

## **Vidros Obtidos a Partir de Resíduos Sólidos Galvânicos**

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

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – ICMM/Madrid, Espanha.

**Resumo:** O processo de incorporação de resíduos sólidos galvânicos em uma matriz de alta estabilidade química foi estudado. Foram preparadas composições contendo até 50% de resíduo sólido galvânico modificando-se a composição básica dos vidros soda-cal-borosilicato. Após a fusão, à temperatura de 1300°C, os vidros foram caracterizados pelas técnicas de Espectrometria de emissão por plasma (ICP), Microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX), microscopia óptica, Ressonância nuclear magnética (RNM), Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e Difração de raios-X (DRX). A estabilidade química foi avaliada por ensaios de ataque hidrolítico. Verificou-se a participação de metais de transição na formação da rede vítrea. Os vidros contendo 40% de resíduo galvânico demonstraram uma alta estabilidade química, similar a de um vidro soda-cal comercial.

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

### **1. Introdução**

Atualmente, buscar o desenvolvimento sustentável é considerado uma importante estratégia para o desenvolvimento social, técnico, e melhora da qualidade econômica para os investimentos presentes e futuros. O conceito de desenvolvimento sustentável está relacionado com um amplo espectro de ações, sendo uma das mais importantes a mitigação das emissões de resíduos perigosos na biosfera. Muitos destes resíduos sólidos são considerados perigosos por conterem metais pesados, cuja presença na biosfera possui conhecido efeito deletérios à saúde humana. O cromo hexavalente

(Cr<sup>6+</sup>) contido no resíduo galvânico, por exemplo, tem efeito carcinogênico <sup>(1-2)</sup>. Outros resíduos, tais como finos de sílica e lamas de corte e polimento de rochas graníticas, embora quimicamente inertes, apresentam-se como perigosos por provocarem doenças respiratórias e, pela grande quantidade gerada.

A reciclagem de um resíduo direcionando o uso para a matéria prima original (reciclagem primária), é possível apenas em um limitado número de casos. A obtenção de novos produtos a partir de resíduos industriais (reciclagem secundária) é em muitos casos, a melhor alternativa. Produtos cerâmicos baseados em resíduos como matérias primas, pode ser uma atraente opção <sup>(1,3-4)</sup>.

Os processos industriais de vitrificação simulam rochas vulcânicas naturais e têm sido aplicados e/ou estudados para o tratamento de resíduos radioativos <sup>(5)</sup> e, também na inertização de cinzas provenientes de incineradores de resíduos urbanos <sup>(3)</sup>. Este processo, também pode ser utilizado para a inertização de resíduos galvânicos (Cr, Ni, Zn, Cu, Pb) <sup>(6,7,8)</sup>. O objetivo deste trabalho é estudar a obtenção de vidros de silicato, que atendam às solicitações de proteção ambiental, tendo como função a incorporação e inertização, em sua estrutura, de resíduos sólidos industriais perigosos à saúde humana e ao meio ambiente.

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Materiais**

Resíduo sólido galvânico semi-seco (RSG). Devido à sua composição (Cr, Cu, Ni, Zn, etc), é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004 <sup>(9)</sup>.

Resíduos finos sílica. Devido à sua baixa granulometria, é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004 <sup>(9)</sup>.

Resíduo de corte de rochas graníticas. Embora de baixa toxicidade, por ser gerado em grandes quantidades, torna-se nocivo ao equilíbrio ambiental.

Reagentes. Os reagentes utilizados neste estudo, de pureza comercial, foram: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Nuclear, 95,0 % em massa; NaOH - Nuclear, 97,0 % em massa); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carlo Erba, 99,0% em massa; CaO - Nuclear, 95,0 %em massa; H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> - Química Moderna, 97,0% em massa; e, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alcoa A1000.

## 2.2. Metodologia

A formulação dos vidros foi realizada tendo como critério o uso de temperaturas de fusão  $\leq 1300^\circ\text{C}$  <sup>(6,7,8)</sup>, de forma a se evitar a sublimação de Cr, Ni, Cu ou Zn. Deste modo calculou-se cinco composições de vidro soda-cal-borosilicato utilizando os resíduos finos de sílica e de corte de granito, tendo como base de cálculo, os diagramas de equilíbrio dos sistemas  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  <sup>(10)</sup> (Fig. 1a) e  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  <sup>(11)</sup> (Fig. 1b). A concentração de CaO (óxido modificador  $\text{R}^{2+}$ ) variou de 5 a 25 % em massa. Estas composições foram denominadas T05C, T10C, T15C, T20C e T25C de acordo com o conteúdo de CaO e estão também representadas na Figura 1. Estes vidros serão citados neste trabalho como os da série TC

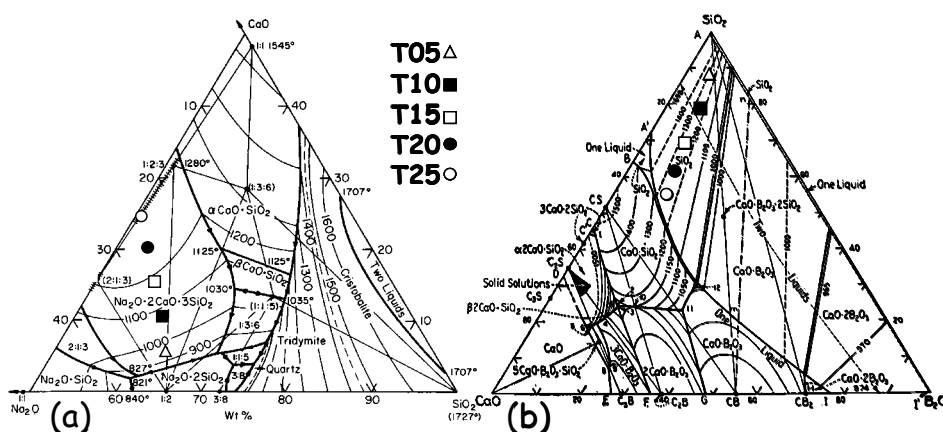


Figura 1 - (a) Diagrama  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$  <sup>(9)</sup> e; (b) Diagrama  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{SiO}_2$  <sup>(10)</sup>.

Para incorporar o resíduo galvânico (RSG) nesta série de vidros, o  $\text{Ca}^{2+}$  foi substituído na formulação pelos óxidos de metais de transição presentes no mesmo, considerando a equivalência molar dos cátions e a valência típica destes metais, no vidro ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Por exemplo, 1,0 mol  $\text{Cr}^{3+}$  equivalente a 1,5 mol de  $\text{Ca}^{2+}$ ; 1,0 mol  $\text{Ni}^{2+}$  equivalente a 1,0 mol de  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. Estas composições foram respectivamente denominadas como T05R, T10R, T15R, T20R e T25R. Estes vidros serão citados neste trabalho como os da série TR. Todas as composições são apresentadas na tabela 1.

As composições foram fundidas a 1300°C por duas horas em cadinhos de alta alumina em um forno vertical. Os vidros foram moldados em barras (10x10x50) mm e recozidos 500°C for 2 h.

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

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

A caracterização dos mesmos foi realizada utilizando as técnicas de DRX (Bruker AXS D8-Advance, Madison, USA), microscopia óptica (Leica Microsystems GmbH - DM RM, Heerbrugg, Switzerland), Espectrometria de ressonância nuclear magnética, RNM-MAS (Bruker – Advance 400 – 9.4 Tesla, Kaelsruhe, Germany), microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios X, MEV-EDX (Jeol Ltd. 6400 – INCA Oxford Instruments, Tokyo, Japan), espectrometria de emissão fotoeletrônica de raios-X, XPS (VGS ESCALAB 210, Seoul, Korea), com fonte monocromática de raios-X Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV.), e Espectrometria de Emissão por Plasma ICP (Varian Inc. Liberty 2000, Palo Alto, USA). A resistência química dos vidros obtidos foi avaliada pelo método de resistência hidrolítica descrito por Day<sup>(12)</sup>.

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1. Estrutura dos vidros**

Os resíduos industriais foram caracterizados quanto a sua composição química elementar pela técnica de Fluorescência de Raios-X. A sílica está presente em todos os resíduos industriais utilizados neste estudo. O conteúdo de SiO<sub>2</sub> é majoritário nos resíduos de finos de sílica (98,0% em massa), no de corte de granito (71,4% em massa), e no lodo galvânico (22,0% em massa). Observa-se também, no lodo

galvânico, a presença de CaO (14,0% em massa), de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21,0% em massa), de CuO (6,9% em massa), NiO (13,0% em massa), ZnO (4,7% em massa) e PbO (1,3% em massa).

Os difratogramas de Raios X correspondentes à série dos vidros TC (os modificados com cálcio) indicam estrutura amorfa característica para os vidros silicatos. Contudo, os difratogramas correspondentes aos vidros da série TR (os incorporados com resíduo galvânico) apresentados na fig. 2a detectam a presença das fases Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com picos mais intensos observados nos vidros T20R e T25R.

Nos vidros T25R observou-se a segregação de precipitados esféricos, com brilho metálico, com até 3mm de diâmetro. Os difratogramas de raios-X (fig. 2b), e as observações realizadas por microscopia eletrônica de varredura, em superfície polida revelaram uma estrutura de dendritas de Cu<sub>2</sub>S, em uma matriz de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S.

Provavelmente estas fases são formadas a partir de um líquido segregado, portanto imiscível no líquido matriz original, durante os processos de fusão/resfriamento dos vidros silicatos constituídos com RSG. Estima-se que, a cristalização destas fases, ocorra durante no resfriamento no intervalo de temperatura entre 1000 e 725 °C, como indicado no o diagrama de equilíbrio para o sistema Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>S<sup>(13)</sup>.

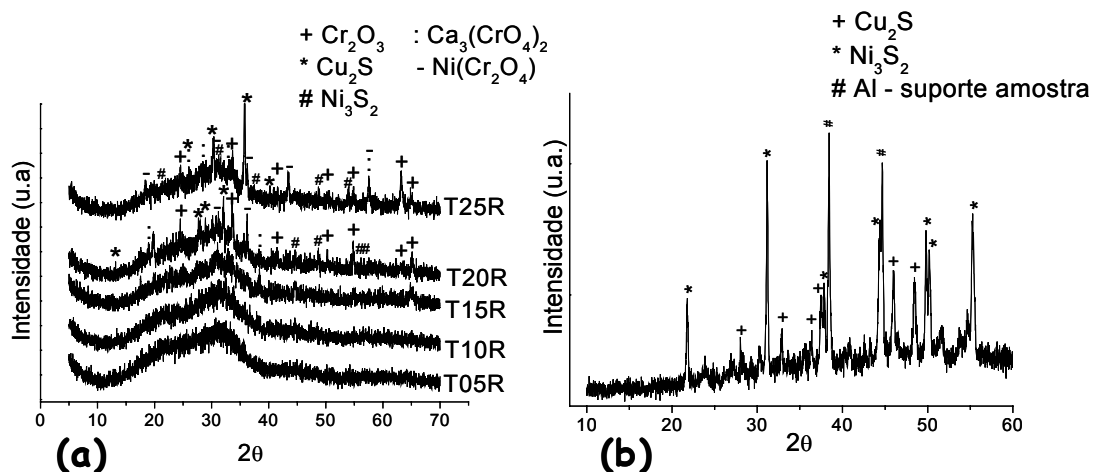


Figura 2 - Espectrogramas de raios-X: (a) vidros T05R, T10R, T15R, T20R e T25R; e, (b) macro-cristais observados na amostra T25R.

Os resultados do ensaio por ICP dos vidros T15R, T20R e T25R indicam uma perda negligenciável dos metais de transição durante a fusão.

A figura 3 mostra uma micrografia obtida em microscópio óptico, de luz transmitida à partir de uma amostra do vidro T20R, preparada em lâmina delgada ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ). Observa-se nesta micrografia, a presença de cristais de cromita na forma de plaquetas hexagonais. Este resultado é consistente com as observações por MEV-EDS da amostra T20R, a qual indica um significativo decréscimo no conteúdo de cromo na matriz vítrea, em comparação com sua composição nominal (de 7,6 para 2,2 % em massa).



*Figura 3* – Micrografia por transmissão óptica do vidro T20R

A estrutura local dos vidros foi estudada por espectroscopia de MAS-NMR (fig. 4). Os espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR dos vidros analisados constituem-se de uma componente central em conjunto com vários picos de bandas laterais, separadas pela taxa de rotação expressa em c/s. Nos vidros T10C e T20C, a principal componente foi detectada à  $-86.5 \text{ ppm}$ , e, corresponde ao arranjo tetraédrico do Si em cadeias (arranjos  $\text{Q}^2$ ). Nos espectros correspondentes aos vidros T10R e T20R, a intensidade e a espessura dos picos correspondentes aos diferentes componentes cresce consideravelmente em consequência da incorporação dos cátions paramagnéticos presentes no resíduo galvânico. Na amostra T20R, o pico principal desloca-se para  $-90 \text{ ppm}$  e uma nova componente a  $-110 \text{ ppm}$ , devido a segregação da sílica foi também detectada.

Os espectros  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR dos vidros analisados (Fig. 4b) são formados por duas componentes, uma por volta de 17 ppm e outra simples a 0,1 ppm que pode ser atribuída respectivamente aos átomos de B em coordenação trigonal e tetraédrica. A presença de cátions paramagnéticos nos vidros T10R e T20R causam novamente um aumento da intensidade e espessura dos picos componentes. De forma geral, os picos referentes ao óxido de boro trigonal, aumentam com o aumento da concentração de cálcio ou dos metais de transição. O pico detectado à  $-86,5$  ppm corresponde ao arranjo tetraédrico do Si em cadeias.

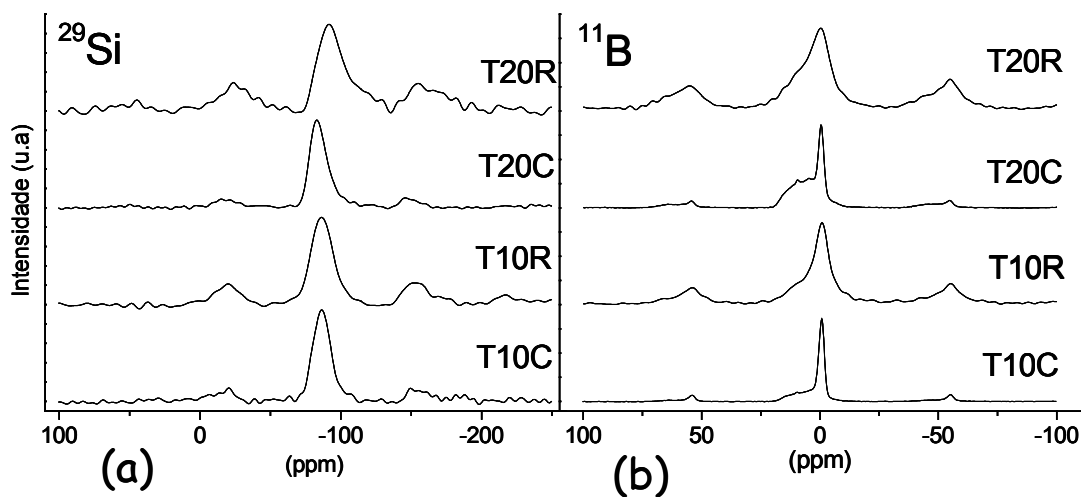


Figura 4 – Espectros MAS-NMR dos vidros T10C, T10R, T20C e T20R, para  $^{29}\text{Si}$  (a) e  $^{11}\text{B}$  (b).

A figura 5 apresenta os espectros XPS para o orbital correspondente ao Cr 2p determinado a partir de amostras dos vidros (a) T15R e (b) T20R. Os espectros medidos foram corrigidos pelo método "Shirley Background"<sup>(14)</sup>. As energias de ligação encontradas estão correlacionadas com o orbital 1s do Cr (285.0 eV). Os orbitais Cr 2p<sub>3/2</sub> mostram picos com energias de ligação a 565,7 eV e 578,5 eV. Estes valores sugerem que o cromo se encontra em dois estados de oxidação distintos e bem definidos: Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup>, respectivamente. A distância entre os orbitais 2p<sub>1/2</sub> e 2p<sub>3/2</sub> do Cr<sup>3+</sup> é de 9.7 eV e dos mesmos orbitais para o Cr<sup>6+</sup> é de 9.1 eV. Nas amostras de vidros T15R, a proporção relativa encontrada para o estado de coordenação Cr<sup>3+</sup> na linha Cr 2p foi de 59 átomos% , e, para as amostras T20R foi de 75 átomos%. Estes resultados indicam que ocorre um decréscimo na ocorrência de Cr<sup>6+</sup> com o aumento de

concentração dos resíduos galvânicos adicionados aos vidros boro silicatos. Nesta composição, observa-se que, quando a fração de Cr ultrapassa o seu limite de dissolução no vidro, ocorre a formação de cromita que se precipita, consumindo uma significativa fração de  $\text{Cr}^{6+}$ . Como se observa, o conteúdo de  $\text{Cr}^{6+}$  no vidro T20R é significativamente reduzido (figura 5). Neste processo de redução do Cromo ( $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ), o enxofre presente no lodo galvânico exerce importante influência.

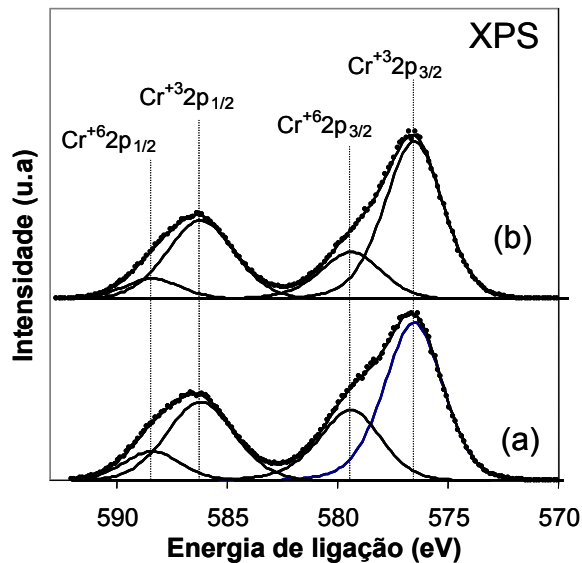


Figura 5 – Espectros de energia para o Cr, identificando os orbitais característicos 2p (XPS) a partir das amostras T15R (a) e T20R (b). As componentes referentes aos picos estão representadas por linhas sólidas.

Com base nos ensaios por RNM-MAS e XPS dos vidros obtidos, observa-se que as cadeias de  $\text{SiO}_2$  estão interconectadas por óxidos de boro em coordenação trigonal e/ou tetragonal. Nos vidros com alto conteúdo de Ca (série TC), foram detectados óxidos de boro trigonal e tetraédrico. Nos da série TR, os altos conteúdos de metais de transição favoreceu a formação da estrutura de boro com coordenação tetraédrica. Os átomos dos metais de transição formam provavelmente ligações covalentes às quais favorecem a incorporação na rede de estrutura tetraédrica do vidro. Estes átomos formam também, "pontes" entre segmentos de cadeias de sílica/boro. O fato de resultar em uma estrutura mais fechada provavelmente irá contribuir para o aumento da resistência hidrolítica destes vidros. Também observou-se nestes vidros que a

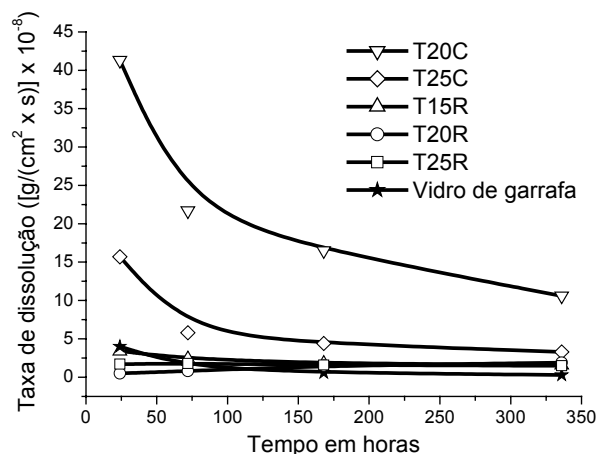


ocupação dos sítios intersticiais nas cadeias da estrutura pode impor um limite para a incorporação dos metais de transição, acima do qual, se produzem segregações de fase (figura 2).

Na figura 6, a taxa de dissolução durante o ataque hidrolítico, é mostrada para alguns os vidros. De uma forma geral, estes vidros aumentam sua resistência hidrolítica como o aumento da concentração de modificadores (CaO ou metais de transição), sendo negligenciável nos vidros contendo alta concentração de resíduos galvânicos, i.e., T15R, T20R e T25R. De acordo com a literatura <sup>(15)</sup>, a estabilidade química dos vidros soda-cal cresce com o aumento do conteúdo de modificadores ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Nestes vidros, o mecanismo de dissolução ocorre através dos seguintes processos: i) durante os primeiros estágios do ataque hidrolítico ocorre a extração dos cátions alcalinos (Na, K) da superfície do vidro, ii) Uma camada superficial rica em sílica é conseqüentemente formada. Esta irá atuar como uma barreira à difusão de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este fato, explica o decrescimento monotônico nas curvas de dissolução em função do tempo, observado na figura 6. Entretanto, estas camadas ricas em sílica, não são mecanicamente resistentes, podendo facilmente desprender-se ("spalling") expondo uma nova superfície do vidro ao ataque protônico. Portanto, esta camada superficial de sílica, não pode ser considerada uma proteção permanente para os vidros. Os vidros com alta concentração de lodo galvânico (T15R, T20R e T25R), além de exibirem uma apreciável resistência hidrolítica ( $\leq 2 \text{ [g/(cm}^2 \times \text{s)} \times 10^{-8}]$ ), suas curvas de dissolução em função do tempo, não exibem o decrescimento monotônico característico da formação da camada superficial rica em sílica. Estas curvas são similares em forma à curva do vidro soda cal comercial usado como comparação.

O comportamento dos vidros TR, explica-se considerando como exemplo, o comportamento dos vidros com alto conteúdo de ferro. O ferro por ser o elemento de transição mais comumente encontrado nos vidros silicato tem sido tema de numerosos estudos <sup>(16-17)</sup>. Holand et al <sup>(17)</sup> sugere para o caso de vidros pertencentes ao sistema  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaO}$  e estudados por XPS, que se as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  forem inferiores a 5 mol%, o  $\text{Fe}^{3+}$  atua como um formador intermediário, em um mecanismo similar ao  $\text{Al}^{3+}$ . Este efeito pode ser explicado considerando-se as forças do campo iônico,  $z/r$  (onde  $z$  representa a carga nominal do íon e  $r$  o raio iônico em nm): 56,6 para

o  $\text{Al}^{3+}$  e 54,5 para o  $\text{Fe}^{3+}$ . Desta forma, a energia de ligação do nível atômico 1s dos átomos Si e do Fe nas ligações Si-O-Fe é maior que nas ligações Si-O-Na devido ao alto grau de covalência das ligações Fe-O. A substituição de tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  por poliedros  $[\text{FeO}_4]$  com coordenação  $\text{Fe}^{3+}$ , é, segundo o autor, eletrostaticamente compensada pela proximidade de cátions  $\text{Na}^+$ . No caso dos vidros T15R, T20R e T25R, a alta resistência eletrolítica observada pode ser explicada considerando-se a covalência em ligações Si-O-( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) vs. Si-O-Na ou Si-O-Ca (iônicas). Com estas evidências, espera-se formar uma estrutura mais fechada e coesa nos vidros contendo o lodo galvânico. Desta forma, pode-se explicar o comportamento de alta resistência hidrolítica observada. Maiores patamares de resistência hidrolítica são verificados para as composições T15R, T20R e T25R. A resistência hidrolítica nestas composições, com RSG, não é significativamente alterada pela variação de concentração de fases cristalinas presentes (fig.2).



*Figura 6* – Curvas da taxa de dissolução em função do tempo obtidas no ensaio de resistência hidrolítica, para os vidros T20C, T25C, T15R, T20R, T25R e de um vidro soda-cal ordinário de garrafas.

Também foi observado por MEV que o ataque hidrolítico ocorre somente na fase vítrea e não nos cristais de cromita. Portanto o ataque hidrolítico é principalmente controlado pela resistência da fase vítrea.

#### 4. Conclusões

Provou-se que vidros boro-soda-cal podem ser utilizados para estabilizar os metais de transição tóxicos (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb), em composições com até 40% em massa de lodo galvânico. Os resultados obtidos indicam que esta estrutura particular de vidro boro-soda-cal é capaz de incorporar em sua rede estrutural os metais de transição, unindo seguimentos de tetraedros de sílica e desta forma, elevando a resistência hidrolítica a patamares similares aos dos vidros soda-cal comuns.

#### Agradecimentos:

Os autores agradecem ao IPEN (Brasil) e ao ICMC (Espanha), pelos ensaios realizados, ao CNPq pelas bolsas de estudo 140581/2005-7 e 202441/2006-7, e à Fapesp/SP, projetos 96/09604-9, 99/01924-2 e 00/02483-9.

#### Referências

1. LEE, W.E. BOCCACCINI, A.R. LABRINCHA, J.A. LEONELLI, C. DRUMMOND III, C.H. CHEESEMAN, C.R. Green engineering – Ceramic technology and sustainable development , **Am. Ceram. Soc. Bul.**, v.86, n.1, p.18-25, 2007.
2. HUANG, D. DRUMMOND III, C.H. WANG, J. BLUME, R.D. Incorporation of Chromium(III) and Chromium(VI) Oxides in a Simulated Basaltic, Industrial Waste Glass-Ceramic, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.87, n.11, p.2047–2052, 2004.
3. BARBIERI, L. BONAMARTINI, A.C. LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline–earth silicate glasses and glasses–ceramics from municipal and industrial wastes, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p.2477–2483, 2000.
4. KAVOURAS, P. KOMNINO, P. CHRISIA, K. KAIMAKAMIS, G. KOKKOU, S. PARASKEVOPOULOS, K. KARAKOSTAS, T. Microstructural changes of processed vitrified solid waste products, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.23, p.1305–1311, 2003.
5. ROTH, G. WEISENBURGER, S. Vitrification of high-level liquid waste:glass chemistry, process chemistry and process technology, **Nucl. Eng. Des.** v.202, p.197-207, 2000.
6. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S. GUITIAN, F. MONTERO, I. ESTEBAN-CUBILLO, A. SOBRADOS, I. SANZ, J. MOYA, J.S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, n.4, p.1300–1305, 2008.
7. SILVA, A. C. AND MELLO-CASTANHO, S. R. H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.348, p.211–217, 2004.
8. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, p.565–570, 2007.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).

10. SHAHID, K.A. GLASSER, F.P. Phase Equilibria in the glass forming of the system sodium-oxide calcium-oxide and silicon-dioxide, *Phys. Chem. Glasses*, v.12 , n.2, p.50-57,1971.
11. FLINT, E.P. WELLS, L.S. The system lime-boric oxide-silica, **J. Res. Natl. Bur. Stand.** v.17, n.5, p.727-752,1936.
12. DAY, D.E. WU, Z. RAY, C.S. HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass waste forms, **J. Non-Cryst. Solids**, v.241, p.1–12, 1998.
13. NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio. 3ª ed.* Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundacion Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 2003.
14. ARONNIEMI, M. SAINIO, J. LATINEEN, J. Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method, **Surf. Sci.**, v.578, p.108–123,2005.
15. PAUL, A. **Chemistry of glasses**, Chapman and Hall, Londres, 293p. 1982.
16. HOLLAND, D. MEKKI, A. GEE, I.A. MCCONVILLE, C.F. JOHNSON, J.A. APPLEYARD, C.E. THOMAS, P.M. The structure of sodium iron silicate glass - a multi-technique approach, **J. Non-Cryst. Solids**, v.253, p.192-202,1999.
17. JACKSON, W.E. FARGES, F. YEAGER, M. MABROUK, P. A. ROSSANO, S. WAYCHUNAS, G. A. SOLOMON, E. I. BROWN JR., G.E. Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v.69, n.17, p.4315–4332, 2005.

## **Galvanic Waste Glasses**

**Abstract:** In the present investigation a glassing process for galvanic waste incorporation with a high chemical stability is presented. Glasses with up to 50 wt% of galvanic solid waste by modifications in the basic composition of soda-lime-borosilicate glasses were prepared. After fusing at temperatures up to 1300°C the glasses were characterized by ICP, EDS-SEM, transmission and reflected light microscopy, NMR, XPS and XRD methods. The chemical stability was evaluated by hydrolytic attack essays. The transitions metals participation in glass structure was verified. Glasses containing up to 40 wt% of galvanic waste with a very high chemical stability, similar to bottle glasses, were obtained.

**Keywords:** Glass; Galvanic waste; Electroplating waste; Chromium. Solid Waste, Environment.