

## **Vitrificação de resíduos industriais contendo metais tóxicos: Análise da corrosão superficial após 10 anos de exposição à umidade do ar**

Silva, A.C.<sup>1-2</sup> ; Mello-Castanho, S. R. H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), <sup>2</sup>Consulmat Produtos  
Técnicos, Industria e Comercio Ltda.

[dasilva.ac@uol.com.br](mailto:dasilva.ac@uol.com.br)

### **RESUMO**

A vitrificação de resíduos industriais contendo metais de transição tem sido estudada amplamente como meio de mitigação de emissões danosas ao ambiente. A inércia química destes materiais é o fator chave para a sua segurança ambiental. O ensaio de resistência química meio hidrolítico, ácido e alcalino destes materiais tem sido utilizados para a simulação deste comportamento ao longo do tempo. Contudo, existe a carência de estudos que demonstrem o desempenho real de tais materiais. Vidros contendo entre 10 e 50% em massa de metais tóxicos (Cr, Ni, Cu, Zn) foram preparadas pelo método de substituição dos cátions modificadores pelos metais, tendo sua resistência química avaliada e caracterizados por diversas técnicas, comprovando o desempenho superior quando comparados às amostras contendo entre 30 e 40% em massa de óxidos metais de transição, sendo o mesmo similar ao desempenho de vidros soda-cal comerciais. Após as caracterizações iniciais, amostras destes vidros foram expostas ao ar atmosférico a salvo de intempéries durante períodos não menores que 10 anos e temperatura ambiente na sombra na região de São Paulo. No presente estudo estas amostras foram novamente ensaiadas por MEV, DRX e FT-IR. Observou-se a formação de produto de corrosão nas amostras com 10, 20 e 50% em massa de óxido de metal contido. A comparação dos resultados iniciais com as caracterizações atuais (10 anos após) demonstram comportamento coerente com a previsão de comportamento anteriormente obtida pelos ensaios de resistência química obtidos quando das amostras recém preparadas com o previsto, ou seja, as amostras contendo entre 30 e 40% em massa de metais tóxicos mantiveram a estabilidade planejada.

**Palavras chave:** Vidro; Resíduo Galvânico, Resíduo de Eletrodeposição, Cromo, Resíduos Sólidos, Meio Ambiente

## 1.Introdução

A busca de ferramentas para o desenvolvimento sustentável é uma importante estratégia para o desenvolvimento social, técnico, e melhora da qualidade econômica para os investimentos presentes e futuros. O conceito de desenvolvimento sustentável está relacionado com um amplo espectro de ações, sendo uma das mais importantes a mitigação das emissões de resíduos perigosos na biosfera. Muitos destes resíduos sólidos são considerados perigosos por conterem metais pesados, cuja presença na biosfera possui conhecido efeito deletérios à saúde humana. O cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) contido no resíduo galvânico, por exemplo, tem efeito carcinogênico <sup>(1-2)</sup>. Outros resíduos, tais como finos de sílica e lamas de corte e polimento de rochas graníticas, embora quimicamente inertes, apresentam-se como perigosos por provocarem doenças respiratórias e, pela grande quantidade gerada.

A reciclagem de um resíduo direcionando o uso para a matéria prima original (reciclagem primária) é possível apenas em um limitado número de casos. A obtenção de novos produtos a partir de resíduos industriais (reciclagem secundária) é em muitos casos, a melhor alternativa. Produtos cerâmicos baseados em resíduos como matérias primas, pode ser uma atraente opção <sup>(1,3-4)</sup>. Os processos industriais de vitrificação simulam rochas vulcânicas naturais e têm sido aplicados e/ou estudados para o tratamento de resíduos radioativos <sup>(5)</sup> e, também na inertização de cinzas provenientes de incineradores de resíduos urbanos <sup>(3)</sup>. Este processo, também pode ser utilizado para a inertização de resíduos galvânicos <sup>(6-12)</sup>.

Contudo para serem empregados como produtos, vidros contendo metais pesados (Cr, Ni, Zn, Cu, Pb) necessitam de sua segurança quanto a riscos à saúde humana e ambiental comprovada. Diversas metodologias visam simular e prever o comportamento ao longo do tempo de tais materiais, entre elas o teste de resistência ao ataque hidrolítico, ácido e alcalino <sup>(9,10)</sup>.

O objetivo do presente trabalho é estudar o comportamento de vidros de silicato projetados para incorporar e inertizar em sua estrutura resíduos

sólidos industriais perigosos, após 10 anos de exposição à umidade do ar e desta forma verificar o seu comportamento e a validade da metodologia empregada para prever o desempenho destes materiais.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Vidros contenedores de metais pesados e de transição. Vidros obtidos à partir de resíduo sólido galvânico, resíduos finos de sílica e resíduos de corte de rochas graníticas, além das matérias primas necessárias ao ajuste de composição, onde a soma das concentrações de metais pesados e de transição (Cr, Cu, Ni, Zn, etc), variando entre aproximadamente 10% e 50% em massa, conforme a composição considerada (Tabela 1). Este grupo de vidros (Série “R”; T05R, T10R, T15R, T20R e T25R) foi formulado à partir da substituição parcial do CaO nos vidro do grupo de controle pelos óxidos dos metais pesados e de transição, segundo técnica desenvolvida anteriormente pelos autores <sup>(9,10)</sup>.

Vidros contendo cálcio – Grupo de controle. Vidros soda-cal modificados com boro com concentrações de CaO variáveis entre 05 e 25% em massa<sup>(10)</sup>. Estes vidros constituem a série “C”; T05C, T10C, T15C, T20C e T25C (Tabela 1)

As duas séries de vidros (“R”, contenedores e “C”, controle) foram originalmente obtidas por fusão a 1300°C durante duas horas em cadinhos de alta alumina em um forno vertical. Os vidros foram moldados em barras (10x10x50) mm e recozidos 500°C por 2 h. Os reagentes utilizados para ajuste de composição, foram: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Nuclear, 95,0 % em massa; NaOH - Nuclear, 97,0 % em massa); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carlo Erba, 99,0% em massa; CaO - Nuclear, 95,0 %em massa; H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> - Química Moderna, 97,0% em massa; e, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alcoa A1000.

### 2.2. Metodologia

Os vidros contendo resíduo galvânico (T05R, T10, T15R, T20R e T25R) e os vidros do grupo de controle (T05C, T10C, T15C, T20C e T25C) foram obtidos entre agosto de 2005 e janeiro de 2006, cominuidos ( $\leq 60$  mesh) acondicionados em frascos não heméticos (que permitem trocas com o ar ambiente) e deixados expostas ao ar atmosférico a salvo de intempéries durante períodos não menores

que 10 anos à temperatura ambiente e à sombra na região de São Paulo. Posteriormente os materiais foram lavados com acetona e secos durante 24 horas à 60°C. Os pós de vidros foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de raios-X (DRX – Higaku Multiflex) e Espectrometria de infra-vermelho com a transformada de Fourier (FT-IR - Thermo Nicolet - Nexus 870 FT-IR). Os resultados foram comparados com os resultados originais tomados à época da produção dos vidros, tanto para os vidros “in natura” como após ensaios de resistência química (ataques hidrolítico, ácido e alcalino) (9-10).

Tabela 1 - Composições dos vidros formulados (% em massa).

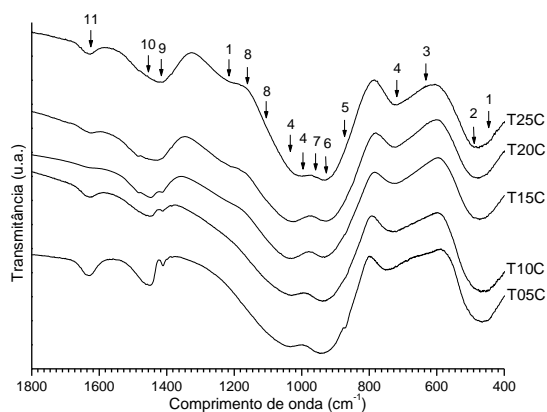
Composição	T05C	T05R	T10C	T10R	T15C	T15R	T20C	T20R	T25C	T25R
SiO <sub>2</sub>	57,2	57,2	53,0	53,0	47,6	47,6	43,5	43,5	39,1	39,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	4,3	5,5	5,5	6,9	6,9	8,0	8,0	9,4	9,4
Na <sub>2</sub> O	30,5	30,5	28,5	28,5	27,5	27,5	25,5	25,5	23,5	23,5
CaO	4,9	1,5	9,9	2,9	14,9	4,3	19,9	5,7	24,9	7,1
K <sub>2</sub> O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
MgO	0,0	0,3	0,0	0,7	0,0	1,1	0,0	1,4	0,0	1,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	2,1	0,0	4,2	0,0	6,3	0,0	8,5	0,0	10,6
NiO	0,0	1,3	0,0	2,6	0,0	3,9	0,0	5,2	0,0	6,6
CuO	0,0	0,7	0,0	1,4	0,0	2,1	0,0	2,8	0,0	3,5
ZnO	0,0	0,5	0,0	0,9	0,0	1,4	0,0	1,9	0,0	2,4
Outros	1,6	2,5	1,8	3,8	2,0	5,0	2,2	6,1	2,4	7,4

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

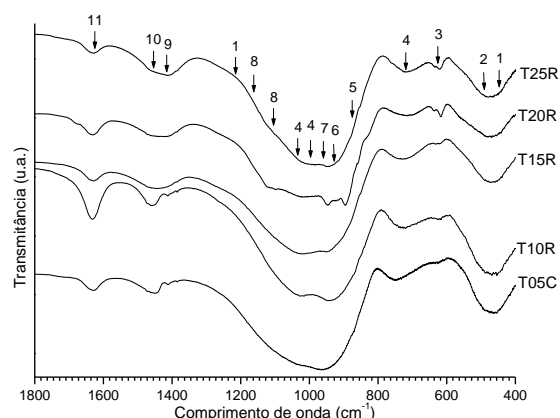
Nos difratogramas correspondentes aos vidros após dez anos (não apresentados) observou-se a permanência das mesmas fases presentes nos vidros originais contendo resíduo galvânico<sup>(10)</sup>, ou seja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ni(CrO<sub>4</sub>); Cu<sub>2</sub>S; e Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (PDF 88-0108, 85-0730, 76-1870 e 83-1462 respectivamente), de forma que não foram precipitadas novas fases.

A fig. 1 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros recém obtidos ( Fig. 1-a vidros controle, Fig 1-b vidros com resíduo galvânico). Os picos indicativos das ligações pertencentes aos grupos funcionais que formam a estrutura destes vidros, foram indentificados, conforme os valores de comprimento de onda indicados na literatura (13,14). Observa-se para todos estes vidros a distribuição típica de grupos funcionais dos vidros soda-cal, a despeito destes terem sua composição modificada com a adição de óxido de boro e no caso dos vidros contendo resíduos galvânicos,

a substituição de parte do CaO <sup>(10)</sup>. A associação dos metais de transição com a rede de sílica foi indicada por RNM-MAS em estudos anteriores<sup>(6,10)</sup>, nos presentes espectros FTIR, há indicação que tal associação dos metais de transição com a rede aleatória se dá por uma ampla distribuição de ligações com tipos diferentes de sílica Q<sup>X</sup> (picos indicados por **4** nas figuras, nas bandas entre 700-820 cm<sup>-1</sup> e 950-1080 cm<sup>-1</sup>).



(a) Grupo de controle

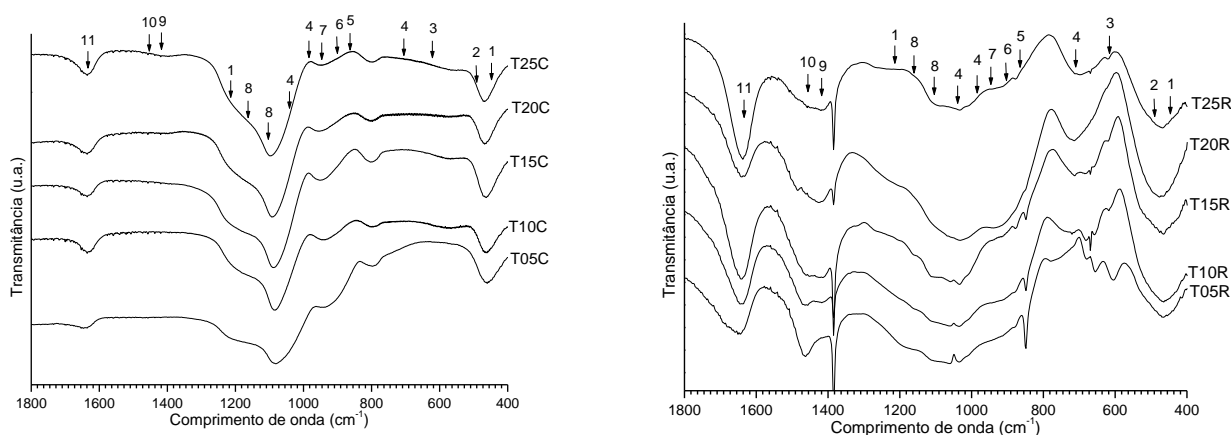


(b) Grupo contendo resíduo galvânico

**Figura 1** - Espectros FTIR dos vidros quando obtidos, onde: 1 - Si-O,[Q<sup>4</sup>]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q<sup>0</sup>]; 6 - Si-O[NB][Q<sup>1</sup>]; 7 - Si-O[NB],[Q<sup>2</sup>]; 8 - Si-O[NB],[Q<sup>3</sup>]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

A fig. 2 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros após serem expostos à umidade do ar durante 10 anos ( Fig. 2-a vidros controle, Fig 2-b vidros com resíduo galvânico). Percebe-se claramente nestes espectros, que os picos relacionados as ligações típicas formadas pelos grupos de sílica Q<sup>3</sup>,Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup> (indicados por **4,6,7** e **8** nas figuras) foram afetados com o passar do tempo. Tanto nos vidros do grupo de controle (série TC) como nos vidros contendo resíduos galvânicos (série TR) observou-se as alterações nestas sílicas, as quais são as responsáveis pela formação de silicatos de metais. No grupo TC, seriam as ligações como o cálcio as mais afetadas, nas também as ligações com o sódio e o boro foram afetadas (indicados por **3, 9** e **10** nas figuras). Por outro lado nos vidros TR, contendo os metais de transição e metais pesados, estes efeitos aparentam ter ocorrido de forma mais branda, com indícios da fixação do boro e sódio ter sido

mantida assim como a formação de silicatos de metais. Nestes últimos parece ter ocorrido uma redistribuição na forma com que estes se associam com a rede vítrea, onde aparentemente houve a redução de ligações típicas dos grupos de sílica  $Q^2$  e  $Q^1$  (indicados por **7** e **8** nas figuras) e a manutenção da ligações associadas a grupos  $Q^3$  (indicado por **8** nas figuras). Para as amostras com menores concentrações (T05R, T10R e T15R) houve o incremento de grupos sílica segregados da rede vítrea (indicado por **5** nas figuras).



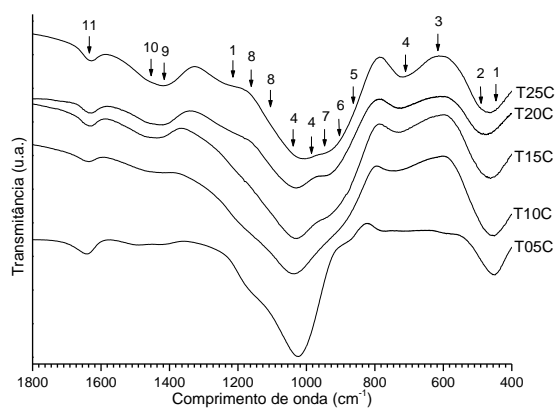
(a) Grupo de controle

(b) Grupo contendo resíduo galvânico

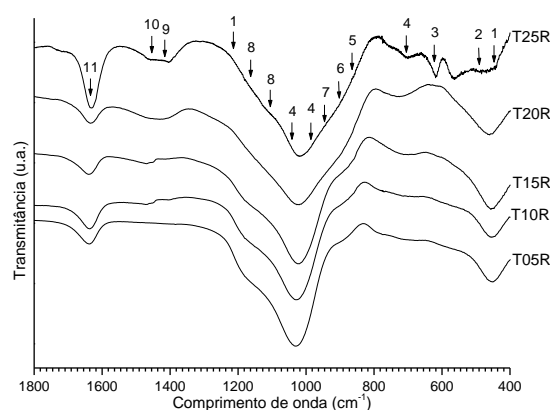
**Figura 2** - Espectros FTIR dos vidros após 10 anos sob efeito da umidade do ar, onde: 1 - Si-O, $[Q^4]$ ; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB], $[Q^0]$ ; 6 - Si-O[NB], $[Q^1]$ ; 7 - Si-O[NB], $[Q^2]$ ; 8 - Si-O[NB], $[Q^3]$ ; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

A despeito do aumento da presença de água livre no grupo TR (indicado por **11** nas figuras), o efeito desta nas transformações estruturais do vidro não pode ser comprovado uma vez que este pico não se alterou de maneira significativa no grupo TC. A despeito da não formação de novas fases cristalinas, como indicado pelos ensaios de DRX, os ensaios por FTIR indicam a tendência de rearranjo estrutural provavelmente efeito por efeito da metaestabilidade dos materiais, e seu rearranjo ao longo do tempo, onde os metais de transição teriam melhores condições de se acomodar que os cátions de cálcio e sódio. Finalmente, como previsto nos ensaios originais <sup>(9-10)</sup>, os vidros T15R e T20R aparentaram ser os que ofereceram melhor estabilidade quanto à degradação.

A fig. 3 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros após serem submetidos ao ensaio de resistência ao ataque hidrolítico ( Fig. 3-a vidros controle, Fig 3-b vidros com resíduo galvânico). Em tais ensaios é possível observar-se as transformações similares aos efeitos da passagem do tempo sob efeito de ar úmido, com transformações nas ligações típicas dos grupos de sílica Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup> (indicados por 7 e 8 nas figuras) assim como nas ligações com o sódio e o boro (indicados por 3, 9 e 10 nas figuras). Porém neste caso apesar do intenso efeito do ataque protônico (H<sup>+</sup>) e aniônico (OH<sup>-</sup>) a redistribuição dos grupos silicatos aparenta ser menos marcada. É interessante notar que o efeito da água livre (indicada por 11 nas figuras), não pode ser identificado como um padrão associado ao ataque hidrolítico.



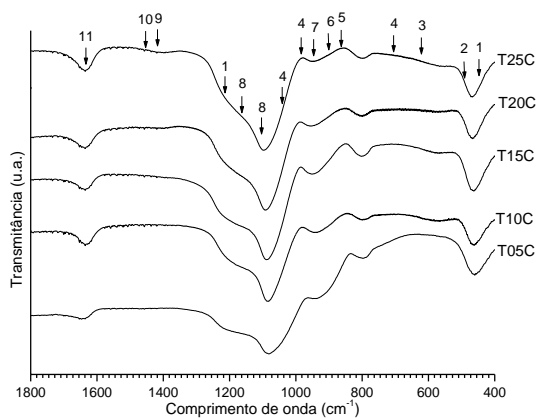
(a) Grupo de controle



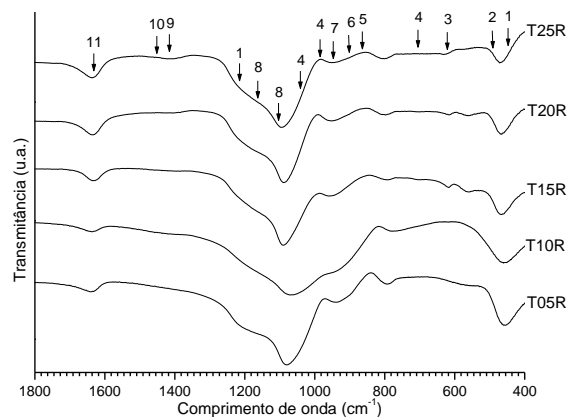
(b) Grupo contendo resíduo galvânico

**Figura 3** - Espectros FTIR dos vidros após ensaio de ataque hidrolítico, onde: 1 - Si-O,[Q<sup>4</sup>]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB],[Q<sup>0</sup>]; 6 - Si-O[NB],[Q<sup>1</sup>]; 7 - Si-O[NB],[Q<sup>2</sup>]; 8 - Si-O[NB],[Q<sup>3</sup>]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

A fig. 4 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros após serem submetidos ao ensaio de resistência ao ataque ácido (Fig. 4-a vidros controle, Fig 4-b vidros com resíduo galvânico).



(a) Grupo de controle

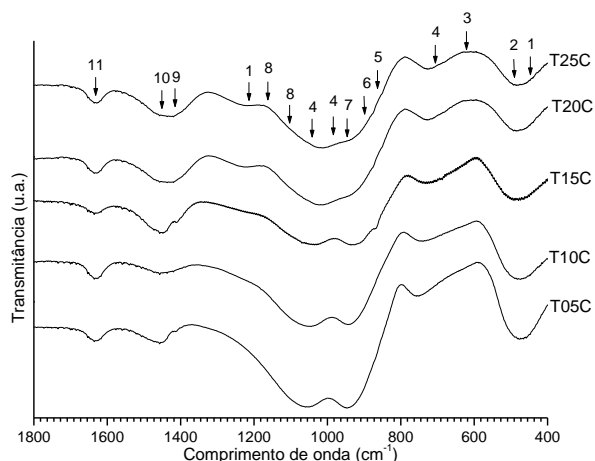


(b) Grupo contendo resíduo galvânico

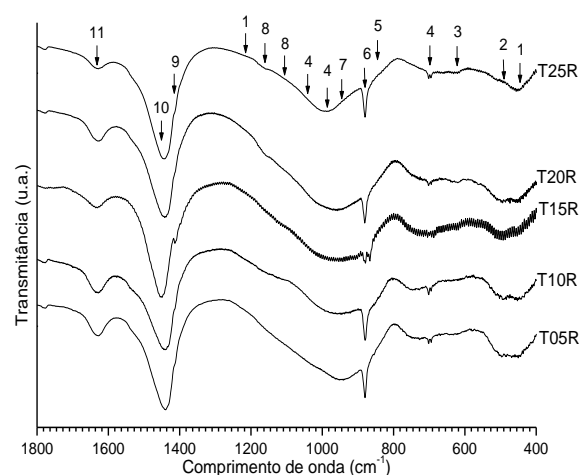
**Figura 4** - Espectros FTIR dos vidros após ensaio de ataque ácido, onde: 1 - Si-O, $[Q^4]$ ; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB], $[Q^0]$ ; 6 - Si-O[NB] $[Q^1]$ ; 7 - Si-O[NB], $[Q^2]$ ; 8 - Si-O[NB], $[Q^3]$ ; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Comparando-se estes resultados com os obtidos para as mesmas composições antes do ataque (fig. 1), observa-se que todas as estruturas foram envolvidas na dissolução, ou seja, ocorre em ambas as séries de vidros após ataque ácido, uma significativa redução na intensidade das bandas correspondentes às diversas frequências. Novamente os vidros T05R e T10R apresentam maiores sinais de estabilidade. As alterações mais significativas seriam nas ligações com os metais e também as ligações com o sódio e o boro foram afetadas (indicados por **3**, **9** e **10** nas figuras). Tais resultados demonstram o papel do ataque protônico ( $H^+$ ) nas transformações dos vidros, as quais podem ser desta forma identificados nos vidros envelhecidos por 10 anos (fig. 2). Desta forma estes resultados indicam que a dissolução ácida ocorre principalmente nas **NBO's** (oxigênios não ponte) envolvendo modificadores ( $R^{2+}$ ).

A fig. 5 mostra os espectros obtidos por FTIR dos vidros após serem submetidos ao ensaio de resistência ao ataque alcalino (Fig. 4-a vidros controle, Fig 4-b vidros com resíduo galvânico).



(a) Grupo de controle



(b) Grupo contendo resíduo galvânico

**Figura 5** - Espectros FTIR dos vidros após ensaio de ataque alcalino, onde: 1 - Si-O, $[Q^4]$ ; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB], $[Q^0]$ ; 6 - Si-O[NB], $[Q^1]$ ; 7 - Si-O[NB], $[Q^2]$ ; 8 - Si-O[NB], $[Q^3]$ ; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Comparando-se estes resultados com os obtidos para as mesmas composições antes do ataque (fig. 1), observa-se que o ataque aniônico ( $OH^-$ ) atua em geral de forma homogênea sobre todos os grupos funcionais da estrutura vítrea, porém é interessante notar que para os vidros contendo resíduo galvânico (grupo TR) o aumento de intensidade das ligações relativas ao sódio com a rede estrutural (indicado por **10** nas figuras), o qual também é observado nos vidros TR envelhecidos (fig.2). Nos vidros TR também destaca-se a formação de dímeros de sílica  $Q^1$  (indicado por **6** nas figuras), os quais podem representar a formação de anéis disiloxane<sup>(15)</sup> na superfície dos vidros, os quais podem auxiliar na formação de camadas superficiais passivadoras nos vidros. Curiosamente nos vidros TR envelhecidos (fig.2) um pico equivalente aparece para ligações existentes em silicatos entre metais e monômeros de sílica  $Q^0$  (indicado por **5** nas figuras), contudo em comparação com os resultados obtidos pelo ataque ácido (fig.3) parece plausível que os anéis disiloxane estejam em verdade altamente distorcidos o que pode ocasionar o deslocamento do pico. Ainda sobre a aparente fixação do sódio, esta pode estar relacionada com a maior solicitação destes devido a necessidade

compensação de cargas para a estabilização de cargas em vidros com componetes múltiplos<sup>(16)</sup>, tais como são os vidros contendo resíduos galvânicos.

A soma dos diversos resultados indica que ocorrem tanto o ataque protônico ( $H^+$ ) como do aniônico ( $OH^-$ ) devido ao contato com o ar, contudo a água livre presente, não pode ser indicativa da atividade da umidade do ar e/ou atue de forma indireta sobre o material, contudo o carácter metaestável dos vidros, embora não tenha sido possível comprovar seu efeito sobre o envelhecimento dos vidros, aparenta estar influenciando nas transformações do vidro ao longo do tempo e tirando partido das transformações devido ao ataque químico do vidro pelo meio, de forma a atingir um novo estado de equilíbrio termodinâmico, este efeito e observado especialmente para os vidros T15R e T20R, os quais contem aproximadamente 30% e 40% de resíduo galvânico incorporado.

#### **4.CONCLUSÕES**

- A comparação dos resultados iniciais com as caracterizações atuais (10 anos após) demonstram comportamento coerente com a previsão de comportamento obtida pelos ensaios de resistência química realizados quando das amostras recém preparadas ou seja, como previsto, as amostras contendo entre 30 e 40% em massa de metais tóxicos (T15R e T20R) mantiveram a estabilidade planejada. Tal resultado também comprovam a validade dos ensaios de resistência ao ataque hidrolítico, ataque ácido e ataque alcalino para a previsão de estabilidade de vidros contendo metais pesados e de transição
- Aparentemente um segundo mecanismo de acomodação da estrutura vítrea ao longo tempo do ocorre devido ao carácter meta estável dos vidros, para o período avaliado (10 anos), este mecanismo parece beneficiar-se dos efeitos do ataque químico do meio, facilitando sua acomodação em arranjos mais estáveis, contudo este fenômeno necessita ser investigado para maiores períodos de tempo e ensaios específicos para este tipo de efeito devem ser planejados para futuras pesquisas com vidros contendo metais pesados e de transição.

#### **5. AGRADECIMENTOS:**

Os autores agradecem ao Ipen, Capes, CNPq e Fapesp pelo auxílio direto ou indireto na realização deste trabalho.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

A) Desenvolvimento de ensaios para a previsão do caráter metaestável de vidros contendo metais pesados e de transição.

B) Acomodação das amostras para avaliação por envelhecimento por mais 10 anos, totalizando 20 anos.

## 7. REFERÊNCIAS.

1. LEE, W.E. BOCCACCINI, A.R. LABRINCHA, J.A. LEONELLI, C. DRUMMOND III, C.H. CHEESEMAN, C.R. Green engineering – Ceramic technology and sustainable development , **Am. Ceram. Soc. Bul.**, v.86, n.1, p.18-25, 2007.
2. HUANG, D. DRUMMOND III, C.H. WANG, J. BLUME, R.D. Incorporation of Chromium(III) and Chromium(VI) Oxides in a Simulated Basaltic, Industrial Waste Glass-Ceramic, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.87, n.11, p.2047–2052, 2004.
3. 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, p.2477–2483, 2000.
4. KAVOURAS, P. KOMNINO, P. CHRISIA, 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.
5. 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.
6. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S. GUITIAN, F. MONTERO, I. ESTEBAN-CUBILLO, A. SOBRADOS, I. SANZ, J. MOYA, J.S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, n.4, p.1300–1305, 2008.
7. SILVA, A. C. AND MELLO-CASTANHO, S. R. H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.348, p.211–217, 2004.
8. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, p.565–570, 2007.
- 9 - SILVA, Antonio Carlos da. **Incorporação de resíduo galvânico em vidro silicato obtido a partir de finos de sílica.** 2004. Dissertação (Mestrado em tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 10 – SILVA, Antonio Carlos da. **Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais.** 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 11 - MELLO-CASTANHO, S. R. H. SILVA, A.C. ESTEBAN-CUBILLO, A. PECHARROMÁN, C. MOYA, J. S. "Glass silicate from Cr and Ni high level galvanic waste. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, p. 52, 2006.
- 12 - MARIALVA-NETO, A. A., CUNHA, S. M., SILVA, A. C., MELLO-CASTANHO, S. R. H. (2005). "Solid galvanic wastes incorporation in glass matrices". **Mat. Science Forum**, v.498-499, p.500, 2005
13. 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.
14. ZAYAS, M.E. ARIZPE-CHAVEZ, H. ESPINOZA-BELTRAN, F.J. DIAZ-FLORES, L.L. YANEZ-LIMON, J.M. GONZALES-HERNANDEZ, J. Spectroscopic studies on Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

glasses with different Ag concentration using silica obtained from wastes of a geothermal plant. **J. Non-Cryst. Solids.** v. 324, p. 67-72, 2003.

15. TILOCCA, A. Models of structure, dynamics and reactivity of bioglasses: a review. **J. Mater. Chem.**, v. 20, p.6848–6858, 2010.

16. SILVA, A.C. SETZ, L.F.G. SANTOS, S.C. BRAGA, F.J.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vidros com efeito percolativo: possível modelo composicional. 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, R.S., 2014.

## **VITRIFICATION OF INDUSTRIAL WASTE CONTAINING TOXIC METALS: ANALYSIS OF SURFACE CORROSION AFTER 10 YEARS OF EXPOSURE TO AIR MOISTURE**

### **ABSTRACT:**

Vitrification of industrial waste containing transition metals has been widely studied as a means of mitigating harmful emissions to the environment. The chemical inertness of these materials is the key factor for their environmental safety. The chemical resistance was evaluated by hydrolytic, acid and alkali medium attack test that has been used for simulation of behavior along the time. However, there is a lack of studies that demonstrate the actual performance of such materials. Glass containing 10 to 50 Wt% of toxic metals (Cr, Ni, Cu, Zn) were prepared by the method of replacing cations modifiers for metals, having a chemical resistance and characterized evaluated by various techniques, proving the superior performance of samples containing between 30 and 40 wt% of transition metal oxides being the same or similar performance of commercial soda-lime glasses. After the initial characterization the glasses samples were exposed to the atmosphere, safe from bad weather during periods non less than 10 years at room temperature and in the shade in the region of São Paulo. In this study the samples were retested by SEM, XRD and FT-IR. Was observed the corrosion products formation in the samples with 10, 20 and 50 Wt% of metal oxide contained. The comparison with initial results to current characterizations (10 years later) showed consistent behavior with the behavior prediction obtained by the chemical resistance tests when the samples was prepared, i.e., samples containing between 30 and 40 Wt% of toxic metals was maintained the planned stability.

**Key words:** Glass; Galvanic waste, Electroplating residue, Chrome, Solid Waste, Environment