



INCORPORAÇÃO DE REJEITOS SÓLIDOS GALVÂNICOS EM VIDROS SILICATOS

D. M. Ferreira; S.R.H. Mello Castanho

Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 – Cidade Universitária
Cep 05508-900 – São Paulo/SP

srmello@net.ipen.br

dmferrei@net.ipen.br

RESUMO

Entre os resíduos sólidos industriais, os rejeitos galvânicos têm recebido particular atenção, devido a natureza de seus constituintes. Este resíduo, também denominado, lama galvânica, apresenta em geral, uma alta concentração de metais alcalinos e de transição. O descarte ou a estocagem inadequada, poderá causar danos tanto ao meio ambiente como à saúde. Este trabalho propõe uma alternativa para a inertização e incorporação dos resíduos galvânicos a um vidro silicato. Apresenta um estudo da viabilidade de formular possíveis composições visando principalmente a caracterização e incorporação de um resíduo galvânico classe II em uma matriz vítrea a base de SiO_2 . A partir da composição química e da caracterização física do rejeito, são formuladas composições pertencentes aos sistemas formadores de vidros a partir da sílica. Os resultados preliminares das fusões realizadas a 1450°C , a partir das composições calculadas, observou-se por difração de raios-X, a possibilidade de se incorporar até quase 23% do resíduo seco em uma composição vítrea.

Palavras-chaves: rejeitos sólidos industriais, rejeitos galvânicos, vidros silicatos, meio ambiente.

INTRODUÇÃO



Os rejeitos sólidos industriais gerados pela indústria de galvanoplastia são alvo de constante atenção por parte dos organismos de fiscalização ambiental devido aos comprovados riscos à vida e ao meio ambiente. A armazenagem, ainda que em depósitos especiais, significam sempre riscos ambientais e custos adicionais aos geradores de tais resíduos. Desta forma, o desenvolvimento e adequação de processos que visem a incorporação e reciclagem de tais resíduos transformando em novos produtos, vem tendo um crescente interesse mercadológico, em termos mundiais^(01,02). Em geral, o resíduo galvânico ou lama galvânica, apresenta em sua composição, a soma dos resíduos gerados nos processos de limpeza, lavagem e recobrimento de peças metálicas. Após os tratamentos de sedimentação e, algumas vezes de neutralização, a lama resultante é constituída por uma série de metais, graxas, ácidos e bases. A complexidade de composição dificulta tanto uma classificação clara como também a definição de processos únicos de reutilização e, ou incorporação dos mesmos em produtos manufaturados. A incorporação de resíduos em vidros, normalmente utilizada para os rejeitos nucleares pode ser uma opção interessante uma vez que o vidro de acordo com sua composição, apresenta boas propriedades tais como molhabilidade, homogeneidade, durabilidade entre outras. Os vidros à base de silício possuem a habilidade de incorporar uma variedade de elementos. Estes constituintes podem tanto participar na formação da estrutura do vidro como também, serem envolvidos pelo vidro durante o processo de fusão /fabricação.^(02,03)

Desta forma, os componentes geralmente presentes no resíduo poderão participar com a sílica na formulação do vidro tais como os próprios formadores (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), os agentes fundentes (Na_2O , K_2O ,...) ou os estabilizantes (CaO , MgO , ZnO , PbO ...) etc.⁽⁰⁴⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo utilizou-se resíduo sólido galvânico industrial, classe II, segundo a ABNT⁽⁰⁵⁾; sílica (SiO_2) na forma de quartzo, comercial de alta pureza e feldspato. O resíduo além de seco, foi submetido a uma operação de homogeneização em



moinho de bolas e classificado em peneira de 200 mesh. A análise química foi realizada utilizando-se fluorescência de raios-X e ICP (Espectrômetro mod. RIX 3000 - Rigaku). As análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG, Netshie) foram realizadas para acompanhar a liberação/formação de novas espécies com o aumento da temperatura. A avaliação da estabilidade do resíduo, quando exposto ao meio aquoso foi realizada a partir de uma dispersão (20% em massa), em água deionizada, sob agitação constante. Após separação dos sólidos por filtração, as amostras do líquido sobrenadante foram enviadas para análise. A determinação dos íons solúveis presentes no rejeito foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia de ânions. Uma vez determinada a composição e os compostos presentes no rejeito, elaborou-se as formulações do vidro descritas na tabela I, onde manteve-se constante a concentração de sílica, e variando-se a concentração de feldspato e do resíduo. As distintas misturas foram homogeneizadas por 6 horas em um misturador tipo turbula. As amostras homogeneizadas foram analisadas por análise térmica diferencial e termogravimétrica até a temperatura de 1450°C em atmosfera ar estática, com velocidade de aquecimento de 5°C/min. Para facilitar o acompanhamento dos estudos de fusão, as misturas foram conformadas em pastilhas de 10 mm de diâmetro utilizando-se uma prensa hidráulica, a uma pressão de 200MPa.



Tabela I - Composições calculadas para as fusões dos vidros.

Composições	Porcentagem em massa (%)		
	Resíduo	Sílica	Feldspato
RSF10	43	47	10
RSF20	33	47	20
RSF30	23	47	30
RSF40	13	47	40
RSF50	3	47	50

As amostras conformadas foram submetidas a fusão em cadinhos de alumina, em um forno tubular tipo Global, até 1450°C com patamar de 1 a 4 horas. Após as fusões, os cadinhos foram retirados rapidamente do forno e vertidos em uma placa de aço inox. As avaliações preliminares de incorporação do resíduo ao vidro foram realizadas por ensaios de difração de raios-X em amostras fundidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química realizada por fluorescência de raios-X é apresentada na tabela II. Os componentes majoritários como o Cr, Ca, Zn, Mg e S, apresentam particularidades que devem ser consideradas na formulação e na fabricação do vidro. O Zn na forma de óxido apresenta facilidade de volatilizar com o aumento da temperatura. Entretanto o ZnO, de acordo com a hipótese de Zachariassen⁽⁰³⁾, pode atuar como formador ou modificador, dependendo da composição global. Já os óxidos CaO, MgO, são considerados agentes estabilizantes. O cromo que, embora possua uma baixa solubilidade nos vidros, é utilizado como corante seja na forma de Cr³⁺ ou Cr⁶⁺. Uma vez combinado com o ferro, o cromo pode ocasionar a formação de óxidos mistos cristalinos. O enxofre que também aparece em quantidades consideráveis, quando na forma livre proporciona a coloração âmbar⁽⁰⁶⁾. Juntamente com o zinco e o ferro poderá formar precipitados pretos insolúveis, dispersos no vidro.



As espécies aniônicas detectadas no sobrenadante após os ensaios de solubilização, encontram-se na tabela III. Observa-se que mesmo liberando uma pequena quantidade de ânions, o pH da solução é alcalino (8,5) passando a um valor de pH neutro após várias lavagens.

Tabela II - Resultados da análise química obtida no resíduo sólido galvânico.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Cr	18,5	Si	3,9
Ca	17,9	F	1,7
Zn	15,4	Mn	1,2
Mg	7,1	Cl	0,86
S	6,9	Al	0,20
Fe	6,3	K	0,07

Tabela III - Espécies aniônicas detectadas na água sobrenadante do resíduo.

Número de Lavagens	Anions detectados (µg/ml)				pH	Observações
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻		
1	5,9	412	150	2466	8,5	Cor amarela
5	7,1	69	16,3	1982	7	Transparente

Os resultados das análises térmicas realizadas para o material como recebido até a temperatura de 1400°C, utilizando-se um fluxo de ar sintético e velocidade de aquecimento de 20°C/min., e patamar de 15min. a 1400°C encontram-se na figura I. Observa-se que ocorre a perda de massa com o aumento da temperatura mantendo-se relativamente constante no intervalo entre 600 e 1100°C. Acima desta temperatura, novamente ocorre a perda de massa até 1400°C. A curva de ATD também registra mudanças de comportamento a 1100°C, mostrando um pico



endotérmico indicando possivelmente algum re-ordemamento ou volatilização de alguns componentes.

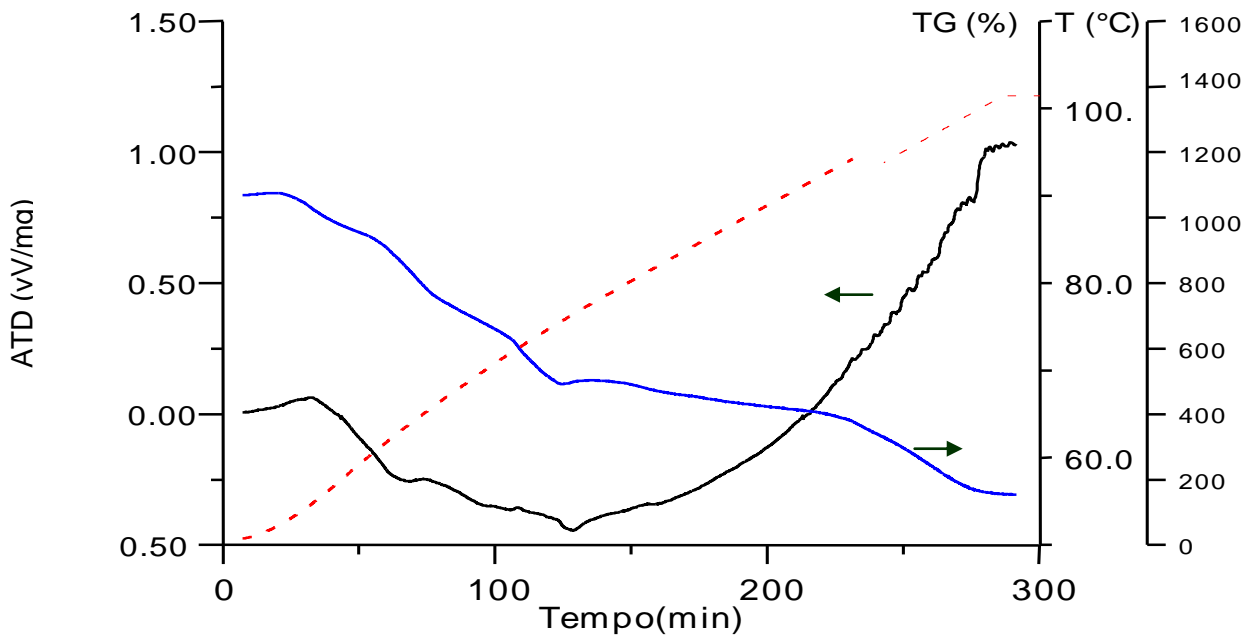


Figura I - Análise térmica de ATD e ATG realizada a partir de uma amostra de resíduo como recebido.

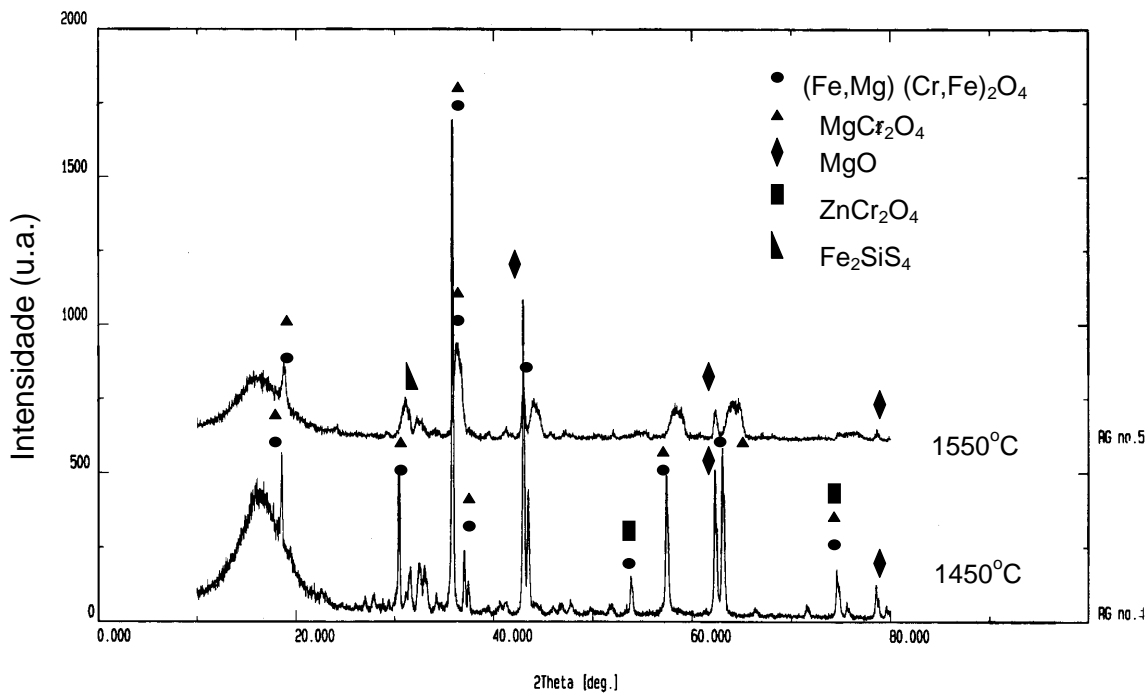


Figura II - Difratoograma do resíduo galvanico tratado a 1450 e 1550°C

O resíduo puro foi calcinado ao ar nas temperaturas de 1450 e de 1550°C por 3 horas, não apresentando em ambas temperaturas uma fusão significativa. Nos resultados das análises por difração de raios X, da figura II, mostra que, a presença de fases cristalinas referentes a cromatos de ferro, zinco, magnésio e sulfetos, foram identificados nas amostras tratadas a 1450°C. A formação destes compostos indicam que nesta temperatura ainda é possível reter componentes como o cromo e o zinco. Entretanto após tratamento térmico a 1550°C não se observa compostos com Zn. Estes resultados são indicativos de que o resíduo pode ser calcinado até a temperatura de 1400°C sem que ocorra perda significativa para o meio ambiente por volatilização. Desta forma, definiu-se temperaturas de fusão até 1400°C. O estudo de formação dos vidros a partir das composições calculadas, foi acompanhado por análises térmicas diferencial e gravimétrica. A figura III mostra os resultados das análises térmicas realizadas com as amostras RSF10 e RSF20, respectivamente. De forma geral, considerando a participação de distintos componentes na formação do vidro, observa-se que os picos tanto endotérmicos como exotérmicos são abertos, mesmo para uma velocidade de aquecimento baixa de (20°C/min.). As curvas



obtidas pela análise térmica para ambas composições, apresentam tanto os picos endotérmicos como exotérmicos deslocados para valores menores de temperatura, quando a concentração do resíduo diminui. Também se observam diferenças nas energias e na perda de massa em função das variações das composições. Para maior concentração de resíduo adicionado, maior é a perda de massa. Também as energias envolvidas nas análises térmicas diferenciais são influenciadas pela quantidade de resíduo utilizada na fusão.

Comparando as curvas de ATD e ATG apresentadas por ambas composições tem-se que a temperatura de início de amolecimento para ambas composições ocorre em torno de 640°C. A fusão total ocorre até a temperatura de 1100°C.

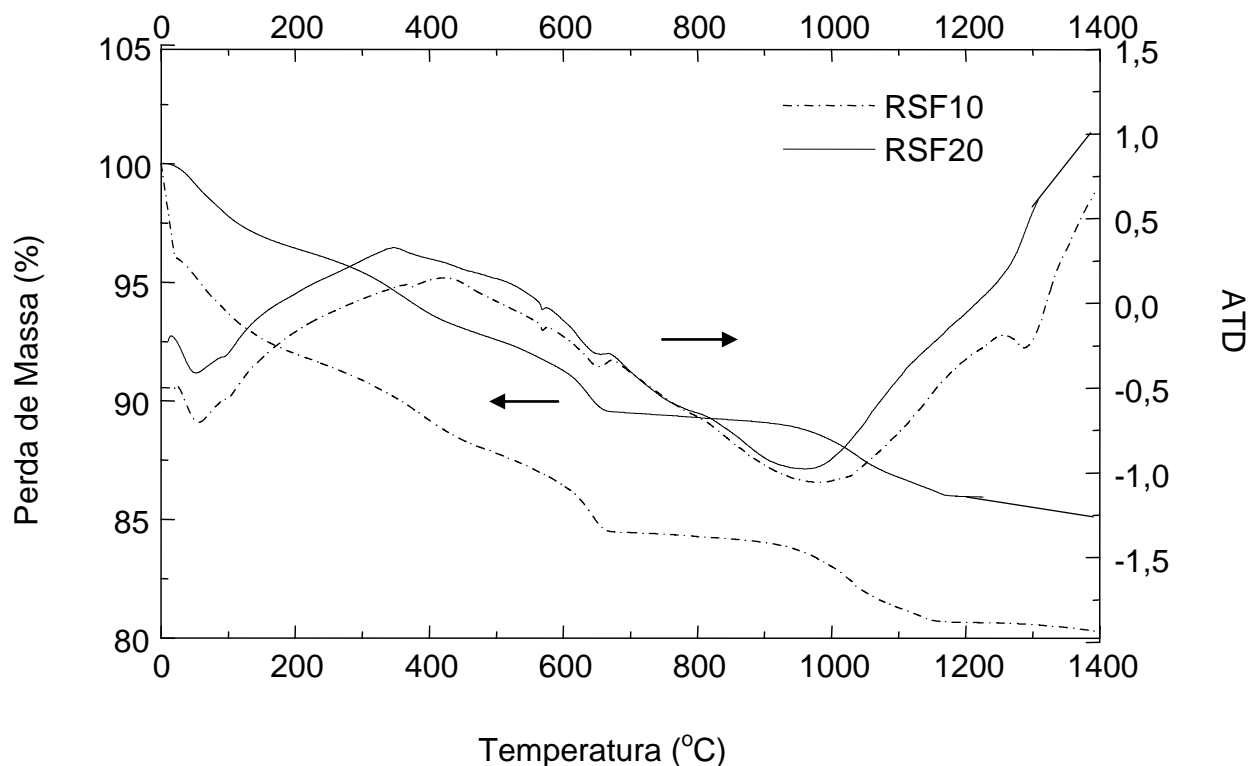


Figura III - Termogramas ATD e ATG das misturas RSF10 e RSF20

As composições estudadas foram submetidas a fusões para obtenção do vidro, na temperatura de 1400°C/1h. Os resultados obtidos estão na tabela V. Observando as amostras após a fusão é possível notar que a composição RSF10,



com 43% em peso de resíduo não fundiu, mesmo tratada a 1400°C/1hora. Diminuindo a concentração de resíduo adicionada e, aumentando-se a de feldspato, a formação de vidro com viscosidade suficiente para ser vertido foi observada a partir da composição RSF30, como apresenta na tabela V. Cabe ressaltar que o aumento da concentração de feldspato facilita a formação de vidro em menor temperatura, como observado também na figura III.

Tabela V - Observações realizadas a partir das composições estudadas imediatamente após a fusão a 1400°C/1hora

Amostra	Após 1 hora a 1400°C	Coloração obtida
RSF10	Não houve fusão	Marrom escuro
RSF20	Líquido sem escoabilidade	Marrom escuro
RSF30	Líquido com fluidez	Marrom claro
RSF40	Líquido com boa fluidez	Bege
RSF50	Análogo ao anterior	Bege claro

Após o tratamento térmico realizado a 1400°C para cada composição, as amostras foram analisadas por difração de raios-X, tendo como objetivo verificar as fases presentes e avaliar a quantidade de fase amorfa formada durante a fusão. Na figura IV são mostrados os difratogramas realizados nas composições para as composições RSF10, RSF30 e RSF40. Para a composição RSF10, praticamente não ocorreu fusão após 1 hora nesta temperatura. Por outro lado é importante observar que nestas condições ainda se encontram presentes os principais constituintes iniciais do resíduo industrial estudado, ou seja, não houve oxidação e nem decomposição dos mesmos, confirmando o resultado inicial dos tratamentos térmicos realizados para o resíduo puro, mostrados na figura II.



O aumento da concentração de fundentes permitiu a incorporação de até 23% em peso do resíduo sólido galvânico num vidro silicato.

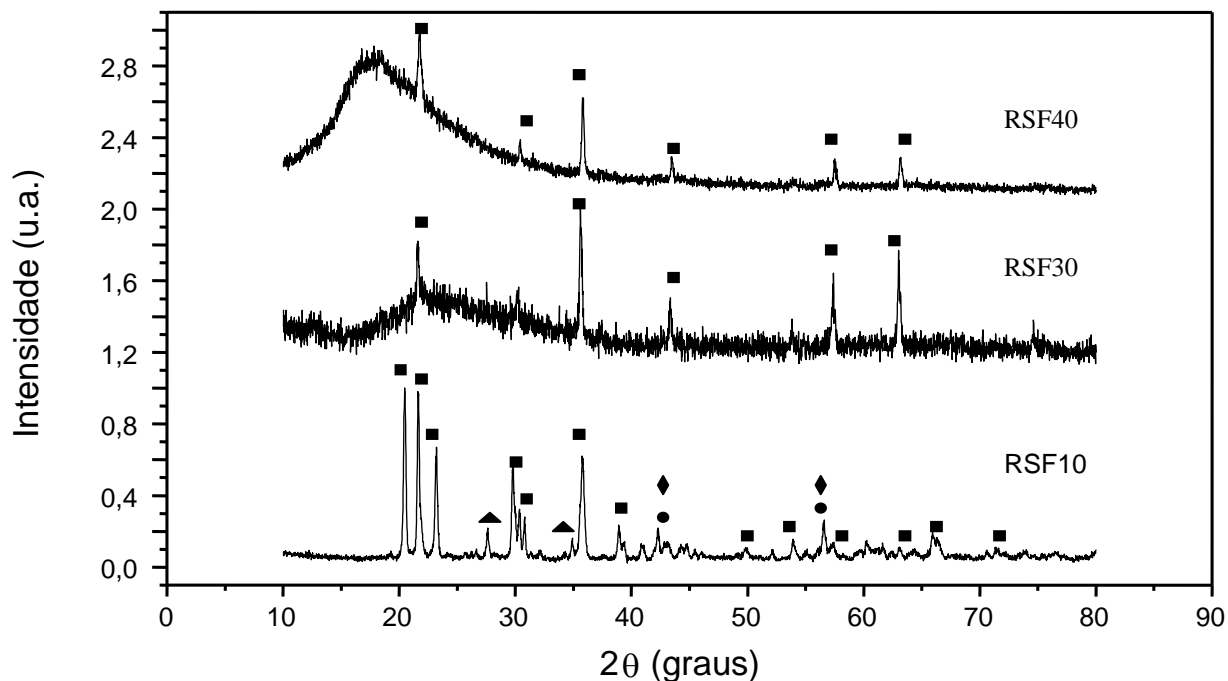


Figura IV - Difratomogramas obtidos a partir das composições RSF10, RSF30 e RSF40 a 1400°C/1h. Onde temos sílica cristobalita (■), (K, Ba, Na) (Si, Al)₄ (▲), ZnCr₂O₄ (◆) e (Fe, Mg) (Cr, Fe)₂O₄ (●)

CONCLUSÃO

Neste estudo os resultados obtidos permitem concluir que é possível incorporar resíduo sólido galvânico, classe II, na estrutura de um vidro à base de silício. Este estudo preliminar permitiu a incorporação de até 23% de resíduo galvânico em um vidro de silicato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP-SP pelo apoio financeiro



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. O que está sendo feito com os resíduos industriais? / Revista Saneamento Ambiental – 54.(1999).
2. P. A. Foldes, Galvanotécnica Prática I, apostila da Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1992. 50 p.
3. J.M.F. Navarro, El Vidro, editora CSIC, Espanha, 450p.
4. A. Paul. "Chemistry of glasses"; Chapman and Hall. (1982).
5. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR10004, NBR10005, NBR10006, NBR10007.
6. B. A. Karasu, M. A Cable, "The chemical durability of SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ glasses in strongly alkaline environments". J. Eur. Ceram. Soc. 20 (14-15): 2499-2508, 2000.