



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

Silva, A.C.; Mello Castanho, S.R.H.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Lineu Preste, 2242 – Cidade Universitária.
Cep 05508-900 – São Paulo/SP

srmello@net.ipen.br

dasilva.ac@uol.com.br

Resumo

A inertização por vitrificação é uma opção tecnológica para o tratamento de resíduos sólidos galvânicos (RSG), que são em geral, ambientalmente nocivos por conter metais pesados. Utilizando-se RSG, classe I (ABNT), este trabalho apresenta um estudo sobre a incorporação destes resíduos em matriz de vidro silicato partindo-se de rejeitos de matérias-primas entre elas os finos de sílica de retidos em filtros-manga e finos de feldspato. Realizando-se modificações na composição básica dos vidros soda-cal obteve-se vidros com até 40% em massa de RSG adicionado. Os vidros obtidos após fusão a temperaturas de até 1500°C foram recozidos (500°C/2h) e caracterizados utilizando-se as técnicas de fluorescência de Raios-X, difração de Raios-X e ensaios de resistência eletrolítica, resistência ao ataque ácido e ao ataque alcalino. Estudou-se a formação de fases cristalinas e a estabilidade do produto obtido quando exposto a ambientes agressivos.

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

Introdução:

O gerenciamento de resíduos industriais perigosos destinando-os de forma adequada e segura, possui considerações complexas, de ordem sanitária, ambiental, econômica, industrial, mercadológica e cultural, e exige uma resposta em um futuro próximo.

O que se observa é que ainda faltam soluções técnicas e economicamente viáveis para a destinação destes resíduos. No caso dos resíduos sólidos galvânicos (RSG), que contêm metais pesados, a deposição natural é proibida pela legislação. A opção legalmente aceita e muito utilizada pelos produtores, é o armazenamento. Entretanto, este envolve custos cumulativos, que



têm representado para as empresas um preocupante e crescente “passivo ambiental”^(01,02 & 03).

Novas tecnologias e processos necessitam serem desenvolvidos de modo a se progredir significativamente para a solução do problema destes resíduos como, por exemplo, a sua reciclagem ou incorporação a outros materiais.

O processo de vitrificação simula o fenômeno dos vidros naturais produzidos por erupções vulcânicas, tais como as rochas vítreas vulcânicas (Basalto por ex.), que mesmo contendo elementos tóxicos, são basicamente materiais inertes. Provavelmente, devido ao fato de que estes ao estarem embebidos numa matriz vítrea extremamente estável, interagem de forma negligenciável com o ambiente à sua volta, não liberando quantidades significativas de elementos tóxicos.

A vitrificação de resíduos de natureza perigosa vem sendo aplicada principalmente para o tratamento de resíduos radioativos e mais recentemente para a inertização de cinzas de lixo urbano incinerado.

O vidro tem sido utilizado para esta aplicação devido as suas características químicas e físico-químicas, tais como um bom comportamento durante a fusão, homogeneidade, durabilidade, estabilidade às ações do meio ambiente. Em adição, o arranjo estrutural de seus átomos, permite incorporar em sua composição e inertizar com facilidade vários elementos da tabela periódica incluindo os íons de metais pesados. Todas estas características benéficas ao uso do processo de vitrificação são também interessantes para a inertização de lodos galvânicos.

Através desta técnica é possível submeter simultaneamente a vitrificação resíduos de diferentes origens, que contribuam com quantidades apropriadas de vitrificantes, fundentes e estabilizantes. Desta forma, passamos a considerar também, a utilização de finos de sílica retidos em filtros industriais e sobras de feldspato de um processo de fabricação de produtos cerâmicos, além do já citado RSG^(04,05 & 06).

Entre os diversos tipos de vidros passíveis de ser utilizados, este trabalho se concentra em variações de formulação do vidro silicato tipo soda-cal, que é o tipo de vidro utilizado em aplicações comerciais⁽⁰⁷⁾.



Materiais e métodos:

As matérias-primas utilizadas para este trabalho foram:

Resíduos sólidos industriais: - *Finos de sílica:* resíduo retido nos filtros mangas do processo de moagem da mesma. O pó de sílica embora inerte, devido à sua baixa granulometria é danoso à saúde humana e animal, classificando-se como resíduo perigoso classe I, segundo a norma NBR 10.004⁽⁰⁸⁾. - *Lodo galvânico:* resultante do tratamento de águas servidas de operações de cromeação e niquelação, que devido às suas características físico-químicas o material também foi classificado como resíduo sólido perigoso classe I, ultrapassando valores máximos permitidos para alguns constituintes de acordo com a norma NBR 10004⁽⁰⁸⁾.

As composições estudadas tiveram como base a formulação dos vidros soda-cal comerciais encontradas na literatura ^(07 & 09). Além dos resíduos utilizou-se feldspato granítico, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, óxidos de cálcio e de alumínio.

As análises químicas dos resíduos e do feldspato foram realizadas utilizando-se a técnica de fluorescência de Raios-X (FRX) em equipamento Rigaku X-Ray Rix 2000. As concentrações dos principais constituintes são apresentadas na Tabela I. Os demais reagentes empregados são de pureza laboratorial (PA).

As fusões dos vidros estudados foram realizadas partindo-se dos cálculos de composição tendo como base o diagrama de equilíbrio do sistema CaO-NaO-SiO₂⁽¹⁰⁾ e fazendo-se os ajustes necessários, considerando-se os constituintes dos resíduos e do feldspato adicionado. Os demais reagentes foram adicionados visando o ajuste das composições para valores utilizados nos vidros comerciais soda-cal.

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

Elemento	Lodo	Sílica	Feldspato
SiO ₂	22,0	98,0	72,0



Al ₂ O ₃	0,91	0,92	16,0
CaO	14,0	0,13	0,55
K ₂ O	0,20	0,18	6,2
Na ₂ O	1,20	0,15	4,90
MnO	0,13	-	0,07
Cr ₂ O ₃	21,0	-	-
CuO	6,90	-	-
NiO	13,0	0,01	-
ZnO	4,70	-	0,01
PbO	1,30	-	-
Fe ₂ O ₃	1,10	0,15	0,65
P205	1,20	0,01	0,01
S03	7,40	0,05	0,05
SrO	0,12	-	-
MgO	3,50	-	0,03

O acerto das composições compreendeu as seguintes etapas:

1 – Obtenção de um vidro soda-cal utilizando-se somente finos de sílica e reagentes PA, o qual apresente boas características de trabalhabilidade em laboratório. Esta composição em particular, foi denominada mistura K (*Tabela II*). Com a posterior substituição de parte dos sais e óxidos puros utilizados por feldspato obteve-se a composição KF.

2 – Na mistura KF foi incorporado RSG em 10, 20, 30 e 40% em massa de lodo galvânico, sempre considerando as contribuições deste em componentes formadores de vidro, tais como a sílica e o óxido de cálcio entre outros, obtendo-se assim as misturas KFR10, KFR20, KFR30 e KFR40, respectivamente apresentadas na Tabela II.

Todas as composições foram formuladas, homogeneizadas em almofariz de porcelana e acondicionadas em cadinhos de alumina com capacidade de 50mL e com carga de aproximadamente 30 gramas de mistura e aquecidas até à temperatura de 1500°C por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C / min., utilizando-se forno elétrico (Lindenberg/Blue M), em atmosfera normal.

As barras de vidros foram vazadas e conformadas em moldes de aço (10x10x50mm), pré-aquecido a 500°C para minimizar o choque térmico do



material vertido. O recozimentado vidro foi realizado sem remoção do vidro do molde, por duas horas a 500°C seguido de esfriamento normal dentro do forno elétrico tipo mufla (Quimis).

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

Oxido	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
SiO ₂	60,41	59,40	53,98	51,77	47,96	44,16
Na ₂ O	28,53	29,13	26,70	25,90	24,40	22,93
CaO	8,64	8,72	7,82	7,01	6,22	5,70
K ₂ O	1,11	1,16	0,91	1,06	0,99	0,94
Al ₂ O ₃	2,57	3,21	2,42	2,97	3,28	2,53
MgO	-	-	0,35	0,71	1,05	1,40
Fe ₂ O ₃	0,18	0,18	0,25	0,38	0,46	0,45
Cr ₂ O ₃	-	-	2,10	4,20	6,30	8,40
NiO	0,01	0,01	1,31	2,60	3,90	5,20
CuO	-	-	0,69	1,38	2,07	2,76
ZnO	-	-	0,48	0,94	1,41	1,88
PbO	-	-	0,13	0,26	0,39	0,52

Em todas as condições estudadas, as amostras obtidas foram caracterizadas pelos seguintes métodos: - fluorescência de Raios-X (Rigaku X-Ray Rix 2000); - difratometria de raios-X (Brunker-AXS modelo D8 Advance); - resistência hidrolítica, onde o método utilizado foi o descrito por Day⁽¹¹⁾, modificado para o uso de uma coluna de "soxlet"; - resistência ao ataque alcalino e ao ataque ácido. Nestes últimos utilizando-se o método descrito por Navarro e Fonseca^(09 & 12), modificado para o uso de amostras com dimensões aproximadas de 10 mm de lado e 1 mm de espessura. As medidas de variação de massa foram realizadas em balança analítica de precisão ($\pm 0,00005$ g) Mettler H16 e os valores de pH dos extratos foram medidos utilizando-se um peagâmetro Micronal digital e eletrodo de membrana.

Resultados e Discussão



Conforme as análises dos materiais obtidos por difração de Raios-X, todos os materiais são amorfos, portanto houve a formação de vidros, como se pode observar nos espectros de difração de Raios-X obtido para várias composições (Figura 01).

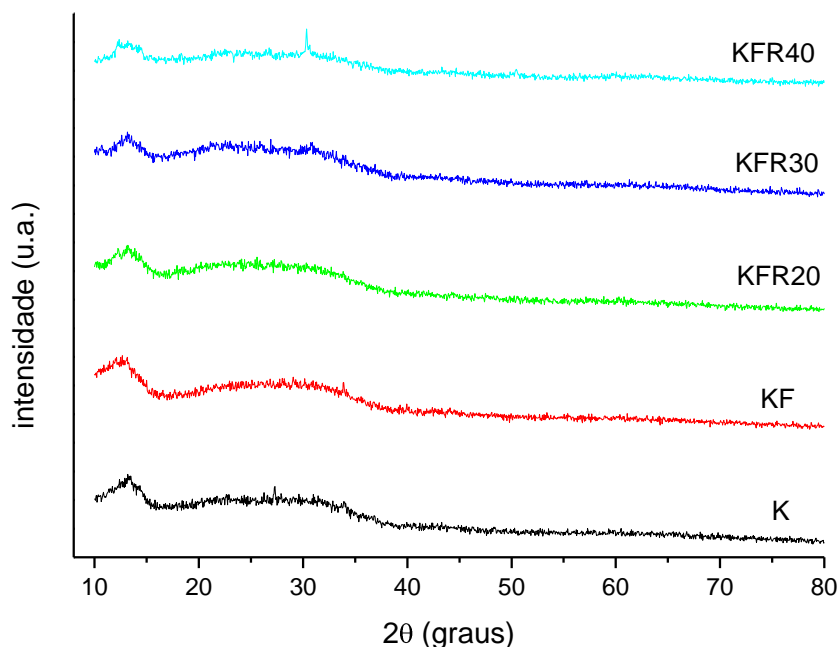


Figura 01 – Espectros de difração de Raios – X obtidos a partir dos vidros fundidos de composição K, KF, KFR20, KFR30 e KFR40.

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

Oxido	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
SiO ₂	60,02	61,27	61,74	56,91	52,23	51,15
Na ₂ O	24,13	25,63	29,64	24,16	23,31	23,08
CaO	4,20	4,33	1,32	3,68	3,25	3,12
K ₂ O	0,15	0,16	0,11	0,15	0,15	0,14
Al ₂ O ₃	10,59	7,84	4,77	7,22	8,32	6,52
MgO	0,27	0,26	0,22	0,76	1,07	1,42
Fe ₂ O ₃	0,10	0,19	0,21	0,31	0,38	0,44
Cr ₂ O ₃	-	-	0,84	2,99	4,73	6,54
NiO	-	0,01	0,36	1,41	2,25	3,12
CuO	-	-	0,19	0,76	1,20	1,69
ZnO	-	-	0,11	0,43	0,70	0,98
PbO	-	-	0,03	0,12	0,19	0,29

As análises de fluorescência de raios-X, apresentados na Tabela III, embora semi-quantitativas, indicam que ocorreu uma perda de massa de quase



todos os componentes da mistura, exceto para a alumina que teve seu valor aumentado, o que indica que a mistura quando em estado líquido promove uma forte corrosão e difusão no material do cadinho que foi utilizado. A diminuição percentual em massa de alguns componentes pode indicar que eles foram envolvidos nesta difusão, mas especialmente para os metais pesados (Cr, Ni, Cu e Zn), existe a possibilidade da sublimação destes devido às altas temperaturas envolvidas (1500°C).

Os resultados das variações observadas durante os ensaios de resistência hidrolítica são apresentados na Tabela IV. De uma maneira geral, observa-se que praticamente em todas as composições analisadas ocorre uma redução da perda de massa com o tempo de exposição.

Comparando-se o comportamento de solubilidade dos vidros com e sem adições do resíduo galvânico (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.

Tabela IV – Taxa de dissolução dos vidros em água (g/cm².min) em função do tempo de ensaio.

<i>Tempo (dias)</i>	<i>Taxa de dissolução (g/cm².min)x10⁻⁷</i>					
	<i>K</i>	<i>KF</i>	<i>KFR10</i>	<i>KFR20</i>	<i>KFR30</i>	<i>KFR40</i>
1	1,30	3,20	2,40	0,83	0,71	0,51
3	1,10	2,60	2,30	0,42	0,38	0,29
7	0,70	1,50	2,00	0,18	0,20	0,22
14	0,65	1,20	1,80	0,12	0,16	0,67

Na Tabela V são apresentados os resultados da variação das medidas de pH realizadas durante os ensaios de resistência hidrolítica a partir dos extratos (solução de arraste) para todas as composições estudadas. Observa-se que ocorre uma flutuação na resistência à solubilidade com o tempo de ataque. A leitura do pH do meio aquoso aumenta do primeiro ao sétimo dia, estabilizando a seguir. Este período de estabilidade aumenta com o aumento da quantidade de RSG adicionado. O aumento do pH do meio aquoso com o tempo de ataque indica a extração preferencial de álcalis na superfície da amostra, e conseqüente formação de uma camada rica em sílica, protetora como reportado na



literatura ^(13, 14). Este comportamento ocorre para as composições com adições de 0 a 20% em RSG. Para adições acima de 20%, observou-se que a taxa de aumento de pH diminui indicando uma maior estabilidade para os vidros com maior concentração de RSG. 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.

Tabela V - Variação do pH do extrato lixiviado em função do tempo de ensaio

Tempo (dias)	Composição					
	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
Início	6,2	6,0	6,0	6,0	6,2	6,2
1	8,3	9,4	9,2	8,6	7,5	7,0
3	8,5	9,2	9,4	9,1	8,3	7,8
7	8,6	9,1	9,4	9,1	8,4	8,3
14	8,6	8,4	8,7	8,4	8,4	8,4

No ensaio de resistência ao ataque alcalino, apresentados na Tabela VI, observou-se que as adições de resíduos sólidos galvânicos nos vidros resultaram em geral, em materiais com maior resistência à lixiviação. Em particular, as composições KFR20 e KFR30 apresentaram melhores valores.

Tabela VI – Valores de perda de massa (mg/dm^2) e classificação ⁽¹¹⁾ resultante dos ensaios de resistência ao ataque por álcalis, para os vidros de composições, K, KF, KFR10, KFR20, KFR30 e KFR40.

	K	KF	KFR10	KFR20	KFR30	KFR40
Perda de massa (mg/dm^2)	201	180	168	137	143	199
Classe	III	III	II	II	II	III

Legenda: Classe: I - pouco atacável, II - levemente atacável; III - altamente atacável.



A Tabela VII apresenta os resultados das análises de resistência ao meio ácido após 6 horas em HCl 6M, à quente. Os materiais obtidos apresentaram todos alta solubilidade em meio ácido, como era esperado, devido ao elevado teor de álcalis nas composições de vidro consideradas. Desta forma, todos os vidros apresentaram forte solubilidade ao ácido. Observa-se que a resistência ao ataque por ácido diminui drasticamente com o aumento da quantidade de RSG adicionado.

Tabela VII – Valores de perda de massa (mg/dm^2) calculados a partir de amostras das composições K, KF, KFR10, KFR20, KFR30 e KFR40 resultantes do ensaio de ataque por ácido (HCl 6,0 M).

	<i>K</i>	<i>KF</i>	<i>KFR10</i>	<i>KFR20</i>	<i>KFR30</i>	<i>KFR40</i>
Perda de massa (mg/dm^2)	31	100	269	---	2152	2992
Classificação	IV	IV	IV	---	IV	IV

Legenda: classificação: IV: alta solubilidade em ácido.

Conclusão

Foram obtidos vidros silicatos com boas características a partir de resíduos industriais à base de finos de sílica e resíduo sólido galvânico.

Os vidros confeccionados com alta concentração de resíduo sólido galvânico incorporado em sua estrutura exibiram uma melhor resistência a ataque hidrolítico que o vidro comum com a mesma composição básica. Por outro lado a resistência ao meio ácido dos vidros foi menor para maiores concentrações de resíduo incorporado. Neste resultado deve-se considerar a severidade do mesmo onde são empregadas condições extremas de ataque de superfície (HCl 6M, a quente). O melhor resultado de resistência à lixívia foi obtido com a composição de vidro com 20% em massa de RSG em sua composição.

Agradecimentos:

À FAPESP projetos n. 9609604-9 e 99/01924-2.



Referências:

- (01) - Alvez,F. *O que está sendo feito com os resíduos industriais?*; *Revista Saneamento Ambiental* – 54 (1999), 17-24.
- (02) - Lima Pereira, R.; *Alternativas da indústrias para tratar seus resíduos.*; *Revista Saneamento Ambiental* – 40 (1998), 20-27.
- (03) - Nogueira,C. & Alves,F.; *Resíduos sólidos industriais – Qual é a melhor solução?*; *Revista Saneamento Ambiental* – 40 (1998),10-21.
- (04) – Barbieri,L.; Bonamartini,A,C & Lancellotti,I. "Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glasses-ceramics from municipal and industrial wastes" – *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2477-2483.
- (05) – 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 fibres"- *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2485-2490.
- (06) – Ferraris,M; Salvo,M; Smeacetto,F; Augier,L; Barbieri,L; Corradi,A & Lancellotti, I. "Glass matrix composites from solid waste materials"- *Journal of the European Ceramic Society* 21(2001) 453-460.
- (07) - Rouse,C.G. "Curso de tecnologia de fabricação de vidro". *Escola Politécnica da USP.(Anotações de aula).* (2000).
- (08)- *Associação Brasileira de Normas Técnicas; Norma NBR 1004*
- (09) - Navarro,J.M.F."El Vidrio", *Consejo Superior de Invest.Científicas/Fundacion Centro Nacional del Vidrio;Taravilla;Madrid;Espanha; 667p.* (1991).
- (10) – Roth,S.R; Negas,T & Conn,L.P; "Phase Diagrams for Ceramists". Fig.5321, *The American Ceramic Society.*
- (11) – Day,D.E.,Wu,Z.,Ray,C.S & Hrma,P.; "Chemically durable iron phosphate glass wastefoms". *Journal of Non-Crystalline Solids* 241 (1998) 1-12.
- (12) - Fonseca,M.V.A."Reciclagem de Rejeitos Sólidos; Des.,em Esc.de Laboratório, de Mat.Vítreos à Partir do Xisto Retornado de São Mateus do Sul - PR". *Tese de Doutorado - EPUSP.;224pg.*(1990).
- (13) - Paul,A. "Chemistry of glasses"; *Chapman and Hall; Londres ;Inglaterra;* 293pg.; (1982).



- (14) – Sterpenich, J & Libourel, Guy. “Using stainer glass windows to undestaind the durability of toxic wasrte matrices” – *Chemical Geology* 174 (2001) 181-193.

Incorporation of galvanic residue in silicate glass produced from silica fine powders

Abstract.

The inertization by glassing is an interesting technological option for the treatment of galvanic solid environment harmful wastes mainly due to heavy metal contents. This work presents an incorporation study of these harmful residues in a glass-silicate matrix produced from residue of silica fine powders from filter-sleeve and feldspar. Glasses with up to 40-wt% of added galvanic solid waste were made by modifications in the basic composition of soda-lime glasses. After fusing the glasses by temperatures up to 1500°C and annealing (500°C/2h) the samples were by XRF, XRD methods characterized. Electrolytic, acid and alkaline attacks experiments were also conducted. The formation of crystalline phase and the stability of the formed product, in aggressive environments, were analyzed.

Keyword: galvanic waste, glass-silicate, recycling, industrial waste.