

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS A PARTIR DE LODO
GALVÂNICO E VIDRO SODOCÁLCICO COM CARACTERIZAÇÃO
DE SUA COMPATIBILIDADE AMBIENTAL: IMOBILIZAÇÃO DE
CONTAMINANTES METÁLICOS E CONTROLE DAS EMISSÕES
GASOSAS DURANTE A QUEIMA**

Regina Felisberto

TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

**OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS A PARTIR DE LODO
GALVÂNICO E VIDRO SODOCÁLCICO COM CARACTERIZAÇÃO
DE SUA COMPATIBILIDADE AMBIENTAL: IMOBILIZAÇÃO DE
CONTAMINANTES METÁLICOS E CONTROLE DAS EMISSÕES
GASOSAS DURANTE A QUEIMA**

Regina Felisberto

Química Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2018

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Adriane Lawisch Rodriguez

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

À Ana Luísa, minha filha, meu amor.

AGRADECIMENTOS

Foi uma longa jornada e muitas foram as pessoas que fizeram parte desta trajetória. Agradecer a todas, valorizando a contribuição de cada um, certamente é uma tarefa tão séria e desafiadora, quanto a realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador, pela oportunidade e confiança.

À Dra. Tânia Basegio que me auxiliou na resolução de muitos problemas e revelou-se uma grande amiga, pela dedicação e apoio de todas as horas.

À colega Dra. Sabrina Arcaro, que é incansável, por todo empenho e auxílio prestado.

À Dra Annelise Kopp Alves, por compartilhar seus conhecimentos sobre vidros comigo.

Aos colegas Walesca Guadanin, Tiago Wermuth, Pedro Vitor e Leila Nunes, e demais colegas que dividiram comigo muitos bolos, dores e risadas.

Aos meus colegas do oitavo andar, Lauren Carus, Fabiana de Souza e Mateus Cunha que tão bem me receberam no início desta caminhada.

Aos bolsistas do LACER, Márcia Santos, Maria Puga Jardim, Maurício Heberle e Djonatas Carvalho que foram fundamentais na execução de atividades práticas.

Aos meus colegas do IFRS, que possibilitaram a diminuição de meus encargos didáticos enquanto estava executando dupla jornada.

À minha irmã Mariane e minha sobrinha Marina, que entendendo minhas dificuldades, prestaram todo apoio logístico necessário para a finalização deste trabalho.

À minha filha Ana Luisa, por compreender minhas impossibilidades, e ter se esforçado muito para superar as suas.

A tantas outras pessoas que não foram citadas, mas compartilharam comigo esta caminhada. A todas serei eternamente grata.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3. REVISÃO DA LITERATURA	8
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	8
3.1.1 <i>Legislação ambiental</i>	9
3.1.2 <i>Processo galvânico</i>	11
3.1.3 <i>Geração de efluentes</i>	13
3.1.4 <i>Tratamento de efluentes e geração de lodo galvânico</i>	14
3.1.5 <i>Características do lodo galvânico e sua reciclagem</i>	18
3.2 O VIDRO	22
3.2.1 <i>Teorias sobre a formação do vidro</i>	23
3.2.2 <i>O vidro e seu processamento</i>	31
3.2.3 <i>Vidro Sodocálcico</i>	36
3.3 IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZES SÓLIDAS	37
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	43
4.1.1 <i>Vidro sodocálcico</i>	44
4.1.2 <i>Lodo galvânico</i>	45
4.1.2.1 <i>Classificação do lodo segundo a NBR-10004</i>	47
4.2 MÉTODOS	48
4.2.1 <i>Preparação de massas cerâmicas</i>	48
4.2.1.1 <i>Formulações</i>	49
4.2.1.2 <i>Conformação</i>	49
4.2.1.3 <i>Queima</i>	50
4.2.2 <i>Procedimentos de caracterização</i>	50

4.2.1.1 Caracterização química	51
4.2.2.2 Caracterização física	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 CORPOS CERÂMICOS OBTIDOS	58
5.2 COMPATIBILIDADE AMBIENTAL APÓS QUEIMA	63
5.2.1 <i>Ensaio de lixiviação e solubilização</i>	63
5.3 IMOBILIZAÇÃO DOS METAIS CONTAMINANTES.....	67
5.3.1 <i>Distribuição granulométrica das formulações</i>	67
5.3.2 <i>Comportamento térmico e determinação de fases.</i>	70
5.3.2.1 Lodo galvânico	70
5.3.2.1 Massas cerâmicas	75
5.3.3 <i>IMOBILIZAÇÃO DOS METAIS NA MATRIZ VÍTREA</i>	80
5.4. AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EMANADAS	82
5.4.1 <i>Emissões gasosas: reação com os gases emanados.</i>	91
5.4.2 <i>Emissões gasosas: metais liberados durante a queima</i>	95
6. CONCLUSÕES	98
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS	101
ANEXOS.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Temperaturas de transformações físicas de algumas substâncias empregadas em processos de galvânicos.....	2
Tabela 3.1: Teores de metais encontrados em lodos galvânicos empregados em diferentes trabalhos.....	19
Tabela 4.1: Distribuição granulométrica para o lodo galvânico e o vidro sodocálcico.	44
Tabela 4.2: Propriedades Físicas e químicas de vidro sodocálcico.	45
Tabela 4.3: Propriedades físicas e químicas obtidas para o lodo galvânico.	47
Tabela 4.4: Teores no extrato lixiviado e limites estabelecidos, em mg.L ⁻¹	48
Tabela 4.6: Formulações preparadas a partir da adição de diferentes percentagens de lodo ao vidro, e suas denominações.	49
Tabela 5.1: Concentração de metais lixiviados dos materiais vitrocerâmicos preparados.....	64
Tabela 5.2: Concentração de metais solubilizados dos corpos vitrocerâmicos queimados até 1000 °C.....	65
Tabela 5.3: Classificação dos corpos cerâmicos produzidos, com relação a capacidade de inertização – (IIA – não inerte, IIB – inerte).....	66
Tabela 5.4: Distribuição granulométrica para lodo, vidro e formulações.	68
Tabela 5.5 Valores calculados de intensidade da campo para alguns cátions...	81
Tabela 5.6: Dados obtidos a partir dos espectros de massa das emissões gasosas.....	86
Tabela 5.7: Dados e observações obtidas dos termogramas (TG/ DTG), espectros de IV, e m/z para o lodo galvânico e F20.	88
Tabela 5.8: Poluentes atmosféricos de acordo com CONAMA.....	90
Tabela 5.9: Massas dos materiais empregadas nas queimas e quantidade de enxofre presente.	94

Tabela 5.10: Avaliação de emissões gasosas dos corpos cerâmicos da formulação F5 na temperatura de queima 950 °C.....	96
Tabela 5.11: Parâmetros para potabilidade de água e NBR 10004 – Parâmetros para extrato solubilizado (mg.L ⁻¹).....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Número de publicações de artigos a partir de 2007 obtidos na busca das expressões: (a) galvanic waste; (b) immobilization of heavy metals; (c) glass waste recycled; (d) heavy metals in waste; (e) vitrification of glass waste.....	4
Figura 3.1: Etapas de um processo galvânico.....	12
Figura 3.2: Escala de medidas para P+L – setor galvanoplastia.....	13
Figura 3.3: Representação esquemática para tratamento de efluentes de uma indústria galvânica.	14
Figura 3.4: Solubilidade de hidróxidos e sulfetos metálicos em água versus pH.	17
Figura 3.5: Unidade básica da rede de sílica – óxido de silício.....	23
Figura 3.6: Curvas de resfriamento para sólidos amorfo e cristalino.....	24
Figura 3.7: Tetraedros de SiO ₄ cristalino (a) e amorfo (b).....	26
Figura 3.8: Retículo de um vidro silicato distorcido pela incorporação de Na ₂ O.....	27
Figura 3.9: Representação da estrutura de um composto cristalino, RO.	28
Figura 3.10: Função relativa dos óxidos no vidro.	33
Figura 3.11: Curva de viscosidade versus temperatura para alguns tipos de vidro.	34
Figura 3.12: Influência da taxa de resfriamento (β) na Tg. $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$	35
Figura 3.13: Interações possíveis – substâncias perigosas e partículas do cimento.....	39
Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.	42
Figura 4.2: Distribuição granulométrica - vidro sodocálcico (a); lodo galvânico (b).....	44
Figura 4.3: Difratoograma do vidro sodocálcico empregado.	45
Figura 4.4: Difratoograma do lodo galvânico e fases identificadas.	46

Figura 4.5: Procedimentos adotados para preparação das matérias-primas.	49
Figura 4.6: Representação gráfica dos procedimentos de caracterização realizados ao longo do processo de produção.....	51
Figura 4.7: Aparelhagem para coleta das emissões gasosas.	56
Figura 5.1: Imagens dos corpos verdes e corpos cerâmicos F1, F5, F10 e F20 queimados em diferentes temperaturas.	58
Figura 5.2: Micrografia de amostras F5 queimadas a 850 (a), 900 (b), 950 (c) e 1000 °C (d).....	60
Figura 5.3: Curva de gresificação dos corpos cerâmicos produzidos.	61
Figura 5.4: Densidade aparente das amostras F1, F5, F10 e F20 queimadas a 850, 900, 950 e 1000 °C.	62
Figura 5.5: Distribuição granulométrica das formulações preparadas – F1(a); ..	67
Figura 5.6: Representação gráfica da tendência da distribuição granulométrica do lodo, vidro e formulações.	69
Figura 5.7: Curvas ATG e ATD do lodo galvânico.....	70
Figura 5.8: Difratogramas de amostras de lodo galvânico queimado nas temperaturas correspondentes a picos observados na curva calorimétrica.	72
Figura 5.9: Eventos observados nos termogramas (ATG), difratogramas (DRX) e curva calorimétrica (ATD), para o lodo galvânico, e transformações possíveis.	75
Figura 5.10: Termogramas obtidos para formulações F1, F5, F10, F20 e vidro (a) lodo galvânico (b).....	76
Figura 5.11: Variação dimensional do lodo, vidro e formulações F10 e F20.	77
Figura 5.12: Difratogramas de vidro sem queima, e amostras queimadas a 850 °C – vidro, F1, F5, F10 e F20 (a). Amostra F10 queimada a 850, 900, 950 e 1000 °C (b).....	79
Figura 5.13: Curvas TG e DTG das amostras lodo galvânico (a), F20 (b) e F1(c).	83

Figura 5.14: Espectros de infravermelho para emissões gasosas oriundas das 84	
Figura 5.15: Valores de Intensidade para m/z do CO ₂ , SO ₂ e CS ₂ oriundos da análise térmica de F20 (a) e do lodo galvânico (b).	87
Figura 5.16: Difratoograma obtido no ensaio de captação das emanações gasosas na queima de enxofre elementar.	93
Figura 5.17: Difratoogramas dos sais obtidos no ensaio de captação das emanações gasosas para F1-850, F5-950, F10-950 e F20-950.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA: Absorção de água
- ABC: Associação Brasileira de Cerâmica.
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- ATD: Análise térmica diferencial.
- ATG: Análise térmica gravimétrica.
- CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
- CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente.
- D₁₀: Diâmetro de partícula, interceptação 10%.
- D₅₀: Diâmetro de partícula, interceptação 50%.
- D₉₀: Diâmetro de partícula, interceptação 90%.
- DRX: Difração de raios X.
- e: carga do elétron.
- FATMA: Fundação de tecnologia e do meio ambiente.
- FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental.
- ICP: Inductively Coupled Plasma.
- IPEA: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
- JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*
- K: Intensidade de campo.
- L_q: Comprimento após a queima.
- L_s: Comprimento após a secagem.
- NBR: Norma Brasileira.
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.
- PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos.
- PRONAR: Programa Nacional de Qualidade do Ar
- P_s: Peso da amostra seca
- P_u: Peso da amostra úmida
- r_a: Raio do ânion
- r_c: Raio do cátion
- RL: Retração linear
- RO: Óxidos do tipo cátion (R) – Oxigênio (O)

RSI: Resíduo sólido Industrial.

Tg: Temperaturas de Transição Vítrea.

VI: Valores de investigação.

VMP: Valores máximos permitidos.

VP: Valores de prevenção.

VRQ: Valores de referência de qualidade.

Z_a: Carga do ânion.

Z_c: Carga do cátion.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal investigar a compatibilidade ambiental de materiais cerâmicos produzidos com lodo galvânico e vidro sodocálcico, buscando compreender os fenômenos atuantes no sistema investigado, na perspectiva de sua reciclagem de forma ambientalmente compatível. Para tanto, foram desenvolvidas formulações com diferentes relações mássicas de vidro sodocálcico e lodo galvânico (1, 5, 10 e 20%) que foram homogeneizadas e conformadas por prensagem uni-axial de duplo efeito, e queimadas nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000 °C em forno elétrico tipo mufla. As matérias-primas foram submetidas às caracterizações físicas, químicas e mineralógicas. Para investigação sobre o processo de imobilização dos elementos danosos presentes no lodo galvânico, as massas cerâmicas formuladas foram avaliadas quanto à distribuição granulométrica e comportamento térmico. Os materiais cerâmicos obtidos foram caracterizados quanto à microestrutura e composição mineralógica. A compatibilidade ambiental dos materiais cerâmicos foi avaliada por meio de ensaios de lixiviação e solubilização - Normas NBR 10005 e NBR 10006. Foram também consideradas as emissões gasosas durante as queimas. Os resultados indicam que houve a imobilização de elementos danosos conforme limites estabelecidos pela NBR 10004. No tocante às emissões gasosas, pôde-se constatar que não houve evolução detectável de metais durante a queima nas condições estudadas. Foi possível minimizar os efeitos ambientais das emissões de CO₂ pela formação de CaCO₃, para todas as formulações analisadas. O material obtido apresentou características de devitrificação, podendo ser classificado como vitrocerâmico. No entanto, a imobilização dos metais na matriz vítrea não resultou em fases cristalinas, permitindo inferir que a fixação dos mesmos ocorre por meio de ligações com oxigênios não pontantes presentes na matriz vítrea. O estudo sobre a imobilização de materiais danosos na matriz vítrea, juntamente com a avaliação de evoluções gasosas ocorridas durante as queimas, permitiu a determinação da compatibilidade ambiental, tanto dos novos materiais produzidos como do processo produtivo proposto.

Palavras chave: Lodo galvânico, compatibilidade ambiental, vitrocerâmico.

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the environmental compatibility of ceramic materials produced with galvanic sludge and soda lime glass, in order to understand the phenomena of the investigated system, with a view to their recycling in an environmentally compatible way. For this, formulations with different mass relations of soda-lime glass and galvanic sludge (1, 5, 10 and 20%) were developed which were homogenized and formed by uniaxial double-acting pressing and fired at temperatures of 850, 900, 950 and 1000 ° C in a muffle-type electric oven. The raw materials were submitted to physical, chemical and mineralogical characterizations. In order to investigation of the immobilization process of the damaging elements present in the galvanic sludge, the formulated ceramic masses were evaluated for granulometric distribution and thermal behavior. The ceramic materials obtained were characterized in terms of microstructure and mineralogical composition. The environmental compatibility of ceramic materials was evaluated by means of leaching and solubilization tests - NBR 10005 and NBR 10006. Gaseous emissions were also considered during firing. The results indicate that immobilization of harmful elements occurred in accordance with the limits established by NBR 10004. Regarding the gaseous emissions, it was possible to verify that there was no detectable evolution of metals during the firing under the conditions studied. In addition, it was possible to minimize the environmental effects of CO₂ emissions by the formation of CaCO₃, for all formulations analyzed. The obtained material presented devitrification characteristics, being able to be classified as glass ceramic. However, the immobilization of the metals in the glass matrix did not result in crystalline phases, allowing to infer that the fixation of these occurs through bonds with non-bridging oxygen present in the vitreous matrix. The study on the immobilization of harmful materials in the vitreous matrix, together with the evaluation of gaseous evolution during the firing, allowed the determination of the environmental compatibility of both the new materials produced and proposed productive process.

Key words: Galvanic sludge, environmental compatibility, glass-ceramic.

1. INTRODUÇÃO

A utilização dos recursos naturais em escalas cada vez maiores tem gerado grande preocupação com a possibilidade de uma escassez iminente. Essa preocupação está ligada à existência de processos industriais dos mais diversos, em nível global, necessários para a manutenção de uma sociedade de características predominantemente tecnológicas.

Esses processos, além de provocarem pressão sobre o consumo de recursos naturais, também têm sérias consequências ambientais devido à geração de resíduos que necessitam de disposição ambientalmente adequada. Estes não podem, portanto, ser lançados na rede pública de esgoto ou corpos de água, exigindo solução técnica/econômica viável, traduzidas em leis ambientais cada vez mais rígidas.

Processos industriais de toda natureza geram resíduos que por vezes são extremamente tóxicos e perigosos, podendo causar danos ambientais e à saúde humana. Por esse fato, sua disposição e reutilização têm se tornado uma questão estratégica de gestão. Em muitos casos, os resíduos gerados não podem ser diretamente utilizados e processos de transformação se fazem necessários, para que possam vir a ser inseridos na cadeia produtiva.

Um processo industrial bastante utilizado é a galvanoplastia, que consiste no revestimento de superfícies, geralmente metálicas, por outro metal, com vistas a alterações de algumas características e propriedades de interesse tecnológico.

Como resíduo desta atividade industrial, surge o lodo galvânico que apresenta teores significativos de metais e outros elementos, o que requer destinação adequada. De acordo com ABNT – NBR 10004 [1], este resíduo é classificado como Resíduo perigoso – Classe 1, por apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, devido às características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade.

O lodo galvânico é um resíduo sólido industrial (RSI) e sua composição pode ser muito diversa, dependendo do processo específico que lhe deu origem. Dados obtidos em literatura apontam a presença de Ca, Fe, Cr, Ni, Zn,

Cu em diferentes lodos galvânicos, sem descartar a possibilidade da presença de outros elementos [2-5]. Embora haja classificação e orientação para disposição destes resíduos com relação a sua periculosidade e toxicidade, até bem pouco tempo não havia sido estabelecido um plano nacional para sua disposição, o que foi alavancado em 2012 pelo diagnóstico sobre resíduos industriais realizados pelo IPEA [6]. Anteriormente, até 2011, não se conheciam dados sobre a geração de RSIs, uma vez que estudos somente eram realizados em torno de resíduos urbanos e hospitalares [7]

Além de metais, os lodos galvânicos também podem conter altos teores de outras substâncias oriundas de tratamentos químicos empregados ao longo do processo, como por exemplo, enxofre resultante do emprego de metabissulfito para redução do cromo hexavalente. Essas substâncias presentes nos lodos galvânicos podem ser agregadas em processos produtivos, podendo gerar características desejáveis na produção de novos materiais cerâmicos e vitrocerâmicos.

O conhecimento de substâncias empregadas em um processo galvânico deve ser considerado relevante por se tratarem de contaminantes que podem ser disponibilizados ao meio por transformações térmicas. Algumas dessas substâncias, acompanhadas de suas temperaturas de transformação físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Temperaturas de transformações físicas de algumas substâncias empregadas em processos de galvânicos.

Sal	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Outras transformações
Cianeto de sódio - NaCN	564	1496	
Cianeto de cobre - CuCN	474	-	Decompõe
Cianeto de zinco - Zn(CN) ₂	800	-	Decompõe
Cloreto de níquel - ZnCl	1009	-	Sublima
Oxido de zinco - ZnO	1975	-	
Sulfato de níquel- NiSO ₄	840	-	Decompõe
Sulfato de cobre CuSO ₄	-	-	Decompõe > 560 °C
Metabissulfito de sódio	-	-	Decompõe 300 °C

Fonte: Elaborado a partir de dados obtidos de CRC e TOXNET [8, 9].

O emprego de RSIs conjuntamente com outros tipos de resíduos sólidos tem se apresentado ambientalmente vantajoso, sendo os resíduos de vidro, destinados à reciclagem, empregados em muitos estudos nos últimos anos [10-18]. Qian *et al.*, 2009 [19] e Tang *et al.*, 2013 [2], desenvolveram estudos empregando resíduos sólidos urbanos (RSUs) conjuntamente com resíduos de vidro.

Rashad, 2014 [20] apresenta um levantamento desses estudos que têm sido realizados para encontrar formas de reciclagem de resíduos de vidro em materiais de construção como cimento, argamassas, concreto e blocos. Esta tendência se configura como uma vantagem adicional em termos ambientais. Isso porque, apesar da tecnologia para reciclagem do vidro ser bem conhecida, esse processo implica procedimentos especiais em termos de triagem, uma vez que podem ser de tipos diferentes, ou mesmo vir contaminado com substâncias variadas, dependendo de sua utilização. Logo, apesar do vidro ser um material 100% reciclável, seu aproveitamento depende de procedimentos adequados, considerando-o como resíduo industrial ou proveniente da coleta seletiva e segregação, em termos de resíduos urbanos.

A Figura 1.1 apresenta a evolução de trabalhos publicados de 2008 a 2018, envolvendo metais pesados, resíduos galvânicos e resíduos de vidro. Para tal, foi realizada busca pelas expressões “galvanic waste”, “heavy metals in waste”, “immobilization of heavy metals” e “glass waste recycled” na plataforma *online* Scienccedirect.com.

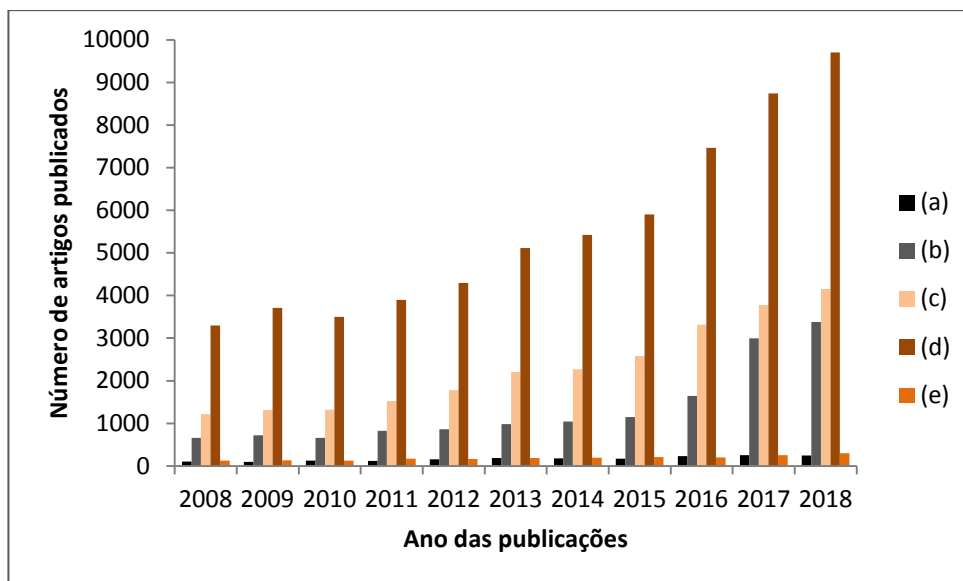


Figura 1.1: Número de publicações de artigos a partir de 2007 obtidos na busca das expressões: (a) galvanic waste; (b) immobilization of heavy metals; (c) glass waste recycled; (d) heavy metals in waste; (e) vitrification of glass waste.

O número de publicações tem aumentado para todos os temas buscados, nos últimos 10 anos. Embora os termos imobilização de metais pesados – (b) “immobilization of heavy metals” – e reciclagem de resíduos de vidro – (c) “glass waste recycled” – tenham apresentado evolução, duplicando o número de publicações no período, ainda requerem estudos, se comparados ao número de publicações relacionadas a outros temas pesquisados. A pesquisa demonstra que têm sido desenvolvidos estudos sobre a presença de metais pesados em resíduos de modo geral – (d) “heavy metals in waste”. Mas os temas resíduos galvânicos – (a) “galvanic waste” e vitrificação de resíduos de vidro – (e) “vitrification of glass waste” – ainda merecem atenção.

A utilização desses resíduos na formulação de novos materiais atém-se à tendência consolidada nos países mais avançados da imobilização de materiais danosos ao meio ambiente, mediante sua utilização como matéria-prima, carga ou aditivo na formulação de outros produtos industriais [2-5].

A busca do entendimento dos fenômenos atuantes nos sistemas cerâmicos investigados, incorporando resíduos da indústria metalúrgica, visa fornecer subsídios que levem à efetiva imobilização/inertização de elementos

que causam impacto ambiental. Isto permitiria abrir-se uma perspectiva de reciclagem de tais resíduos como matéria-prima na fabricação de materiais para aplicação em Engenharia. É neste contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a imobilização de contaminantes metálicos, em vitrocerâmicos obtidos a partir de lodo galvânico e vidro sodocálcico, bem como as emissões gasosas ocorridas durante sua queima.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a obtenção do objetivo proposto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Formular massas cerâmicas a partir de lodo galvânico e vidro sodocálcico;
- ii) Obter corpos cerâmicos a partir da definição de curvas de queima, visando a vitrificação do produto final;
- iii) Caracterizar os corpos cerâmicos após queima quanto às propriedades físicas e fases mineralógicas formadas;
- iv) Avaliar imobilização dos contaminantes metálicos nos corpos vitrocerâmicos, considerando as diferentes temperaturas de queima e quantidade de lodo galvânico utilizado, através de ensaios de lixiviação/solubilização;
- v) Avaliar as emissões gasosas produzidas durante a queima; investigar a possibilidade de minimização dos efeitos ambientais causados pelas emissões gasosas oriundas da queima das massas cerâmicas formuladas;
- vi) Relacionar propriedades físicas de interesse tecnológico com temperaturas de queima e quantidade de lodo galvânico presente das formulações.
- vii) Relacionar microestrutura resultante dos corpos cerâmicos obtidos com fenômenos de imobilização de materiais danosos e emissões gasosas.

- viii) Definir os fatores que concorrem para imobilização/mobilização dos materiais danosos nos corpos cerâmicos vitrificados.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A lei nº 12.305 [21] de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), define resíduo sólido como.

“...material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”.

Dessa forma, os resíduos sólidos podem ter diferentes aspectos, sendo de qualquer forma necessária a avaliação para procedimento de descarte. Se esgotadas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, esses resíduos passam a ser considerados rejeitos e requerem disposição final ambientalmente adequada, implicando por vezes utilização de aterros especiais, o que tem reflexos ambientais.

Os Resíduos Sólidos são classificados de acordo com a atividade que lhes deu origem e mediante a identificação de seus constituintes, considerando que possam impactar o meio ambiente e a saúde humana. Os Resíduos Sólidos Industriais (RSI) [22] são assim denominados por serem oriundos de processos industriais e podem ser classificados de acordo com seu grau de periculosidade, seguindo então a seguinte classificação, de acordo com ABNT- NBR 10004[1].

Resíduos Classe I – perigosos: em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas podem apresentar risco a saúde pública, e ao meio ambiente, se gerenciado de forma inadequada.

Resíduos Classe II – Não perigosos: podem ser não inertes (Classe II A) ou inertes (Classe II B).

Resíduo Classe II A – não se enquadram como resíduos perigosos, mas não são totalmente inertes podendo apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe II B – são inertes e não perigosos. Se submetidos a ensaio de solubilidade de acordo com norma ABNT – NBR 10006 [23] não apresentam impurezas em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, desconsiderando aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor estabelecidos pela norma.

Perceber formas de utilização de RSIs tem sido objeto de estudos com vistas à minimização de problemas ambientais. Essa questão constituiu-se uma aspiração fundamental para um sistema de gestão integrada de resíduos sólidos a nível mundial. No Brasil, diretrizes para seu gerenciamento são regulamentadas pela a Lei 12.305 de agosto de 2010.

3.1.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A geração de resíduos urbanos e industriais é consequência de atividades antrópicas que requerem controle sobre seu descarte, considerando possibilidade de danos ambientais, uma vez que rios e solos têm sido empregados para este fim. Além disto, dado ao desenvolvimento industrial global, aos hábitos de locomoção e transporte inerentes a vida urbana, também emissões gasosas tem sido consideradas. O controle destas questões está ligado à legislação ambiental, que regula e fiscaliza estas práticas.

No Brasil o órgão responsável pela política nacional do meio ambiente é o **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**, criado Pela Lei Federal nº 6.938/81. Em âmbito Estadual, existem órgãos que se ocupam também da aplicação destas políticas: FEPAM, no Rio Grande do Sul, FATMA em Santa Catarina, CETESB em São Paulo, dentre outras.

Apenas como parâmetros orientadores, seguem algumas resoluções ambientais Nacionais e Estaduais para ar, água e solo.

- **CONAMA – RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009** [24]:

“Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”

A resolução estabelece valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para os solos, bem como propõe sua classificação em relação à concentração dos contaminantes presentes. No entanto, cada estado poderá estabelecer por substância, um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo.

- **FEPAM – PORTARIA 85/2014 – 2014** [25]:

“Estabelece valores de referência de qualidade (VRQ) para os solos do Estado do Rio Grande do Sul para os metais Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg”.

Parâmetros para qualidade da água e ar são estabelecidos nas resoluções e normas que seguem:

- **CONAMA – RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008** [26]:

“Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências”.

Apresenta parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas e seus valores máximos permitidos (VMP), estabelecendo limites, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$, para metais e outras substâncias.

- **CONAMA – RESOLUÇÃO nº 3, de 28 de junho de 1990** [27]:

“Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR (Programa Nacional de Qualidade do Ar).”

Estabelece limites de concentração para poluentes atmosféricos que possam afetar a saúde, segurança e bem-estar da população ou causar danos à

flora, fauna e meio ambiente em geral. Constam da resolução valores para partículas em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de enxofre.

As questões que envolvem o descarte de RSIs, mais especificamente, lodo galvânico, perpassam aspectos legais que acabam por nortear as atividades industriais em termos de seus resíduos. O lodo galvânico, portanto, necessita de destinação adequada devido as suas características de periculosidade, requerendo soluções técnicas que certamente envolvem questões econômicas.

3.1.2 PROCESSO GALVÂNICO

O processo de galvanização implica deposição de uma fina camada metálica sobre uma superfície, com fins decorativos, aumento da resistência mecânica ou para proteção superficial. Esse processo é conduzido por meios químicos ou eletroquímicos a partir de uma solução diluída do sal do metal correspondente. É um processo constituído por várias etapas e em cada uma delas são gerados resíduos específicos, que podem ser sólidos ou líquidos.

Já num primeiro momento as superfícies onde serão feitas as deposições devem ser limpas, o que implica geração de resíduo antes de seu recobrimento que pode resultar na retirada de diferentes detritos, como óxidos metálicos e outros resíduos, dependendo do tipo de material empregado [28].

Após o procedimento de deposição, as peças são lavadas e essa água de lavagem conterá frações das substâncias utilizadas nos banhos eletroquímicos tais como Cr, Ni, Zn Cu e Fe, além de ânions referentes aos neutralizantes ou cessadores do processo de deposição, tais como SO_4^{-2} , CN^{-1} , S^{-2} [29].

Essas águas de lavagem, por sua vez, devem ser submetidas a tratamento químico para precipitação e inertização de elementos danosos ao meio ambiente que estão presentes, o que gera então o chamado lodo galvânico. Esse lodo é decantado, separado do efluente líquido e encaminhado para aterros especiais por se tratar de RSI Classe I.

A Figura 3.1 exemplifica genericamente um processo galvanico e suas diferentes etapas, onde é possível identificar a presença de diversos agentes contaminantes nos resíduos líquidos e sólidos gerados, tais como metais de transição e álcalis.

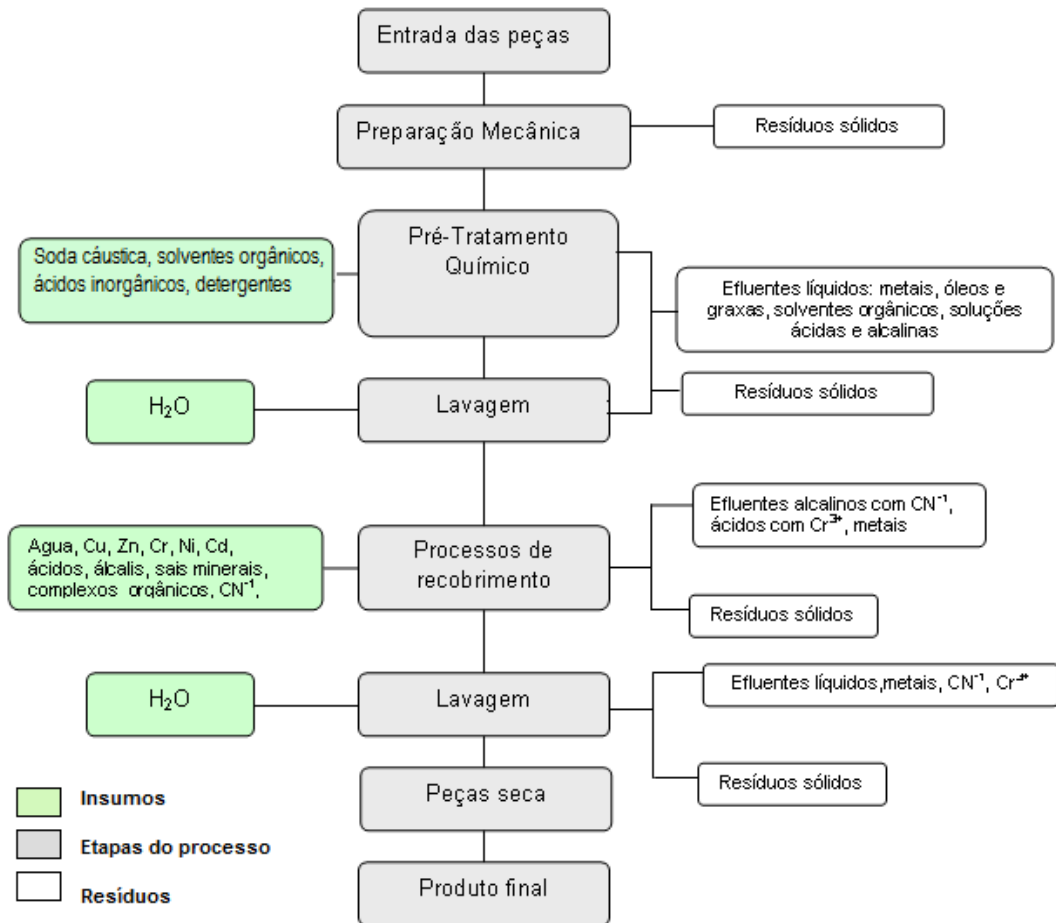


Figura 3.1: Etapas de um processo galvanico.

Fonte: Adaptado de TOCHETTO, 2004 [28].

Os resíduos sólidos são recolhidos diretamente, enquanto os efluentes líquidos recebem tratamento em separado, dependendo de suas características.

3.1.3 GERAÇÃO DE EFLUENTES

As características do processo galvanico exigem cada vez mais medidas para uma produção mais limpa. As questões econômicas estão diretamente ligadas a questões ambientais, e por isso cada etapa produtiva requer atenção.

A Figura 3.2 apresenta uma escala de medidas sugeridas nesta linha, conforme guia setorial Produção mais limpa (P+L) – setor de bijuterias [30].

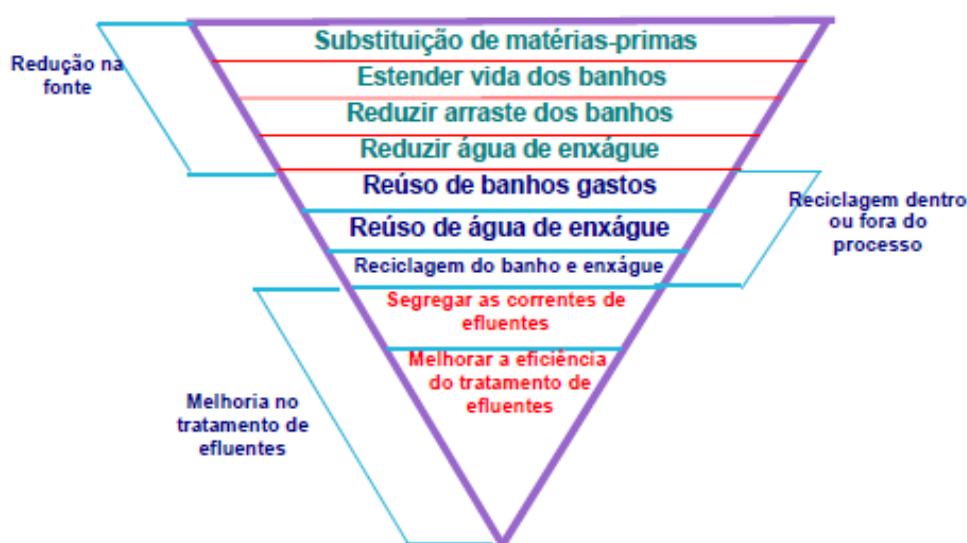


Figura 3.2: Escala de medidas para P+L – setor galvanoplastia.

Fonte: SANTOS [29].

As medidas apresentadas não impedem a geração de efluentes que, no entanto, podem ter seus efeitos ambientais minimizados. Neste sentido, é sugerida e tem sido efetivamente adotada a filtragem tanto dos banhos, em momentos de parada do processo de produção, como das águas de enxágue, com vistas a seu reúso. De qualquer forma, é inevitável o arraste de algum material quando a solução do banho, aderida às peças e ao suporte para lavagem (gancheiras), é carregada para os tanques de lavagem seguintes. Cada gancheira carrega de 15 a 18 mL de banho, tornando-se importante buscar alternativas para redução dessas perdas [30].

Ao final do processo o efluente é transferido para tanques de neutralização e de decantação onde ocorre a separação das fases líquida e

sólida, que são então destinadas para descarte ou reuso. A fase líquida pode retornar ao processo ou ser descartada diretamente, enquanto a fase sólida é processada em filtro prensa, sendo a partir de então denominada lodo galvânico.

Resumidamente, o tratamento dos efluentes gerados em um processo galvânico é apresentado na Figura 3.3, onde está também representada a geração do lodo galvânico ao final do processo.

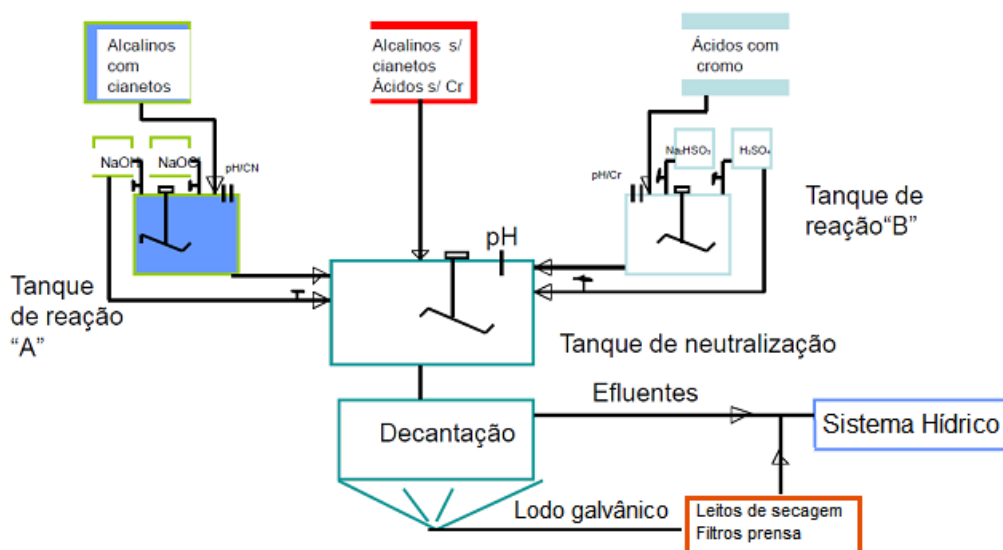


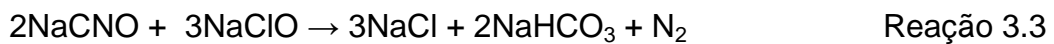
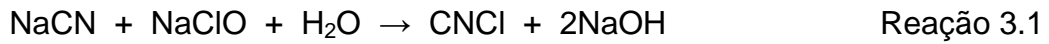
Figura 3.3: Representação esquemática para tratamento de efluentes de uma indústria galvânica.

Fonte: SANTOS [29].

3.1.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES E GERAÇÃO DE LODO GALVÂNICO

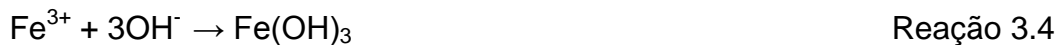
De acordo com Colares, 2010, o tratamento de efluentes ricos em metais pesados pode ser conduzido por métodos diversos, tais como precipitação química, troca iônica, osmose inversa e adsorção, e de precipitação química [31].

Resíduos contendo cianeto são mantidos em pH alcalino (≈ 12) e tratados com hipoclorito para eliminação do íon cianeto, de acordo com as Reações, 3.1, 3.2 e 3.3 que seguem:



A transformação de cianeto em cianato (Reação 3.2) já diminuiu consideravelmente a toxicidade do efluente em termos desse contaminante, mas para sua eliminação total é necessária maior quantidade de cloro livre, obtido do hipoclorito. Como a previsão estequiométrica desse processo é de difícil controle o monitoramento do cianeto residual é necessário [32].

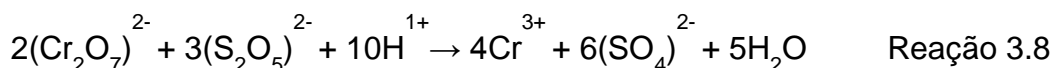
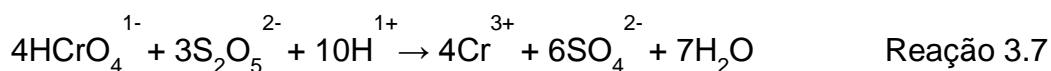
Além da transformação do íon cianeto, o aumento do pH também proporciona a precipitação de metais como ferro, zinco e cobre, dentre outros, mediante formação de hidróxidos insolúveis conforme Reações 3.4, 3.5 e 3.6.



A precipitação de metais na forma de hidróxidos metálicos é um recurso bastante utilizado para tratamento de efluentes, por ser relativamente simples e econômico [31]. O controle do pH se faz necessário, uma vez que os metais precipitam em pHs distintos. Quando se têm misturas de diversos metais é necessário ajuste de pH adequado para atender a precipitação dos metais presentes. É usual o tratamento de efluentes ser feito em bateladas, de forma estática o que permite emprego de uma faixa de pH permitindo a precipitação fracionada dos metais. Em processos contínuos, é necessário o emprego de sistemas de decantação em série [32].

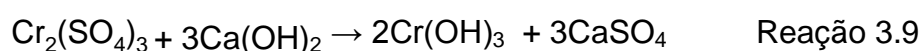
A formação de hidróxidos insolúveis dos metais de transição deve-se às constantes do produto de solubilidade, por exemplo: $K_{ps\text{Fe}(\text{OH})_3} = 2 \times 10^{-39}$, $K_{ps\text{Zn}(\text{OH})_2} = 3 \times 10^{-16}$, $K_{ps\text{Cu}(\text{OH})_2} = 4,8 \times 10^{-20}$.

Com relação ao cromo presente nestes efluentes, seu tratamento é feito em separado para redução à sua forma trivalente. Essa redução é obtida mediante reação com sulfito ou, mais comumente, com metabissulfito de sódio em pH ácido como representado pelas Reações 3.7 e 3.8, que seguem:



Pimentel [33] e Colares [31] apresentam estudos sobre o uso de metabissulfito e em ambos os trabalhos o procedimento demonstrou ser eficiente necessitando o estabelecimento da quantidade a ser empregada, a fim de não exceder a necessária. Nesse sentido, a estequiometria das reações 3.7 e 3.8 apresentadas permitem estabelecer que para redução completa de 1 kg de cromo são necessários 2,7 Kg de metabissulfito. De qualquer maneira, é requerido procedimento analítico para quantificação de cromo no efluente. É ainda recomendado que o pH seja mantido entre 2,5 a 3,0 pela adição de ácido sulfúrico. Esse processo químico acaba enriquecendo o lodo gerado com enxofre, que por sua vez também tem efeito nocivo ao meio ambiente. Mesmo considerando o cálculo estequiométrico, o monitoramento do Cr^{6+} no efluente gerado sempre deve ser realizado.

O tratamento com metabissulfito tem sido bastante empregado, pois além de minimizar a toxicidade do cromo pela sua redução, mantém o metal em concentrações relativamente altas em solução, podendo retornar dessa forma ao processo produtivo, minimizando perdas. Após a redução o cromo poderá ainda ser precipitado como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pela reação com hidróxido de cálcio que resulta também na formação de CaSO_4 ($K_{ps} = 2,3 \times 10^{-4}$) conforme Reação 3.9.



Além da precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ($K_{ps} = 2,9 \times 10^{-29}$), também há formação de CaSO_4 ($K_{ps} = 2,3 \times 10^{-4}$) que possui solubilidade maior de modo que ficarão íons sulfato em solução. Este acaba sendo um inconveniente que pode ser controlado pela adição de bário, gerando sulfato de bário, insolúvel ($K_{ps} 1,1 \times 10^{-10}$) ou mediante sua retenção em coluna de troca iônica.

Portanto, a formação do lodo galvânico ocorre a partir da separação de uma fração precipitada oriunda do tratamento químico realizada no efluente, que dependerá diretamente do agente precipitante e do pH da solução. Para exemplificar, são apresentadas na Figura 3.4 as concentrações de alguns metais dissolvidos, em mg.L^{-1} , provenientes de seus hidróxidos e sulfetos em função do pH.

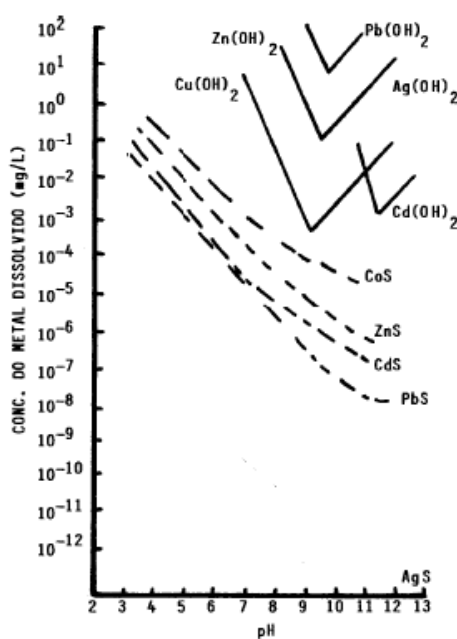


Figura 3.4: Solubilidade de hidróxidos e sulfetos metálicos em água versus pH.

Fonte: EPA [34] *apud* PIVELI [32].

Metais assim precipitados se separam do efluente e passam a compor o lodo galvânico, que tende ainda a ficar impregnado com substâncias químicas que foram empregadas.

3.1.5 CARACTERÍSTICAS DO LODO GALVÂNICO E SUA RECICLAGEM

O emprego de mais de um tipo de resíduo em processos de reciclagem pode ser considerado um avanço tecnológico, uma vez que promove também a minimização de impacto ambiental causado por outras substâncias, não só metais pesados.

Neste, sentido, o emprego de lodo galvânico na fabricação de materiais vítreos tem se apresentado como uma alternativa aos aterros para resíduos industriais perigosos, pela possibilidade de sua imobilização na estrutura do vidro, material amorfo, que serviria como enclausurador de alguns elementos que apresentam risco ao meio ambiente. No processamento de materiais vítreos, ocorrem alterações na viscosidade em função da temperatura o que permite que aditivos sejam incorporados a sua estrutura com finalidades específicas. Características de dureza, densidade, porosidade, por exemplo, podem ser alteradas dependendo das substâncias que venham a ser incorporadas a uma massa vítrea, o que aponta para a possibilidade de imobilização de constituintes inorgânicos em sua estrutura.

As características e propriedades dos materiais vítreos dependem de suas formulações e dos elementos que os compõem, sendo importantes na sua composição a sílica (SiO_4 – vitrificante), carbonato de cálcio (CaCO_3 – fundente), óxido de cálcio, magnésio e alumínio (CaO , MgO , Al_2O_3 – estabilizantes), sulfato de sódio (Na_2SO_4 – afinante). Óxidos de metais ou elementos metálicos, que correspondem em sua maioria aos metais de transição da tabela periódica, são comumente empregados como colorantes, por exemplo, garrafas de cor verde e âmbar impedem a penetração de radiação ultravioleta e são muito utilizadas para envase de bebidas.

A imobilização de metais pela produção de materiais vítreos têm gerado diversos estudos. Podem ser tomados como exemplo os trabalhos de Garcia-Valles [35], Silva e Mello-Castanho [5], Li *et al.* [36] que avaliaram a capacidade de incorporação destes elementos contaminantes, em processos de vitrificação com material fundente, obtido de diferentes matrizes silicosas como pó de vidro e resíduos de feldspatos resultantes de processos de moagem. Ruth Huang *et al.* [37] desenvolveram estudos de vitrificação, empregando calcário e resíduo

de pó de vidro obtendo resultados positivos para imobilização de Ni e Cu; Basegio [38] desenvolveu estudos para imobilização e estabilização de cromo em matriz de vidro sodocálcico.

Diferentes teores de metais em lodo galvânico têm sido relatados em trabalhos recentes, como apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Teores de metais encontrados em lodos galvânicos empregados em diferentes trabalhos.

Autor	Ano	% metal (m/m)
Garcia-Valles <i>et al.</i> [35]	2007	Cr -17,4
Silva e Mello Castanho [5]	2007	Ni – 2,8
Huang <i>et al.</i> [37]	2013	Ni – 26,7
Tang, Y. <i>et al.</i> [2]	2013	Cu – 39
Aydin e Aydin [3]	2014	Al – 4,2

Embora os trabalhos citados não relatem qual o procedimento adotado para tratamento do efluente que deu origem ao lodo, é de conhecimento que o método da precipitação química tem sido amplamente empregado para separação de metais. Colares [31], e Alves [39] discutem questões relacionadas ao processo de vitrificação e a geração de grande volume de lodo galvânico, em oposição a seu custo relativamente baixo. Análises químicas e físico-químicas dos efluentes demonstram que esse tratamento empregado tem se apresentado eficiente com relação à legislação, no entanto o volume de lodo galvânico gerado é excessivo, sendo que cerca 60% da massa obtida correspondem à umidade. Esse fator já demonstra a gravidade do problema e a necessidade de otimização dos processos empregados o que é relevante para questões ambientais.

Trabalhos que versam sobre imobilização/inertização de metais presentes em lodo galvânico, trazem normalmente em seu escopo, teores de diversos metais, bem como de algumas substâncias consideradas relevantes ao processo empregado. É o caso de resíduos que contenham sílica, cálcio, sódio,

dentre outros elementos, que têm seus teores relatados quando são estudados processos de vitrificação. No entanto, poucos trabalhos apresentam teores de enxofre que acaba sendo um contaminante significativo do lodo, como consequência do procedimento para redução de cromo. É também observado, que mesmo quando há discriminação desses teores a presença desse contaminante não tem sido considerada. Como exemplo, a Tabela 3.2 traz alguns autores que desenvolveram estudos empregando lodo galvânico e que relataram a presença de enxofre discriminando seus teores.

Tabela 3.2: Teores de enxofre encontrados em lodos galvânicos empregados em diferentes trabalhos.

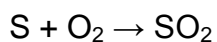
Autor	Ano	% S (m/m)
Silva e Mello Castanho [5]	2007	3,0
Tang, Y. <i>et al.</i> [2]	2013	7,0
Aydin e Aydin [3]	2014	6,1
Alves, L. C. [39]	2014	> 20

Todos os autores citados realizaram estudos em torno da imobilização/inertização de metais, empregando lodo galvânico como aditivo a uma massa vitrificante, sem apresentar qualquer discussão com relação aos teores de enxofre encontrados no material em estudo.

Torna-se importante considerar alguns aspectos com relação ao enxofre. Em seu estado elementar, é relativamente inerte e alguns de seus compostos são de grande importância biológica. Organismos vivos, incluindo plantas, assimilam algumas de suas espécies e emitem várias formas de enxofre como produto final de seus metabolismos. Já seus óxidos são reconhecidos poluentes atmosféricos sendo os óxidos SO₂ e SO₃ nocivos à saúde (irritantes das vias respiratórias) e ao meio ambiente.

Das atividades realizadas pelo homem, a queima de combustíveis fósseis, principalmente do carvão, é responsável pelo maior aporte desses

óxidos à atmosfera. De acordo com Nevers [40], essa atividade emana gases cuja concentração é de cerca de 1000 ppm de SO₂, conforme Reação 3.10.



Reação 3.10

Atividades antrópicas, têm grande influência na mobilidade do enxofre no meio ambiente, que envolvem processos de oxidação e redução, conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Processos de oxidação e redução do enxofre.

Redução	← S →	Oxidação	→	Oxidação	Reação	Reação com NH₄⁺
	Elementar	Passo 1		Passo 2	com água	ou outros cátions
Normalmente requer alta pressão e temperatura; H ₂ e catalisador.		Frequentemente acompanhado da reação com O ₂ atmosférico.		Lento na Atmosfera, rápido em reator catalítico.	Taxa depende da umidade	Taxa depende da concentração de cátions na atmosfera.
Em muitos processos biológicos, a baixas pressão e temperatura.		Processo rápido em queima a alta temperatura; lento a baixas (ferrugem).				
	H₂S ← S →	SO₂	→	SO₃	H₂SO₄	Partículas SO₄

Adaptado de NEVERS [40].

Observa-se que as transformações que envolvem o elemento enxofre podem ocorrer com bastante frequência de forma natural, contando com sua exposição às condições ambientais diversas.

No lodo galvânico, o enxofre pode ser encontrado como consequência do emprego de metabissulfito de sódio, para redução de Cr⁶⁺ na forma do próprio metabissulfito, resultante do emprego em algum excesso, ou como constituinte de algum produto de sua decomposição.

No vidro, o enxofre pode se incorporar como contaminante à massa vítrea a partir do processo de afinamento (eliminações de bolhas), com emprego de sulfatos que se decompõem em temperaturas superiores a 1080 °C,

liberando SO_2 e SO_3 . Também pode se originar de contaminações acidentais à massa vitrificável a partir de fragmentos metálicos.

O enxofre, juntamente com metais empregados no processo galvânico, conferem a este RSI, características danosas à saúde e o meio ambiente, o que torna relevante, estudos com relação ao aproveitamento deste resíduo na produção materiais.

3.2 O VIDRO

O vidro é obtido por meio da fusão de uma massa de material vitrificante, frequentemente a base de sílica, com posterior resfriamento. Compõe o grupo de compostos classificados como materiais cerâmicos, que abrange compostos inorgânicos, não metálicos obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas, de acordo com Associação Brasileira de Cerâmica (ABC).

Os vidros são sólidos não cristalinos que não apresentam arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes. De fato, não possuem periodicidade na ordenação de suas unidades, sendo definido muitas vezes como líquidos com elevada viscosidade. Por esse motivo, não apresentam picos definidos se submetidos análise por difração de raios X. São normalmente formados a partir de óxidos dos grupos 13, 14 e 15 da tabela periódica, como B_2O_3 , Ge_2O_3 além de SiO_4^{4-} que são denominados formadores de rede.

O emprego usual de sílica para obtenção de vidro se deve à sua abundância, uma vez que a sílica juntamente com as argilas e os aluminossilicatos, são os principais componentes das rochas e solos, constituindo cerca de 95% da crosta terrestre [41-43].

A sílica é constituída do arranjo atômico de óxidos do silício que se encontram ligados tetraedricamente a oxigênios por ligações covalentes, o que caracteriza sua ordenação a curtas distâncias. No centro dessa estrutura cada átomo de Si é compartilhado por quatro átomos de oxigênio, e os oxigênios, nos vértices, são compartilhados com dois átomos de silício. Desta forma, o oxigênio contribui com a fração de $4 \times \frac{1}{2}$ nas ligações do tetraedro o que equivale a

contribuição de 2 átomos de oxigênio para o sólido, levando a fórmula empírica SiO_2 [44, 45]. O SiO_4^{4-} representa o tetraedro elementar de silício coordenado com quatro átomos de oxigênio, representado na Figura 3.5.

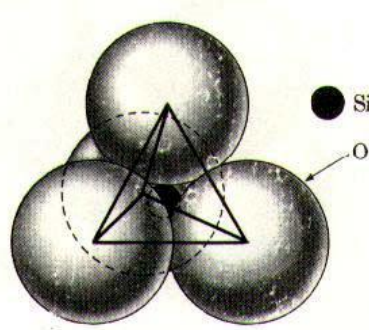


Figura 3.5: Unidade básica da rede de sílica – óxido de silício.

Fonte: AKERMAN [46].

No vidro, esses tetraedros estão ligados pelos vértices pelo compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício, sendo que todos os quatro átomos de oxigênio podem ser também compartilhados com quatro outros tetraedros formando uma rede tridimensional. Nessa rede os ângulos de ligações Si–O–Si são variáveis o que justifica a amorficidade do material [41].

3.2.1 TEORIAS SOBRE A FORMAÇÃO DO VIDRO

Devido às características apresentadas, os vidros não têm um verdadeiro ponto de fusão ou temperatura *liquidus*, como os sólidos cristalinos, e sua estrutura amorfa se deve ao fato de que durante o resfriamento da massa fundida, não ocorre a ordenação dos íons em sua estrutura. Apresentam-se como sólidos que não mudam de forma à temperatura ambiente e tem densidade igual à de cristais com a mesma composição, bem como algumas propriedades comuns.

Na elaboração do vidro, quando o líquido é resfriado, aumenta a sua viscosidade com a diminuição de seu volume específico, o que ocorre até o

momento que o material começa a apresentar o comportamento mecânico de um sólido. Não apresentam uma temperatura de fusão cristalina, mas uma temperatura característica denominada temperatura de transição vítrea (T_g).

A Figura 3.6 apresenta a variação do volume específico em função da temperatura, de diferentes materiais. Nela são comparados o processo de cristalização e o processo de solidificação dos mesmos, onde é possível visualizar-se dois estágios para dois tipos de sólidos distintos: amorfo e cristalino.

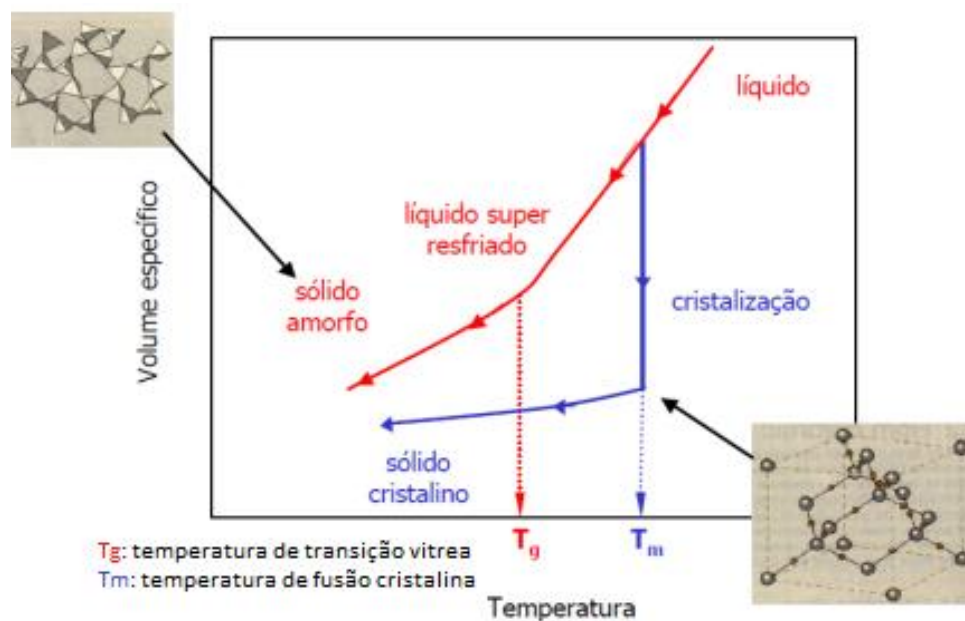


Figura 3.6: Curvas de resfriamento para sólidos amorpho e cristalino.

Observando-se os coeficientes angulares das duas curvas, vê-se que esse coeficiente diminui de T_m para T_g , o que indica o aumento da viscosidade nessa direção. Essa alta viscosidade chega a ser maior que 10^{13} P, o que impede a cristalização no resfriamento após a fusão e dá origem a uma estrutura reticular polimerizada com baixo número de coordenação, que apresenta ordem apenas a pequenas distâncias.

O vidro pode ser obtido a partir de substâncias que se encontrem em qualquer dos três estados da matéria, contanto que o procedimento empregado

conduza a formação de uma estrutura desordenada característica da fase vítrea. No entanto, os procedimentos mais comuns para a preparação de vidros partem de sistemas em estado líquido, materiais fundidos obtidos por reação em alta temperatura, submetidos a resfriamento controlado [44].

Grande parte dos vidros comerciais é obtida a partir de uma composição de óxidos fundidos, sendo a sílica o componente majoritário. Por isso as teorias clássicas sobre a estrutura dos vidros têm por base hipóteses de arranjos reticulares a base desses óxidos [47].

Pode-se considerar uma estrutura cristalina em princípio formada por uma série de íons positivos e negativos que se dispõem alternadamente resultando numa forma compacta. Esta forma é determinada por condições de geometria, determinadas pelo tamanho dos íons, e interações relacionadas com suas cargas.

A constituição do vidro e seus arranjos têm sido estudados com mais atenção, após aperfeiçoamentos das técnicas de difração de raios X, e desde então várias teorias foram propostas. Todas envolvendo relações entre raios, carga e conseqüente capacidade de polarização/deformação dos íons.

A teoria de Goldschmidt é a mais antiga (1930), propôs a fórmula geral R_nO_m para formação de vidros, quando a razão entre o raio do cátion (r_c) e o raio do ânion (r_a) se situa entre 0,2 e 0,4. Esta teoria se aplica a grande número de substâncias formadoras de vidro, conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Razões r_c/r_a para formadores típicos de vidro.

Óxidos	Raio do cátion (r_c) - Å	Raio do ânion (r_a) - Å	Razão r_c/r_a
SiO ₂	0,39	1,4	0,28
B ₂ O ₃	0,20	1,4	0,14
P ₂ O ₅	0,34	1,4	0,31

Adaptado de Fernandes (1999) [47].

A teoria de Golschmidt, no entanto não explicava porque a coordenação tetraédrica favorecia à formação do vidro, explicação fornecida por Zachariasen

em 1933. Zachariasen observou que vidros oriundos de silicatos já fundidos previamente e depois resfriados, eram constituídos por uma rede de tetraedros ligados pelos vértices, embora não se repetindo periodicamente como na estrutura empacotada de cristais. Esta rede de tetraedros se propagaria nas três direções formando uma estrutura tridimensional, “organizadamente desordenada” [47].

A Figura 3.7 apresenta o esquema proposto por Zachariasen. Estão representados três oxigênios do tetraedro SiO_4 na forma cristalina e amorfa, sendo que o quarto oxigênio situa-se para fora do plano.

Zachariensen estabeleceu quatro regras para a formação do vidro:

- a) Cada átomo de oxigênio pode estar rodeado por pelo menos dois cátions.
- b) O número de átomos de oxigênio ligados a um cátion deve ser pequeno.
- c) Os oxigênios do poliedro devem compartilhar os vértices, nunca as arestas.
- d) Pelos menos três vértices devem ser compartilhados.

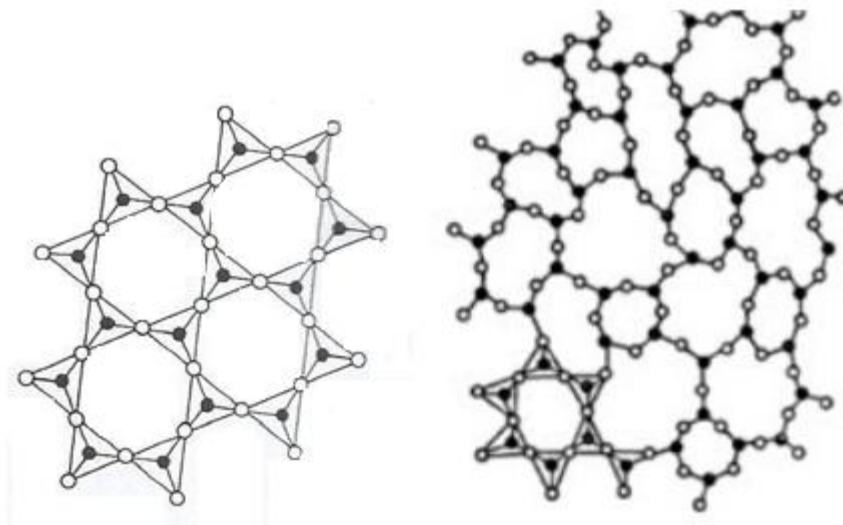


Figura 3.7: Tetraedros de SiO_4 cristalino (a) e amorfo (b).

VOGEL, W., *apud* FERNANDES, 1999 [47].

A introdução de cátions de raio relativamente elevados, como por exemplo, na fusão de Na_2O ou CaO juntamente com a sílica, levará à quebra de pontes de oxigênio. Os cátions se acomodarão nos espaços disponíveis na rede

interrompida e tendem a rodear-se de tantos oxigênios como determina suas exigências de coordenação.

Esses oxigênios, que se unem a um só átomo de silício, são denominados *oxigênios não pontantes*, os quais geram descontinuidade reticular, alterando a estrutura do vidro. A carga negativa livre de cada oxigênio não pontante se neutraliza com a carga positiva do cátion que modifica a rede. Então, com a presença de oxigênios não pontantes, cada tetraedro não estará necessariamente ligado a outros quatro tetraedros, de modo que o vidro adquire uma estrutura de rede mais fraca, como se estivesse despolimerizada, e com cátions de Na^+ presentes nas vizinhanças das ligações rompidas. A Figura 3.8 apresenta o retículo distorcido de um vidro de sílica modificado pela adição de Na_2O , característico de um vidro de silicato alcalino.

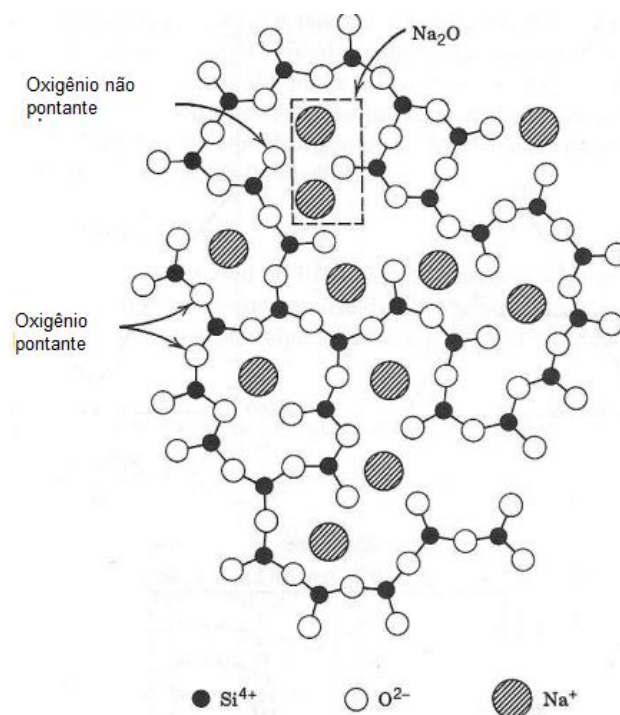


Figura 3.8: Retículo de um vidro silicato distorcido pela incorporação de Na_2O .

Fonte: TOFFOLI [48].

Um grande número de propriedades dos chamados vidros convencionais é satisfatoriamente explicada com base na teoria de Zachariasen-Warren. Por

exemplo, a diminuição da viscosidade ou aumento da condutividade elétrica com acréscimo do conteúdo de modificadores, geralmente cátions com raios elevados, podem ser explicados com base na quebra progressiva de pontes na rede principal, o que facilita a mobilidade dos grupos estruturais [49].

No entanto, algumas discontinuidades das relações entre composição e propriedades ficaram a descoberto. Como, por exemplo, óxidos de conformação RO , exigiriam o compartilhamento de arestas entre as unidades elementares, uma vez que a disposição dos constituintes impediria a distorção reticular necessária para a formação do vidro [44], conforme apresentado na Figura 3.9.

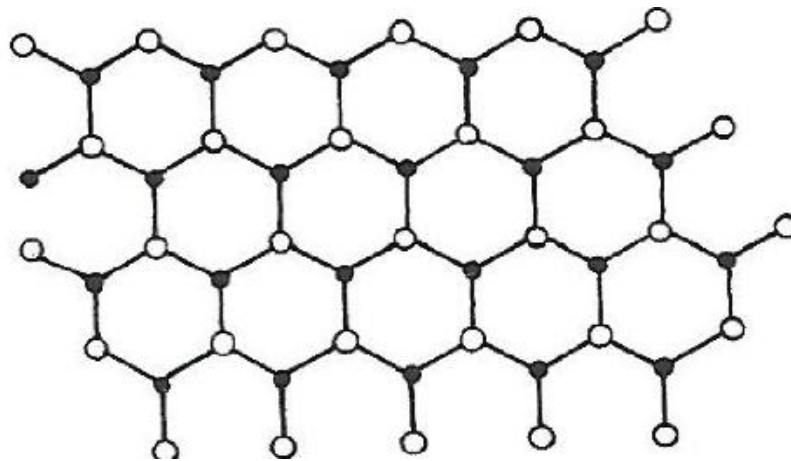


Figura 3.9: Representação da estrutura de um composto cristalino, RO .

Fonte: NAVARRO [44].

Dietzel, recorrendo às teorias anteriores, em 1942, formulou outra teoria com base em valores de intensidade de campo dos cátions em relação aos ânions a que são coordenados. Esta intensidade é caracterizada por sua carga e raio, fatores que caracterizam poder polarizante ou capacidade deformadora das esferas aniônicas. A intensidade de campo, relação fundamental de atração entre um cátion e um ânion é definida pela expressão [47]:

$$K = \frac{Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{(r_c + r_a)^2}$$

onde

r_c = raio do cátion

r_a = raio do ânion

e = carga do elétron

Z_c = carga do cátion

Z_a = carga do ânion

Tomando-se $r_a + r_c = a$, e considerando que o ânion seja o oxigênio, os valores Z_a e e , serão constantes e a expressão fica reduzida para

$$K = \frac{Z_c}{(a)^2}$$

De acordo com esta teoria, os valores de intensidade de campo podem definir a capacidade de o cátion formar ou não formar vidro, e qual a função que pode desempenhar em uma rede vítrea. Desta forma, formadores de rede devem ter valor de K entre 1,4 e 2, modificadores, entre 0,1 e 0,4, enquanto intermediários, entre 0,5 e 1,0. A classificação proposta por Dietzel para alguns elementos é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Classificação de cátions em função de sua intensidade de campo.

Elemento	Valência (Z _c)	Distância (a), A°	NC mais frequente	Intensidade de campo (F)	Função na estrutura vítrea
K	1	2,77	8	0,13	Modificadores de rede
Na	1	2,30	6	0,19	
Li	1	2,10	6	0,23	
Ba	2	2,86	8	0,24	
Pb	2	2,74	8	0,27	
Sr	2	2,69	8	0,28	
Ca	2	2,48	8	0,33	
Mn	2	2,23	6	0,40	
Fe	2	2,15	6	0,43	
Mn	2	2,03	4	0,49	
Mg	2	2,10	6	0,45	
Mg	2	1,96	4	0,53	
Zr	4	2,28	8	0,77	
Be	2	1,53	4	0,86	
Fe	3	1,99	6	0,76	
Fe	3	1,88	4	0,85	
Al	3	1,89	6	0,84	
Al	3	1,77	4	0,96	
Ti	4	1,96	6	1,04	
B	3	1,50	4	1,34	Formadores de rede
Ge	4	1,66	4	1,45	
Si	4	1,60	4	1,57	
P	5	1,55	4	2,10	

Adaptado de Fernandes 1999 [47].

As teorias clássicas apresentadas servem para explicar muitos fenômenos em relação à formação e propriedades de vidros, considerando um silicato binário fundido e resfriado. Nestes casos, se as intensidades de campo dos dois cátions forem semelhantes, ocorre imiscibilidade líquida, levando ao aparecimento de duas fases predominantemente para o empacotamento mais denso em torno do cátion de maior intensidade de campo. O cátion com menor intensidade de campo equilibra-se em um número de coordenação (NC) mais elevado, favorecendo a formação de compostos estáveis e a cristalização [44, 47].

3.2.2 O VIDRO E SEU PROCESSAMENTO

Em sua forma pura, o vidro pode ser entendido como um óxido de silício obtido usualmente da areia, no entanto, suas propriedades e qualidades variam e dependem do processo adotado bem como da formulação da massa a ser fundida para sua obtenção. A transparência e a dureza podem ser consideradas características primordiais do vidro, e estas estão diretamente ligadas às matérias-primas empregadas, bem como a seus teores [46].

O vidro pode ser obtido a partir da sílica pura, que resulta num material de ótimas propriedades, mas que, no entanto, acarreta elevado custo de fabricação, decorrente da necessidade de fornos especiais, com alto consumo de energia para atingir a temperatura de fusão da sílica que corresponde a 1.725 °C [50].

Para diminuir essa temperatura, bem como para agregar novas propriedades ao vidro, são acrescentados elementos químicos à sua formulação, em função de sua aplicação.

Nesse sentido, é importante conhecer-se qual a composição básica de um vidro considerando para tanto, a formulação utilizada para sua obtenção. As matérias-primas empregadas têm funções distintas nesse processo e podem ser classificadas em quatro grupos básicos de acordo com a função a ser desempenhada: vitrificantes, fundentes e estabilizantes e componentes secundários [44].

Materiais vitrificantes: são passíveis de se transformarem em vidro, sendo a sílica, basicamente obtida da areia, a matéria-prima mais comumente utilizada. Outros materiais também podem ser empregados tais como, borossilicatos, fluoretos e fosfatos. O emprego de materiais vitrificantes diferentes confere ao produto final, características específicas, como por exemplo, aumento da solubilidade e resistência ao ataque químico.

Materiais fundentes: são modificadores que favorecem a formação do vidro pelo abaixamento da temperatura de fusão da massa, que seria extremamente elevada se houvesse somente sílica. São óxidos alcalinos, que promovem a abertura de ligações O-Si-O, diminuindo a coesão do retículo, tais

como Li_2O , K_2O e Na_2O . É muito comum a utilização de barrilha (Na_2CO_3) que por decomposição no vidro fornece o Na_2O .

Estabilizantes: são matérias-primas que podem atuar com as duas funções anteriores ou não se enquadrar em nenhuma delas. Podem também conferir diferentes características ao produto final. A utilização de barrilha (fundente) juntamente a areia possibilita a produção de vidros a temperaturas razoáveis, no entanto, estes vidros podem ser solúveis em água. Para alterar esta característica, são utilizados óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), e óxido de alumínio (Al_2O_3).

Componentes secundários: são matérias-primas que se incorporam em proporções geralmente minoritárias com finalidades específicas, e sua intervenção não é essencial para a formação do vidro. Podemos considerar nessa categoria os *afinantes* e os *colorantes*.

Afinantes: durante a fusão pode ocorrer a formação de grandes quantidades de gases (descarbonatação), de modo que em seu primeiro estágio, a fusão dá origem a uma massa vítrea repleta de bolhas que não são liberadas devido à alta viscosidade. Para a retirada destas bolhas (afinar), se acrescenta à composição pequenas quantidades de sulfato de sódio (Na_2SO_4) que possui a propriedade de se liquefazer, sem se misturar ao vidro, ficando acumulado em torno das bolhas, forçando-as a subir à superfície da massa fundida.

Colorantes: o vidro sem contaminantes é incolor e para lhe inferir cor é necessário acrescentar-se determinados óxidos ou elementos metálicos em sua composição. São comumente empregados cobalto (azul), selênio (rosa), manganês (vinho), ferro (verde), cromo (verde) [51].

Algumas das diferentes propriedades possíveis de serem conferidas ao vidro por diferentes substâncias podem ser visualizadas na Figura 3.10, que apresenta algumas possibilidades de uso em formulações.

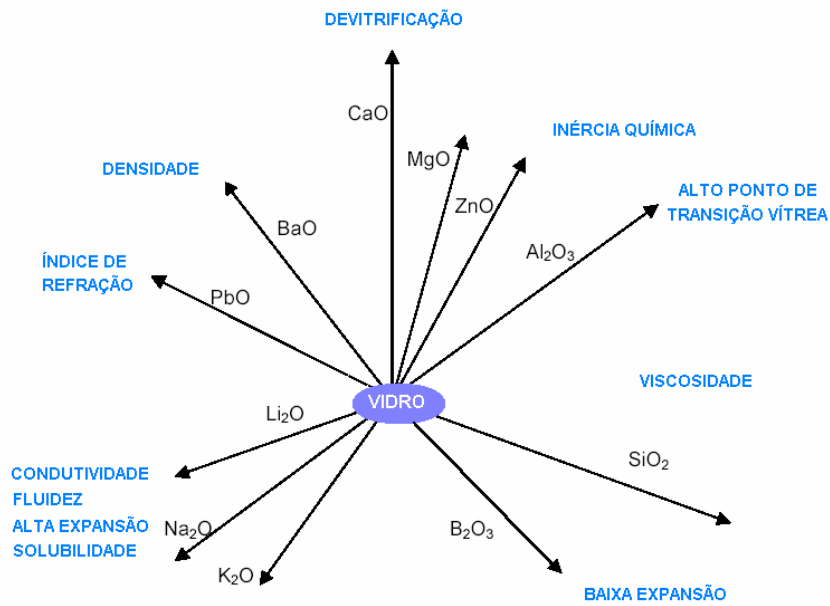


Figura 3.10: Função relativa dos óxidos no vidro.

Fonte: AKERMAN [50]

Para a obtenção de um vidro com características desejadas, é necessário obter-se uma formulação adequada.

A composição e os aditivos, em proporções e espécies diversas, geram tipos de vidros diferentes com possibilidade de empregos distintos. De fato, em função da formulação e do processamento empregado, existem tipos de vidro bem diferenciados e classificados, tal como o vidro sodocálcico. Vidros obtidos a partir da adição de sódio e cálcio à sílica, ingredientes que proporcionam maior resistência ao material. São vidros muito utilizados para fabricação de embalagens (frascos, garrafas) e para vidros de carros [44, 46].

As características de diferentes tipos de vidro podem ser observadas mediante seu comportamento em relação à temperatura, como apresentado na Figura 3.11.

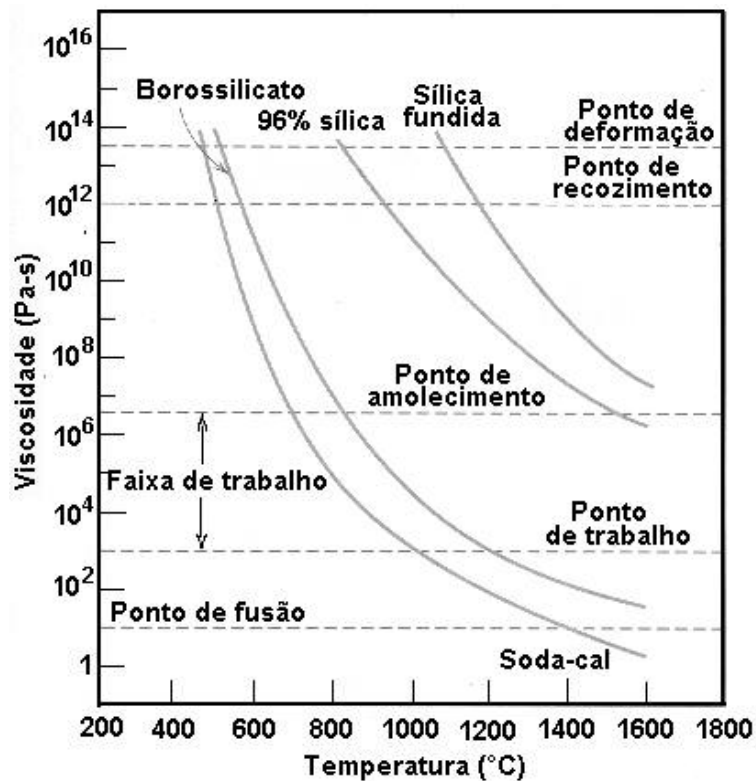


Figura 3.11: Curva de viscosidade versus temperatura para alguns tipos de vidro.

Fonte: CALLISTER [42].

De acordo com Callister [42], esses pontos são importantes no processo de fabricação de vidro e podem ser entendidos como segue:

Ponto de fusão – corresponde à temperatura na qual a viscosidade corresponde a 10 Pa.s; o vidro é suficientemente fluido para ser considerado líquido permitindo a retirada de bolhas e a homogeneização química.

Ponto de trabalho – corresponde à temperatura em que a viscosidade é 10^3 Pa.s; o vidro pode ser facilmente deformado.

Ponto de amolecimento – corresponde à temperatura na qual a viscosidade é de 4×10^6 Pa.s; maior temperatura possível para manuseio do material sem causar alterações dimensionais significativas.

Ponto de recozimento – corresponde à temperatura na qual a viscosidade é de 10^{12} Pa.s; o vidro apresenta rápida difusão atômica de modo que quaisquer tensões residuais possam ser removidas dentro de um intervalo de 15 minutos.

Ponto de deformação – corresponde à temperatura na qual a viscosidade atinge o valor de 3×10^{13} Pa.s. Abaixo dessa temperatura, ocorrem fraturas antes da deformação plástica; a temperatura de transição vítrea será superior a esta.

Os diferentes tipos de vidro apresentados, e seus comportamentos térmicos, foram caracterizados em função de sua formulação, no entanto, os mesmos também sofrem influências da taxa de resfriamento em seu processo de fabricação. Nessa etapa, a temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser deslocada dependendo desta taxa. Quando o resfriamento é rápido, T_g se desloca para temperaturas mais altas, enquanto que para taxas de resfriamento mais lento, T_g se desloca para temperaturas mais baixas, como apresentado graficamente na Figura 3.12.

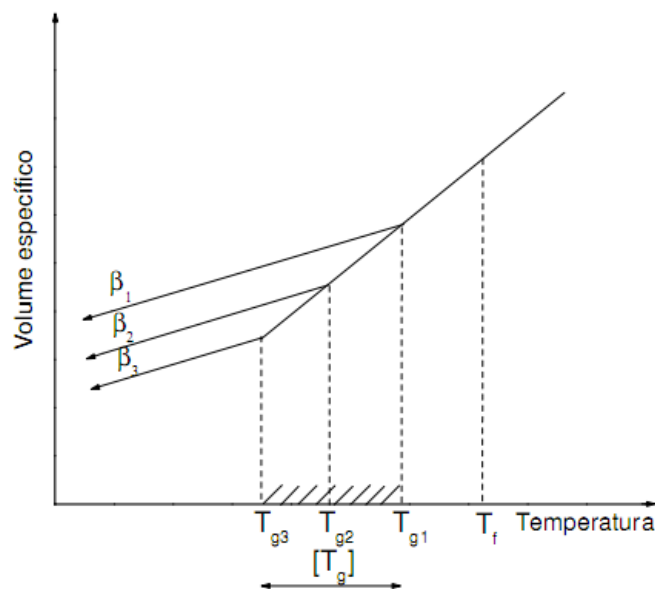


Figura 3.12: Influência da taxa de resfriamento (β) na T_g . $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$.

Fonte: ZACHARIASEN, 1932 *apud* ABREU, 2008, [52].

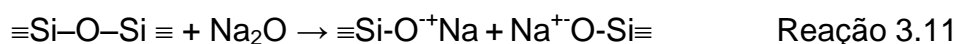
No resfriamento rápido, os agregados constituintes do material fundido têm sua mobilidade limitada devido ao brusco aumento da viscosidade e o vidro adquire rigidez com uma estrutura mais aberta, ou seja, com maior volume específico. Ao contrário, com taxas de resfriamento mais baixas, o aumento de viscosidade é gradual e as unidades reticulares têm tempo para se agruparem

de forma mais compacta e fechada o que resulta em maior contração, ou seja, têm menor volume específico [44].

O intervalo de transição vítrea, portanto, tem limites inferiores e superiores definidos por essas taxas de resfriamento.

3.2.3 VIDRO SODOCÁLCICO

O vidro silicato obtido a partir da sílica implica processamento a altas temperaturas e, por consequência, maiores custos. Para diminuir a temperatura de processamento para obtenção do vidro, são adicionados óxidos alcalinos como modificadores de rede. Esta adição causa rupturas parciais da rede que debilitam sua coesão, diminuindo sua estabilidade e, por consequência, diminuindo sua temperatura de amolecimento. Para cada molécula de óxido modificador que se adiciona a sílica, se rompe uma ligação $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, para propiciar a incorporação do oxigênio adicional. Dessa forma, dois átomos de silícios que são vizinhos na rede não permanecem unidos a um mesmo oxigênio, mas a oxigênios diferentes, conforme demonstra a Reação 3.11 [44, 47].



Quanto maior a proporção de óxidos alcalinos incorporados, maior será o número de pontos de ruptura e mais frágil será a rede. Isso gera uma diminuição na temperatura de amolecimento e aumento do coeficiente de dilatação térmica, diminuição da resistência ao choque térmico e maior risco de desvitrificação [44, 47].

A adição de cátions alcalinos terrosos e de cátions divalentes em geral causa igualmente ruptura na rede, mas a deterioração reticular é compensada pela carga dupla desses cátions que atuam como íons ponte entre dois oxigênios.

Óxidos de cálcio e de magnésio são comumente utilizados como estabilizantes, os quais reduzem a solubilidade dos vidros mantendo condições

de fusão. A adição de outros cátions divalentes em pequenas quantidades confere ao vidro outras características. Como exemplo, tem-se a alumina (Al_2O_3), que confere maior resistência química ao vidro. A Tabela 3.6 apresenta a composição de vidros sodocálcicos com diferentes proporções de aditivos em sua formulação [46, 50].

Tabela 3.6: Composição básica de dois vidros sodocálcicos.

ELEMENTO/ SUBSTÂNCIA	FUNÇÃO	TEOR (%)	
		Vidro1	Vidro 2
Sílica (SiO_2)	Vitrificante	72,0	71,85
Sódio (NaSO_4)	Afinante	14,0	-
Sódio (Na_2O)	Estabilizante	-	14,06
Cálcio (CaO)	Estabilizante	9,0	9,20
Magnésio (MgO)	Estabilizante	4,0	0,02
Alumínio (Al_2O_3)	Afinante	0,7	2,00
Potássio (K_2O)	Afinante	0,3	1,00
Ferro (Fe_2O_3)	Colorante	-	0,02
Bário (BaO)	Estabilizante	-	1,30
Carbono (C)	Contaminante	-	0,55

Fontes: Adaptado de AKERMAN [46], YOSHIMURA [53], CEBRACE [54].

Os vidros sodocálcicos têm em sua formulação cerca de 70% de sílica com 8 a 12% de em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17% de óxidos alcalinos, principalmente Na_2O .

3.3 IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZES SÓLIDAS

A imobilização de resíduos em estruturas sólidas tem sido abordada frequentemente pela obtenção de materiais cerâmicos e vitrocerâmicos. Este processo tem por base a incorporação de resíduos em massas ricas em sílica e/ou fundentes. Os vidros e os silicatos cristalinos lixiviam muito lentamente sob a ação da água, fazendo com que os produtos obtidos sejam, geralmente,

considerados materiais seguros quanto à disposição final e não requerem uma contenção secundária.

O gerenciamento destes resíduos envolve processos de solidificação-estabilização. É importante definir-se estes dois termos chave, que embora empregados frequentemente de forma intercambiável, têm significados diferentes. O termo “estabilização” refere-se ao tratamento de um resíduo que resulta na diminuição da mobilidade dos contaminantes. É um processo de conversão de resíduos tóxicos para uma forma físico-quimicamente mais estável. Isto envolve interações químicas entre resíduos e agentes ligantes. O termo “solidificação” se refere ao ato de reter a água livre em um resíduo para melhorar suas características de manuseio ou torná-la aceitável e pode ser alcançada por: (a) meios químicos (por exemplo, formação de precipitado, reações com cimento, etc.); (b) isolamento num agente de ligante e (c) meios físicos (por exemplo, evaporação de água a partir de resíduos ou lamas, sorção para um sólido adsorvente, vitrificação, etc.) [55, 56].

Os processos de solidificação/estabilização mais comumente utilizados para resíduos contendo metais pesados são à base de cimento, devido a sua eficácia na formação de matriz hidratada de silicato de cálcio [55-57].

De acordo com Cook, 1996 [58], o emprego de misturas de cimento Portland ou cal/pozolânica com materiais residuais ou solos contaminados para imobilizar contaminantes tem se apresentado como uma alternativa de baixo custo e tem sido amplamente utilizada. Mesmo que não impeçam a total migração de contaminantes, podem reduzir substancialmente as taxas de liberação para o meio ambiente [59].

As interações possíveis entre o cimento e substâncias contaminantes podem ser representadas como disposto na Figura 3.13.

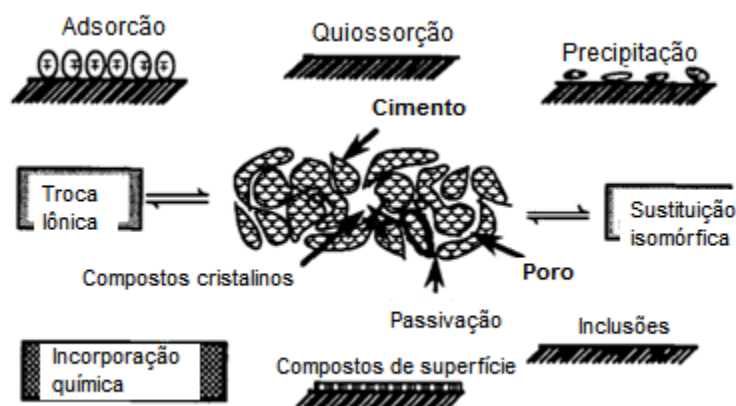


Figura 3.13: Interações possíveis – substâncias perigosas e partículas do cimento.

Fonte: Adaptado de MOLLAH, M. Y. A. *et al.*, 1994 *apud* YOUSUF, 1995 [60].

A Figura 3.13 mostra a complexidade do problema esboçando os vários tipos de interações que podem ocorrer simultaneamente (e em alguns casos sequencialmente) nos sistemas solidificados [13].

No entanto, apesar das características positivas apresentadas, de acordo com Pelino, 2000 [10], a imobilização em matrizes cimentícias vem experimentando uma crescente oposição em muitos países da comunidade europeia, em função da estabilidade dos materiais cimentícios não estar definitivamente comprovada. Além disso, o volume da mistura do material contaminante com cimento é bem maior do que o volume do resíduo, o que implica na capacidade dos aterros. Além disso, a mistura de cimento com resíduos perigosos não é reutilizável na indústria da construção [10].

Como consequência, o uso de matrizes cimentícias vem sendo substituído por matrizes vítreas, dando origem ao emprego de processos de vitrificação que, segundo Binhussain, 2013, provou ser uma abordagem mais segura para o tratamento e eliminação de resíduos perigosos não combustíveis. O processo envolve a destruição térmica de resíduos e, quando adequadamente formulado, o vidro resultante exibe alta inércia química e pode, portanto, ser eliminado em aterros sem quaisquer preocupações particulares [13].

Segundo Colombo, 2003, este é um processo preferido para imobilização de contaminantes, sendo considerado seguro para tratamento de resíduos perigosos, convertendo-os em materiais resistentes à lixiviação [56]. É uma tecnologia bem estabelecida que envolve a conversão dos resíduos a uma forma estável e homogênea através de um tratamento térmico de fusão, com a possibilidade de modificações adicionais da composição inicial com aditivos de formação de vidro.

Leo Weitzman, 1990, reporta a Geosafe Corporation de Kirkland, Washington, EUA, que realiza este processo *in situ*, num procedimento comumente usado para tratamento de cinzas a partir de um incinerador de forno rotativo. São empregadas temperaturas suficientemente altas para derreter as cinzas, resultando na imobilização dos metais contaminantes que estejam presentes [59].

De acordo com Colombo, 2003, as principais vantagens do processo de vitrificação são [56]:

- a) Vidros inorgânicos podem incorporar grandes quantidades de íons de metais pesados, ligando-os quimicamente dentro de sua rede amorfa inorgânica.
- b) Os vidros obtidos são inertes em relação à maioria dos produtos químicos e agentes biológicos, de modo que possam ser eliminados em aterros sem problemas ou utilizados para estradas, pavimentos, aterros, etc.
- c) O processo de vitrificação pode receber resíduos de diferentes composição e formas, tais como líquidos, lamas, sólidos ou suas misturas. Portanto, uma vitrificação bem projetada pode ser flexível o suficiente para tratar resíduos de vários tipos, sem ou com um pré-tratamento mínimo.
- d) A vitrificação é uma tecnologia madura, e os sistemas de formação de vidro têm sido extensivamente investigados de modo que suas propriedades são bem conhecidas.

Para Binhussain, 2014 [13], a vitrificação de escórias metalúrgicas (“*slags sitals*”), processo desenvolvido na Rússia há cerca de 50 anos, é a aplicação mais significativa do emprego de resíduos para obtenção de vitrocerâmicos. Estas escórias podem ser considerados como precursoras de materiais vitrocerâmicos, derivados de vidros pertencentes ao sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

pois combinam boas propriedades mecânicas (resistência à flexão e resistência à abrasão) e estabilidade química.

Nesse processo, os metais presentes na escória atuam como fundentes e promovem um aumento na densidade, formando silicatos e aluminossilicatos como ocorre nas cerâmicas tradicionais. Outra vantagem, é que estes processos ocorrem em temperaturas inferiores a 1.400 °C, o que representa uma notável economia de energia [13, 60].

Materiais vitrocerâmicos são produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. A cristalização controlada é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido (óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata, ouro, etc.), é submetido a temperaturas que variam de 500 a 1.100 °C.

De acordo com Binhussain, 2003, a imobilização de resíduos perigosos em matrizes vítreas tem sido eficiente e fazendo com que esses possam ser descartados em aterros sanitários sem representar qualquer perigo [13].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A sequência metodológica adotada neste trabalho iniciou com a preparação e caracterização das matérias-primas empregadas, seguidas da preparação de formulações, finalizando com a conformação, queima e caracterização dos corpos cerâmicos obtidos.

Os materiais cerâmicos produzidos foram avaliados quanto à composição mineralógica, microestrutural, propriedades físicas, comportamento térmico e imobilização de contaminantes presentes. Além disso, foram realizados estudos com relação às emissões gasosas emanadas durante as queimas.

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta a sequência metodológica empregada para realização deste trabalho.

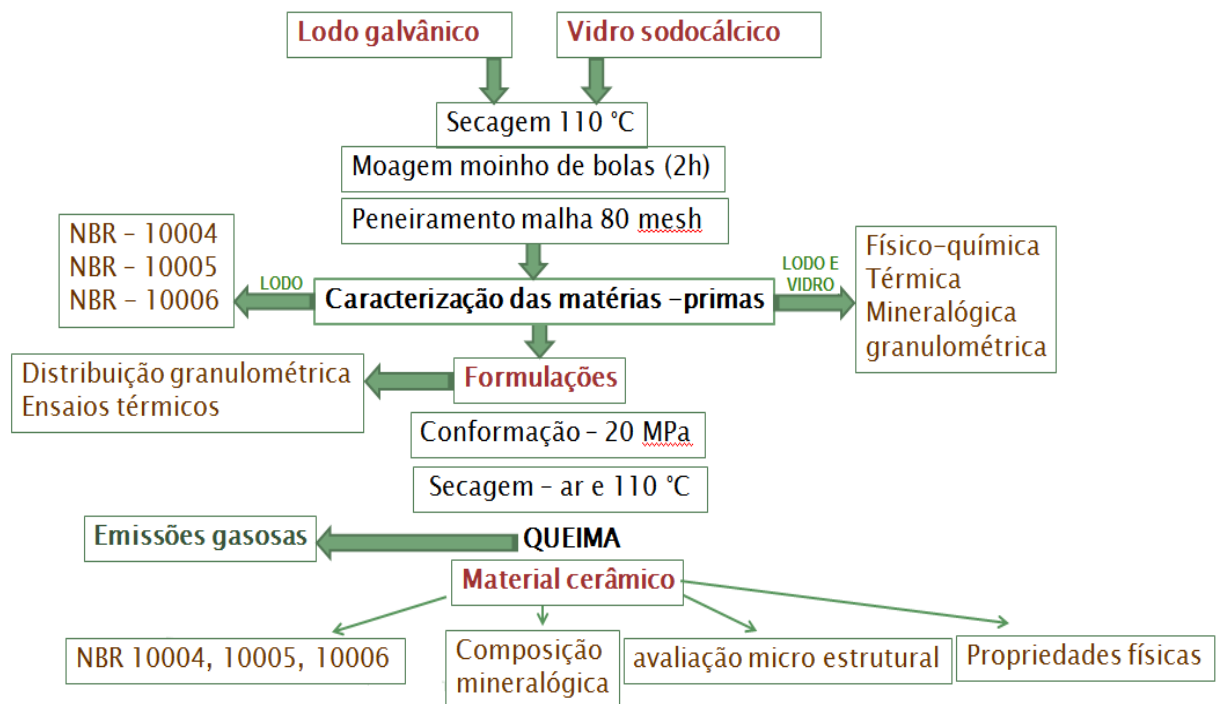


Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram:

i) lodo galvânico; ii) vidro sodocálcico.

O lodo galvânico empregado foi fornecido por empresa metalúrgica localizada no Vale do Rio dos Sinos, RS. Foram coletados cerca de 20 kg do material acondicionados em balde plástico, com tampa.

O vidro sodocálcico utilizado foi proveniente de garrafas de vidro incolor e transparente, coletadas de uma mesma marca de bebida. Foram também preparados cerca de 20 kg deste material. Para sua utilização, as garrafas coletadas foram previamente lavadas com detergente, e, inicialmente, secas ao ar.

Ambos os materiais, lodo bruto e garrafas, foram secos em estufa – marca De Leo, à temperatura de $(100 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C})$. Este procedimento foi realizado em bateladas; o lodo submetido à secagem por 24 horas e as garrafas por 12 horas. Posteriormente, as garrafas foram fragmentadas com martelo. Foram empregadas as matérias-primas passantes em peneira 80 mesh.

Com vistas ao empacotamento de partículas na produção dos materiais produzidos, foi determinada a distribuição do tamanho de partículas de ambas as matérias-primas. Para a descrição deste parâmetro, as medidas mais utilizadas são os valores D (D_{10} , D_{50} e D_{90}), que são as intercepções para 10%, 50% e 90% da massa acumulada. Os histogramas obtidos para as amostras preparadas de vidro sodocálcico e lodo galvânico são apresentados na Figura 4.2.

Observou-se na Figura 4.2(a) que 10% das partículas analisadas apresentam diâmetro inferior a $2,34 \text{ }\mu\text{m}$, enquanto 90%, menor que $107,27 \text{ }\mu\text{m}$. A fração de finos, diâmetro menor que $1,0 \text{ }\mu\text{m}$, corresponde a aproximadamente 5% da amostra analisada. Da mesma forma, pode-se observar na Figura 4.2(b) que 10% das partículas analisadas apresentam diâmetro inferior a $0,71 \text{ }\mu\text{m}$, enquanto 90%, menor que $30,52 \text{ }\mu\text{m}$. A fração de finos, diâmetro menor que $1,0 \text{ }\mu\text{m}$, corresponde a aproximadamente 15% da amostra analisada.

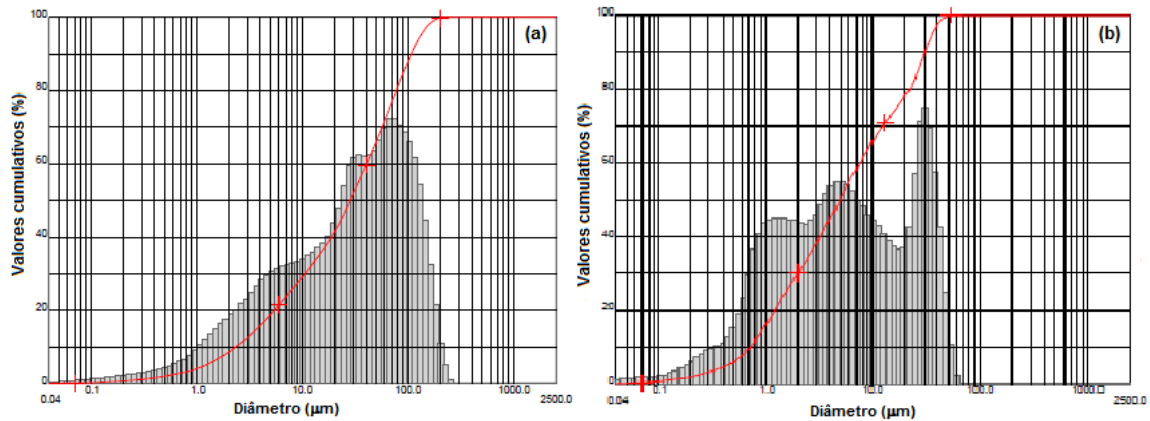


Figura 4.2: Distribuição granulométrica - vidro sodocálcico (a); lodo galvânico (b).

Os valores obtidos nos histogramas foram organizados na Tabela 4.1 que apresenta as distribuições de tamanho de partícula do lodo galvânico e do vidro sodocálcico obtidos, em função dos valores D , em μm .

Tabela 4.1: Distribuição granulométrica para o lodo galvânico e o vidro sodocálcico.

Material	D_{10}	D_{50}	D_{90}
	----- μm -----		
Lodo galvânico	< 0,7	< 5,0	< 30,5
Vidro sodocálcico	< 2,0	< 28,0	< 107,0

O lodo apresenta tamanho de partículas menores do que o vidro, fato que pode influenciar no empacotamento dos materiais no momento da compactação, e na capacidade de imobilização dos elementos presentes no lodo na matriz vítrea [61].

4.1.1 VIDRO SODOCÁLCICO

Apenas para fins de comparação dos materiais, foi obtido o difratograma do vidro sodocálcico que, por se tratar de um material amorfo, não apresentou picos, como pode ser observado na Figura 4.3.

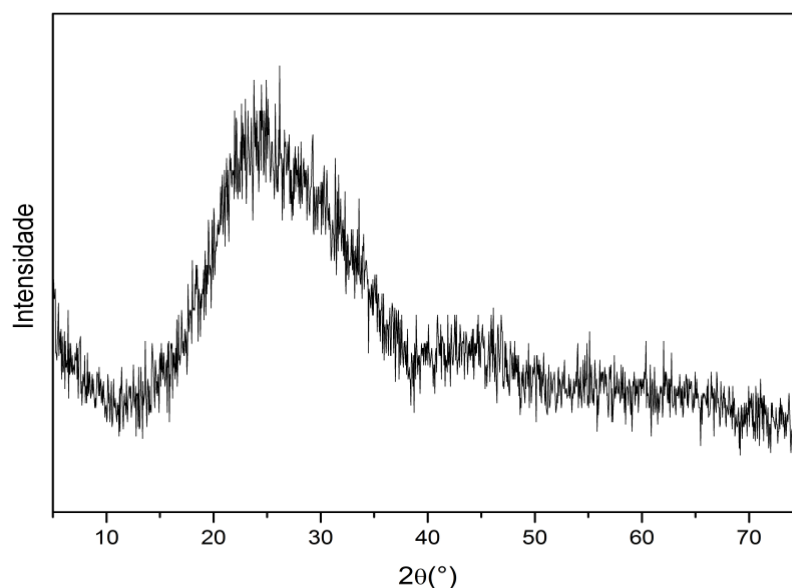


Figura 4.3: Difratograma do vidro sodocálcico empregado.

O material também foi caracterizado quimicamente, sendo apresentados na Tabela 4.2 a densidade aparente e os resultados da fluorescência de raios X, expressos em óxidos. Pode-se observar pela análise dos dados apresentados que os principais óxidos presentes no vidro empregado são SiO_2 , CaO e Na_2O . Os resultados obtidos estão de acordo com valores esperados para um vidro sodocálcico [44].

Tabela 4.2: Propriedades Físicas e químicas de vidro sodocálcico.

Propriedades físicas									
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,50								
Propriedades químicas									
Constituintes	SiO_2	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O	Al_2O_3	MgO	TiO_2	P_2O_5
Óxidos (% m/m)	72,0	12,4	12,0	0,1	0,9	2,0	0,4	0,1	0,1

4.1.2 LODO GALVÂNICO

A galvanoplastia é constituída de várias etapas, que iniciam com a limpeza e ativação das peças, onde são empregados, solventes, soluções ácidas ou alcalinas. Após, normalmente são aplicadas camadas finas de níquel,

cobre ou zinco, e sobre esta primeira camada é feita a deposição de metal mais nobre, por exemplo, ouro, prata, ródio e platina. Todos estes metais são fornecidos por meio de sais como sulfatos, cianetos, cloretos, fosfatos, dentre outros [28-30]. Estas substâncias dão origem a efluente de composição complexa que por sua vez é submetido a reações químicas para neutralização/eliminação de substâncias danosas ao meio ambiente, dando origem ao lodo galvânico.

Tendo isto em vista, foi realizada a identificação de fases cristalinas presentes no lodo galvânico. A Figura 4.4 apresenta o difratograma obtido para o de lodo galvânico seco a 105 °C e fases cristalinas identificadas.

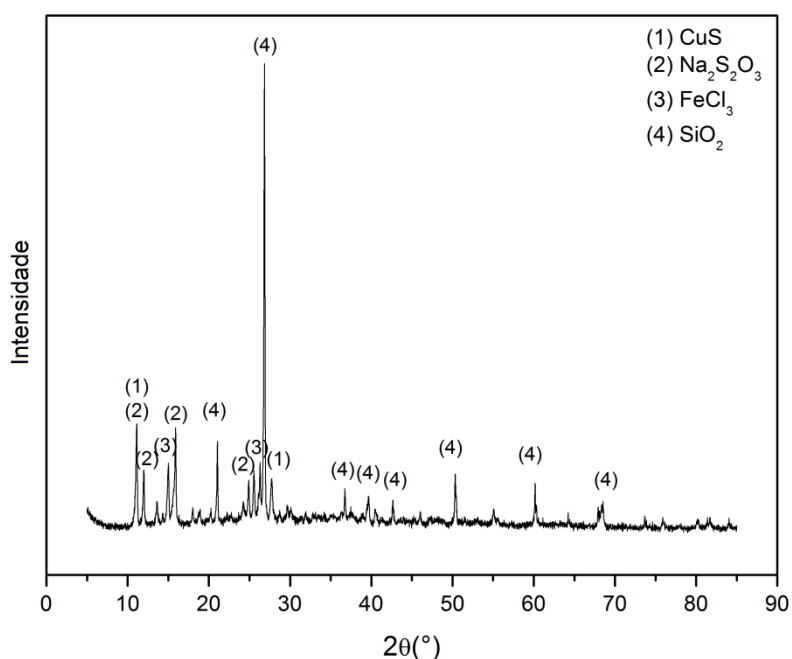


Figura 4.4: Difratograma do lodo galvânico e fases identificadas.

Os metais presentes no lodo galvânico empregado foram determinados por espectrofotometria de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado e o teor de silício foi obtido por espectroscopia de fluorescência de raios X. A caracterização química foi complementada com análises elementares realizadas em equipamentos da Leco Corporation, que forneceram teores de C, N, H, halogênios e de S.

A determinação de umidade foi realizada em estufa nas mesmas condições empregadas para sua secagem (temperatura: 100 °C ± 10; tempo 24h).

Medidas de massa sobre o volume 5,0 mL do material preparado, coletado em proveta de vidro foram empregadas para determinação da densidade verdadeira. Os resultados da caracterização físico-química do lodo galvânico foram reunidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades físicas e químicas obtidas para o lodo galvânico.

PROPRIEDADES FÍSICAS			
Densidade (g.cm⁻³)	0,45±0,03		
Umidade (% m/m)	58±1		
PROPRIEDADES QUÍMICAS*			
Composição (% m/m)			
-Análise elementar-			
S	18,15		
C	16,93		
N	8,23		
H	2,87		
O	3,40		
--- ICP, FRX** ---			
K	0,30	Cr	0,44
Ca	0,28	Ni	1,06
Mg	0,01	Pb	0,02
Cu	4,46	Al	0,18
Zn	1,50	Co	<0,001
Fe	6,15	As	<0,001
Mn	0,004	Se	0,01
Na	0,99	V	<0,001
Cd	<0,001	Ba	0,01
Mo	0,01	Si**	13,70
P	0,05		
Perda de massa a 1000 °C (%)			51,4

*sobre a amostra de lodo seco.

4.1.2.1 Classificação do lodo segundo a NBR-10004

Lodos galvânicos, devido a sua origem, já são classificados como resíduos perigosos, mesmo assim o lodo galvânico empregado neste trabalho,

foi avaliado quanto a capacidade de transferência dos elementos presentes mediante ensaio de lixiviação (NBR 10005) [62].

A Tabela 4.4 apresenta valores relativos ao extrato lixiviado – NBR 10005, obtidos por ICP, e os limites estabelecidos no Anexo F da NBR 10004.

Tabela 4.4: Teores no extrato lixiviado e limites estabelecidos, em mg.L⁻¹.

	Ba	Cd	Pb	Cr	Ag	Se	Cu	Zn	Ni
Lodo galvânico	0,05	< LD	< LD	0,44	< LD	1,3	0,004	195	< LD
NBR 10004	70	0,5	1,0	5,0	5,0	1,0	NE	NE	NE

LD_{Cd} = 0,002; LD_{Pb} = 0,01; LD_{Ag} = 0,01; LD_{Ni} = 0,002; NE = Não Estabelecido

O lodo galvânico apresenta teor de selênio (Se) igual 0,01 % (m/m) (Tabela 4.3), não sendo este o elemento de maior concentração encontrado. No entanto, no ensaio de lixiviação realizado, foi o único que de fato foi extraído do material. Considerando que neste ensaio foram empregados 100 g de amostra para 2,0 L de solução extratora, a concentração máxima possível deste elemento no extrato lixiviado seria de 5,0 mg.L⁻¹. Foram lixiviados 1,3 mg.L⁻¹ deste elemento, ficando uma fração significativa deste elemento retida no material, mesmo assim o teor encontrado ultrapassou os limites legalmente estabelecidos, e o lodo galvânico empregado estava de acordo com classificação prévia deste tipo de resíduo (NBR 10004): Resíduo Classe I – Perigoso.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS

A Figura 4.5 apresenta um fluxograma dos procedimentos empregados para o preparo dos corpos cerâmicos à base de lodo galvânico e vidro sodocálcico.

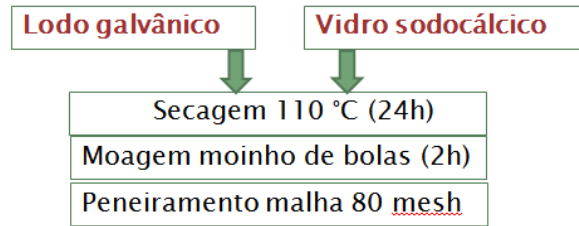


Figura 4.5: Procedimentos adotados para preparação das matérias-primas.

4.2.1.1 Formulações

Neste estudo, foram preparadas formulações incorporando diferentes frações mássicas de lodo ao vidro, que corresponderam a 1%, 5%, 10%, 20%, (m/m), identificadas como F1, F5, F10 e F20, respectivamente. Para tanto, o vidro sodocálcico e o lodo foram moídos em moinho de bolas por 2 horas e passados em peneira 80 ABNT (180 μm). As formulações preparadas estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Formulações preparadas a partir da adição de diferentes percentagens de lodo ao vidro, e suas denominações.

Denominação	F1	F5	F10	F20
Lodo (g)	1	5	10	20
Vidro (g)	99	95	90	80
% lodo (m/m)	1	5	10	20

Para o preparo das formulações, os materiais, passantes em peneira 80 ABNT (180 μm), pesados nas proporções definidas, foram misturados e após homogeneizados em moinho planetário rápido [Servitech, CT-242] por 15 minutos.

4.2.1.2 Conformação

Para conformação dos corpos de prova, a plasticidade das massas formuladas foi melhorada mediante umidificação com 5% de água. Neste

procedimento, para incorporação da água ao material, o mesmo foi passado em peneira ABNT 20 (0,84mm), o que garantiu uma boa homogeneização.

Para a preparação dos corpos cerâmicos, as formulações foram prensadas em prensa hidráulica automática, empregando matriz metálica com dimensões 20 x 60 mm², e pressão de compactação de 20 MPa. Esta pressão de compactação foi definida em pré-testes a partir de metodologia empregada em Basegio, 2004 [38].

Os corpos de prova obtidos ficaram expostos à temperatura ambiente por 24 horas e posteriormente foram levados à estufa na temperatura de (100 ± 10 °C), por igual período de tempo.

4.2.1.3 Queima

Os corpos verdes (formulações preparadas, prensadas e secas) foram queimados em diferentes temperaturas estabelecidas, considerando a temperatura de fusão e a faixa de trabalho do vidro sodocálcico, que pode ir de 650°C a 1400°C [42]. Foram escolhidas cinco temperaturas de queima, definidas a partir de estudos sobre o comportamento térmico das formulações, realizado por dilatométrica óptica.

A queima dos corpos verdes foi realizada em forno mufla [BTT 2374, Sanchis], com taxa de aquecimento de 150 °C por hora e patamar de 120 minutos, condições testadas previamente com base em Basegio, 2004 [38].

4.2.2 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

As matérias-primas, as formulações e os materiais cerâmicos produzidos foram caracterizados mediante ensaios físicos e químicos específicos. Da mesma forma, mediante procedimento próprio, as emissões gasosas ocorridas durante a queima foram avaliadas.

A Figura 4.6 apresenta esquematicamente os ensaios realizados ao longo do processo de produção dos materiais – antes e depois da queima.

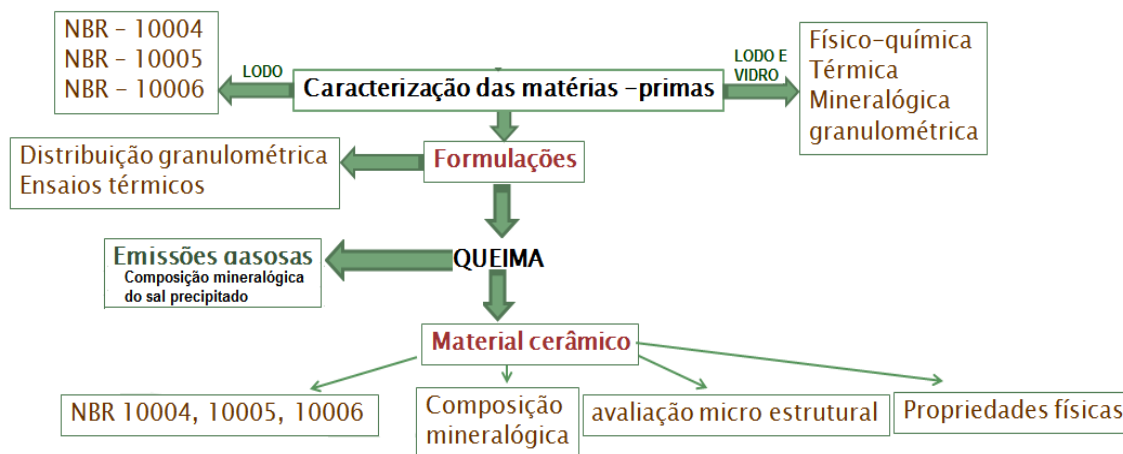


Figura 4.6: Representação gráfica dos procedimentos de caracterização realizados ao longo do processo de produção.

4.2.1.1 Caracterização química

A composição química do vidro sodocálcico e do lodo galvânico foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X [Philips, PW 2400].

A determinação dos elementos presentes no lodo galvânico, por se tratar do centro de estudos deste trabalho, também foi realizada por espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente [ICP – AES 8.300, Perkin Helmer], empregando digestão da amostra pelo método U.S. EPA, 3050 [63] A digestão foi realizada sobre 1,0 g de amostra pesados com precisão 0,1 mg [Shimadzu AX200]. O mesmo foi ainda submetido a análises elementares em equipamentos da marca LECO [Leco Corporation], sendo o teor de enxofre determinado no modelo S144D e os teores de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, no modelo D3176-15 TruSpec CHN.

4.2.2.2 Caracterização física

- Determinação de Umidade

Determinação realizada para o lodo galvânico bruto, empregando 10 g de amostra, cápsula de porcelana e estufa, marca De Leo, em temperatura de 100 ± 10 °C por 24h.

- Perda ao fogo

Ensaio realizado para o lodo galvânico empregando 50 g do material, pesados em cadinho de alumina e submetidos à temperatura de 1.000 °C, em forno mufla [BTT 2374, Sanchis].

- Densidade

A densidade verdadeira do lodo galvânico e do vidro sodocálcico foi determinada a partir de medidas de massa e volume, considerando o conjunto de partículas constituintes das amostras moídas e secas. Foram tomados 5,0 mL de cada material, medido em proveta de vidro, cuja massa foi determinada em balança analítica com precisão de 0,1 mg [Shimadzu AX200].

Para a determinação da densidade aparente dos corpos cerâmicos foi estabelecida a relação massa/volume das peças produzidas. Foram medidas as dimensões das mesmas com paquímetro [Mitutoyo], o que permitiu o cálculo dos volumes das peças queimadas em temperaturas diversas. As mesmas foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg [Shimadzu AX200].

- Absorção de água – ASTM C 133/94

O procedimento para a obtenção da absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca (P_s) e de seu peso úmido (P_u). Os corpos cerâmicos são pesados (P_s) e colocados imersos em água por 24h, sendo o peso úmido (P_u) a massa da amostra após este período. O ensaio considera o aumento de peso obtido após imersão do material em água com vistas à absorção máxima, por capilaridade. Para realização deste ensaio foi empregado sistema material adequado e balança analítica (Shimadzu AX200) com precisão de 0,1 mg. O valor para este parâmetro foi calculado de acordo com Equação 4.1.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

Equação 4.1

sendo,

P_s = peso da amostra seca, em g;

P_u = peso da amostra úmida, em g.

- Retração Linear – ASTM C – 210/95

Para a determinação da retração linear é realizada a medição do comprimento das amostras após a secagem em estufa e após a queima nas diversas temperaturas. A Equação 4.2 relaciona as dimensões medidas para a obtenção da retração linear

$$RL = \frac{L_s - L_q}{L_s} * 100$$

Equação 4.2

sendo,

RL = retração linear de queima (%),

L_s = comprimento após a secagem (mm),

L_q = comprimento após a queima (mm).

Para a realização de medidas dos corpos verdes (antes da queima) e dos corpos cerâmicos (após a queima) foi empregado paquímetro com precisão de 0,01 mm [Mitutoyo].

- Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanhos de partículas é afetada pelas características iniciais dos pós e pelas subseqüentes operações de redução, tais como moagem e desaglomeração. As matérias-primas preparadas, (lodo galvânico e vidro sodocálcico), assim como as formulações, foram submetidas ao ensaio de

distribuição granulométrica, realizado em analisador do tamanho de partícula por difração a laser [CILAS, 1180].

- Análises térmicas

O lodo galvânico foi submetido à análise térmica gravimétrica (TGA) e diferencial (DSC) realizadas em termobalança [TA Instruments – Modelo SDT Q600], em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ com variação de temperatura de 20°C a 1100 °C, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Grande do Sul, UFRGS

Formulações preparadas com lodo galvânico e vidro foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG) realizada em termobalança [Harrop STDA – 760] em atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, e variação de temperatura de 20 °C a 1100 °C.

As matérias-primas e formulações foram também analisadas em dilatômetro óptico [Expert System Solution, Misura ODHT] a 10 °C min⁻¹, ao ar, ensaio realizado no Instituto de Materiais vitrocerâmicos da Universidade de Federal de Santa Catarina, UFSC.

Complementarmente, para avaliação das emissões gasosas, lodo e formulações foram submetidos a análise térmica em termobalança acoplada a um espectrômetro de massas e espectrofotômetro de infravermelho com transformada de fourier [STAF3 Jupiter/ QMS Aelus/ FTIR Vertex 70v], realizada no Instituto de Materiais Cerâmicos, da Universidade de Caxias do Sul, UCS. A identificação dos gases emitidos foi realizada com auxílio do *software* OMNIC versão 7.4, programa acoplado ao espectrofotômetro NICOLET 6.700 [Thermo Fisher Scientific], da Central Analítica do Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

- Composição mineralógica.

As determinações da composição mineralógica para o lodo galvânico, vidro sodocálcico, materiais cerâmicos e sais precipitados a partir de emissões

gasosas, foram realizadas em difratômetro de raios X, Philips modelo X'Pert – MPD [Philips, X'Pert].

Para as análises do vidro e dos materiais cerâmicos obtidos as amostras, fragmentadas com martelo, foram moídas manualmente em almofariz de porcelana e/ou ágata, passantes em peneira 325 ABNT (45 μm).

Além das determinações supracitadas, a identificação das fases cristalinas do lodo galvânico foi realizada em amostras queimadas previamente considerando temperaturas correspondentes a picos exotérmicos obtidos nas análises térmicas.

- Análise microestrutural

A microestrutura do material cerâmico produzido foi observada por meio de imagens da superfície fraturada das amostras, obtidas por microscopia eletrônica de varredura [EVO MA10 – Carl Zeiss].

- Ensaio de lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006).

O lodo galvânico preparado e os materiais cerâmicos produzidos foram submetidos a ensaios de lixiviação e solubilização, para determinar a capacidade de transferência de massa de determinados elementos para uma solução extratora. Para ambos os ensaios foi garantido tamanho de partícula \leq 9,5 mm.

Para o ensaio de lixiviação (NBR10005) foi empregada solução extratora, definida por testes prévios, constituída de uma mistura de ácido acético glacial com solução de hidróxido de sódio a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, em pH 5,0. Para este ensaio, foram empregados de 100 g de amostra e 1 L de solução extratora que foram mantidos sob agitação contínua por 18 h [62]. Para o ensaio de solubilização (NBR 10006) foram empregados 250 g de amostra, misturados com 1,0 L de água deionizada, e após 5 min de agitação, o material foi deixado em repouso por 7 dias [23]. Estes ensaios brasileiros são análogos ao Método 1311 – Procedimento de Lixiviação Característica de Toxicidade, descrito em pela

United States Environmental Protection Agency (USEPA) - SW 846 – Test Method for Evaluation of Solid Residues [63]. Os teores dos elementos foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente ICP – AES 8.300 [Perkin Helmer], sendo depois comparados com limites estabelecidos pela NBR 10004 [1].

- Emissões gasosas

Nesta etapa, diferentes corpos verdes produzidos foram queimados em um reator de quartzo acoplado a um forno mufla, marca Sanchis. As amostras foram dispostas em cápsulas de alumina introduzidas para dentro do forno, que foi configurado nas diferentes temperaturas de queimas adotadas. O reator de quartzo possui dois tubos externos: um que serve de entrada de ar que é dispensado sobre a amostra; o outro que é o ponto de saída dos gases produzidos durante a queima. O aparato empregado neste procedimento apresentado na Figura 4.7 foi adaptado de Basegio, 2004 [38].

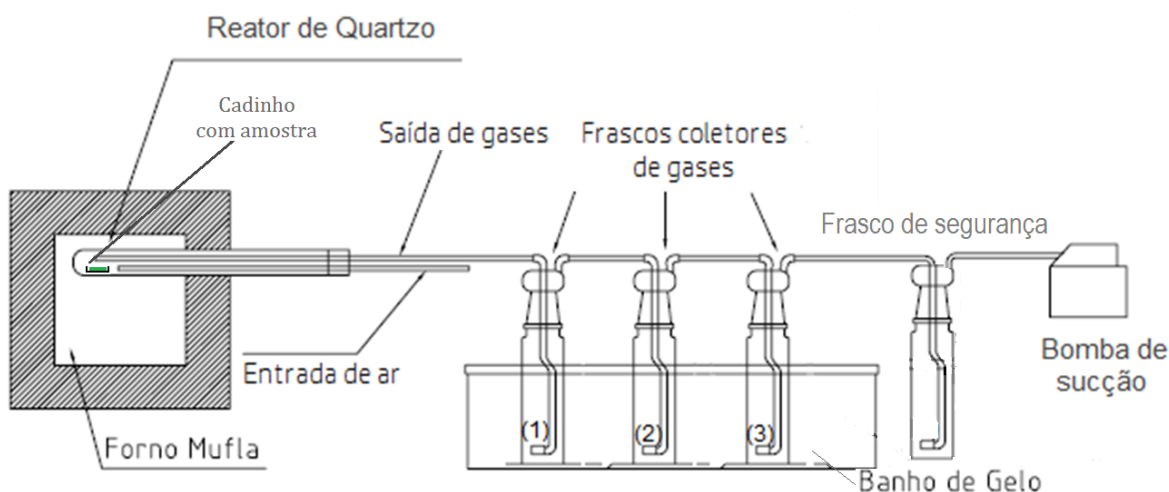


Figura 4.7: Aparelhagem para coleta das emissões gasosas.

Os gases produzidos foram coletados de duas formas diferentes. Primeiramente em frascos contendo solução saturada de Ca(OH)_2 , sobre um leito de CaO . Este sistema permitiu a captação de gases pela reação com a

solução de coleta e conseqüente formação de sais pouco solúveis. Os materiais sólidos produzidos foram filtrados e secos sendo submetidos a ensaio mineralógico realizado em difratômetro de raios X, Philips modelo X'Pert – MPD [Philips, X'Pert]. Num segundo momento, foi feita a coleta sobre solução de HCl 1% e a solução coletora foi analisada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente ICP – AES 8.300 [Perkin Helmer].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CORPOS CERÂMICOS OBTIDOS

Os corpos cerâmicos obtidos com as formulações F1, F5, F10 e F20, queimados nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000 °C, com taxa de 150°C/hora, e duas horas de patamar se apresentaram visualmente bastantes distintas, como pode ser observado na Figura 5.1.

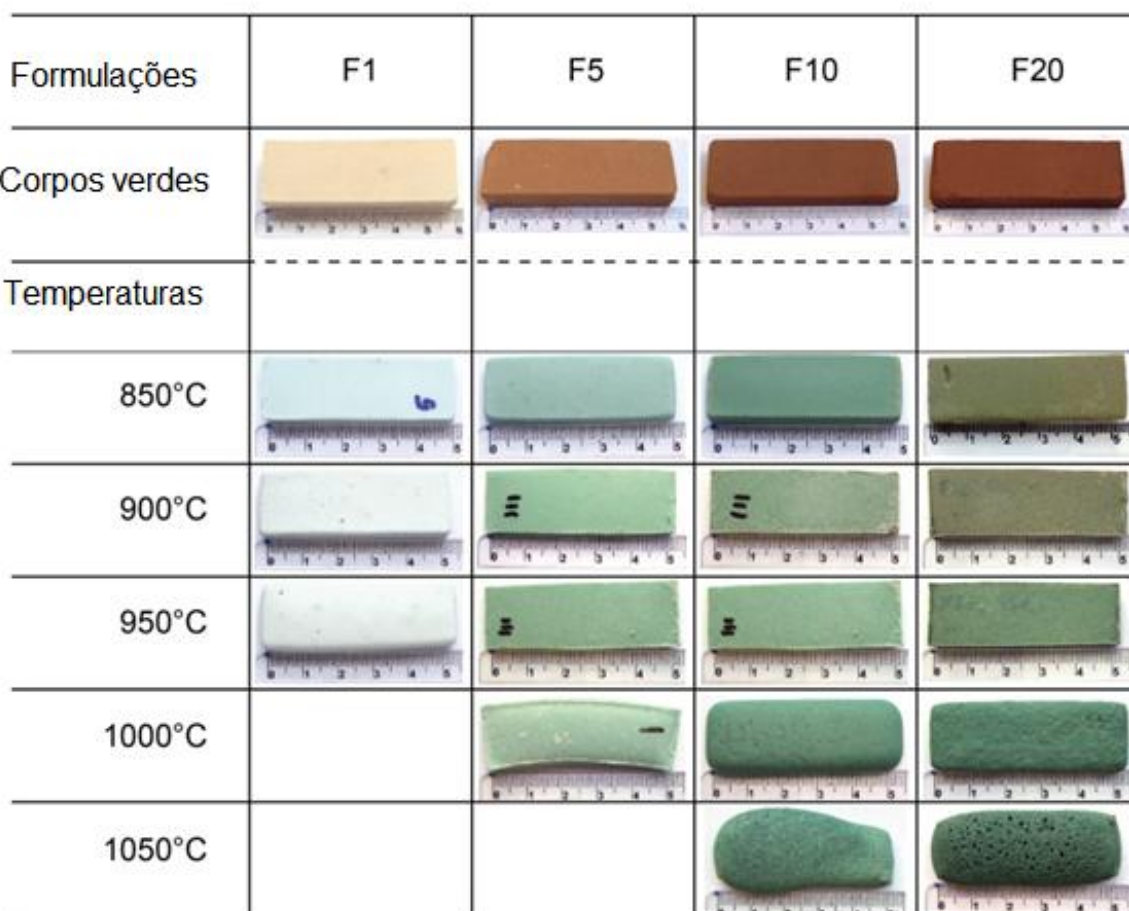


Figura 5.1: Imagens dos corpos verdes e corpos cerâmicos F1, F5, F10 e F20 queimados em diferentes temperaturas.

Os corpos verdes apresentaram cor marrom característica do lodo galvânico, que após a queima é modificada. Verificou-se ainda, visualmente, que com o aumento da temperatura houve uma intensificação da coloração

verde. Estas modificações nas cores dos corpos vitrocerâmicos ocorreram em diferentes temperaturas para cada formulação empregada. F1, F5 e F10 começaram a adquirir uma coloração esverdeada já a 850 °C, enquanto que para F20, ocorre a 950 °C. Esta coloração verde é característica do ferro e do cromo presentes no lodo galvânico, elementos comumente usados como utilizados como colorante em vidros [44].

Alterações morfológicas foram observadas para alguns dos corpos vitrocerâmicos queimados em temperaturas mais altas. F1 apresentou leves deformações quando queimado a temperaturas superiores a 850 °C. A expansão e presença de poros são visivelmente observáveis nos materiais vitrocerâmicos obtidos com formulações F10 e F20, sendo mais sutil para F5 que apresentou deformação bem marcada na temperatura de 1000 °C. Tais fatos estão diretamente relacionados à quantidade de lodo galvânico empregado e à temperatura de queima; quanto maior a temperatura e maior a proporção de lodo galvânico, mais pronunciada é a deformação. Pode-se relacionar este comportamento a variação de viscosidade do vidro em função da temperatura, e a produção de gases nas formulações com mais lodo e queimadas em temperaturas mais altas.

Para melhor observação, foram feitas imagens da superfície fraturada da amostra F5, por MEV o que permitiu reafirmar o comportamento expansivo gerado pelo aumento de temperatura de queima e pela presença de maior quantidade de lodo no material. A Figura 5.2 mostra a presença de poros na seção transversal da amostra F5 queimada a 850, 900, 950 e 1000 °C.

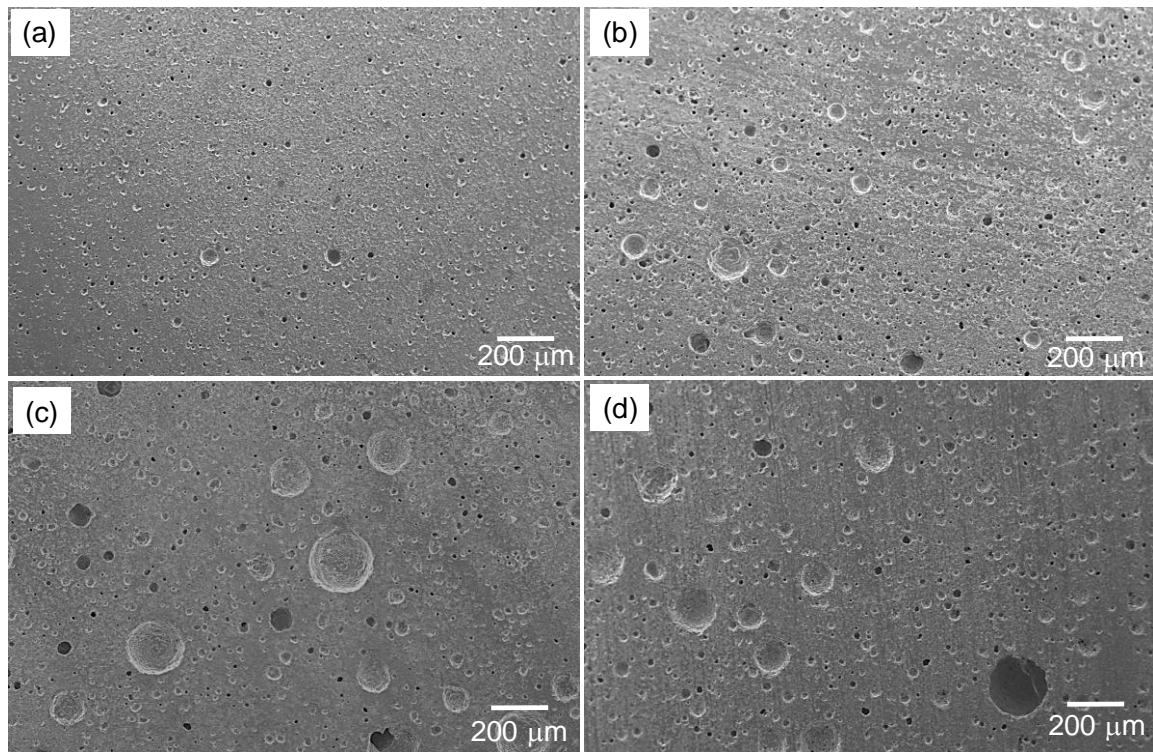


Figura 5.2: Micrografia de amostras F5 queimadas a 850 (a), 900 (b), 950 (c) e 1000 °C (d).

Este comportamento pode ser explicado pela emanção de gases durante os processos de queima. Os altos teores de carbono e enxofre presentes no lodo podem dar origem a SO_2 e CO_2 pela decomposição de compostos presentes no lodo galvânico.

Em continuidade às avaliações de aspectos físicos dos corpos cerâmicos produzidos, construiu-se uma curva de gresificação, considerando as temperaturas em que os materiais apresentaram boa conformação (850 a 950°C). Esta curva permite avaliar evoluções na microestrutura do material pelo processo de queima, representado pela absorção de água (porosidade) e pela sinterização (retração linear) [64, 65]. A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) das peças em relação às temperaturas de queima, conforme apresentado na Figura 5.3.

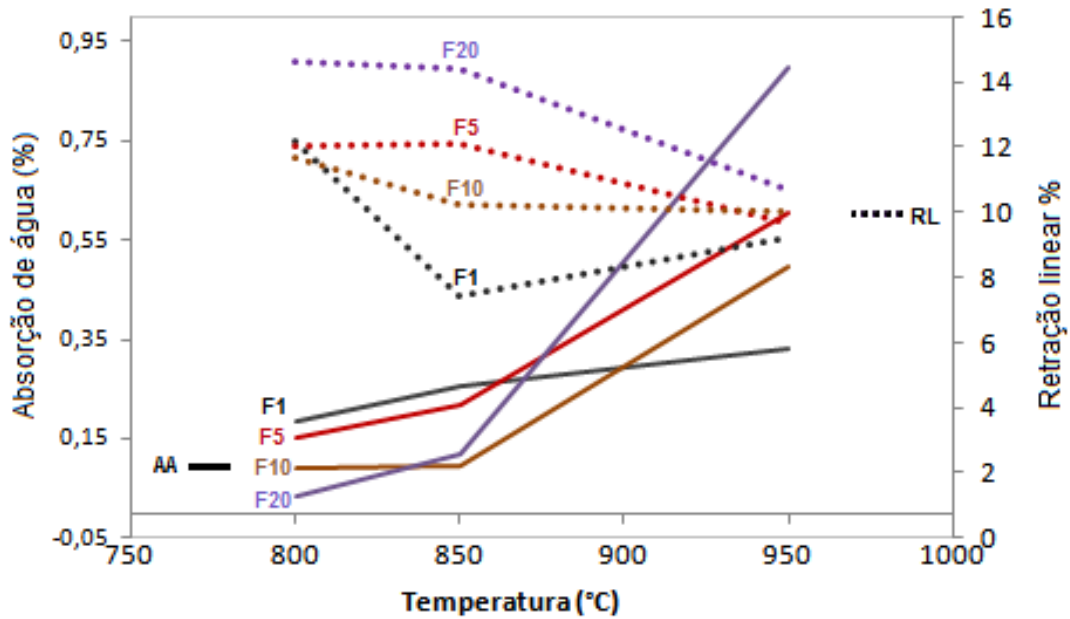


Figura 5.3: Curva de gresificação dos corpos cerâmicos produzidos.

A Figura 5.3 evidencia de modo geral, a tendência de RL diminuir para todas as formulações em todas as temperaturas de queima, enquanto AA tende a aumentar. F1 apresenta uma queda significativa em 850 °C, voltando a retrair até 950 °C. O comportamento dos corpos cerâmicos produzidos deve estar associado à presença de substâncias presentes no lodo que poderiam emanar gases nas queimas, causando alguma expansão, ainda que ainda não seja efetiva como tal, mas que interfere na retração dos materiais produzidos.

As observações realizadas permitem inferir que gases fiquem presos dentro da massa vítrea quando uma viscosidade crítica é atingida, causando a formação de um corpo poroso [66-68] e diminuição da retração linear. Entende-se por esta razão, que o lodo galvânico aumenta a porosidade da matriz cerâmica de forma dependente da percentagem mássica empregada.

Este fenômeno também se reflete em valores obtidos para absorção de água. Embora os valores sejam pequenos (menores que 1%), observa-se a tendência do aumento da absorção de água com o aumento da temperatura e da quantidade de lodo.

Seguindo a observação de parâmetros físicos das massas cerâmicas produzidas, são apresentados na Figura 5.4 valores obtidos para densidade aparente das formulações F1, F5, F10 e F20, queimadas em diferentes temperaturas.

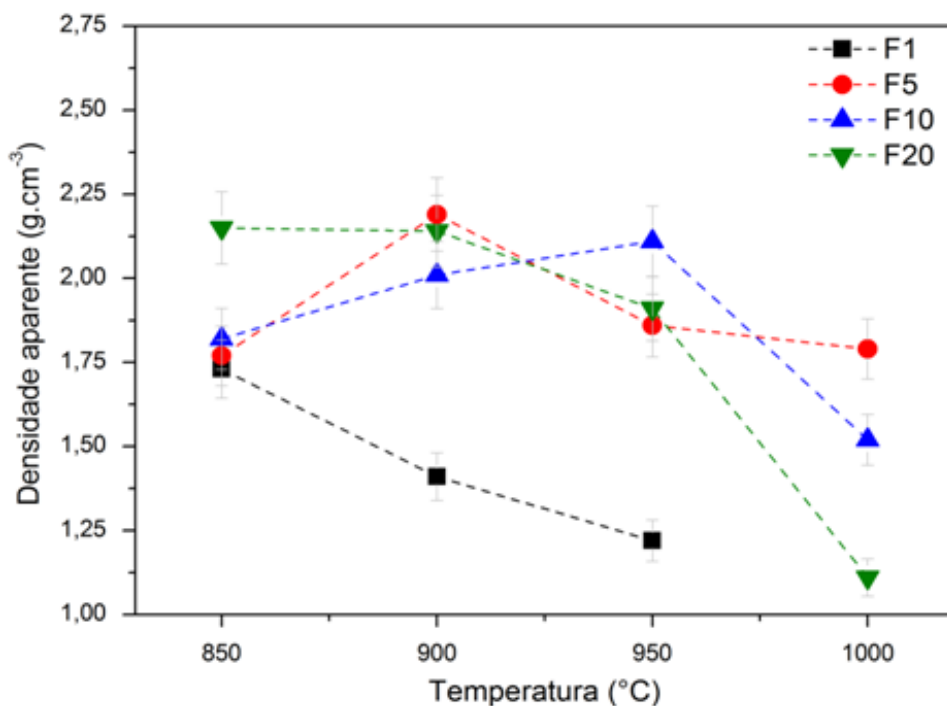


Figura 5.4: Densidade aparente das amostras F1, F5, F10 e F20 queimadas a 850, 900, 950 e 1000 °C.

Observou-se que as amostras F1, F5 e F10 queimadas a 850 °C têm densidades aparentes semelhantes ($\sim 1,7 \text{ g.cm}^{-3}$), enquanto a amostra F20 apresentou densidade aparente ligeiramente maior ($\sim 2,1 \text{ g.cm}^{-3}$). Este fato deve estar relacionado à maior quantidade de lodo galvânico incorporado à massa vítrea nesta formulação.

Os aumentos de temperatura, de 850 para 900 e 950 °C resultaram em diminuição da densidade aparente para a amostra F1 ($1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ a $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Vale ressaltar que a amostra F1 apresentou grande deformação após a queima a 1000 °C devido ao início do processo de fusão do material, sendo não sendo possível, portanto, medir sua densidade, e sendo descartada para fins deste

estudo. A amostra F5 em 850 °C apresentou densidade 1,7 g.cm⁻³, atingindo maior valor a 900 °C (2,2 g.cm⁻³), voltando a diminuir de 950 °C a 1000 °C (1,9 g.cm⁻³ a 1,8 g.cm⁻³). Para as amostras F10, observou-se um aumento linear na densidade até 950 °C (de 1,8 a 2,1 g.cm⁻³), seguido de uma diminuição até a temperatura 1000 °C (1,5 g.cm⁻³). Observou-se ainda que para as amostras F20, a densidade permaneceu praticamente constante até aos 900 °C (cerca de 2,1 g.cm⁻³) depois diminuindo em 950 e 1000 °C, 1,9 g.cm⁻³ e 1,1 g.cm⁻³, respectivamente.

Este comportamento está de acordo com a curva de gresificação apresentada (Figura 5.3), e também com imagens registradas nas Figuras 5.1 e 5.2 onde se pode identificar presença de poros nos corpos cerâmicos com maior quantidade de lodo e queimados em temperaturas mais altas.

5.2 COMPATIBILIDADE AMBIENTAL APÓS QUEIMA

5.2.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

A compatibilidade ambiental dos materiais obtidos foi analisada segundo ensaios NBR 10005 e NBR 10006. Os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação são apresentados na Tabela 5.1. A amostra F1, fundiu a 1000 °C, sendo descartada para fins deste ensaio.

Tabela 5.1: Concentração de metais lixiviados dos materiais vitrocerâmicos preparados.

Elementos*		Ag – 5,0	Se – 1,0	Cd – 0,5	Cr – 5,0	Ba – 70,0	Pb – 1,0
Temperatura	Formulações	----- mg.L ⁻¹ -----					
850 °C	F1	< 0,01	0,05	< 0,002	0,02	< 0,01	0,02
	F5	< 0,01	0,04	< 0,002	0,11	< 0,01	< 0,01
	F10	< 0,01	0,05	< 0,002	0,15	< 0,01	0,01
	F20	< 0,01	0,06	< 0,002	0,45	< 0,01	0,01
900 °C	F1	< 0,01	< 0,01	< 0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	F5	< 0,01	0,03	< 0,002	0,08	0,02	0,11
	F10	< 0,01	0,05	< 0,002	0,25	0,01	0,05
	F20	< 0,01	0,09	< 0,002	1,37	0,05	0,07
950 °C	F1	< 0,01	< 0,01	< 0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	F5	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,11	0,01	0,03
	F10	< 0,01	0,03	< 0,002	0,25	0,01	0,04
	F20	< 0,01	0,08	< 0,002	0,37	0,02	0,08
1000 °C	F1	-	-	-	-	-	-
	F5	< 0,01	0,04	< 0,002	0,09	0,02	0,04
	F10	< 0,01	0,03	< 0,002	0,35	0,02	0,05
	F20	< 0,01	0,03	< 0,002	1,1	0,04	0,06

*Limites estabelecidos pela NBR 10004.

As concentrações dos elementos para todas as amostras analisadas se apresentaram dentro dos limites estabelecidos pelo NBR 10004. Desta forma, os extratos lixiviados para todas as formulações queimadas, independentemente da temperatura, são característicos de resíduos não perigosos – classe II, o que representou a minimização de danos ambientais com relação ao lodo galvânico, já classificado como resíduo perigoso – classe I.

Em continuidade, para avaliar características de inertização dos materiais produzidos, foi realizado o ensaio de solubilização (NBR 10006) para todos os corpos cerâmicos queimados até 1000 °C, com exceção da amostra F1 que fundiu nesta temperatura. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Concentração de metais solubilizados dos corpos vitrocerâmicos queimados até 1000 °C.

Elementos	Cu 2,0*	Zn 5,0*	Ag 0,05*	Se 0,01*	Cd 0,005*	Cr 0,05*	Pb 0,01*	Al 0,2*	Na 200*	Fe 0,3*	Ba 0,7*	Mn 0,1*	
Formulações	----- mg.L ⁻¹ -----												
850 °C	F1	< 0,004	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,04	< 0,01	< 0,08	28	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F5	< 0,004	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,36	< 0,01	< 0,08	52	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F10	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,48	< 0,01	< 0,08	74	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F20	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	1,20	< 0,01	< 0,08	118	< 0,04	< 0,01	< 0,03
900 °C	F1	< 0,004	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,02	< 0,01	< 0,08	25	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F5	< 0,004	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,37	< 0,01	< 0,08	32	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F10	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,61	< 0,01	< 0,08	71	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F20	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	2,98	< 0,01	< 0,08	300	< 0,04	< 0,01	< 0,03
950 °C	F1	< 0,004	0,02	0,01	< 0,03	< 0,002	0,01	< 0,01	< 0,08	20	0,04	0,01	0,03
	F5	< 0,004	0,02	0,01	< 0,03	< 0,002	0,04	< 0,01	< 0,08	70	0,04	0,01	0,03
	F10	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	2,61	< 0,01	< 0,08	98	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F20	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	4,84	< 0,01	< 0,08	150	< 0,04	< 0,01	< 0,03
1000 °C	F1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F5	< 0,004	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	0,03	< 0,01	< 0,08	30	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F10	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	2,66	< 0,01	< 0,08	177	< 0,04	< 0,01	< 0,03
	F20	0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,002	21,21	< 0,01	< 0,08	1666	< 0,04	< 0,01	< 0,03

*Limites estabelecidos pela NBR 10004.

As amostras F1 queimadas de 850 a 950 °C e a amostra F5 queimada a 950 e 1000 °C apresentaram valores inferiores aos estabelecidos pela NBR 10004 para todos os elementos no extrato solubilizado e, portanto, têm características de resíduos inertes (Resíduo não perigoso, inerte – Classe II B), demonstrando que ocorreu a imobilização das substâncias nocivas presentes no lodo galvânico, nos materiais vitrocerâmicos produzidos.

Para as formulações F5, queimadas a 850 e 900 °C, F10 e F20 queimadas de 850 a 1000 °C, todos os elementos, a exceção do cromo para F5, F10 e F20, e sódio para F20, apresentaram valores dentro dos limites legais estabelecidos. Estes resultados permitem inferir que os materiais têm características de resíduos não inertes (Resíduo não perigoso, não inerte – Classe II A).

Todos os materiais vitrocerâmicos produzidos puderam, portanto ser considerados com características de resíduos não perigosos – Classe II, diferenciados em Classe II A e II B, conforme apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Classificação dos corpos cerâmicos produzidos, com relação a capacidade de inertização – (IIA – não inerte, IIB – inerte).

Formulações	Temperaturas °C			
	850	900	950	1000
F1	IIB	IIB	IIB	-
F5	IIA	IIA	IIB	IIB
F10	IIA	IIA	IIA	IIA
F20	IIA	IIA	IIA	IIA

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de lodo galvânico nas formulações resulta na imobilização diminuída de metais na estrutura vítrea, fato que também sofre influência da temperatura de queima. Mesmo assim, os materiais cerâmicos classificados como não inertes, perderam características de periculosidade inerente ao lodo galvânico, poderiam ser avaliados quanto a sua utilização e não precisariam ser descartados em aterros sanitários.

O uso dos dois resíduos, conforme estudado neste trabalho, apresenta perspectivas ambientalmente favoráveis, e apontam para a possibilidade de seu uso, podendo ser projetadas para uso na construção civil, por exemplo.

O entendimento do processo de inertização/solubilização perpassa pela determinação de fases cristalinas nos materiais produzidos, tendo em vista a possibilidade de cristalização dos elementos danosos presentes no lodo, na matriz vítrea.

Observações sobre o comportamento dos materiais ao longo do processo de queima auxiliaram a compreender o efeito da concentração de lodo em relação ao vidro e a inserção de elementos na matriz vítrea.

5.3 IMOBILIZAÇÃO DOS METAIS CONTAMINANTES

Para entendimento da imobilização dos metais contaminantes, e características físicas registradas, fez-se importante uma avaliação mais criteriosa dos materiais empregados tendo em vista os fenômenos observados.

5.3.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FORMULAÇÕES

Da mesma forma como para as matérias-primas, foram também empregados para as formulações os valores D (D_{10} , D_{50} e D_{90}). A distribuição de tamanhos de partículas para cada uma das formulações preparadas é apresentada na Figura 5.5.

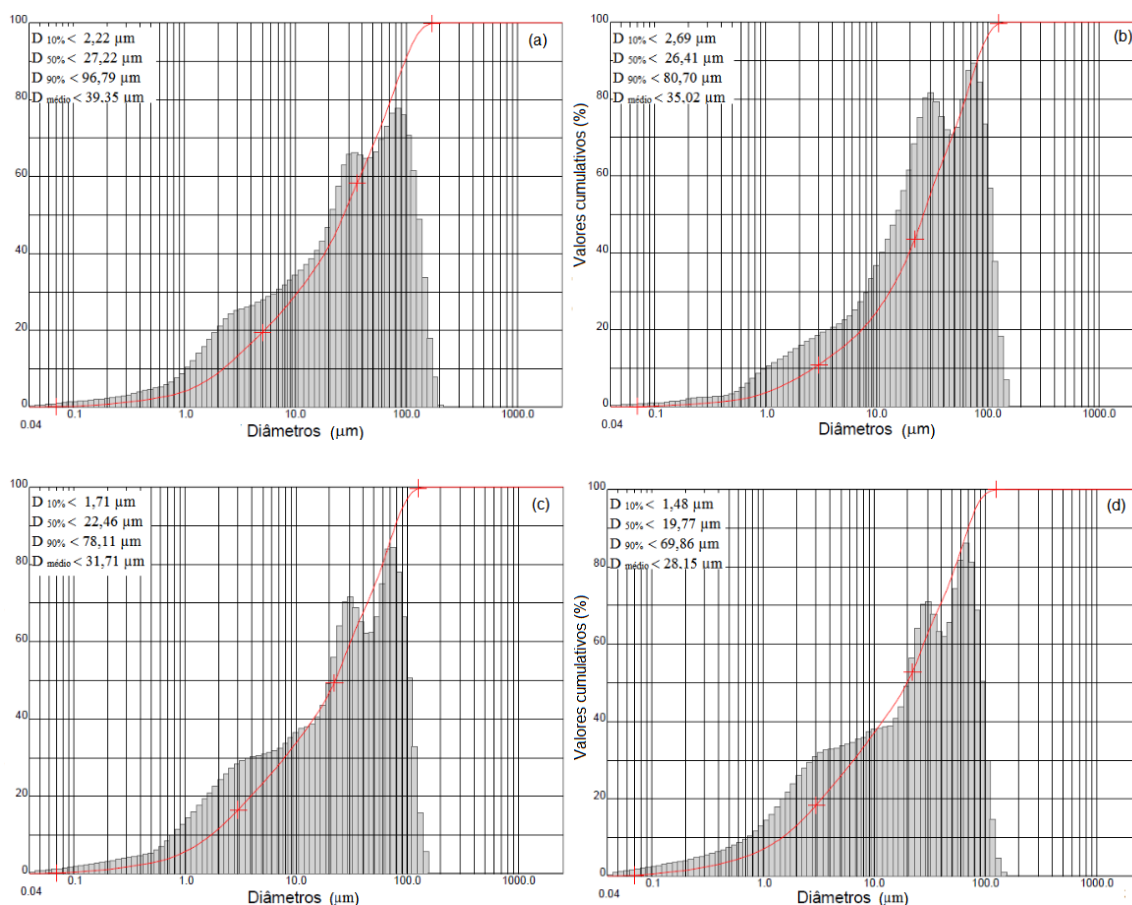


Figura 5.5: Distribuição granulométrica das formulações preparadas – F1(a); F5 (b); F10 (c); F20 (d).

Os valores obtidos nos histogramas foram organizados na Tabela 5.4 que apresenta, para fins de comparação, as distribuições de tamanho de partícula obtidas para o lodo galvânico e do vidro sodocálcico, apresentados anteriormente na Tabela 4.1.

Tabela 5.4: Distribuição granulométrica para lodo, vidro e formulações.

Material	D_{10}	D_{50}	D_{90}
	----- μm -----		
Lodo	< 0,71	< 4,91	< 30,52
Vidro	< 2,34	< 28,33	< 107,27
Formulações			
F1	< 2,22	< 27,22	< 96,79
F5	< 2,69	< 26,41	< 80,70
F10	< 1,71	< 22,46	< 78,11
F20	< 1,48	< 19,77	< 69,86

Com os valores obtidos para cada faixa de distribuição percentual (D_{10} , D_{50} e D_{90}) foi construído um gráfico que traduz, de forma visual, a tendência da distribuição do tamanho de partícula verificada para cada amostra, conforme abordado (Figura 5.6).

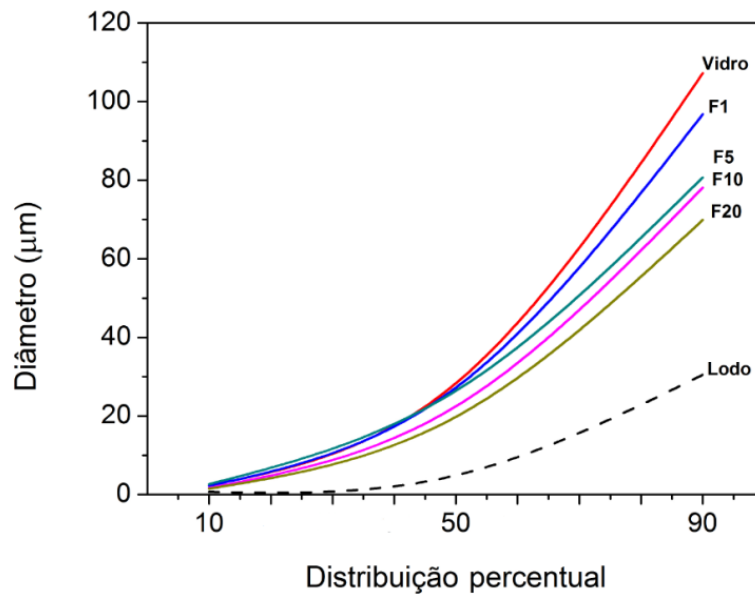


Figura 5.6: Representação gráfica da tendência da distribuição granulométrica do lodo, vidro e formulações.

Observa-se claramente, que o aumento da fração de lodo galvânico nas formulações preparadas altera a distribuição granulométrica do material. As formulações com maior fração de lodo apresentam partículas com menor diâmetro ao longo de suas distribuições, denotando a granulometria mais fina do lodo em acordo com dados obtidos para o material.

Estas observações foram consideradas importantes para avaliação da imobilização dos elementos presentes no lodo, na massa vítrea, uma vez que a distribuição granulométrica de partículas do material traduz a homogeneidade da matriz sólida que é exposta à lixiviação. Segundo Quevauviller *et al*, 1997, o tamanho da partícula determina a distância sobre a qual um contaminante deve viajar do centro da partícula para a fase aquosa e determina a área superficial que por sua vez se relaciona com a reatividade das partículas frente a lixiviação, fator fundamental para compatibilidade ambiental do material produzido [61].

5.3.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO E DETERMINAÇÃO DE FASES.

5.3.2.1 Lodo galvânico

Para esta avaliação, foram definidas temperaturas de queimas a partir do comportamento do lodo galvânico quando submetido à análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). Sua performance durante o aquecimento gerou o termograma e a curva calorimétrica diferencial, apresentados na Figura 5.7.

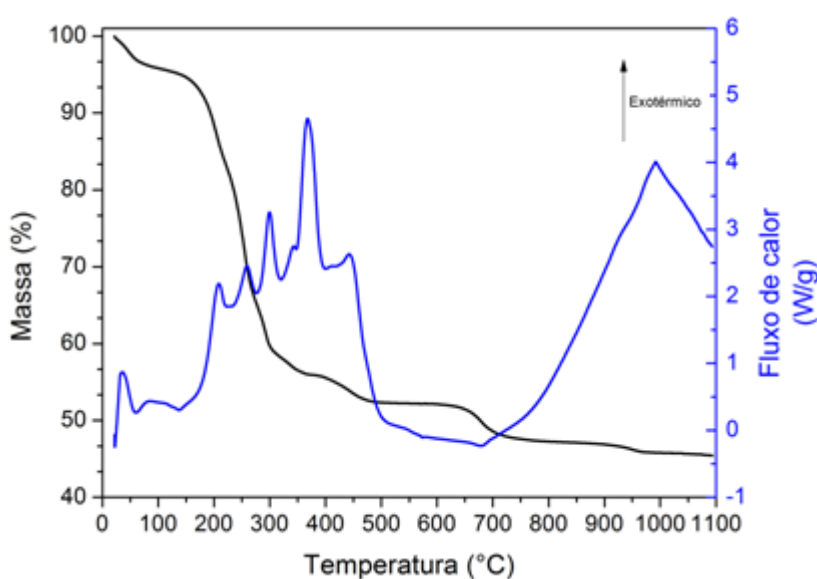


Figura 5.7: Curvas ATG e ATD do lodo galvânico.

Observou-se no termograma uma perda de massa significativa, da ordem de 30%, durante o aquecimento até aproximadamente 200 °C, acompanhada por picos endotérmicos na curva calorimétrica diferencial (ATD). Pode-se inferir que este fato esteja relacionado à evaporação de água residual e à remoção da água de hidratação.

Na curva calorimétrica diferencial, foram detectados picos exotérmicos na faixa de temperatura de 150 - 1100 °C. Até aproximadamente 300 °C verificou-se uma perda de massa significativa, em torno de 40%. Este fato pode estar também relacionado à evaporação de gases oriundos da decomposição de

compostos como o metabissulfito de sódio (300 °C) que é frequentemente usado em tratamento de efluentes galvânicos para redução do cromo hexavalente e por isso pode estar presente no lodo (Reações 5.1 e 5.2).



A perda de massa segue ocorrendo até 1100 °C, sendo a percentagem de cinzas remanescente no final do processo de aproximadamente 55 %.

A curva calorimétrica obtida permitiu a definição de temperaturas de queima para o lodo galvânico, que deram origem a novas amostras que foram submetidas a caracterização mineralógica por DRX. Os picos exotérmicos registrados podem estar relacionados a fenômenos de rearranjo das partículas oriundas de decomposições ocorridas e reações redox, possivelmente associadas a carbonatos ou a diversos sais empregados nos processos galvânicos [28-30].

Para entendimento dessas transformações térmicas foram definidas temperaturas de queimas correspondentes a picos exotérmicos e o material obtido foi submetido a análise por difração de raios X.

Foram preparadas amostras de lodo queimado nas temperaturas de 230, 280, 315, 340, 400, 550 e 1000 °C, que geraram os difratogramas apresentados na Figura 5.8.

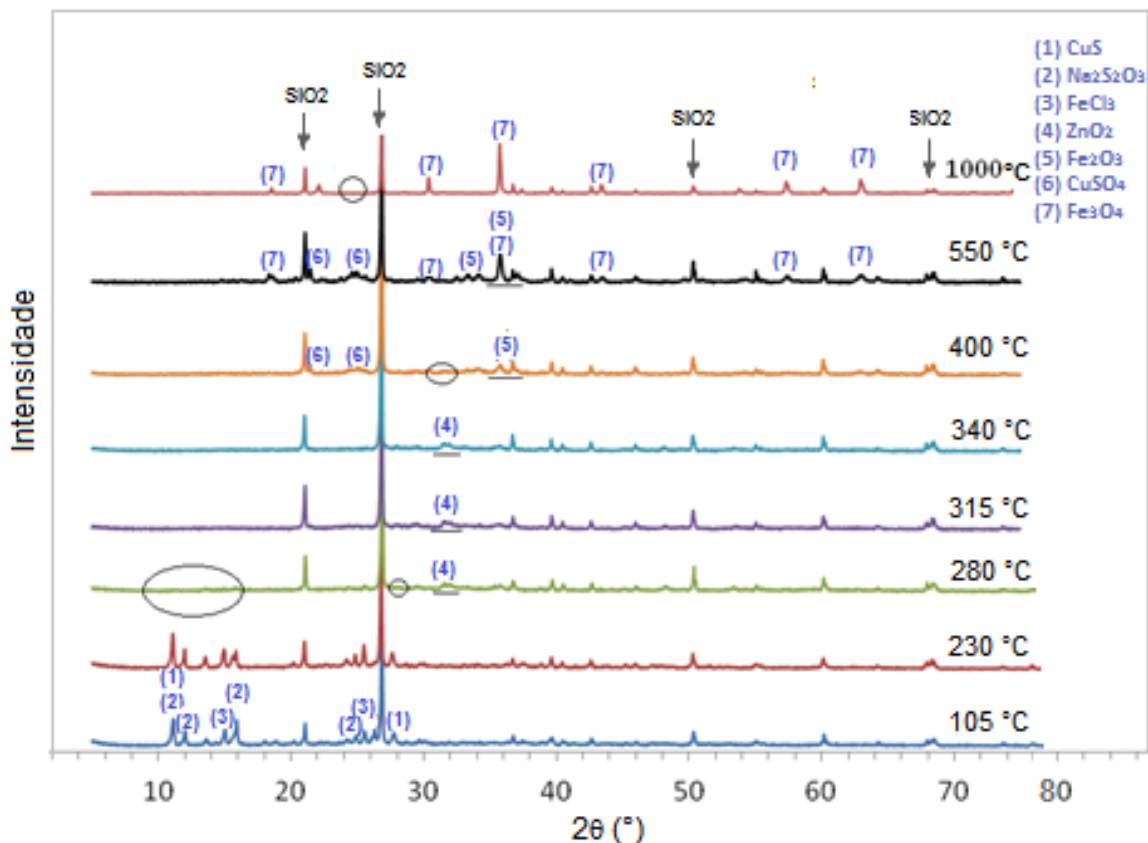


Figura 5.8: Difratogramas de amostras de lodo galvânico queimado nas temperaturas correspondentes a picos observados na curva calorimétrica.

Os difratogramas do lodo secado a 105 °C e lodo queimado a 230 °C, não apresentaram diferenças entre si, o que está de acordo com interpretação do termograma que associa a esta faixa de temperatura as perdas de água: 5% de perda de massa até 100 °C e 40 % de perda de massa na faixa de 150 °C até ~ 300 °C. Nestas temperaturas, foram identificadas as presenças de tiosulfato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-036-0696), cloreto férrico hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-033-645) de sulfeto de cobre, CuS , (JCPDS 0-065-3930) e de SiO_2 - quartzo, (JCPDS 01-085-1054).

Os lodos queimados em temperaturas acima de 280 °C não apresentam mais os primeiros picos dos difratogramas o que indica a ocorrência de alguma transformação de fase. O lodo queimado a 280 °C começa a apresentar pico de pequena intensidade em aproximadamente 32°, posição que pode ser associada ao composto ZnO_2 (JCPDS 01-077-2414), que desaparece na

queima a 400 °C. De acordo com dados tabelados, esse composto não tem grande estabilidade e tende a se decompor em temperaturas maiores que 150 °C. Comparando-se estas observações com a curva de fluxo de calor obtida para o lodo seco (ATD), observou-se na temperatura de 370 °C aproximadamente, a existência de um pico exotérmico bastante pronunciado que está de acordo com modificação na inflexão do termograma entre 300 e 400 °C (Figura 5.7), indicando transformações térmicas nesta faixa.

Nas queimas a partir de 400 °C, observou-se alterações nos difratogramas, em 32° e 36° aproximadamente, indicando o aparecimento de Fe₂O₃ (JCPDS 01-073-0603), Fe₃O₄ (JCPDS 03-065-3107) e CuSO₄ (JCPDS 01-072-1248). Em todas as temperaturas de queima os picos relativos ao SiO₂ são mantidos.

As decomposições do FeCl₃, em torno de 600 °C, e do CuS, em torno de 500°C, envolvem processos de oxirredução e poderiam estar associadas à elevação na curva calorimétrica a partir de 700 °C [8, 9, 69, 70]. As reações 5.1 e 5.2 representam, provavelmente, as seguintes transformações.



Como as substâncias se encontram numa solução com o vidro, e os dados obtidos se referem às substâncias puras, é aceitável que ocorram diferenças de temperaturas entre valores tabelados e valores registrados, sendo apenas inferidas transformações possíveis a partir das análises realizadas.

Foi também importante considerar que devem estar presentes na amostra do lodo galvânico, diversas formas de enxofre que sofrem transformações e são eliminadas na forma de gases desde a temperatura ambiente. Este fato foi inferido com base em informações prestadas pela empresa que cedeu o lodo galvânico, corroboradas pela análise elementar e pelo forte odor exalado pelo material.

A avaliação conjunta dos dados obtidos por DRX, ATG e ATD, apontaram para a possibilidade de várias dessas transformações associadas à substâncias que podem compor o lodo. Neste sentido, a Figura 5.9 apresenta esquematicamente os eventos observados nessas diferentes técnicas analíticas, relacionando-os com as temperaturas de queima e com as transformações térmicas de substâncias que possivelmente estejam contidas no lodo, considerando informações prestadas pela empresa e resultados obtidos nas análises realizadas.

Muitas destas transformações possíveis, implicam liberação de gases o que vai ao encontro das inferências feitas anteriormente com relação a existência de poros e a tendência do aumento da absorção de água e diminuição da densidade com o aumento do teor de lodo e da temperatura.

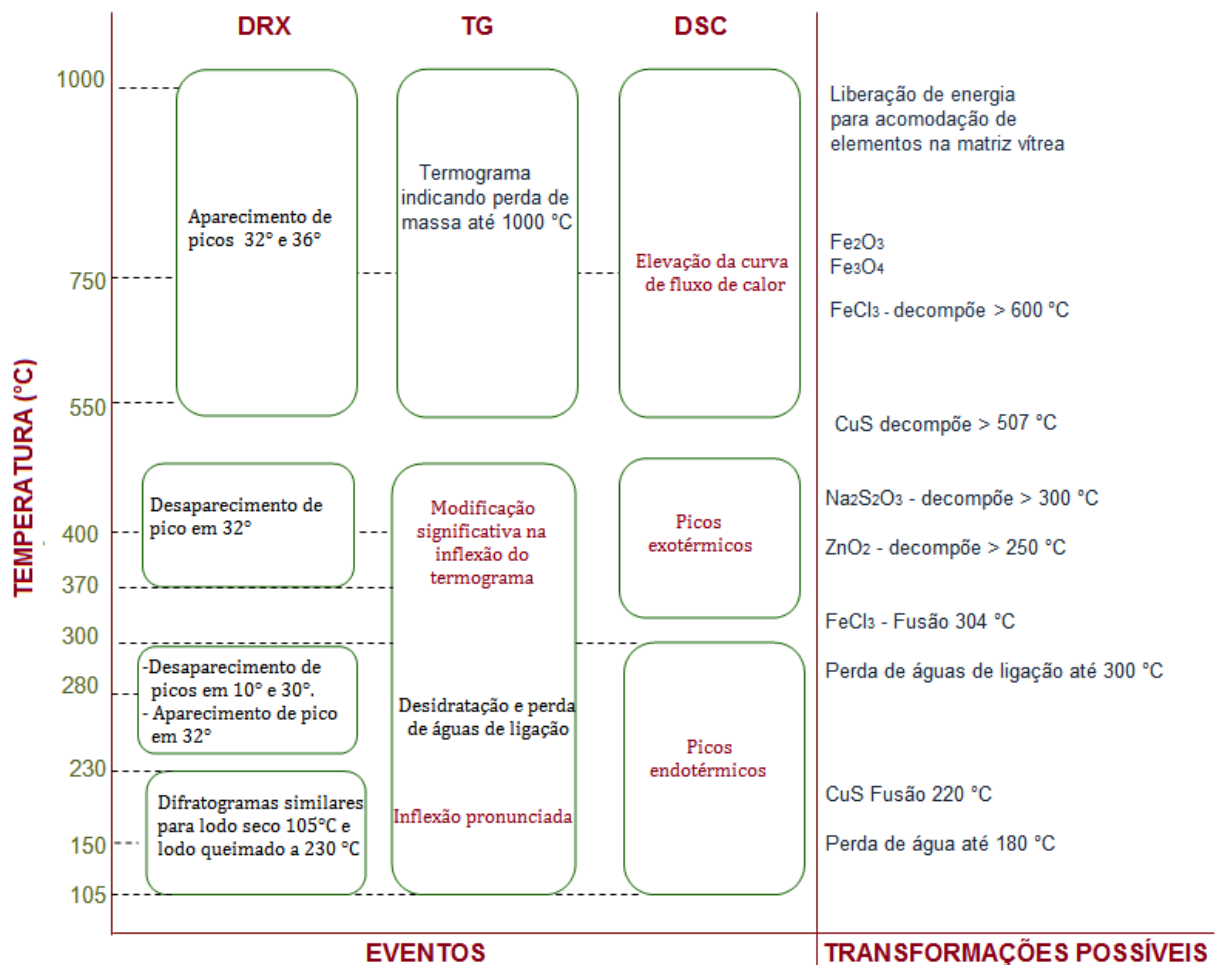


Figura 5.9: Eventos observados nos termogramas (ATG), difratogramas (DRX) e curva calorimétrica (ATD), para o lodo galvânico, e transformações possíveis.

5.3.2.1 Massas cerâmicas

O comportamento das formulações durante o aquecimento, analisado por ATG, deu origem aos termogramas apresentados na Figura 5.10 que, para fins de comparação, também contém os termogramas obtidos para o lodo galvânico seco e para o vidro.

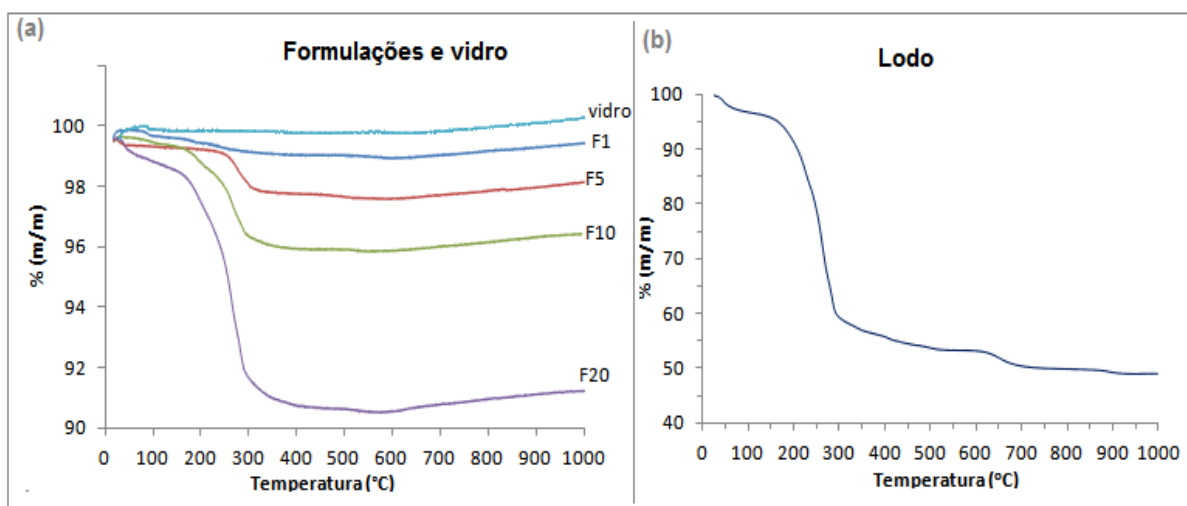


Figura 5.10: Termogramas obtidos para formulações F1, F5, F10, F20 e vidro (a) lodo galvânico (b).

Para avaliação dos termogramas das formulações é importante considerar o comportamento do vidro sodocálcico e do lodo galvânico em relação às diferentes temperaturas. Observou-se que a perda de massa está de acordo com a fração de lodo presente nas formulações, aumentando de F1 para F20.

As perdas de massa ocorridas para todas as formulações até 300 °C podem estar associadas à volatilização de substâncias incorporadas do lodo. Ou seja, além da perda de umidade adsorvida e de águas de ligação, podem ocorrer perdas relativas à decomposição de substâncias possivelmente presentes no lodo como de ZnO_2 ($> 250^\circ C$).

Complementarmente, foi realizado um estudo sobre o comportamento dos materiais ao longo do processo de queima pelo ensaio de dilatométrica. Foram empregadas amostras de lodo galvânico, vidro sodocálcico e das formulações F10 e F20. As formulações F1 e F5 não foram analisadas por apresentarem comportamento muito próximo ao do vidro. Aspectos das variações dimensionais obtidas para as diferentes amostras são apresentados na Figura 5.11.

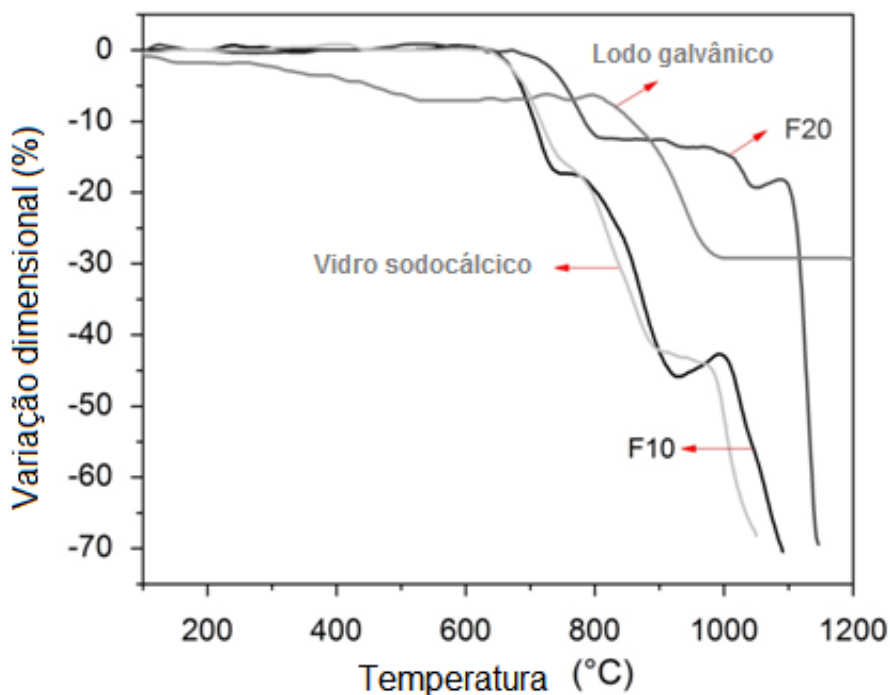


Figura 5.11: Variação dimensional do lodo, vidro e formulações F10 e F20.

Observou-se na Figura 5.11 que o vidro sodocálcico não apresentou variações dimensionais até aproximadamente 600 °C. A partir desta temperatura teve início a vitrificação do material, sendo seu ponto de amolecimento em 700 °C (*Littleton softening point*). Em aproximadamente 900 °C observou-se que o vidro teve sua maior retração, e a partir de 1000 °C passou para um estado líquido [42, 44, 55].

Já o lodo galvânico exibe um comportamento mais refratário. Sua densificação inicia-se a 850 °C, retraindo cerca de 30% até uma temperatura de 1000 °C, quando é atingida a estabilidade dimensional, sem registro de alguma variação significativa em temperaturas mais altas.

Observou-se que o comportamento térmico da composição de F10 (10% de lodo) foi semelhante ao do vidro sodocálcico, em contraste com a amostra F20 (20% lodo), que apresentou comportamento diverso ao do vidro.

F20 apresentou retração linear reduzida, o que se justifica pela refratariedade constatada no lodo, o que pode reduzir a velocidade de sinterização pela viscosidade da matriz vítrea. Neste caso, o processo de

sinterização inicia-se a 755 °C, o que é muito superior ao observado para o vidro sodocálcico (692 °C). Esta etapa é importante para a imobilização dos metais na estrutura do material, uma vez que o grau de vitrificação se relaciona diretamente com a temperatura e com tempo de sinterização. Também foi observado aumento na temperatura de amolecimento desta formulação (756 °C) em relação ao vidro (693 °C).

O comportamento térmico das composições, associado a aspectos físicos dos corpos cerâmicos obtidos, sugere que os óxidos metálicos presentes no lodo galvânico sejam incorporados na estrutura do vidro.

Sendo o vidro um material amorfo, foram realizadas análises por DRX para acompanhamento de transformações em diferentes temperaturas de queima.

A Figura 5.12 mostra os resultados da difração de raios X obtidos: (a) para o vidro e materiais vitrocerâmicos obtidos com as formulações F1, F5, F10 e F20 queimadas a 850 °C; (b) para material cerâmico obtido com formulação F10 queimada a 850, 900, 950 e 1000 °C. Pode-se ver na Figura 5.12a, o vidro antes de ser queimado com sua estrutura sabidamente amorfa. De F1 a F20 estruturas parcialmente cristalizadas, identificadas como cristobalita (JCPDS-01.076-0939) e silicato de cálcio e sódio (JCPDS-00.023-0671). Na Figura 5.12b, identifica-se as mesmas fases para formulação F10 queimadas nas diferentes temperaturas.

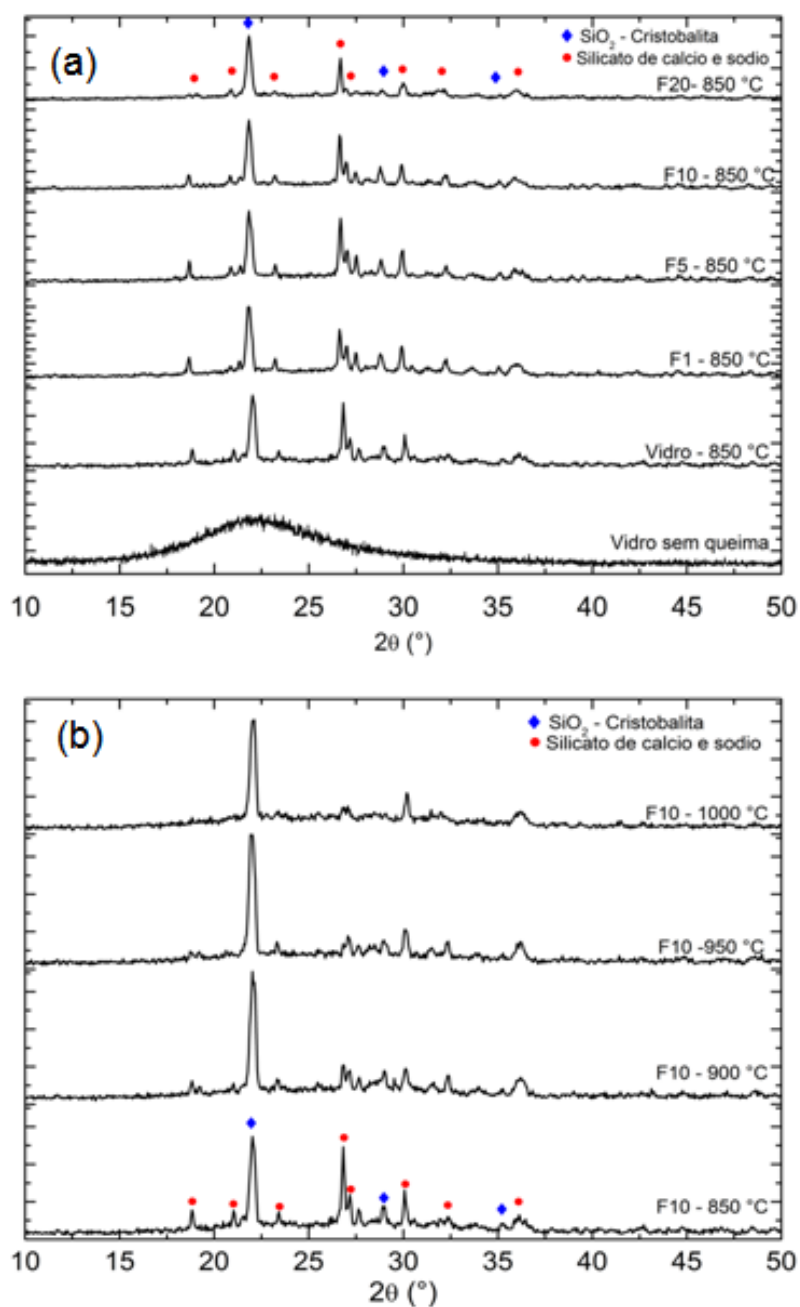


Figura 5.12: Difratoogramas de vidro sem queima, e amostras queimadas a 850 °C – vidro, F1, F5, F10 e F20 (a). Amostra F10 queimada a 850, 900, 950 e 1000 °C (b).

Essas fases cristalinas são geralmente observadas em vidros sodocálcicos devitrificados e indicam que o material obtido pode ser classificado como vitrocerâmico [71]. Nenhuma fase cristalina contendo qualquer outro metal pôde ser identificada. Isto sugere que, em temperaturas de até 850 °C, os

metais presentes no lodo galvânico não cristalizaram na matriz vítrea. Deve-se considerar que DRX é uma técnica limitada para identificar fases cristalinas em concentrações muito baixas, e a concentração de metais nas amostras diminui com o vidro nas formulações. No entanto, é importante considerar que os materiais obtidos apresentaram cor esverdeada, típica para materiais vítreos contendo cromo (Figura 5.1) [36, 72]. Essa coloração verde é característica também em vidros nos quais o cromo III é usado como corante, devido à ação cromófora do metal incorporado à estrutura reticular do vidro [44].

Duas inferências podem ser feitas neste caso. A primeira, é que algumas concentrações de metais são muito pequenas e insuficientes para serem observadas pela análise de Difração de raios X (DRX). A segunda, é que os metais se liguem a oxigênios não pontantes, permanecendo assim na estrutura amorfa do vidro. A ausência de fases cristalinas relacionadas com o lodo sugere que os metais foram incorporados à estrutura vítrea. Mesmo em temperaturas de até 1000 °C (Figura 5.12b), não foram detectadas variações na formação de fases cristalinas.

A ausência de fases cristalinas com metais e os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação/solubilização, aliados às cores identificadas nos materiais vitrocerâmicos produzidos (Figura 5.1) indicam que os elementos danosos presentes no lodo galvânico podem estar presos na matriz vítrea de forma amorfa.

5.3.3 IMOBILIZAÇÃO DOS METAIS NA MATRIZ VÍTREA

Considerando os resultados obtidos, entende-se que íons metálicos do lodo galvânico possam ligar-se a átomos de oxigênio não-pontantes, e o empacotamento dos elementos pode ser avaliado em termos dos seus raios iônicos e cargas. De acordo com Dietzel, cátions com intensidade de campo entre 0,5 e 1,0, como Fe^{3+} (0,8), se ligam de forma estável a átomos de oxigênios não-pontantes, aumentando a viscosidade da matriz vítrea [44, 47, 49]. Esse mecanismo está diretamente relacionado à temperatura em que ocorrem os eventos térmicos, bem como à capacidade de imobilização de

metais na matriz vítrea. Tal estrutura representa uma barreira física entre o material residual e o meio ambiente. Em termos termodinâmicos, pode-se dizer que ocorre uma diminuição na transferência de massa para o meio ambiente, através de um processo de inertização.

Alguns cátions de metais pesados como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} podem estar presentes nos materiais produzidos considerando as análises química e mineralógica realizadas com o lodo. Alguns destes elementos são adicionados ao vidro para obtenção de cor que pode variar, dependendo das quantidades adicionadas, do estado oxidação do elemento, do número de coordenação, dentre outros fatores. O Ferro pode conferir coloração que varia do azul até o amarelo, com a diminuição da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. O níquel é encontrado nos vidros de silicato na sua forma divalente (Ni^{2+}) e em configurações tetraédricas, que pode conferir ao material uma coloração roxa. O cobre divalente (Cu^{2+}), confere coloração azul cuja intensidade está relacionada com a basicidade do vidro. O cromo pode estar no vidro nos estados de oxidação +3 e +6, sendo a primeira espécie mais estável. A coloração verde esmeralda, típica dos vidros com cromo, se deve a emissão da luz azul-verde dos ligantes do íon Cr^{3+} e da luz amarela que os complexos de Cr^{6+} deixam passar [44].

Considerando dados tabelados para raios destes cátions e para o ânion O^{2-} ($1,32\text{Å}$), pudemos inferir valores para intensidade de campo conforme apresentado por Dietzel – ($K = Z_c / (a)^2$). Valores calculados apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Valores calculados de intensidade da campo para alguns cátions.

Elemento	Valência (Z_c)	Raio iônico (Å)	Distância (a) (Å)	Intensidade de campo (F)	Função na estrutura vítrea
Fe	2	0,78	2,10	0,45	Intermediários
Fe	3	0,64	1,96	0,81	
Cu	2	0,72	2,04	0,48	
Ni	2	0,69	2,01	0,50	
Cr	3	0,61	1,93	0,81	

Os valores obtidos para os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} 0,45 e 0,78 respectivamente, ficaram bem próximos dos valores tabelados já apresentados na Tabela 3.5 [47], o que levou a aceitação dos valores calculados e permite inferir que os demais elementos também possuem função intermediária na formação do vidro, característica de substâncias comumente empregadas como colorantes.

Desta forma, com base na teoria de Dietzel e nos resultados da análise mineralógica realizada, podemos inferir que a coordenação desses metais na estrutura vítrea ocorra de forma desordenada e a longas distâncias, justificando a inexistência de estruturas cristalinas com metais na estrutura dos materiais vitrocerâmicos produzidos. Apesar da ausência destas fases cristalinas com metais, os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação/solubilização (Tabelas 5.1, 5.2), aliados a coloração esverdeada dos materiais vitrocerâmicos produzidos indicam que os elementos danosos presentes no lodo galvânico devem estar presos na matriz vítrea de forma amorfa.

5.4. AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EMANADAS

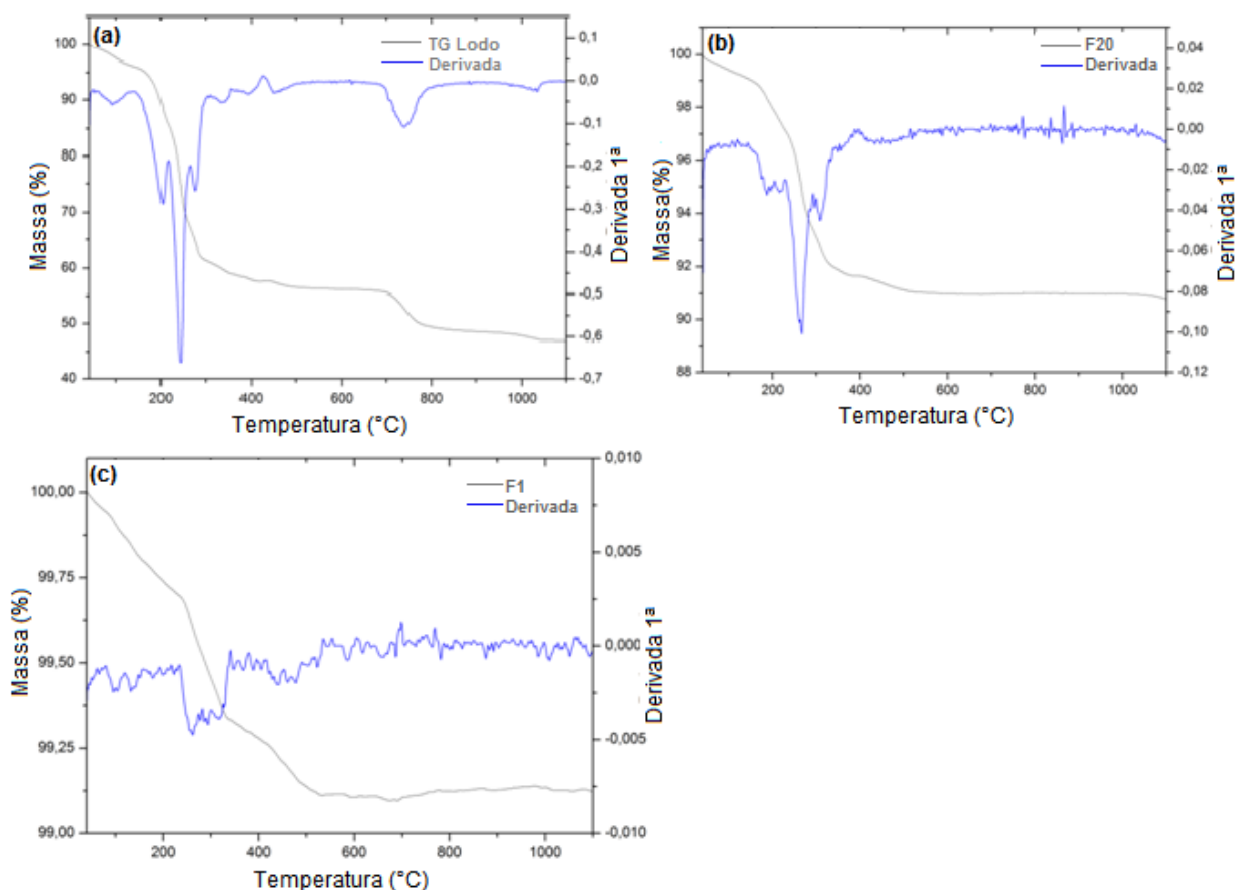
A formação de poros detectada nos corpos vitrocerâmicos produzidos gerou a necessidade de estudos com relação às emissões gasosas, uma vez que este fenômeno se deve a transformações térmicas inerentes ao processo de produção dos materiais.

Para o conhecimento destas emissões gasosas foram realizadas análises térmicas mais minuciosas do lodo galvânico e das formulações F1 e F20, que representaram as quantidades mínimas e máximas de lodo empregado nas formulações (1% e 20%).

Essas análises foram realizadas em termobalança acoplada a espectrômetro de massa e espectrofotômetro de Infravermelho e permitiram verificar de forma concomitante à análise térmica, a emissão gasosa ocorrida durante as queimas das amostras analisadas. Os resultados das três técnicas foram analisados individualmente e após, foram comparados entre si para identificação dos gases emanados do processo de queima.

A Figura 5.13 apresenta termogramas de ATG e ATD obtidos para as amostras de lodo galvânico, F1 e F20. Observa-se que os termogramas do lodo e de F20 apresentam curvas de perdas de massa semelhantes, diferindo um pouco nos percentuais: O lodo, nas temperaturas de 202, 244, 277, 447, 739 e 1000 °C apresenta perdas de massa de 12, 25, 36, 45, 47% e 52%; F20, nas temperaturas de 217, 265, 308 e 1000 °C apresenta perdas de massa de 3, 5, 7 e 9%. A DTG de F1 não é bem definida e está de acordo com seu termograma que demonstra perdas de massa muito pequenas ao longo de toda a curva ($\approx 1\%$). Pelas curvas DTG de ambas as amostras pode-se inferir que estas perdas estejam relacionadas a transformações químicas.

Figura 5.13: Curvas TG e DTG das amostras lodo galvânico (a), F20 (b) e F1(c).



Para verificação dessas transformações foi realizada análise desses gases, após análise térmica, por espectrometria de IV e espectrofotometria de massas. Foram plotados gráficos empregando dados coletados a partir de um detector de infravermelho, para algumas temperaturas setadas durante as queimas do lodo galvânico e da formulação F20, apresentados na Figura 5.14. Não foram fornecidos dados da formulação F1.

Apesar de esta técnica ser mais empregada para análise de compostos orgânicos, uma interpretação realizada pelo software OMNIC versão 7.4, permitiu a identificação de picos referentes ao CS_2 com uma correspondência de 80% em relação a material de referência (112- Aldrich vapor phase sample library; 1558,1540 cm^{-1}). Da mesma forma, a identificação do pico de CO_2 (2250 cm^{-1}) está de acordo com *NIST's Chemistry WebBook*. Não foram encontradas referências para os demais picos em fase gasosa.

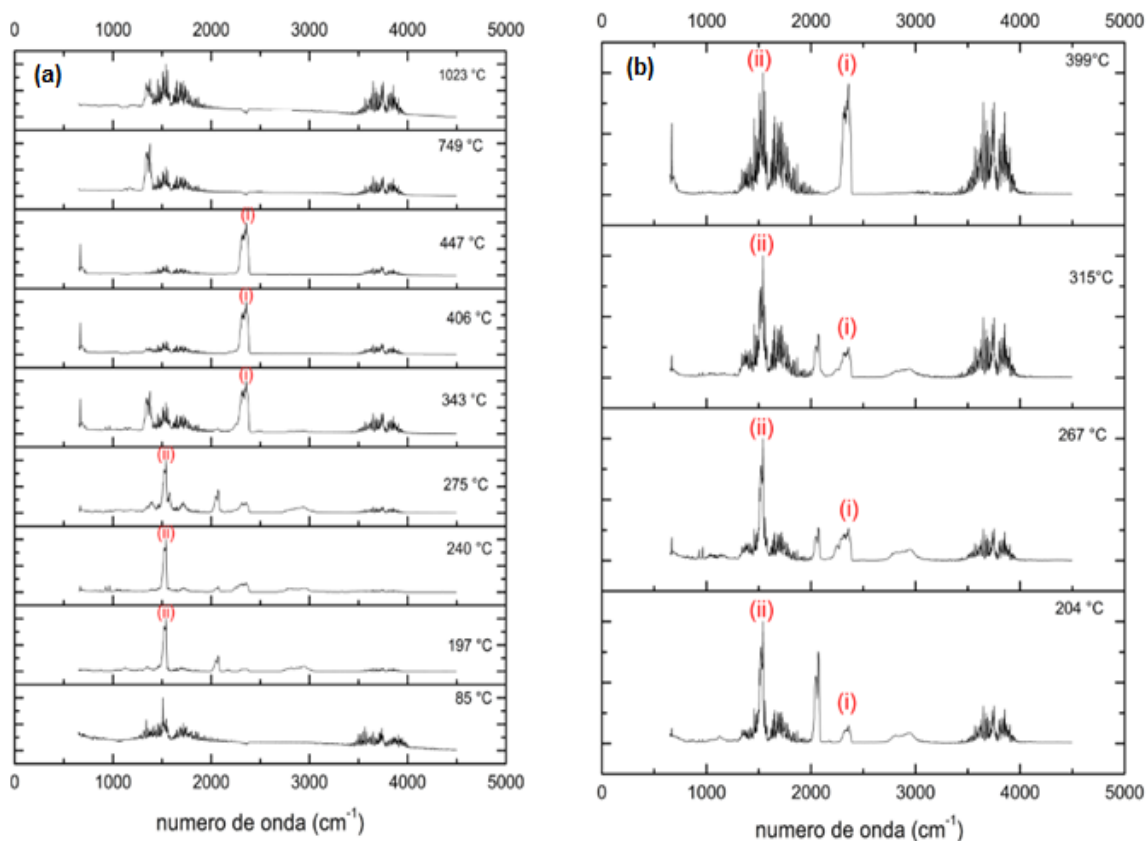


Figura 5.14: Espectros de infravermelho para emissões gasosas oriundas das queimas do lodo galvânico (a) e F20 (b): (i) CO_2 , (ii) CS_2 .

Nos espectros de IV obtidos pode-se inferir que as temperaturas dos picos apresentados e identificados para o lodo galvânico (197, 240, 275°C) e para a formulação F20 (204, 267, e 315 °C) estão de acordo com dados obtidos por TG e DTA, podendo ser indicativos da eliminação de CS₂ e CO₂.

Os mesmos gases emanados foram analisados por um espectrômetro de massas que permitiu mais uma avaliação. Os fragmentos carregados positivamente (m/z) foram identificados nos espectros e comparados com base de dados da NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Esses espectros de massa, oriundos de momentos distintos do processo de queima, registrados em diferentes temperaturas para as amostras F1, F20 e lodo galvânico, respectivamente, estão apresentados nos Anexos 1, 2 e 3. Neles podem ser identificadas as emissões de CO₂, CS₂ e SO₂, caracterizadas por picos que representam fragmentos de massas (m/z).

Os dados obtidos foram organizados e apresentados na Tabela 5.6 onde se pode visualizar para cada amostra, em diferentes temperaturas, a substância correspondente a cada pico e a intensidade de cada um, o que permite também uma inferência com a relação à quantidade de gases produzida.

Tabela 5.6: Dados obtidos a partir dos espectros de massa das emissões gasosas.

Lodo													
Temperaturas (°C)	40	197		242		276			341	397	441	754	1028
Substâncias	-	CO ₂ CS ₂		CO ₂ SO ₂ SO ₂ CS ₂		CO ₂ SO ₂ SO ₂ CS ₂			CO ₂ SO ₂ SO ₂	CO ₂ SO ₂ SO ₂	CO ₂	CO ₂ SO ₂ SO ₂	CO ₂ SO ₂ SO ₂
m/z		44 76		44 48 64 76		44 48 64 76			44 48 64	44 48 64	44	44 48 64	44 48 64
Intensidade relativa		70 80		240 15 15 80		100 15 15 50			70 25 64	135 10 10	170	10 20 20	10 10 10
F1													
Temperaturas (°C)									319				
Substâncias									CO ₂				
m/z									44				
Intensidade relativa									8				
F20													
Temperaturas (°C)			214		269		308			397			1110
Substâncias			C ₂ SO ₂ CS ₂		CO ₂ SO ₂ SO ₂ CS ₂		CO ₂ SO ₂ SO ₂ CS ₂			CO ₂ SO ₂ SO ₂			CO ₂ SO ₂ SO ₂
m/z			44 64 76		44 48 64 76		44 48 64 76			44 48 64			44 48 64
Intensidade relativa			15 3 5		38 8 5 12		22 5 5 5			37 7 7			6 2 2

Dos dados tabelados foram selecionados valores de intensidade para CO₂, SO₂ e CS₂ em m/z, 44, 64 e 76 respectivamente, nas diferentes temperaturas de queima, os quais foram plotados em gráficos apresentados na Figura 5.15.

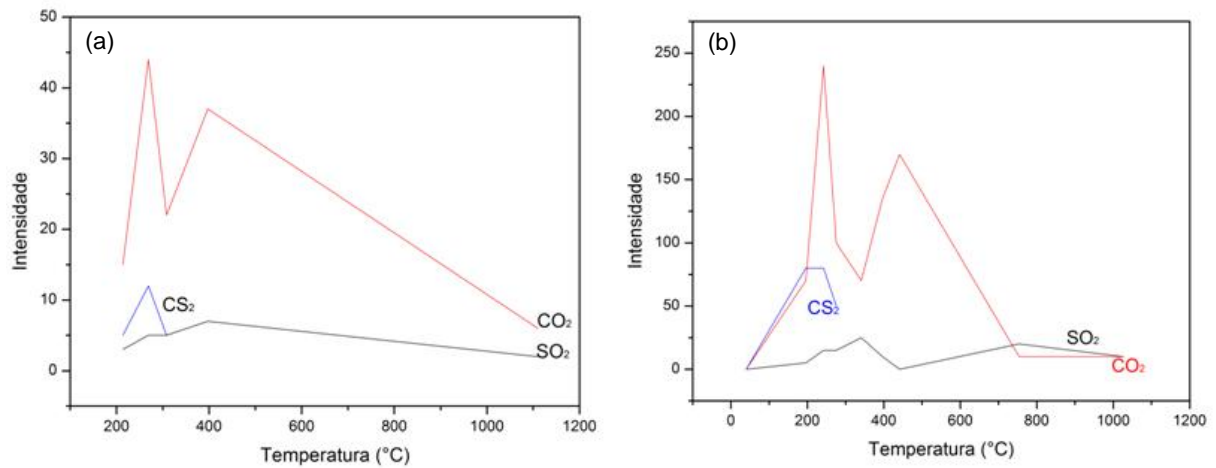


Figura 5.15: Valores de Intensidade para m/z do CO₂, SO₂ e CS₂ oriundos da análise térmica de F20 (a) e do lodo galvânico (b).

Pode-se observar que as emissões gasosas são mais intensas para lodo em relação a F20, sendo CO₂ e SO₂ emitidos durante toda a queima, ao passo que CS₂, aparece apenas entre 200 e 300 °C, para ambas as amostras. Verifica-se ainda que a emissão de CO₂ é mais intensa com relação aos outros gases.

Comparando-se os dados analíticos de espectroscopia de massas, com a espectrofotometria de IV, observou-se coerência com temperaturas onde se identificam CS₂ e CO₂. Os resultados obtidos pelas três diferentes técnicas para o lodo galvânico e para F20 estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dados e observações obtidas dos termogramas (TG/ DTG), espectros de IV, e m/z para o lodo galvânico e F20.

TG	DTG	Temperaturas	IV	m/z
Perda de massa ↓ Lodo 47%	4° Pico	1110	-----	CO ₂ SO ₂
		1028	-----	CO ₂ SO ₂
		754	-----	CO ₂ SO ₂
		739	-----	
		447	---- CO ₂	
		441	-----	CO ₂
F20 7%	3° Pico	399	---- CS ₂ CO ₂	
		397	-----	CO ₂ SO ₂ – CO ₂ SO ₂
		341	-----	C ₆ H ₆
		315	-----	CS ₂ CO ₂
		308	-----	CS ₂ CO ₂ .SO ₂
Lodo 36% F20 5% Lodo 25% F20 3% Lodo 12%	3° Pico	277	-----	
		276	-----	CS ₂ CO ₂ SO ₂
		275	---- CS ₂	
		269	-----	CS ₂ CO ₂ SO ₂
		267	---- CS ₂ CO ₂	
		265	-----	
		244	-----	
		242	-----	CS ₂ CO ₂ SO ₂
		240	---- CS ₂	
		217	-----	
F20 3%	1° Pico	214	-----	CS ₂ CO ₂ SO ₂
		204	---- CS ₂ CO ₂	
		202	-----	
		197	---- CS ₂	CS ₂ CO ₂

Em vermelho – lodo galvânico; em preto – F20

Avaliando-se os dados apresentados e associando-os às características das técnicas empregadas é possível fazer-se algumas inferências. Os picos obtidos a partir da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) demonstram que há decomposição e formação de novos compostos. Este fato, associado às perdas de massa registradas dos termogramas, permite inferir que ocorre formação de gases os quais são emitidos durante a queima. De fato, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas aplicadas, são coerentes e comprovam que há emissão de CO₂ e SO₂ desde o início até o final da queima, sendo maiores as emanações de CO₂, seguidas de CS₂ e SO₂.

Tendo isto em vista fizeram-se então algumas considerações em relação aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pela **Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90**, sendo considerados dois tipos: os padrões primários e os secundários. Os **padrões primários de qualidade do ar** são as concentrações de poluentes que se ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em meta de curto e médio prazo. **Padrões secundários de qualidade do ar** se referem às concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, flora, materiais e ao meio ambiente em geral [27] Na Tabela 5.8 estão apresentados os parâmetros para qualidade do ar conforme legislação.

Tabela 5.8: Poluentes atmosféricos de acordo com CONAMA.

PADRÕES NACIONAIS DE QUALIDADE DO AR Resolução CONAMA n°. 03 de 28/06/1990				
Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário µg/m ³	Padrão Secundário µg/m ³	Método de Medição****
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas*	240	150	Amostrador de Grandes Volumes
	MGA**	80	60	
Partículas Inaláveis (PI)	24 horas*	150	150	Separação Inercial/Filtração
	MAA***	50	50	
Fumaça	24 horas*	150	100	Refletância
	MAA***	60	40	
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas*	365	100	Pararosanilina
	MAA***	80	40	
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora*	320	190	Quimiluminescência
	MAA***	100	100	
Monóxido de Carbono (CO)	1 horas*	40.000	40.000	Infravermelho não Dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas*	10.000	10.000	
Ozônio (O ₃)	1 horas*	9 ppm	9 ppm	Quimiluminescência
		160	160	

* Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.
 ** Média geométrica anual.
 *** Média aritmética anual.
 **** A resolução permite a utilização de método equivalente.

Esta resolução estabelece ainda episódio crítico de poluição do ar quando observada a presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos. Ficam estabelecidos os Níveis de Atenção, Alerta e Emergência. Os critérios são apresentados na tabela a seguir:

CRITÉRIOS PARA EPISÓDIOS CRÍTICOS DE POLUIÇÃO DO AR Resolução CONAMA n°. 03 de 28/06/1990			
Poluente	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas Totais em Suspensão (PTS) µg/m ³ - 24 horas	375	625	875
Partículas Inaláveis (PI) µg/m ³ - 24 horas	250	420	500
Fumaça µg/m ³ - 24 horas	250	420	500
Produto SO ₂ x PTS µg/m ³ - 24 horas	65.000	261.000	393.000
Dióxido de Enxofre (SO ₂) µg/m ³ - 24 horas	800	1600	2100
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂) µg/m ³ - 1 horas	1130	2260	3000
Monóxido de Carbono (CO) Ppm - 8 horas	15	30	40
Ozônio (O ₃) µg/m ³ - 1 horas	400	800	1000

Fonte: Fepam [73]

A queima do lodo galvânico gera alguns desses gases que são transferidos ao meio ambiente e podem causar danos ambientais. SO₂ e CO₂, por exemplo, podem produzir a chuva ácida pela reação com água levando a contaminação do solo e de rios, além da atmosférica [74]. A amostragem de ar para avaliação da concentração desses poluentes prevê tempo de amostragem de 24 h para SO₂, e é realizada em equipamento específico, que foge ao escopo deste trabalho.

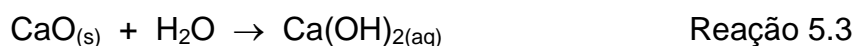
Nesse trabalho, não se objetivou quantificar as emissões destes gases, apenas constatar a emanação dos mesmos; pois se sabe que o simples fato das mesmas ocorrerem, já é indicativo de problema ambiental. Buscou-se, outrossim, capturar e transformar estes gases em Substâncias menos nocivas ambientalmente.

5.4.1 EMISSÕES GASOSAS: REAÇÃO COM OS GASES EMANADOS.

O objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar a possibilidade de minimização dos efeitos ambientais causados pelas emanações gasosas dos materiais vitrocerâmicos produzidos, considerados ambientalmente compatíveis (F1-850, F1-900 e F1-950; F5-950, F5-1000). Este fato foi considerado relevante uma vez que gases danosos podem ser gerados e tornar o processo de produção inadequado às condições ambientais. Foram coletadas emissões das formulações F1-850, F5-950, que além de ambientalmente compatíveis, apresentaram boa conformação (sem expansão, presença de poros ou deformações). Para fins de comparação foram também coletadas emissões das formulações F10-950 e F20-950 apesar de não se apresentarem inertes.

Neste processo, os gases emanados durante a queima dos corpos verdes foram coletados em frascos contendo solução saturada de Ca(OH)_2 mantida em equilíbrio com leito sólido de CaO .

A proposta previu a reação dos gases emanados, com CaO e/ou Ca(OH)_2 com vistas a formação de sais pouco solúveis. O óxido de cálcio em água resulta na formação do hidróxido de cálcio, segundo a Reação 5.3.

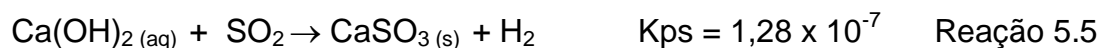


Para esse experimento foi projetada a manutenção da solução de hidróxido de cálcio em seu limite de solubilidade, por isso a mesma foi mantida sobre um leito de CaO . Foram empregados 1,0 g do óxido para 400 mL de água, que dão origem a 3,3 g de Ca(OH)_2 , quantidade que fica além da capacidade de solubilização do hidróxido de cálcio ($1,7 \text{ g.L}^{-1}$).

Era esperada a emissão de CO₂, SO₂ e CS₂, mas foi considerado, que o CS₂, tem ponto de ebulição 46 °C e, portanto, nas condições estabelecidas, estaria já em estado de vapor, reagindo então com oxigênio presente no ar injetado pela bomba levando a formação de CO₂ e SO₂, segundo reação 5.4.



Desta forma, os gases emanados entrando em contato com a solução saturada de Ca(OH)₂ e com CaO, insolúvel, dariam origem a sais pouco solúveis de acordo com as reações 5.5, 5.6 e 5.7.



Os precipitados formados, juntamente com o sólido restante dos frascos coletores, foram filtrados, secados em estufa, moídos em gral de ágata e submetidos à análise por DRX para identificação de fases cristalinas correspondentes aos sais formados.

Como controle do procedimento proposto, foi realizada a queima de enxofre elementar a nas mesmas condições das amostras (950 °C). Por meio de queimas realizadas previamente, estabeleceu-se a massa de 0,2 g de enxofre como referência. A queima de enxofre ocasiona liberação de SO₂ conforme Reação 5.8.



A reação do SO₂ com Ca(OH)₂ ou CaO, leva a formação de CaSO₃ ou CaSO₄ conforme reações 5.5 e 5.6 já apresentadas. O difratograma obtido para os materiais sólidos recolhidos após a queima do enxofre está apresentado na Figura 5.16. Análise realizada empregando o programa X'pert HigScore

permitiu a identificação da fase $\text{CaSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-039-0725), que está de acordo com o esperado.

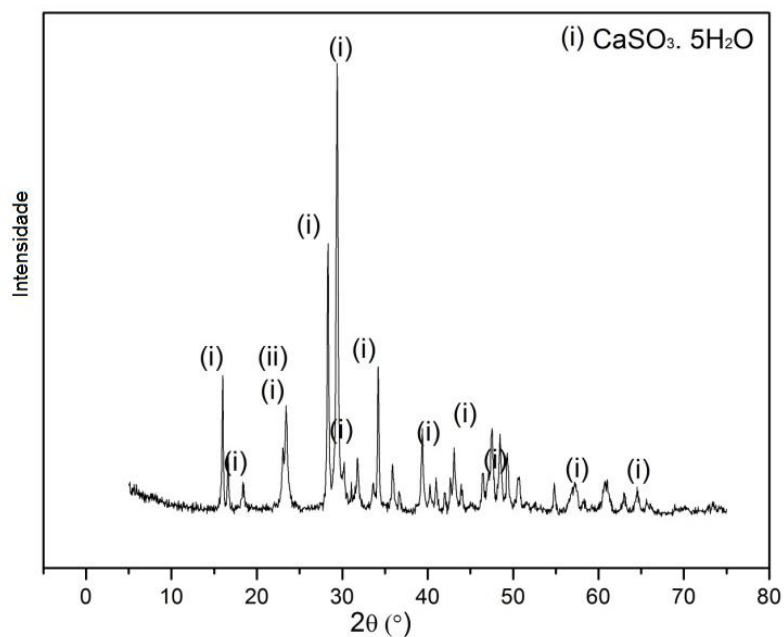


Figura 5.16: Difratoograma obtido no ensaio de captação das emanções gasosas na queima de enxofre elementar.

A quantidade de enxofre estabelecida (0,2 g) foi empregada para a queima das demais amostras. Para isso levou-se em consideração o teor de enxofre (18%) no lodo galvânico e a percentagem deste em cada formulação.

A Tabela 5.9 apresenta as massas aproximadas de material pesado nas queimas em função da quantidade de enxofre estabelecida.

Tabela 5.9: Massas dos materiais empregadas nas queimas e quantidade de enxofre presente.

Material	Massa material (g)	S presente (g)
Lodo	1,0	0,20
F1	80*	0,14*
F5	20	0,20
F10	10	0,20
F20	5	0,20
S puro	0,2	0,20

* Massa menor que necessária por limitação devido ao tamanho da cápsula de alumina.

Na Figura 5.17 estão apresentados os difratogramas obtidos após captura e transformação das emissões gasosas em sais pouco solúveis. Observou-se que para todas as formulações analisadas, houve formação de CaCO_3 (JCPDS 01-072-1652), conforme esperado. Foram também identificadas as presenças de CaO (JCPDS 00-028-0775) e Ca(OH)_2 (JCPDS 00-044-1481), o que está de acordo com o meio reacional empregado. Já sais oriundos de emanações de SO_2 não foram detectados.

Duas considerações podem ser feitas com relação a este resultado. Primeiro: a quantidade de gases sulfurosos emanados é bem menor que a quantidade de gás carbônico, fato observado pela análise dos gases pelas técnicas conjugadas TG/IV/MS. Segundo: a queima de enxofre puro, na mesma quantidade presente nas formulações resultou na captura do gás no sistema proposto, identificado pela formação de sulfito de cálcio, comprovando desta forma a eficiência para a captação dos gases sulfurosos pelo sistema proposto.

Desta forma pode-se inferir que a emanação de CO_2 em quantidades superiores, possa ter interferido na captação dos gases sulfurosos, ou ainda, parte desses gases podem ter ficado retidos na massa vítrea.

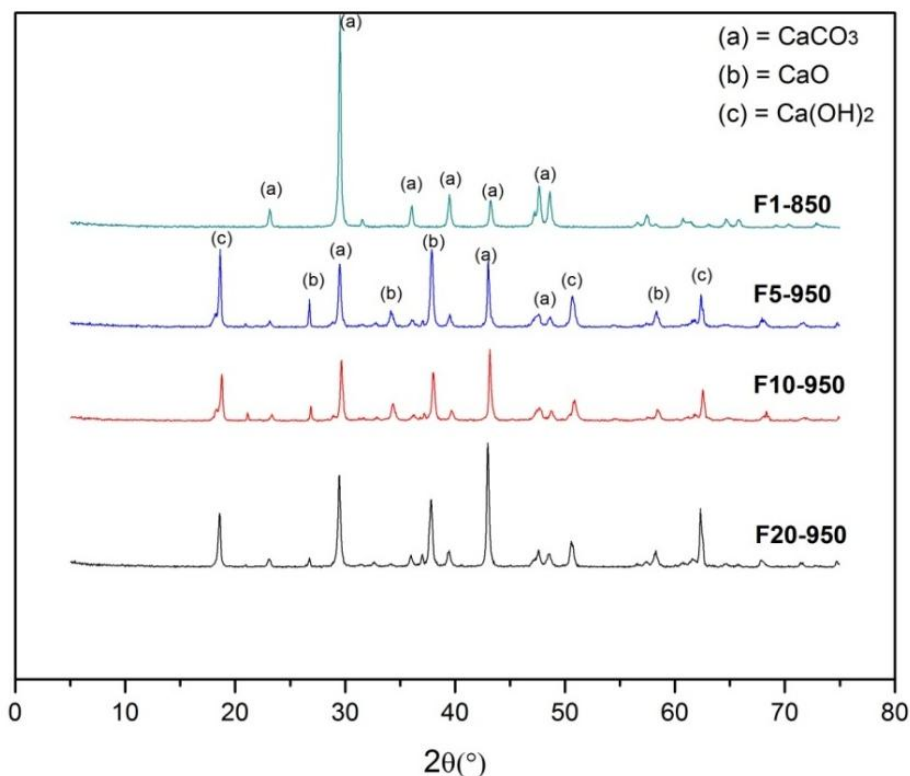


Figura 5.17: Difratomogramas dos sais obtidos no ensaio de captação das emanções gasosas para F1-850, F5-950, F10-950 e F20-950.

O aporte de gases à massa vítrea, na produção de vidros ocorre desde o início do processo, persistindo por diferentes fases. Pode-se tomar como exemplo a incorporação de dióxido de carbono (CO_2), trióxido de enxofre (SO_3), e dióxido de enxofre (SO_2) como produtos de processos decomposição e de redução de compostos, no processamento do vidro. Grande quantidade de gases formados se desprende na forma de bolhas, outra parte se mantém dissolvida [44].

Hurley, 2003 explica a obtenção de espumas vítreas empregando estas mesmas substâncias como agente espumante [64] e diversos trabalhos tem sido desenvolvidos neste sentido [59, 75, 76].

5.4.2 EMISSÕES GASOSAS: METAIS LIBERADOS DURANTE A QUEIMA

Para comprovar a teoria elaborada referente à imobilização dos metais na matriz vítrea, procedeu-se a um novo ensaio de emissões gasosas. Para tanto,

utilizamos a formulação com maior teor de lodo adicionado e que foi classificada como, II B – Inerte, a partir dos ensaios de lixiviação e solubilização, formulação F5. Para coletar os metais liberados durante a queima preparou-se uma solução de ácido nítrico 1% e procedeu-se a queima dos corpos cerâmicos da formulação F5 na temperatura de 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 150 °C.h⁻¹ e com 1h de patamar.

Cabe ressaltar que os parâmetros para qualidade do ar conforme legislação vigente [27] se ocupam de emissões de CO₂, CO, NO₂ e material particulado, não havendo qualquer referência a emissões de metais. No entanto, uma vez realizado o ensaio, e a partir dos resultados obtidos, inferimos a possibilidade destas emissões serem absorvidas em recursos hídricos, o que poderia ser causado pela adsorção em partículas e transporte pela chuva e consideramos a solução de coleta como parâmetro para este caso.

Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados obtidos para análise desta solução de coleta, acompanhados dos limites estabelecidos pela NBR 10004 para extratos solubilizados, bem como limites de detecção do equipamento empregado (ICP–AES). Os resultados indicam que não houve detecção de Cu e Cr na solução de coleta (LD para Cu e Cr = 0,004 mg.L⁻¹). Já os metais Fe e Ni foram detectados podendo ser consideradas, no entanto, em concentrações em nível de elemento traço, considerando a NBR 10004.

Tabela 5.10: Avaliação de emissões gasosas dos corpos cerâmicos da formulação F5 na temperatura de queima 950 °C.

Amostra	Fe (mg.L ⁻¹)	Cu (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Cr _{total} (mg.L ⁻¹)
F5	0,07	< 0,004	0,01	< 0,004
Limites de detecção do equipamento (ICP)				
	0,04	0,004	0,002	0,004
Limites NBR 10004				
Solubilização	0,3	2,0	-	0,05

Estes resultados, portanto, corroboram com a hipótese elaborada a partir dos ensaios de composição mineralógica, onde se verificou que apesar destes

metais (Cr, Fe, Cu e Ni) estarem presentes no lodo e, por conseguinte nas formulações, não houve identificação de fases cristalinas. Portanto, pode-se inferir que os mesmos tenham ficado presos na matriz vítrea.

Ainda considerando a compatibilidade ambiental de todo o processo, verificou-se que as concentrações encontradas para a solução de coleta estão de acordo com parâmetros de potabilidade de água adotados no país [60] e por órgãos internacionais EPA [77] e FAO [78] e ainda atendendo a NBR 10004 [1], conforme apresentado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Parâmetros para potabilidade de água e NBR 10004 –
Parâmetros para extrato solubilizado (mg.L⁻¹).

Elementos	Portaria 2914	FAO	EPA	NBR 1004
Cu	2	1	1,3	2
Zn	5	5	5	5
Ag	-	-	0,10	0,05
Se	-	0,01	0,05	0,01
Cd	0,005	0,003	0,005	0,005
Cr	0,05	0,05	0,1	0,05
Pb	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	0,2	0,2	0,2	0,2
Na	200	200	-	200
Fe	0,3	0,3	0,3	0,3
Mn	0,1	0,1	0,05	0,1

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, podem-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter a imobilização dos elementos danosos presentes no lodo galvânico, de acordo com os limites máximos estabelecidos pela NBR 10004, avaliada através do ensaio de lixiviação - NBR 10005, para os corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações contendo 1 e 5% de lodo galvânico e vidro sodocálcico (F1 e F5).
- Os materiais cerâmicos obtidos com formulação F1 foram classificados como inertes (II B -Inerte) em todas as temperaturas de queima avaliadas (850, 900 e 950 °C). Entretanto, para formulação F5 a imobilização ocorreu apenas nas temperaturas de 950 e 1000 °C.
- A formulação F5 queimada nas temperaturas de 850 e 900 °C foi considerada com características de resíduos não perigosos – Classe II, assim como as formulações F10 e F20 em todas as temperaturas de queima avaliadas (850, 900, 950 e 1000 °C).
- Quanto maior a quantidade de lodo utilizada nas formulações menos efetiva foi a imobilização dos elementos danosos nos corpos cerâmicos investigados.
- Nos corpos cerâmicos estudados foram identificadas as fases mineralógicas cristobalita (JCPDS-01.076- 0939) e silicato de sódio-cálcio (JCPDS-00.023-0671). Estas fases foram detectadas para todas as formulações (F1, F5, F10 e F20), queimadas em 850 °C. Bem como, para a formulação F10 queimada em todas as temperaturas estudadas (850, 900, 950 e 1000 °C). Nenhuma fase cristalina contendo qualquer outro metal pôde ser identificada.
- O aumento da temperatura de queima e quantidade de lodo elevaram a porosidade aberta dos corpos cerâmicos em função da decomposição dos compostos de enxofre e carbono presentes no lodo galvânico.
- A densidade aparente é influenciada pela temperatura de queima e quantidade de lodo. Tende a diminuir com aumento destes parâmetros. A

diminuição da densidade aparente em todos os casos está relacionada com a formação e aprisionamento de gases no interior das amostras.

- Nas emissões gasosas, pôde-se constatar que não houve detecção de Cu e Cr na solução de coleta (LD para Cu e Cr = 0,004 mg.L⁻¹). Já os metais Fe e Ni foram detectados podendo ser consideradas, no entanto, em concentrações em nível de elemento traço, considerando a NBR 10004.
- Para todas as formulações analisadas foi possível minimizar os efeitos ambientais das emissões de CO₂ pela formação de CaCO₃. Sais oriundos de emissões de SO₂ não foram detectados.
- O grau de vitrificação das formulações estudadas se relaciona diretamente com a quantidade de lodo empregada. Formulações com menor quantidade de lodo (até 10% - F10) têm comportamento similar ao vidro, enquanto F20 apresenta comportamento mais refratário. A imobilização dos metais foi possível em formulações com 1 e 5% de lodo (F1 e F5) que apresentam características de sinterização nas faixas de trabalho empregadas.
- A coloração esverdeada das peças cerâmicas obtidas é função da incorporação de metais pesados, tais como Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ e Cr³⁺, que se ligam de forma estável a átomos de oxigênio não-pontantes, na matriz vítrea.
- Os fatores que concorrem para imobilização dos elementos danosos neste estudo são o tamanho dos cátions e suas valências, parâmetros estes que definem a intensidade de campo conforme proposto por Dietzel.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- Digestão as amostras mediante fluorização, e posterior leitura em ICP.
- Verificação da presença dos metais imobilizados na matriz vítrea mediante análise química.
- Investigação da possibilidade de obtenção de material poroso de interesse tecnológico.

REFERÊNCIAS

1. ABNT, *Resíduos Sólidos Classificação*. 2004, Associação Brasileira de Normas Técnicas p. 7.
2. Tang, Y., S.-W. Chan, and K. Shih, *Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials*. Waste Management, 2014. **34**(6): p. 1085-1091.
3. Aydın, A.A. and A. Aydın, *Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **270**: p. 35-44.
4. Chou, I.C., et al., *Electroplating sludge metal recovering with vitrification using mineral powder additive*. Resources, Conservation and Recycling, 2012. **58**: p. 45-49.
5. Silva, A.C. and S.R.H. Mello-Castanho, *Vitrified galvanic waste chemical stability*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 565-570.
6. IPEA. *Relatório sobre Resíduos Sólidos gerados no Brasil*. 2012 [cited 2012 15 nov]; Available from:
<http://ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927relatorioresiduossolidosindustriais.pdf>.
7. ABRELPE, *Levantamento brasileiro de resíduos sólidos*. 2011, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais.
8. CRC, ed. *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*. ed. 76. 2000, CRC Press LLC: Boca Raton.
9. TOXNET, *Toxicology Data Network*, U.S.N.L.o. Medicine, Editor. 2016: Bethesda, Maryland, USA.
10. Pelino, M., *Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials*. Waste Management, 2000. **20**(7): p. 561-568.
11. Karamberi, A., K. Orkopoulos, and A. Moutsatsou, *Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 629-636.
12. Ponsot, I. and E. Bernardo, *Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass*. Journal of Cleaner Production, 2013. **59**: p. 245-250.
13. Binhussain, M.A., et al., *Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials*. Ceramics International, 2014. **40**(2): p. 3543-3551.
14. Lorenzi, A., et al., *Immobilization of iron rich steel industry waste and products characterization*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(1): p. 196-201.
15. Ponsot, I., et al., *Recycling of pre-stabilized municipal waste incinerator fly ash and soda-lime glass into sintered glass-ceramics*. Journal of Cleaner Production, 2015. **89**: p. 224-230.
16. Wei, Y.-L., S.-H. Cheng, and G.-W. Ko, *Effect of waste glass addition on lightweight aggregates prepared from F-class coal fly ash*. Construction and Building Materials, 2016. **112**: p. 773-782.
17. Zhu, M., et al., *Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass*. Construction and Building Materials, 2016. **112**: p. 398-405.
18. POKORNY, A., *Obtenção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodocálcico e calcário dolomítico como agente espumante.*, in *Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)*. 2006, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 116.
19. Qian, G., et al., *Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 955-960.

20. Rashad, A.M., *Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement*. Construction and Building Materials, 2014. **72**: p. 340-357.
21. BRASIL, *LEI 12305*. 2012, CASA CIVIL DA PRESIDÊNCIA DA REPUBLICA.
22. NOHARA, J.J., et al. (2005) *GS-40- Resíduos Sólidos: passivo ambiental e reciclagem de pneus*. THESIS **3**, 21-57.
23. ABNT, *Resíduos sólidos – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*, in *NBR 10006*. 2004, Associação Brasileira de Normas técnicas. p. 7.
24. CONAMA, C.N.d.M.A.-. *RESOLUÇÃO n° 420*. 2009, DOU - Diário Oficial da União. p. 81 a 84.
25. FEPAM, F.E.d.P.A.-. *PORTARIA n° 85*. 2014, FEPAM: Porto Alegre.
26. CONAMA, C.N.d.M.A.-. *RESOLUÇÃO n° 396*. 2008, Diário Oficial da União - DOU. p. 64 a 68.
27. CONAMA, V.N.d.M.A.-. *RESOLUÇÃO n°3*. 1990, Diário Oficial da União - DOU. p. 15937 a 15939.
28. TOCHETTO, M.R.L., *IMPLANTAÇÃO DE GESTÃO AMBIENTAL EM GRANDES EMPRESAS COM ATIVIDADE GALVÂNICA NO RIO GRANDE DO SUL*, in *Escola de engenharia*. 2004, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 161.
29. SANTOS, W.A.T. *GALVANOPLASTIA DE METAIS PRECIOSOS*. Minicursos 2010 [cited 2914 20 jul]; Available from: [http://www.crq4.org.br/sms/files/file/galvano_mpreciosos_2010%20\[Modo%20de%20Compatibilidade\].pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/galvano_mpreciosos_2010%20[Modo%20de%20Compatibilidade].pdf)
30. SANTOS, M.S., *BIJUTERIAS*, CETESB, Editor. 2005, CETESB: São Paulo.
31. COLARES, J.G.C.S.J., E. J.; COLARES, E. C. G.; COSTA, O. S., *ESTUDO DE CASO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS NOPROCESSO DE GALVANOPLASTIA*, in *VIII Seminário de iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação*. 2010, Universidade Estadual de Goiás: Goiania.
32. PIVELI, R.P.K., M.T., *Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físicos- Químicos*, ed. ed. 2006, São Paulo: Abes. 285.
33. PIMENTEL, M.A.S., *CONTROLE DA DOSAGEM DE METABISULFITO DE SÓDIO EM EFLUENTES CONTENDO CROMO HEXAVALENTE*. 2003, Escola Nacional de Saúde Pública: Rio de Janeiro. p. 117.
34. EPA, *Technology for Treatment of Effluents of Metal Finishing Industries: Sulfide Precipitation*. 1978, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.: Washington.
35. Garcia-Valles, M., et al., *Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process*. Chemosphere, 2007. **68**(10): p. 1946-1953.
36. Li, C.-T., et al., *Vitrification of Chromium Electroplating Sludge*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(8): p. 2950-2956.
37. Huang, R., et al., *Recovery of valuable metals from electroplating sludge with reducing additives via vitrification*. Journal of Environmental Management, 2013. **129**: p. 586-592.
38. Basegio, T.M., *Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M*. 2004, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 134.
39. Alves, L.C. and E.S.M. Seo, *Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental*. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2014. **19**: p. 423-434.
40. Nevers, N.d., *Air Pollution Control Engineering*. 2 ed. 2010, Long Grove, USA: Waveland Press, INC. 587.
41. Benvenuti, E.V., *Química Inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos*. 2003: Editora da UFRGS. 221.

42. Callister, W.D., Rethwisch, David G., *Materials science and engineering: an introduction*. 9 ed. 2014. 960.
43. Lee, J.D., *Química inorgânica não tão concisa*. 1996, Londres: Chapman & Hall.
44. Navarro, J.M.F., ed. *El Vidrio*. 3a ed ed. 2003, ARTEGRAF. S.A.: Madrid 685.
45. Atkins, P.W. and L. Jones, *Princípios de Química - 5.Ed.: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 2009: Bookman.
46. Akerman, M., *Natureza, estruturas e propriedades do vidro*. 2000, CETEV - Saint-Gobain.
47. Fernandes, M.H.F.V., *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*. 1999.
48. Toffoli, S., *Estrutura e formação dos vidros*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - METMAT*. 2013, Escola politécnica da Uiniversidade de São Paulo: São Paulo. p. 42.
49. Matsinhe, J.V., *Formulação de materiais vitreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: efeito de fundentes.*, in *Posgraduate program in Chemical Engineering - Technological Center*. 2012, UFSC: Florianópolis. p. 114p.
50. Akerman, M., *A elaboração do vidro*. 2015, Saint Gobain - CETEV. p. 25.
51. Akerman, M., *Introdução ao vidro*. 2013, Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro - ABIVIDRO. p. 53.
52. Abreu, W.M., *Estudo da Temperatura de Transição Vítea (T_g) em vidros Orgânicos: Mel, Corante Caramelo e Frutose.*, in *Rede Temática em engenharia de Materiais 2008*, Univesidade Estadual de Minas Gerais - UEMG: Ouroi Preto. p. 187.
53. Yoshimura, H.N., S. Guedes, and C. Fredecicci, *Dielétrico de vidro de elevada confiabilidade mecânica e termomecânica produzido por têmpera de dois estágios (têmpera térmica + troca iônica)*. *Matéria* (Rio de Janeiro), 2009. **14**: p. 845-860.
54. CEBRACE. *O vidro*. 2015 [cited 2015 08 abr. 2015]; Available from: <http://www.ceap.br/material/MAT10052011151508.pdf>.
55. Constantino, M.G., G.I.L.V.J. Da Silva, and P.M. Donate, *Fundamentos de Química Experimental Vol. 53*. 2004: EDUSP.
56. Colombo, P., et al., *Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003. **7**(3): p. 225-239.
57. Rocca, A.C.C., *Resíduos sólidos industriais*. 1993: CETESB.
58. Cook, E.R. and B. Batchelor, *Chapter 4 Stabilization/solidification of hazardous wastes in soil matrices*, in *Advances in Porous Media*, M.Y. Corapcioglu, Editor. 1996, Elsevier. p. 307-359.
59. Weitzman, L., *Factors for selecting appropriate solidification/stabilization methods*. *Journal of Hazardous Materials*, 1990. **24**(2): p. 157-168.
60. Yousuf, M., et al., *The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems*. *Waste Management*, 1995. **15**(2): p. 137-148.
61. Quevauviller, P., et al., *Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment*. *Science of The Total Environment*, 1996. **178**(1): p. 133-139.
62. ABNT, *Resíduos sólidos – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*, in *NBR 10005*. 2004, Associação Brasileira de Normas técnicas. p. 20.
63. EPA, *Acid digestion of sediments, sludges and soils*. 1996, Method 3050B - Environmental Protection Agency.
64. HURLEY, J., *A UK Market survey for foam glass*. 2003, WRAP: Banbury. p. 114.
65. Sánchez-Muñoz, L., et al., *Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento*. *Cerâmica*, 2002. **48**: p. 217-222.
66. Lebullenger, R., et al., *Glass foams for environmental applications*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. **356**(44-49): p. 2562-2568.

67. König, J., R.R. Petersen, and Y. Yue, *Influence of the glass–calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(6): p. 1591-1598.
68. Andrea Pokorny, J.V., Carlos Pérez Bergmann, *Influence of heating rate on the microstructure of glass foams*. Waste management & research, 2011. **29**(2): p. 173-179.
69. Basegio, T., et al., *Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(2): p. 1156-1164.
70. Müller, M., J.C. Villalba, and F.J. Anaissi, *Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃. 6H₂O] e [Fe (NO₃) 3.9 H₂O] com análise morfológica e química do produto final*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 2014. **35**(1): p. 9-14.
71. Sheffler, M.C., Paolo, *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, J.W. Sons, Editor. 2005.
72. Basegio, T., et al., *Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 604-611.
73. FEPAM. *Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais*. 2012 [cited 2012 15 nov]; Available from: <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>.
74. BAIRD, C., *Química ambiental*. 2011, Porto Alegre: Bookman. 844.
75. Mugoni, C., et al., *Design of glass foams with low environmental impact*. Ceramics International, 2015. **41**(3, Part A): p. 3400-3408.
76. Bai, J., et al., *Preparation of foam glass from waste glass and fly ash*. Materials Letters, 2014. **136**: p. 52-54.
77. FAO, Chapter 2 - *Water quality monitoring, standards and treatment*, Available from: <http://www.fao.org/docrep/X5624E/x5624e05.htm>.
78. EPA, Environmental Protection Agency. *National primary drinking water regulation*. Available from: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-egulations#inorganic>.

ANEXOS

ANEXO I

Espectro de massa da formulação F1

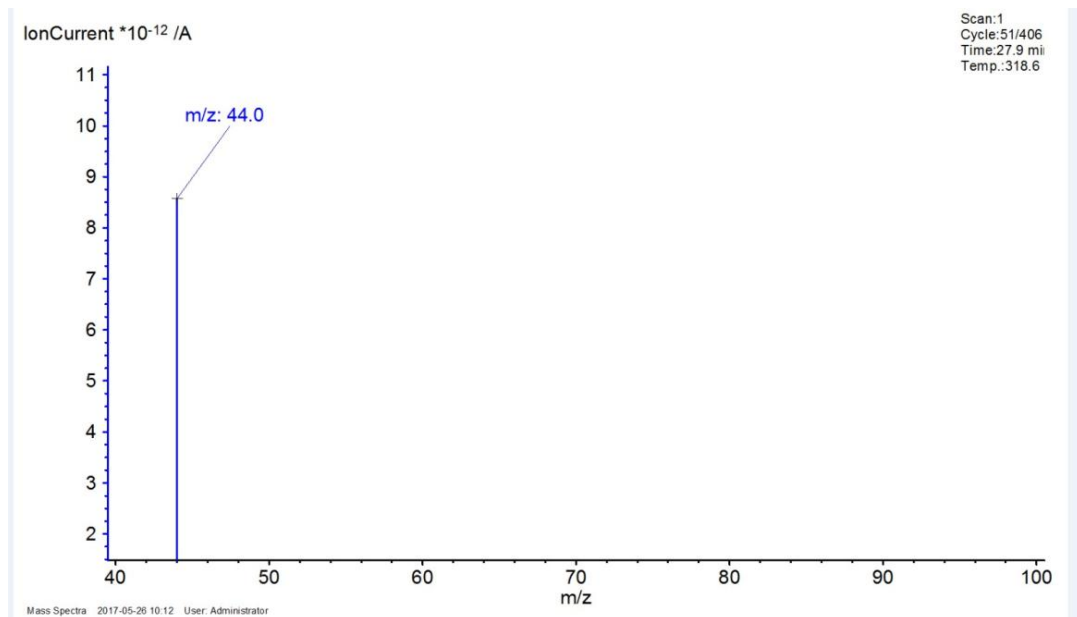


Figura 1 - Espectro de massas da formulação F1, temperatura de 318,6 °C

ANEXO II

Espectros de massas da formulação F20

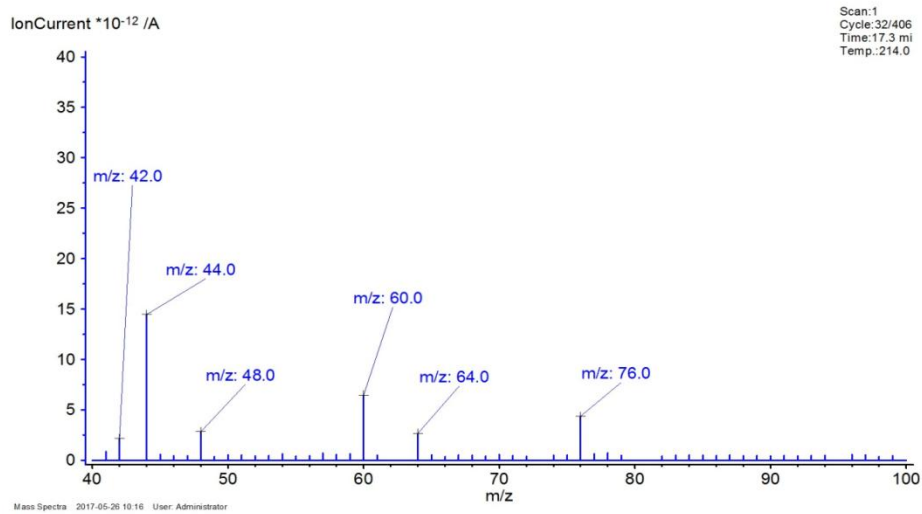


Figura 1: Espectro de massas da formulação F20, temperatura de 214,0 °C

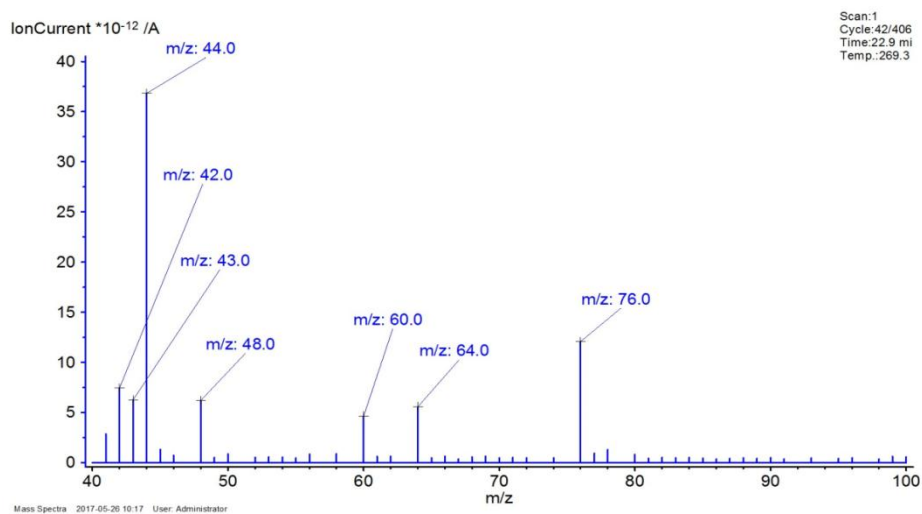


Figura 2: Espectros de massas da formulação F20, temperatura de 269,3 °C.

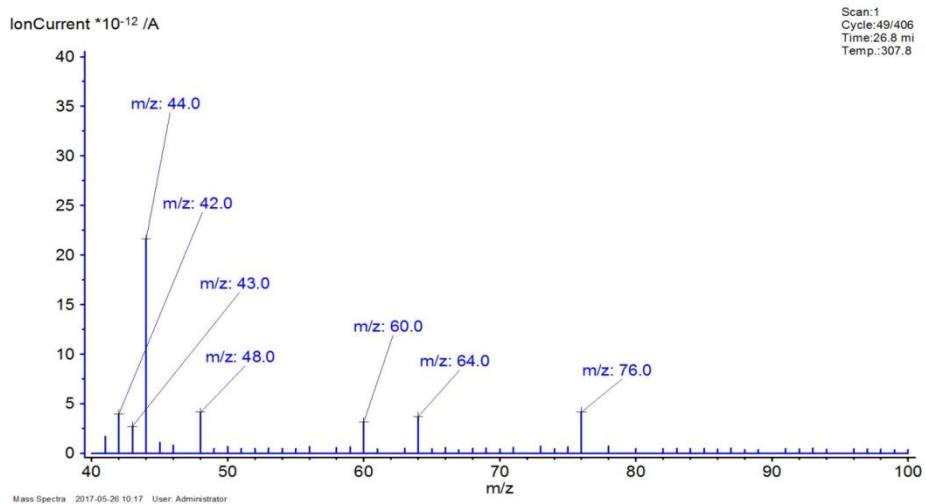


Figura 3: Espectro de massas da formulação F20, temperatura de 307,8 °C.

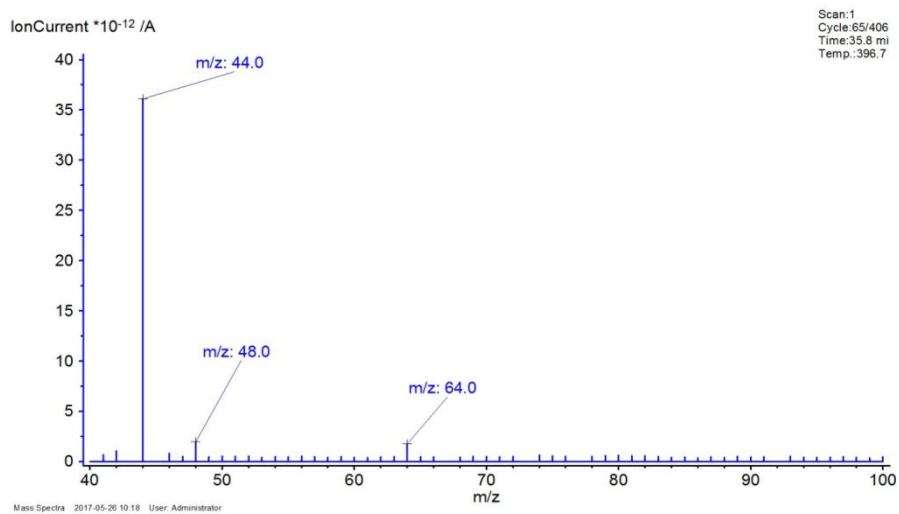


Figura 4: Espectro de massas da formulação F20, temperatura de 396,7 °C.

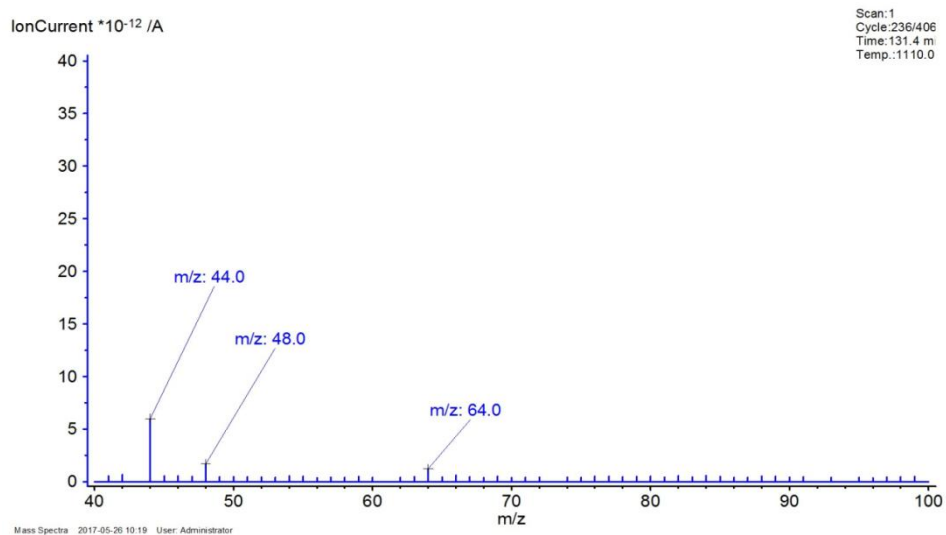


Figura 5: Espectro de massas da formulação F20, temperatura de 1.110,0 °C.

ANEXO III

Espectros de massas do galvânico

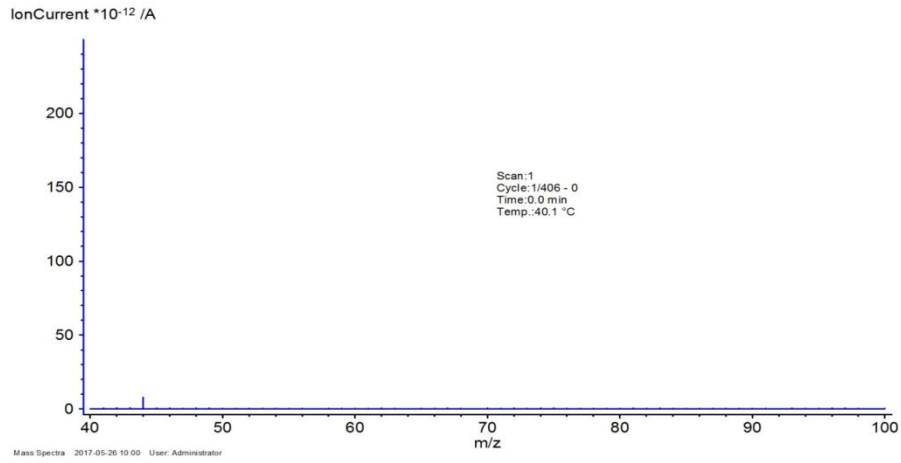


Figura 1: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 40,1 °C.

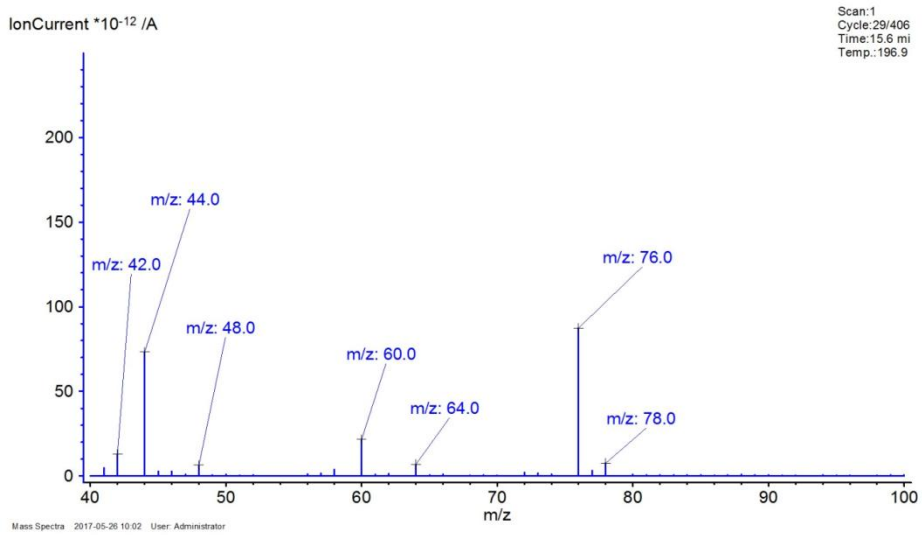


Figura 2: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 196,9 °C.

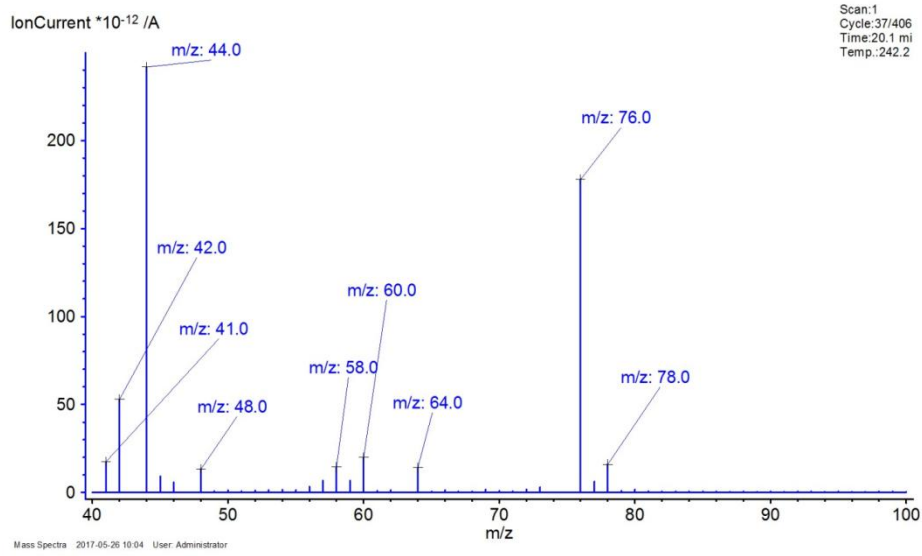


Figura 3: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 242,2 °C.

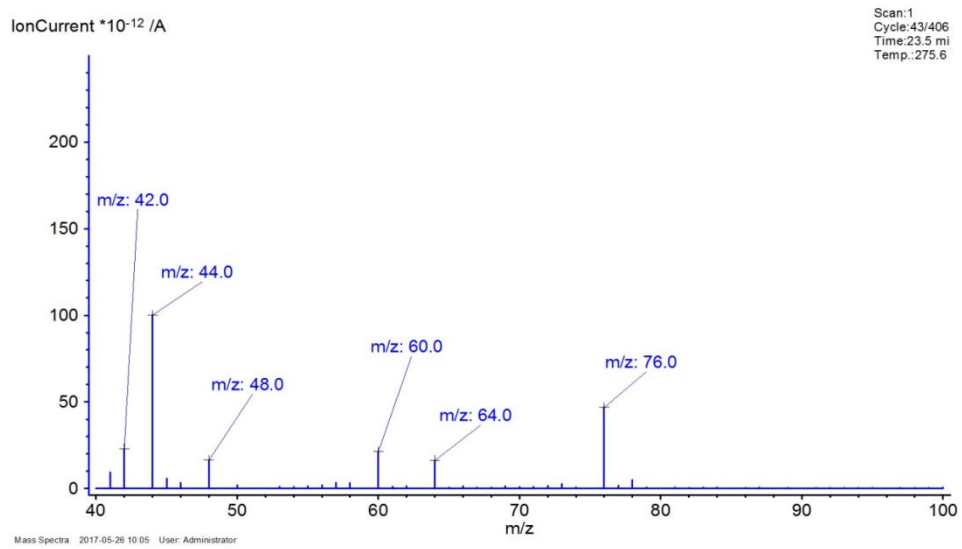


Figura 4: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 275,6 °C.

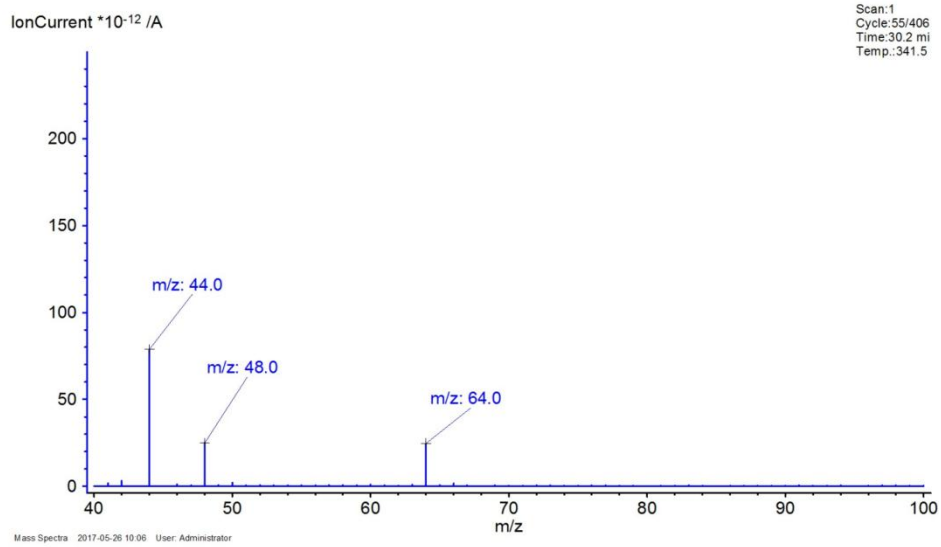


Figura 5: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 341,5 °C.

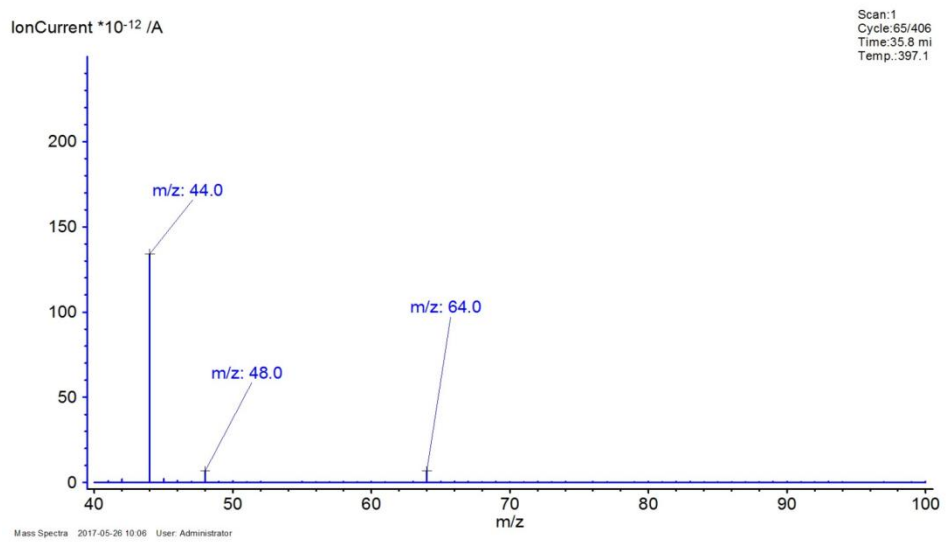


Figura 6: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 397,1 °C.

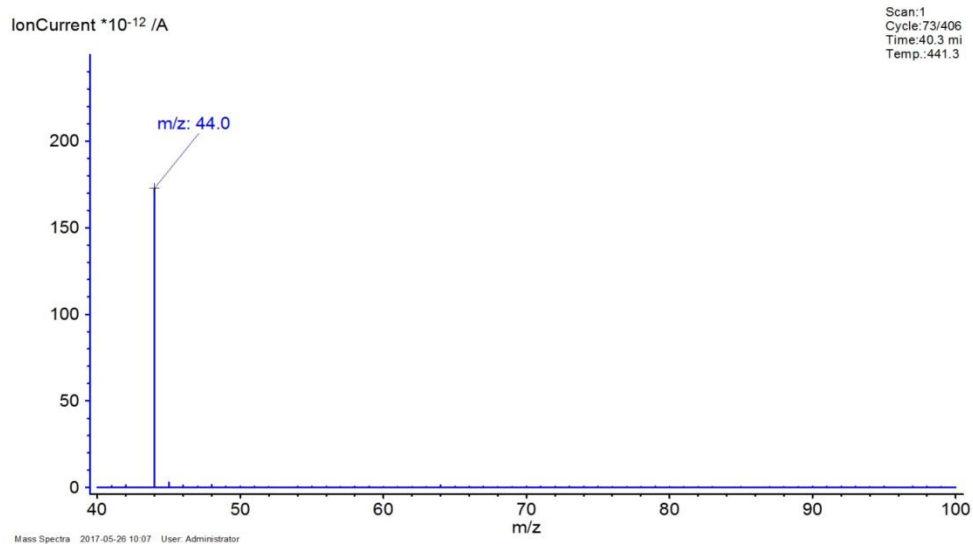


Figura 7: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 441,3 °C.

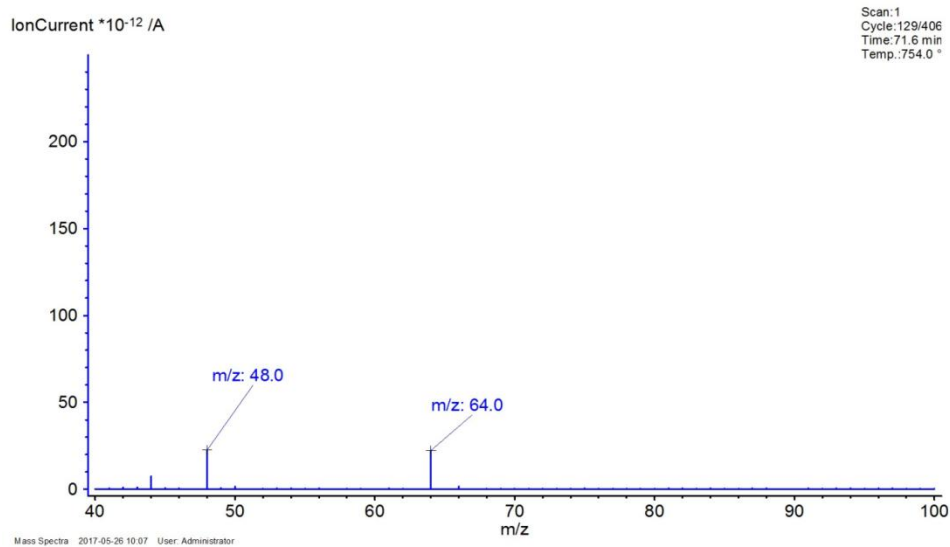


Figura 8: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 754,0 °C.

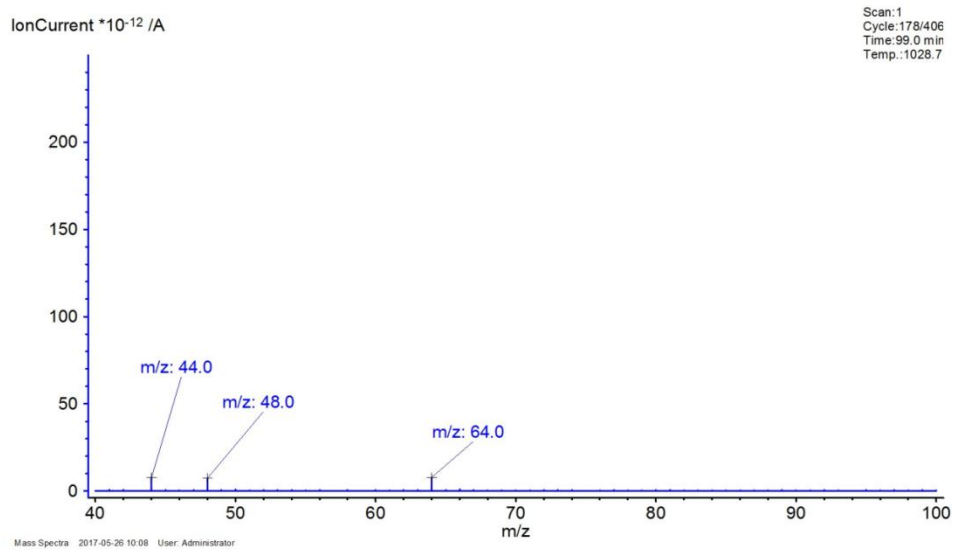


Figura 9: Espectro de massas do lodo galvânico, temperatura 1028,7 °C.