $850-880\text{cm}^{-1}$ (Si-O [NB] [Q₀]), nas amostras **K**, e **KFR10** e entre $900-920\text{cm}^{-1}$ (Si-O [NB] [Q₁]), nas amostras **NF** e **NFR10**.

O processo de hidrólise, que ocorre nas pontes de oxigênio entre silícios da estrutura (capítulo 3.2.3.2), é evidenciado pelos picos em torno de 1100cm^{-1} (Si-O [NB] Q₃) e 1200cm^{-1} (Si-O [Q₄]), os quais indicam que a rede de tetraedros foi rompida. O pico à 940cm^{-1} (Si-OH) mostra o produto resultante da hidrólise. Deste modo, a camada formada na superfície do vidro é resultante do processo de ataque por hidrólise. Uma possibilidade é que a

camada formada na superfície possa se desprender e expor uma nova superfície para o ataque hidrolítico.

A redução da intensidade do pico de comprimento de onda de 670cm^{-1} (Si-O-B) pode indicar a quebra destas ligações.

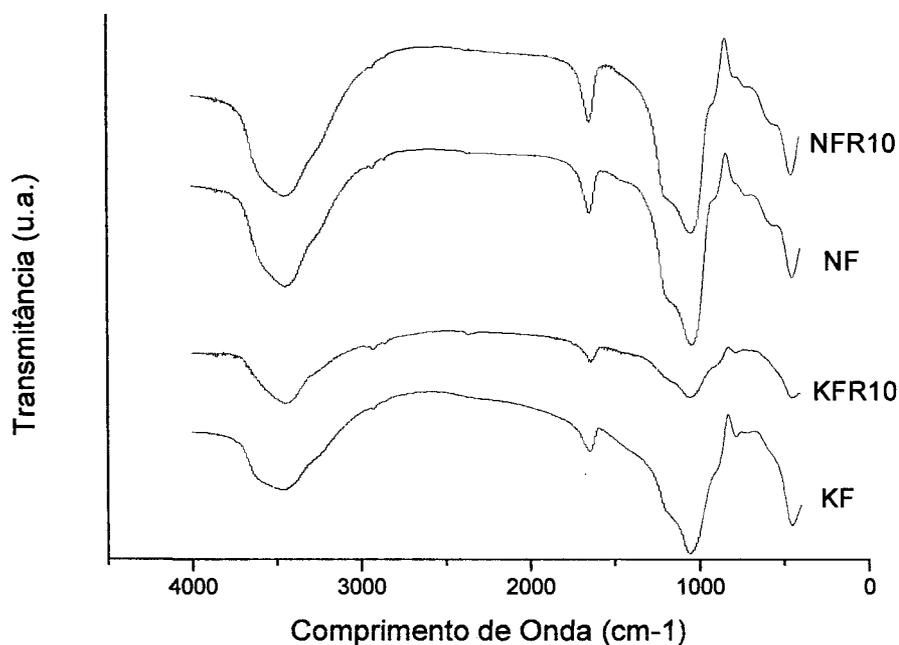


Figura 30 - Gráfico da análise por FTIR da camada superficial após o ataque hidrolítico por 14 dias das amostras KF, KFR10, NF e NFR10.

Os resultados dos ensaios de resistência ao ataque alcalino, são apresentados na figura 31. 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 **KFR10**, **KFR20**, **KFR30**, **NFR30** e **NFR40** apresentaram melhores valores que a sua respectiva composição básica, classificando-se segundo o método empregado ⁽³⁰⁾ como levemente atacáveis e as composições **KFR40**, **NFR10** e **NFR20** classificaram-se como altamente atacáveis.

A Figura 30 também apresenta os resultados das análises de resistência ao meio ácido. Os materiais obtidos apresentaram todos alta solubilidade em meio ácido, devido ao elevado teor 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, após 6 horas em HCl 6N, a quente. Ainda assim, observa-se que a resistência ao ataque por ácido diminui acentuadamente com o aumento da concentração de RSG adicionado e também que os vidros modificados com óxido de boro apresentaram menor resistência ao ataque ácido ^(83,84).

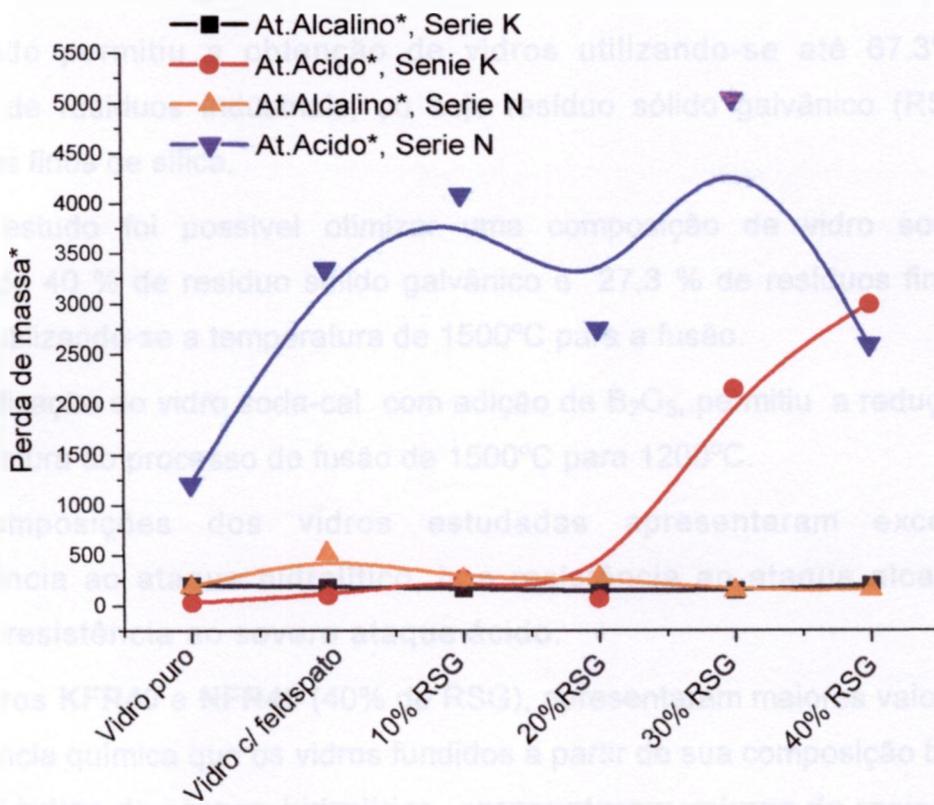


Figura 31 - Perdas de massa nos ensaios de resistência ao ataque alcalino e de resistência ao ataque ácido (mg/dm^2) ⁽³⁰⁾.

6 – Conclusões

- Obtiveram-se vidros soda-cal e soda-cal modificados com boro, a partir do resíduo fino de sílica, baseando-se nos diagramas de equilíbrio para cálculos de formulação.
- O estudo permitiu a obtenção de vidros utilizando-se até 67,3% em massa de resíduos industriais, ou seja resíduo sólido galvânico (RSG) e resíduos finos de sílica.
- Neste estudo foi possível otimizar uma composição de vidro soda-cal contendo 40 % de resíduo sólido galvânico e 27,3 % de resíduos finos de sílica, utilizando-se a temperatura de 1500°C para a fusão.
- A modificação do vidro soda-cal com adição de B_2O_3 , permitiu a redução da temperatura do processo de fusão de 1500°C para 1200°C.
- As composições dos vidros estudadas apresentaram excelente resistência ao ataque hidrolítico, boa resistência ao ataque alcalino e média resistência ao severo ataque ácido.
- Os vidros **KFR40** e **NFR40** (40% de RSG), apresentaram maiores valores de resistência química que os vidros fundidos a partir de sua composição básica. Após 14 dias de ataque hidrolítico, apresentaram valores de resistência de $6,74 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{cm}^2 \times \text{s})$ e $2,31 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{cm}^2 \times \text{s})$, respectivamente.
- Entre os vidros com RSG incorporado, a melhor resistência ao ataque ácido ($54,03 \text{ mg}/\text{dm}^2$) foi obtida no vidro soda-cal com concentração de 20% de RSG (KFR20). Esta composição foi também a que apresentou a melhor resistência ao ataque alcalino ($136,81 \text{ mg}/\text{dm}^2$).
- O processo de vitrificação, além de favorecer a inertização dos metais ambientalmente perigosos, possibilita também, a que estes atuassem como modificadores da rede desordenada do vidro silicato soda-cal e

soda-cal modificado com boro, aumentando a resistência química destes.

- 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.

7- Temas sugeridos para trabalhos futuros.

- Estudo do comportamento de formação de fases cristalinas com o aumento da concentração do resíduo utilizado.
- Estudo do comportamento de corrosão do refratário e/ou cadinho quando em contato com o banho de vidro fundido.
- Estudo da adequação do vidro obtido para possíveis aplicações comerciais.
- Avaliação econômica do processo utilizado.

8 – Referências bibliográficas

- 01 CONNER, J. R. **Chemical fixation and solidification of hazardous waste**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- 02 **Proposed evaluation protocol for cement-based solidified wastes**. In: REPORT ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES, 3/HA/9. Canadá, 1991.
- 03 MARCIANO, Jr. E.; MARINGOLO, V.; SUTO, A. J. **Gerenciamento ambiental: alternativa de estabilização de resíduos industriais e urbanos com cimento e concreto**. In: REIBRAC-IBRACON, v. 2, p.535-549, 1996.
- 04 ALVEZ, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais?. **Revista Saneamento Ambiental**, v. 54, p. 17-24, 1999.
- 05 PEREIRA, R. L. Alternativas da indústrias para tratar seus resíduos. **Revista Saneamento Ambiental**, v. 40, p. 20-27, 1998.
- 06 NOGUEIRA, C. ALVES, F. Resíduos sólidos industriais – Qual é a melhor solução? **Revista Saneamento Ambiental**, v. 40, p. 10-21, 1998.
- 07 BOM, A. M. T. Santos, A. M. A. **Sílica e Silicose**. FUNDACENTRO, DQi/CHT.: <http://www.fundacentro.gov.br/silicaesilicose/>.
- 08 **SANT'AGOSTINHO, L. M. KAHN, H.** Caracterização de granitos para aproveitamento como matéria prima para vidro. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42º, 1998, Poços de Caldas, SP.**
- 09 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, 2477-2483, 2000.

- 10 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.
- 11 FERRARIS, M. SALVO, M. SMACETTO, F. AUGIER, L. CORRADI, A. LANCELOTTI, I. Glass matrix composites from solid waste materials. **J.Eur. Ceram. Soc.** v. 21, p. 453-460, 2001.
- 12 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.
- 13 BARBIERI, L. LANCELOTTI, I. RINCON, J. M. MANFREDINI, T. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. **Fuel.** v. 78, p. 271-276, 1999.
- 14 HERNANDEZ-CRESPO, M. S. RINCON, J. M. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. **Ceram. Int.** v. 27, p. 713-720, 2001.
- 15 CIMDINS, R. ROZENSTRAUHA, I. BERZINA, L. BOSSERT, J. BUCKER, M. Glassceramics obtained from industrial waste. **Resour. Conser. Recycling.** v. 29, p. 285 –290, 2000.
- 16 ACOSTA, A. AINETO, M. ROMERO, M. IGLESIAS, I. RINCON, J. M. Physico-chemical characterization of slag waste coming from GICC thermal power plant. **Mat. Letters.** v. 50, p. 246-250, 2001.
- 17 APPENDINO, P. FERRARIS, M. MATEKOVITS, I. SALVO, M. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 24, p. 803-810, 2004.
- 18 FERREIRA, C. RIBEIRO, A. OTTOSEN, L. Possible applications for municipal solid waste fly ash. **J. Hazard. Mat.** v. B96, p. 201–216, 2003.
- 19 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.

- 20 PARK, Y. J. HEO, J. Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste. **Ceram. Int.** p. 669-673, 2002.
- 21 SHACKELFORD, J. F. The nature of glassy state – Implications for radioactive waste storage, 1999.
- 22 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
- 23 CHENG, T.W. VERG, T.H. CHEN. Y.S. CHIU, J. P. Production of glass-ceramic from incinerator fly ash. **Ceram. Int.** v. 28, p. 779-783, 2002.
- 24 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.
- 25 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
- 26 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de resíduos – Procedimento.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1006).
27. Informação Industrial – “Comunicação Privada”.
- 28 NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica.** São Paulo, SP.: Edgard Blucher, 1973.
- 29 VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais.** 12ª reimpressão. São Paulo.: Editora Edgard Blücher Ltda, 1998.
- 30 NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio.** Madrid, Espanha.: Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundacion Centro Nacional del Vidrio, 1991.
- 31 ROUSE, C. G. **Curso de tecnologia de fabricação de vidro** (Anotações de aula).: Escola Politécnica da USP, 2000.
- 32 PAUL, A. **Chemistry of glasses.** Londres, Inglaterra.: Chapman and Hall, 1982.
- 33 KINGERY, W. D. **Introdution to Ceramics.** 2.ed.: John Wiley & Sons, 1976.
- 34 ZACHARIASEN, W.H. **J. Am. Chem. Soc.** v. 54, p. 3841, 1932.

- 35 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.
- 36 JIAWEI, S. KWANSIK, C. MYUNG-JAE, S. Vitrification of liquid waste from nuclear power plants. **J. Nucle. Mater.** v. 297, p. 7-13, 2001.
- 37 **Encyclopedia of chemical technology**. :Kirk and Othmer, 1994. v. 12, p. 555-627: BOYD, D. C. DANIELSON, P. S. THOMPSON, D.A. Glass.
- 38 RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering properties, processing and use in design** : Manufacturing Engineering and Materials Processing/8 . New York, N.Y.: Marcel Dekker ,Inc.; 1982.
- 39 CALAS, G. CORMIER, L. GALOISY, L. JOLLIVET, P. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses. **Chimie**. v. 5, p. 831–843, 2002.
- 40 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.
- 41 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.
- 42 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.
- 43 EROL, M. KUCUKBAYRAK, S. ERSOY-MERICBOYOU, A. OVESOGLU, M. L. Crystallization behavior of glasses produced from fly ash. **J. Eur. Ceram. Soc..** p. 2835-2841, 2001.
- 44 SHENG, J. LOU, S. TANG, B. The leaching behavior of borate waste glass SL-1. **Waste Manag.** v. 19, p. 401-407, 1999.
- 45 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.

- 46 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.
- 47 FENG, X. PEGG, I. L. A glass dissolution model for the effects of S/V on leachate pHⁿ.; **J. Non-Cryst. Solids.** v. 175, p. 281-293, 1994.
- 48 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.
- 49 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.
- 50 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.
- 51 COOPER, C. I. COX, G. A. The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10-250°C. **Appli. Geochem.** v. 11, p. 511-521, 1996.
- 52 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.
- 53 FURTADO, L. M. *Preparação, caracterização e propriedades do sistema vítreo: Nb₂O₅-SiO₂-B₂O₃-MgO.* 1995. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – USP, São Paulo.
- 54 STERPENICH, J. LIBOUREL, G. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. **Chem. Geology.** v. 174, p.181-193, 2001.
- 55 DALTON, J. A. BOULT, K. A. CHAMBERLEIN, 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.

- 56 ABDEL-HAMEED, S. A. M. EL-KHESHEN, A. A. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials. *Ceramics International*. v. 29, p. 265-269, 2003.
- 57 ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN, L. P. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Fig.5321.
- 58 ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN, L. P. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Fig.381.
- 59 ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN, L. P. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Fig.0606.
- 60 BERGERON, C. J. RISBUD, S. H. *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*. Columbus, Ohio.: The American Ceramic Society, Inc.
- 61 IONESCU, D. MEADOWCROFT, T. R. BARR, P. R. Glassification of EAF dust: The limits for Fe₂O₃ and ZnO content and assessment of leach performance. *Canad. Metal. Quart.* v. 36 n°4, p. 269-281, 1997.
- 62 ROTH, S. R. NEGAS, T. CONN, L. P. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Fig. 0485.
- 63 KARAMANOV, A. PELINO, M. HREGLICH, A. Sintered glass-ceramics from municipal solid waste-incinerator fly ashes – Part.I. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 23, p. 827-832, 2003.
- 64 ELBERT, L. WOLF, S. F. An interlaboratory study of a standard glass for acceptance testing of low-activity waste glass. *J. Nucle Mater.* v. 282, p. 112-124, 2000.
- 65 McGRAIL, B. P. EBERT, W. L. BAKEL, A. J. PEELER, D. Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low-activity waste. *J. Nucle. Mater.* v. 249, p. 175-189, 1997.
- 66 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.
- 67 BEVILACQUA, M. B. BERNASCONI, N. B. M. RUSSO, D. O. AUDERO, M. A. STERBA, M. A. HEREDIA, A. D. Immobilization of simulated high-level liquid wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses. *J. Nucle. Mater.* v. 229, p. 187-193, 1996.

- 68 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.
- 69 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.
- 70 FONSECA, M. V. A. **Reciclagem de Rejeitos Sólidos; Desenvolvimento em Escala de Laboratório de Materiais Vítreos à Partir do Xisto Retornado de São Mateus do Sul – PR**. 1990. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da USP, São Paulo.
- 71 GUO, G. CHEN, Y. Thermal analysis and infrared measurements of a lead-barium-aluminium phosphate glass. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 201, p. 262-266, 1996.
- 72 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.
- 73 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.
- 74 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.
- 75 GLATZ, J. P. TOSCANO, E. H. PAGLIOSA, G. NICHOLL, A. Influence of granite on the leaching behavior of different nuclear waste forms. **J. Nucle. Mater.** v. 223, p. 84-89, 1995.
- 76 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION. **Glass – Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali – Method of test and classification**. Genève Switzerland, 1991. (695-1984 (E)).

- 77 DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG. *Prufung von glass; Griessverfahren zur prufung der wasserbestandigkeit von glass als werstoff bei 98°C und Einteilung der glasser in hydrolytiscle klassen*. Colônia, Alemanha, 1976. (DIN12116).
- 78 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.
- 79 WEY, M.Y. SU, J. L. YAN, M. H. WEI, M. C. The concentration distribution of heavy metals under different incineration operation conditions. *The Sci. Total Environ.* v. 212, p. 183-193, 1998.
- 80 Garcia, C.P. Comunicação Privada. Instituto de Ciência de Materiales de Madrid – CSIC.
- 81 SHIH, P. Y. Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization. **Mat. Chem. Phys.** v. 80, p. 2999-3014, 2003.
- 82 MARIALVA-NETO, A. A. MELLO-CASTANHO, S. R. H. SILVA, A. C. CUNHA, S. M. **Solid Galvanic Wastes Incorporation in Glass Matrices**. in: FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAM CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 2º, 2003, Guarujá, SP.
- 83 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, 2003, João Pessoa, PB.
- 84 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**, 2003, Campos do Jordão , SP.

10 – Anexos

Anexo I – Planilha de cálculo em % de massa dos componentes para a composição KF, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

KF	1500°C
----	--------

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	1,00	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	60,0	60,0	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	28,4	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	8,6	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	1,0	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	2,0	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final				47,9	17,3		27,5	8,5	(0,2)	(1,2)
SiO2	59,40	59,4	-	46,9	12,5	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na2O	0,92	28,4	-	0,1	0,8	-	27,5	-	-	-
CaO	0,06	8,6	-	0,1	-	-	-	8,5	-	-
K2O	1,16	1,0	-	0,1	1,1	-	-	-	(0,2)	-
Al2O3	3,21	2,0	-	0,4	2,8	-	-	-	-	(1,2)
MgO	0,01	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0,01	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,00	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,18	0,2	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Outros	0,27	1,6	-	0,2	0,0	-	0,9	0,4	(0,0)	-
Soma		101,2	-	47,9	17,3	-	28,4	8,9	(0,2)	(1,2)
Percursor		0,91	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		109,3	0,0	47,9	17,3	0,0	36,6	8,9	(0,2)	(1,2)
% Corrigida		100,0	0,0	43,8	15,8	0,0	33,5	8,2	(0,2)	(1,1)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	-	43,8	15,8	-	32,5	7,8	(0,2)	(1,1)
Pesagem 30gr		30,0	-	13,1	4,7	-	9,7	2,3	(0,1)	(0,3)

Anexo II – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição NF, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

NF	1200°C
-----------	---------------

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Óxido	Fator (F)	1,00	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	54,0	54,0	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	6,0	6,0	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	28,4	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	8,6	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	1,0	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	2,0	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			-	47,8	10,0	6,0	27,9	8,5	0,3	(0,0)
SiO2	54,00	54,0	-	46,8	7,2	-	-	-	-	-
B2O3	-	6,0	-	-	-	6,0	-	-	-	-
Na2O	0,56	28,4	-	0,1	0,5	-	27,9	-	-	-
CaO	0,06	8,6	-	0,1	-	-	-	8,5	-	-
K2O	0,71	1,0	-	0,1	0,6	-	-	-	0,3	-
Al2O3	2,04	2,0	-	0,4	1,6	-	-	-	-	(0,0)
MgO	0,00	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0,01	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,00	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,14	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Outros	0,26	1,6	-	0,2	0,0	0,1	0,9	0,4	0,0	-
Soma		101,8	-	47,8	10,0	6,1	28,7	8,9	0,3	(0,0)
Percursor		0,87	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		114,9	0,0	47,8	10,0	10,7	37,1	8,9	0,4	(0,0)
% Corrigida		100,0	0,0	41,6	8,7	9,3	32,3	7,8	0,4	(0,0)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	-	41,6	8,7	9,2	31,3	7,4	0,4	(0,0)
Pesagem 30gr		30,0	-	12,5	2,6	2,8	9,4	2,2	0,1	(0,0)

Anexo III – Planilha de cálculo em % de massa dos componentes para a composição KFR10, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

KFR10 1500°C

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas								
Oxido	Fator (F)		0,94	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	60,0	56,3	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-	-
Na2O	28,4	26,7	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-	-
CaO	8,6	8,0	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-	-
K2O	1,0	0,9	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-	-
Al2O3	2,0	1,9	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0	-
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-	-
	100,0	93,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			10,0	44,0	12,0	-	25,9	6,6	0,1	(0,5)	
SiO2	53,98	54,0	2,2	43,1	8,6	-	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na2O	0,77	26,7	0,1	0,1	0,6	-	25,9	-	-	-	-
CaO	1,46	8,0	1,4	0,1	-	-	-	6,6	-	-	-
K2O	0,84	0,9	0,0	0,1	0,7	-	-	-	0,1	-	-
Al2O3	2,41	1,9	0,1	0,4	1,9	-	-	-	-	(0,5)	-
MgO	0,35	0,4	0,4	-	0,0	-	-	-	-	-	-
Cr2O3	2,10	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	1,31	1,3	1,3	0,0	-	-	-	-	-	-	-
CuO	0,69	0,7	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,47	0,5	0,5	-	0,0	-	-	-	-	-	-
PbO	0,13	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,25	0,3	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Outros	1,26	2,4	1,0	0,2	0,0	-	0,8	0,3	0,0	-	-
Soma		99,2	10,0	44,0	12,0	-	26,7	6,9	0,1	(0,5)	
Percursor		0,93	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3	
% massa Percursor		107,0	10,0	44,0	12,0	0,0	34,5	6,9	0,1	(0,5)	
% Corrigida		100,0	9,3	41,2	11,2	0,0	32,2	6,5	0,1	(0,5)	
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00	
Pesagem 100gr		100,0	9,3	41,2	11,2	-	31,2	6,1	0,1	(0,5)	
Pesagem 30gr		30,0	2,8	12,3	3,4	-	9,4	1,8	0,0	(0,2)	

Anexo IV – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição KFR20, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

KFR20 | **1500°C**

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,88	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	60,0	52,6	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	24,9	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	7,5	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,9	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,8	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	87,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			20,0	37,1	15,3	-	23,9	4,7	(0,2)	(1,2)
SiO2	51,77	51,8	4,4	36,3	11,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na2O	1,05	24,9	0,2	0,1	0,8	-	23,9	-	-	-
CaO	2,85	7,5	2,8	0,0	-	-	-	4,7	-	-
K2O	1,06	0,9	0,0	0,1	1,0	-	-	-	(0,2)	-
Al2O3	2,98	1,8	0,2	0,3	2,5	-	-	-	-	(1,2)
MgO	0,71	0,7	0,7	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	4,20	4,2	4,2	-	-	-	-	-	-	-
NiO	2,60	2,6	2,6	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	1,38	1,4	1,4	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,94	0,9	0,9	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,26	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,38	0,4	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Outros	2,26	3,2	2,0	0,2	0,0	-	0,7	0,2	(0,0)	-
Soma		100,5	20,0	37,1	15,3	-	24,6	4,9	(0,2)	(1,2)
Percursor		0,93	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		107,6	20,0	37,1	15,3	0,0	31,8	4,9	(0,3)	(1,2)
% Corrigida		100,0	18,6	34,5	14,3	0,0	29,5	4,6	(0,2)	(1,1)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	18,6	34,5	14,3	-	28,6	4,3	(0,2)	(1,1)
Pesagem 30gr		30,0	5,6	10,3	4,3	-	8,6	1,3	(0,1)	(0,3)

Anexo V – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição KFR30, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

KFR30	1500°C
--------------	---------------

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,81	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	60,0	48,9	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	23,2	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	7,0	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,8	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,6	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	81,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			30,0	32,7	12,9	-	22,1	2,7	(0,1)	(1,0)
SiO2	47,96	48,0	6,6	32,0	9,3	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na2O	1,04	23,2	0,4	0,0	0,6	-	22,1	-	-	-
CaO	4,24	7,0	4,2	0,0	-	-	-	2,7	-	-
K2O	0,92	0,8	0,1	0,1	0,8	-	-	-	(0,1)	-
Al2O3	2,64	1,6	0,3	0,3	2,1	-	-	-	-	(1,0)
MgO	1,05	1,1	1,1	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	6,30	6,3	6,3	-	-	-	-	-	-	-
NiO	3,90	3,9	3,9	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	2,07	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	1,41	1,4	1,4	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,39	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,46	0,5	0,3	0,0	0,1	-	-	-	-	-
Outros	3,25	4,1	3,1	0,2	0,0	-	0,7	0,1	(0,0)	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soma		100,2	30,0	32,7	12,9	-	22,8	2,9	(0,1)	(1,0)
Percursor		0,94	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		106,8	30,0	32,7	12,9	0,0	29,4	2,9	(0,1)	(1,0)
% Corrigida		100,0	28,1	30,6	12,1	0,0	27,6	2,7	(0,1)	(0,9)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	28,1	30,6	12,1	-	26,7	2,6	(0,1)	(0,9)
Pesagem 30gr		30,0	8,4	9,2	3,6	-	8,0	0,8	(0,0)	(0,3)

Anexo VI – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição KFR40, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

KFR40	1500°C
--------------	---------------

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,75	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	60,0	45,2	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	21,4	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	6,4	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,8	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,5	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	75,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			40,0	27,3	12,0	-	20,3	0,8	(0,1)	(1,0)
SiO2	44,16	44,2	8,8	26,7	8,6	-	-	-	-	-
B2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na2O	1,11	21,4	0,5	0,0	0,6	-	20,3	-	-	-
CaO	5,64	6,4	5,6	0,0	-	-	-	0,8	-	-
K2O	0,87	0,8	0,1	0,0	0,7	-	-	-	(0,1)	-
Al2O3	2,53	1,5	0,4	0,3	1,9	-	-	-	-	(1,0)
MgO	1,40	1,4	1,4	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	8,40	8,4	8,4	-	-	-	-	-	-	-
NiO	5,20	5,2	5,2	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	2,76	2,8	2,8	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	1,88	1,9	1,9	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,52	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,56	0,6	0,4	0,0	0,1	-	-	-	-	-
Outros	4,24	4,9	4,1	0,1	0,0	-	0,6	0,0	(0,0)	-
Soma		99,9	40,0	27,3	12,0	-	20,9	0,9	(0,1)	(1,0)
Percursor		0,94	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		106,0	40,0	27,3	12,0	0,0	27,0	0,9	(0,2)	(1,0)
% Corrigida		100,0	37,8	25,7	11,3	0,0	25,5	0,8	(0,2)	(1,0)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	37,8	25,7	11,3	-	24,7	0,8	(0,2)	(1,0)
Pesagem 30gr		30,0	11,3	7,7	3,4	-	7,4	0,2	(0,0)	(0,3)

Anexo VII – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição NFR10 , onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

NFR10 1200°C

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,94	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	54,0	50,7	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	6,0	5,6	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	26,7	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	8,0	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,9	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,9	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	93,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			10,0	42,2	9,4	5,6	26,0	6,6	0,3	(0,1)
SiO2	50,33	50,3	2,2	41,4	6,8	-	-	-	-	-
B2O3	-	5,6	-	-	-	5,6	-	-	-	-
Na2O	0,64	26,7	0,1	0,1	0,5	-	26,0	-	-	-
CaO	1,45	8,0	1,4	0,1	-	-	-	6,6	-	-
K2O	0,68	0,9	0,0	0,1	0,6	-	-	-	0,3	-
Al2O3	1,98	1,9	0,1	0,4	1,5	-	-	-	-	(0,1)
MgO	0,35	0,4	0,4	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	2,10	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-
NiO	1,31	1,3	1,3	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	0,69	0,7	0,7	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,47	0,5	0,5	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,13	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,23	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Outros	1,25	2,5	1,0	0,2	0,0	0,1	0,8	0,3	0,0	-
Soma		101,2	10,0	42,2	9,4	5,7	26,8	6,9	0,3	(0,1)
Percursor		0,88	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		113,5	10,0	42,2	9,4	10,1	34,6	6,9	0,4	(0,1)
% Corrigida		100,0	8,8	37,2	8,3	8,9	30,5	6,1	0,3	(0,1)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	8,8	37,2	8,3	8,8	29,6	5,8	0,3	(0,1)
Pesagem 30gr		30,0	2,6	11,2	2,5	2,6	8,9	1,7	0,1	(0,0)

Anexo VIII – Planilha de cálculo em % de massa dos componentes para a composição NFR20, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

NFR20 | 1200°C

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,88	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	54,0	47,3	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	6,0	5,3	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	24,9	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	7,5	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,9	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,8	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	87,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			20,0	37,7	8,3	5,3	24,2	4,7	0,3	(0,1)
SiO2	47,34	47,3	4,4	37,0	6,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	5,3	-	-	-	5,3	-	-	-	-
Na2O	0,70	24,9	0,2	0,1	0,4	-	24,2	-	-	-
CaO	2,85	7,5	2,8	0,0	-	-	-	4,7	-	-
K2O	0,62	0,9	0,0	0,1	0,5	-	-	-	0,3	-
Al2O3	1,86	1,8	0,2	0,3	1,3	-	-	-	-	(0,1)
MgO	0,70	0,7	0,7	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	4,20	4,2	4,2	-	-	-	-	-	-	-
NiO	2,60	2,6	2,6	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	1,38	1,4	1,4	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,94	0,9	0,9	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,26	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,33	0,3	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-	-
Outros	2,25	3,3	2,0	0,2	0,0	0,1	0,7	0,2	0,0	-
Soma		101,4	20,0	37,7	8,3	5,3	25,0	4,9	0,3	(0,1)
Percursor		0,89	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		112,8	20,0	37,7	8,3	9,4	32,2	4,9	0,4	(0,1)
% Corrigida		100,0	17,7	33,4	7,4	8,3	28,6	4,3	0,3	(0,1)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	17,7	33,4	7,4	8,3	27,7	4,1	0,3	(0,1)
Pesagem 30gr		30,0	5,3	10,0	2,2	2,5	8,3	1,2	0,1	(0,0)

Anexo IX – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição NFR30, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

NFR30 1300°C

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Oxido	Fator (F)	0,81	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	54,0	44,0	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	6,0	4,9	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	23,2	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	7,0	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,8	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,6	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	81,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			30,0	32,7	7,0	4,9	22,4	2,7	0,3	(0,1)
SiO2	43,69	43,7	6,6	32,0	5,0	-	-	-	-	-
B2O3	-	4,9	-	-	-	4,9	-	-	-	-
Na2O	0,75	23,2	0,4	0,0	0,3	-	22,4	-	-	-
CaO	4,24	7,0	4,2	0,0	-	-	-	2,7	-	-
K2O	0,55	0,8	0,1	0,1	0,4	-	-	-	0,3	-
Al2O3	1,69	1,6	0,3	0,3	1,1	-	-	-	-	(0,1)
MgO	1,05	1,1	1,1	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	6,30	6,3	6,3	-	-	-	-	-	-	-
NiO	3,90	3,9	3,9	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	2,07	2,1	2,1	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	1,41	1,4	1,4	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,39	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,42	0,4	0,3	0,0	0,0	-	-	-	-	-
Outros	3,24	4,1	3,1	0,2	0,0	0,0	0,7	0,1	0,0	-
Soma		100,9	30,0	32,7	7,0	4,9	23,1	2,9	0,3	(0,1)
Percursor		0,90	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		111,5	30,0	32,7	7,0	8,7	29,8	2,9	0,4	(0,1)
% Corrigida		100,0	26,9	29,3	6,3	7,8	26,8	2,6	0,3	(0,1)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	26,9	29,3	6,3	7,8	26,0	2,5	0,3	(0,1)
Pesagem 30gr		30,0	8,1	8,8	1,9	2,3	7,8	0,7	0,1	(0,0)

Anexo X – Planilha de calculo em % de massa dos componentes para a composição NFR40, onde: RSG = Resíduo sólido galvânico e RFS = Resíduos finos de sílica.

NFR40	1300°C
--------------	---------------

Composição mãe (CM)		(CM) x F.	Composição das matérias primas							
Óxido	Fator (F)	0,75	RSG	RFS	Feldspato	B2O3	Na2O	CaO	K2O	Al2O3
SiO2	54,0	40,7	22,0	98,0	72,0	-	-	-	-	-
B2O3	6,0	4,5	-	-	-	99,0	-	-	-	-
Na2O	28,4	21,4	1,2	0,2	4,9	-	97,0	-	-	-
CaO	8,6	6,4	14,0	0,1	-	-	-	95,0	-	-
K2O	1,0	0,8	0,2	0,2	6,2	-	-	-	99,0	-
Al2O3	2,0	1,5	0,9	0,9	16,0	-	-	-	-	100,0
MgO	-	-	3,5	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	13,0	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	6,9	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	4,7	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	-	-	1,1	0,2	0,7	-	-	-	-	-
Outros	-	-	10,2	0,5	0,2	1,0	3,0	5,0	1,0	-
	100,0	75,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composição final			40,0	28,3	5,8	4,5	20,6	0,8	0,3	(0,0)
SiO2	40,67	40,7	8,8	27,7	4,2	-	-	-	-	-
B2O3	-	4,5	-	-	-	4,5	-	-	-	-
Na2O	0,81	21,4	0,5	0,0	0,3	-	20,6	-	-	-
CaO	5,64	6,4	5,6	0,0	-	-	-	0,8	-	-
K2O	0,49	0,8	0,1	0,1	0,4	-	-	-	0,3	-
Al2O3	1,55	1,5	0,4	0,3	0,9	-	-	-	-	(0,0)
MgO	1,40	1,4	1,4	-	0,0	-	-	-	-	-
Cr2O3	8,40	8,4	8,4	-	-	-	-	-	-	-
NiO	5,20	5,2	5,2	0,0	-	-	-	-	-	-
CuO	2,76	2,8	2,8	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	1,88	1,9	1,9	-	0,0	-	-	-	-	-
PbO	0,52	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Fe2O3	0,52	0,5	0,4	0,0	0,0	-	-	-	-	-
Outros	4,23	5,0	4,1	0,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	-
Soma		101,0	40,0	28,3	5,8	4,6	21,3	0,9	0,3	(0,0)
Percursor		0,90	RSG	RFS	Feldspato	H3BO3	NaOH	CaO	K2O	Al2O3
% massa Percursor		110,8	40,0	28,3	5,8	8,1	27,4	0,9	0,4	(0,0)
% Corrigida		100,0	36,1	25,5	5,2	7,3	24,8	0,8	0,3	(0,0)
Pureza		1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00
Pesagem 100gr		100,0	36,1	25,5	5,2	7,2	24,0	0,7	0,3	(0,0)
Pesagem 30gr		30,0	10,8	7,7	1,6	2,2	7,2	0,2	0,1	(0,0)