

REAPROVEITAMENTO DE ARGILA CONTAMINADA COM HIDROCARBONETOS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS.

P. L. B. da Silva⁽¹⁾; T. M. Basegio⁽²⁾; D. L. Villanova⁽²⁾; C. P. Bergmann⁽²⁾
R. M. C. Tubino⁽¹⁾

(1) Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMet) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

(2) Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

RESUMO

Este trabalho investigou a incorporação de um resíduo da indústria petroquímica de rerrefino de óleos minerais, uma argila contaminada com hidrocarbonetos, como matéria-prima para a indústria cerâmica tradicional. O resíduo foi incorporado a uma massa cerâmica com o objetivo de obter produtos de cerâmica vermelha. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas quanto a composição mineralógica, química e difração de raios X. Neste estudo, foram incorporados resíduos com 0%, 3%, 5%, 10% e 15% em massa para a formulação dos corpos-de-prova. Os corpos-de-prova obtidos foram sinterizados nas temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C. Foram avaliadas as seguintes propriedades tecnológicas: absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima, resistência à flexão a quatro pontos. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de resíduo na massa cerâmica apresentou melhor desempenho nas suas propriedades tecnológicas, enquadrando-se a normas para produtos cerâmicos tradicionais, como telhas, blocos cerâmicos e pisos de revestimentos.

Tópico: Tópico 4: Materiais Cerâmicos

Palavras - Chave: cerâmica vermelha, reciclagem de resíduo e rerrefino de óleos minerais.

1. INTRODUÇÃO

São muitos os fatores que impulsionam as indústrias a buscarem alternativas corretas para a destinação dos seus resíduos; elevados custos em relação a sua disposição final, a redução dos impactos ambientais, como contaminação do solo e dos lençóis freáticos, a possibilidade de reutilização do mesmo, seja no processo produtivo reduzindo desta forma o consumo de matérias primas, ou inserindo-o em outros processos. Estudos têm sido desenvolvidos para o reaproveitamento dos resíduos industriais são exemplos de aplicação: o uso de lodo oriundo de tratamento de efluentes [1], lama de filtros [2], lodo galvânico [3], resíduos da mineração [4,5], couro [6], resíduo de celulose [7], borra oleosa [8,9] proveniente de rerrefino, e ou para a colocação do resíduo na mesma linha de produção.

As empresas ao incentivarem novas formas de aproveitamento dos seus resíduos demonstram a sociedade um aspecto bastante importante, a preocupação com o meio ambiente, característica primordial quando relacionada com a qualidade de vida da população e a redução dos impactos ambientais. Isso reflete nas relações entre mercado, órgãos ambientais de controle e a sociedade valorizando desta forma cada vez mais a empresa. Já que a maioria dos resíduos produzidos industrialmente não possui um destino ecologicamente correto [1].

Este trabalho tem como objetivo a incorporação de um resíduo, uma argila contaminada com hidrocarbonetos, proveniente da torta de filtro, durante o processo de clarificação no rerrefino do óleo mineral.

2. METODOLOGIA

Caracterizações das matérias-primas. A argila vermelha e o resíduo (argila contaminada com hidrocarbonetos) utilizado foram caracterizados quanto a composição química por fluorescência de raios X (Shimadzu XRF 1800), composição mineralógica através do equipamento Philips (modelo X'Pert MPD), onde a varredura ocorreu com radiação Cu-K_α, com passo de 0,02° e 3s em cada passo e ângulo (2θ) de varredura

variando de 2° a 80°. A análise térmica foi realizada pelo equipamento Metler Toledo (modelo TGA/SDTA 851), com fluxo de ar de 60ml/min em atmosfera de ar sintético.

Corpos-de-prova. As amostras foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas e em seguida homogeneizadas em moinho periquito. As misturas com 4% de umidade foram conformadas a 30 MPa em prensa uniaxial. Foram produzidos corpos de prova com teores de 0, 3, 5, 10 e 15% em peso de resíduo. Em seguida, foram secos ao ar livre por 24 horas e depois em estufa a 110°C por 24 horas. Os corpos cerâmicos foram queimados em forno elétrico do tipo mufla da Marca Sanchis a 1000, 1050, 1100 e 1150°C por 2 horas.

Caracterizações dos corpos cerâmicos. Para o estudo da densificação dos corpos cerâmicos a partir da curva de gresificação, foram medidos os valores de absorção de água (AA) [10] e retração linear (RL) através das medidas das dimensões dos corpos antes e após a queima. O ensaio de resistência mecânica foi determinado pelo método de flexão a quatro pontos [11] utilizando uma máquina de ensaios Shimadzu, (modelo Autograph AG-X 50KN).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da argila e do resíduo são apresentadas na Tabela 1. A argila apresenta como seus principais constituintes a sílica, alumina e ferro, com percentuais de 61,8%, 20,5% e 4,02 % respectivamente. De acordo com a literatura [2] são apresentadas as composições de 24 tipos de argilas brasileiras empregadas na produção de cerâmica vermelha. Os seus principais constituintes são a sílica, presente entre 43,2 a 77,6%; a alumina entre 9,9 a 23,3%; e o ferro entre 1,36 a 9,6%, além destes a matéria orgânica com valores entre 6,1 e 15,7%. A argila vermelha estudada apresenta valores dentro dos estipulados característicos de uma argila caulínica.

Enquanto o resíduo estudado apresenta em sua composição química a sílica com 21%, o óxido de cálcio com 16,23% e o trióxido de enxofre (SO₃). Além disso, nota-se elevada perda ao fogo do resíduo (38%), devido à presença de hidrocarbonetos provenientes da etapa de filtração no processo de rerrefino.

Tabela 1- Composição química obtida por fluorescência de raios X das matérias-primas utilizadas.

Composto (%)	Argila (%)	Resíduo (%)
SiO ₂	61,8	21,0
Al ₂ O ₃	20,5	9,9
Fe ₂ O ₃	4,2	4,0
K ₂ O	3,9	1,5
TiO ₂	0,97	0,45
MgO	0,79	2,2
CaO	0,48	16,2
Na ₂ O	0,38	0,07
SO ₃	0,24	6,3
P ₂ O ₄	0,09	-
ZrO ₂	0,07	-
MnO	0,07	0,08
Cr ₂ O ₃	0,01	0,012
ZnO	0,014	0,012
SrO	0,011	0,038
CuO	-	0,004
NiO	-	0,005
Co ₂ O ₃	-	0,014
P ₂ O ₅	-	0,18
Perda ao Fogo	6,5	38,0

A difração de raios X da argila e do resíduo são apresentadas nas Figuras 1 e 2. A argila vermelha apresenta picos referentes aos planos cristalinos das fases mineralógicas do quartzo, da caulinita e dos silicatos de potássio (muscovita e microline). Estes resultados confirmam a classificação da argila do tipo caulínica quando analisado juntamente com os resultados anteriores de fluorescência de raios X.

Para o resíduo, ocorre a presença das fases mineralógicas de quartzo, caulinita, silicato de alumínio potássio e verifica-se ainda a presença de hidróxido de cálcio. A presença deste sugere o uso de cal (óxido de cálcio) no processo de rerefino como agente clarificante [12].

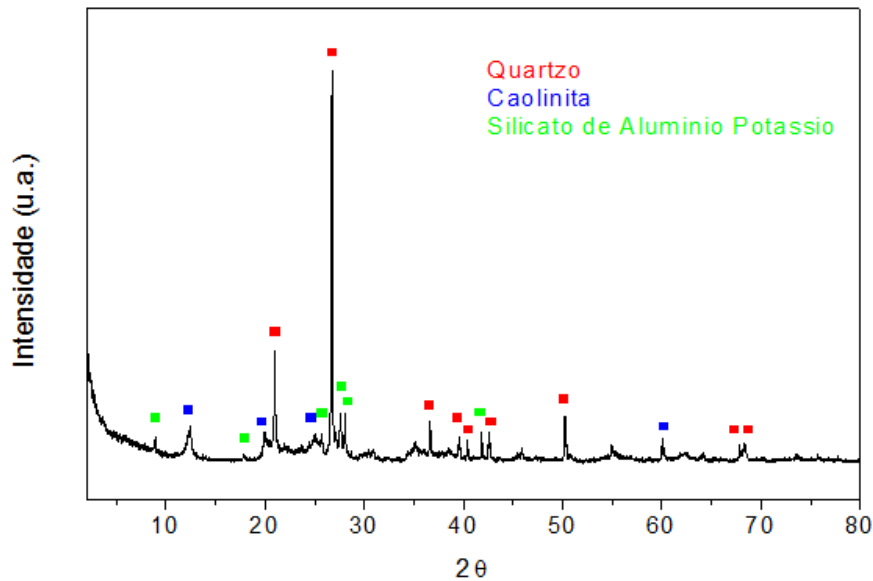


Figura 1 – Difração de raios X da argila vermelha.

A análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (DTA) da argila e do resíduo são apresentadas nas Figuras 3 e 4. A curva de ATG da argila apresenta duas perdas de massa, com estas estão associadas dois picos endotérmicos observados no gráfico de DTA nas temperaturas de 80°C e 497°C. A primeira perda de massa está associada à eliminação de água livre, a segunda perda corresponde à decomposição de matéria orgânica presente na argila e a desidroxilação da caulinita, totalizando uma perda de massa de aproximadamente 7%, confirmando os resultados já obtidos pela análise química (perda ao fogo = 6,5%).

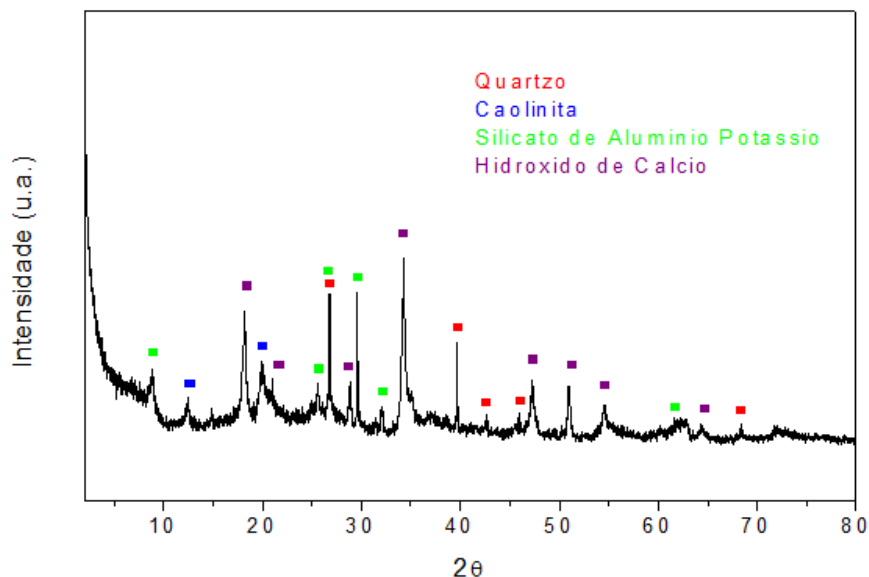


Figura 2 – Difração de raios X do resíduo.

A análise termogravimétrica (ATG) do resíduo apresenta três regiões de perdas de massa, no qual correspondem aos picos observados nas temperaturas de 333°C, 410°C e 750°C mostrados pelo DTA. No primeiro pico a 333°C, ocorre a decomposição dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, apresentando uma elevada intensidade do pico exotérmico com perda de massa de 20%.

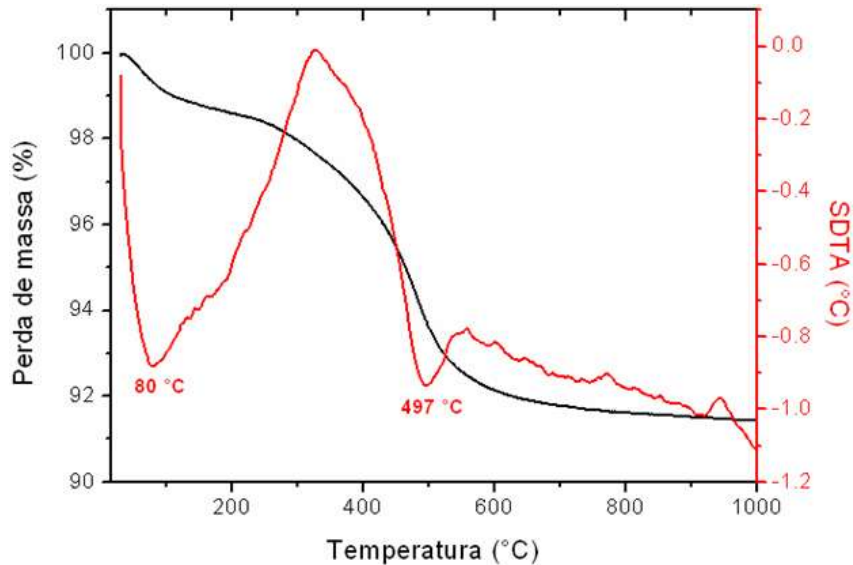


Figura 3 - Análise termogravimétrica (ATG) e (DTA) da argila vermelha.

O pico em 410°C provavelmente indica um mesmo mecanismo de queima observada na argila vermelha, com pouca diferença de temperatura do pico observado. Além disso, houve uma perda de massa de 7,5% correspondente a este pico. Uma terceira região indica uma redução de massa de 8% relacionada ao pico em 750°C do DTA. O resíduo apresenta uma redução de massa total de 35%, valor próximo ao indicado pela perda ao fogo da análise química (38%).

A Tabela 2 apresenta análises de difração de raios X para a argila vermelha e para o resíduo nas faixas de temperaturas indicadas pela análise térmica. É observado que na temperatura de calcinação a 500°C para a argila vermelha, verificam-se as mesmas fases quando relacionada à mesma sem calcinação, isso reforça a análise térmica, confirmando que ocorre somente uma decomposição de matéria orgânica e liberação de água ligada quimicamente.

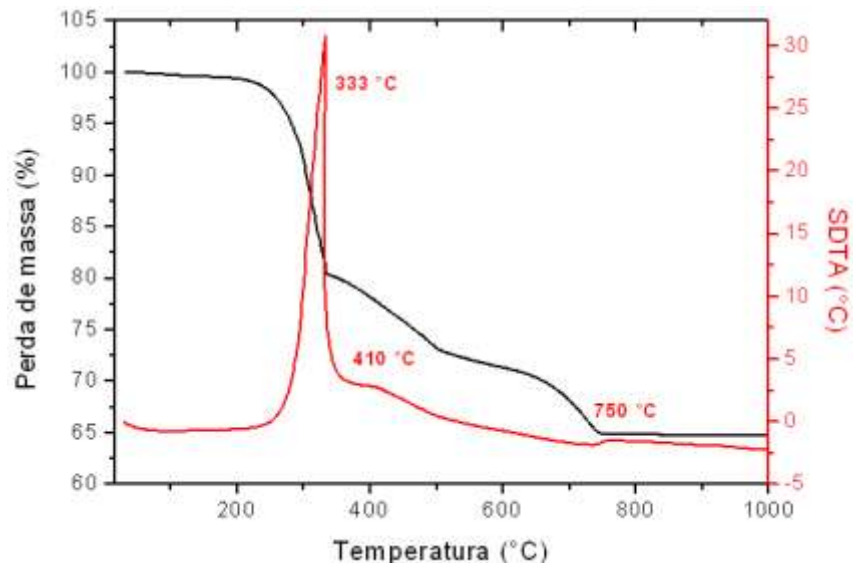


Figura 4 - Análise termogravimétrica (ATG) e (SDTA) do resíduo.

Já para o resíduo observa-se a ocorrência de reações de formação e decomposição de alguns compostos nas diferentes temperaturas calcinadas. Em 330°C, ocorre a presença de carbonato de cálcio, este provavelmente formado pela reação do óxido de cálcio com o gás carbônico (CO₂) liberado pela vigorosa queima dos hidrocarbonetos e da matéria orgânica em decomposição, como demonstrado pelo intenso pico exotérmico em 333°C no SDTA. Porém, verifica-se a fase de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) nesta mesma temperatura.

Nas temperaturas entre 400°C – 500°C, ocorre uma decomposição do hidróxido de cálcio [2], formando óxido de cálcio (CaO) e água. Porém, tendo em vista que a cinética de reações químicas no resíduo é alterada pela oferta abundante de CO₂, isso explicaria a não observação de CaO no resíduo a temperatura de 500°C (Tabela 2), formando o carbonato de cálcio (CaCO₃).

Com o aumento da temperatura para 1000°C não se observa a presença do carbonato de cálcio. Isto pode ser explicado ao analisar a formação de um pico em 750°C na ATG, com perda de massa de 5%, que provavelmente se deve a descarbonatação do CaCO₃, perdendo assim o CO₂. Verifica-se que o carbonato perde CO₂ num intervalo de temperatura entre aproximadamente 600 e 800°C, o que comprova sua eliminação quando observamos à difração de raios X do resíduo a temperatura de 1000°C.

Nesta temperatura podemos ainda observar a presença de sulfato de cálcio (CaSO₄). A sua formação deve estar relacionada à adição de ácido sulfúrico no processo industrial de rerrefino [12], ficando, portanto presente no óleo reagindo com o óxido de cálcio (CaO) obtido na decomposição do carbonato, formando assim o sulfato de cálcio. A hematita também é observada nesta temperatura, isso devido ao FeO₃ presente no resíduo agindo como um fundente em altas temperaturas. Como pode ser observado na difração de raios X (Tabela 2).

Tabela 2 - Identificação das fases das matérias-primas por difração de raios X após calcinação nas temperaturas indicadas pela análise térmica.

Matérias-primas	Temperatura (°C)	Fases
Argila vermelha	500	quartzo , caulinita e silicatos de alumínio potássio (muscovita e microline)
Resíduo	330	quartzo, carbonato de cálcio , hidróxido de cálcio, caulinita e silicato de alumínio potássio (muscovita e microline)
	500	quartzo , carbonato de cálcio, caulinita e silicatos de alumínio potássio (muscovita e sanidine)
	1000	quartzo, gehlenite “silicato de cálcio”, hematita e sulfato de cálcio

A Figura 5 apresenta a curva de gresificação relacionando a absorção de água (AA) e a retração linear (RL) com a temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados a partir do resíduo em função da temperatura de queima. Os resultados obtidos indicam que a incorporação do resíduo na massa cerâmica proporciona menores valores de absorção de água e maiores de retração linear ao aumentar a temperatura. Comparando o teor de resíduo adicionado a formulação pura, observa-se que as formulações com resíduo adicionado apresentaram valores menores de absorção de água com o aumento da temperatura.

Porém, para a temperatura de 1150°C observa-se que a formulação F85 não acompanha a tendência na retração linear como as outras formulações analisadas. Monteiro e Viera [16] observaram uma tendência semelhante no comportamento da retração linear quando adicionado teores superiores a 30% de resíduo oleoso. A justificativa para esse comportamento foi sugerida devido a presença de maiores teores de quartzo juntamente com a presença de sulfato de bário, impedindo uma maior retração linear. Neste trabalho, percebe-se uma semelhança no resíduo utilizado, porém ao invés do sulfato de bário tem-se a presença do sulfato de cálcio.

A Figura 6 (A) apresenta a microestrutura da formulação F85 a 1150°C evidenciando a formação de fases vítrea (A) e a remoção (B) desta sob ataque com ácido fluorídrico a 10%. Verifica-se a presença de trinca e de poros percorrendo a partícula de quartzo, esses podem agir como defeitos, ou seja, concentradores de tensões reduzindo a resistência mecânica dos corpos cerâmicos, limitando a sua resistência [13].

A Tabela 3 apresenta a composição química dos pontos obtidos com EDS da formulação F85 com ataque (A) e sem ataque (B). Os pontos observados mostram uma composição química formada principalmente de Si, Al, Ca e K. A sílica está associada com o grão de quartzo, como identificado na Figura 6(B). Já a presença de cálcio é

devido ao resíduo, que apresenta carbonato de cálcio em sua composição, este que durante a queima se decompõem em CaO formando outras fases cristalinas.

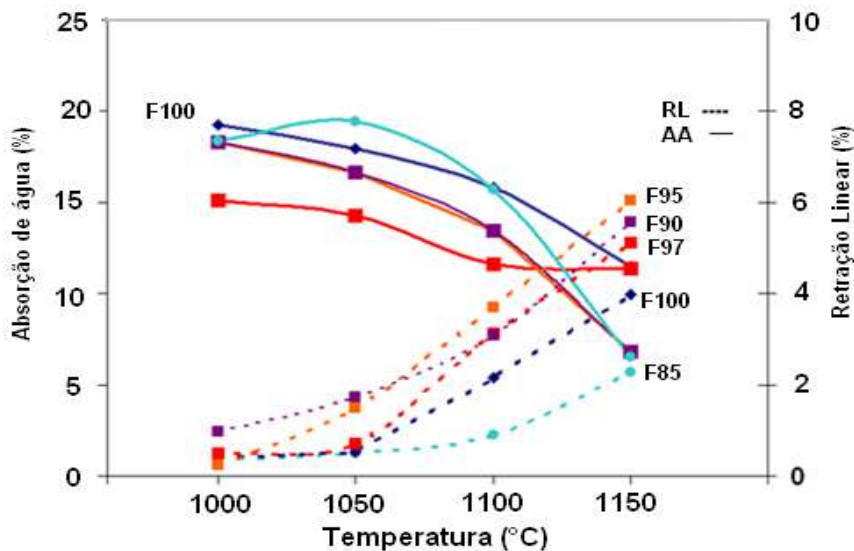


Figura 5 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos em diferentes temperaturas de sinterização.

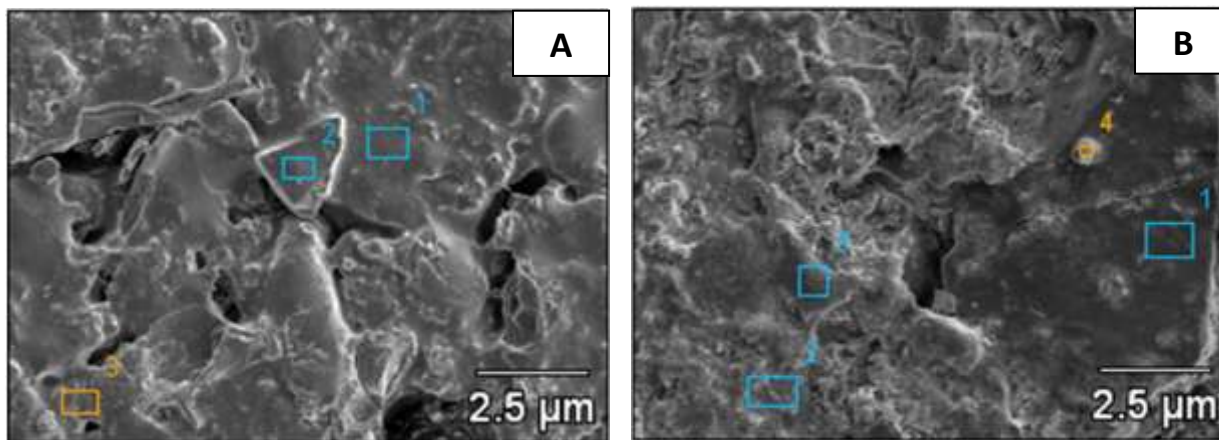


Figura 6 - Fotomicrografia em MEV da superfície da amostra F85: (A) amostra sem ataque e (B) amostra atacada com ácido fluorídrico a 10% (20s).

Tabela 3 – Composição química analisada por EDS para a formulação F85: (A) sem ataque e (B) com ataque químico com ácido fluorídrico a 10% por 20s.

Elementos	O (%)	Na(%)	Mg(%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca(%)
Ponto 1 (A)	6,08	0,55	1,89	14,39	36,69	21,93	18,47
Ponto 2 (A)	3,36	0,00	0,15	15,58	39,19	25,45	16,27
Ponto 3 (A)	2,67	0,02	0,82	12,98	28,66	29,86	24,99
Ponto 1 (B)	4,54	0,00	0,00	3,49	66,65	25,33	0,00
Ponto 2 (B)	2,97	0,00	0,51	20,86	33,66	19,66	22,33
Ponto 3 (B)	3,25	0,07	0,17	14,46	32,68	24,36	25,01
Ponto 4 (B)	3,80	0,30	0,67	9,75	53,11	23,35	9,03

A Figura 7 apresenta a resistência mecânica dos corpos cerâmicos produzidos nas diferentes temperaturas de sinterização. Os resultados obtidos com adição de resíduo apresentaram resistência mecânica superior a formulação sem adição de resíduo em todas as temperaturas analisadas variando de 3 a 22 MPa. O aumento da resistência está diretamente relacionada à temperatura de queima, pois o aumento da mesma proporciona ao

material uma maior densificação, ocasionado pela formação de uma fase vítrea decorrente do elevado teor de fundentes presentes no resíduo, como o ferro, o que contribuiria para um maior fechamento de poros. Para a temperatura de 1150°C é verificado um aumento da resistência mecânica com o aumento do teor de resíduo até 5%, após isso, verifica-se um decréscimo da resistência com a adição de maiores teores (10 e 15%). Os resultados são previstos na literatura Okongwu e Tena [14,15]. Esse comportamento sugere que para pequenos teores de resíduo rico em hidrocarbonetos está formando um filme oleoso entre as partículas, isso auxilia a compactação do corpo à verde, conseqüentemente melhora as propriedades finais após a queima. Porém, o excesso de resíduo pode estar promovendo a formação de pequenas borras dentro da microestrutura do corpo à verde, com a posterior queima ocorre à formação de defeitos que prejudicam a resistência mecânica [16].

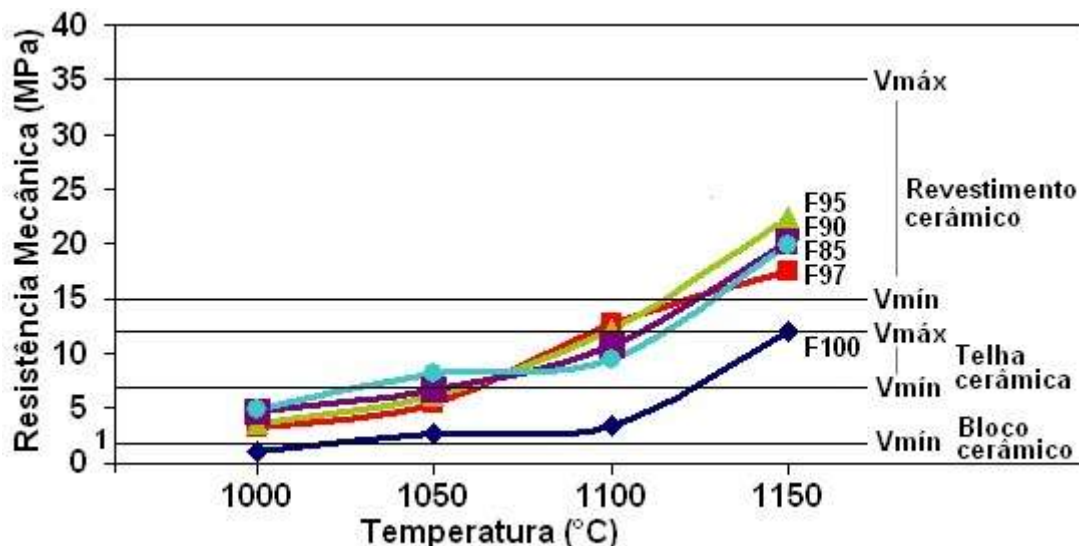


Figura 7 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima com diferentes teores de resíduo.

Os valores obtidos no ensaio de resistência mecânica e absorção de água demonstraram que os corpos cerâmicos com a adição de resíduo apresentaram valores superiores em relação ao valor mínimo indicado pela norma NBR 7171 de 1 MPa para blocos cerâmicos, em qualquer condição de queima avaliada neste trabalho.

Na aplicação destinada à produção de telhas, se observa que apenas nas temperaturas acima de 1100°C, o maior teor de resíduo incorporado, cerca de 10% e 15% atende às condições para esta aplicação. Em relação ao revestimento cerâmico, os dados obtidos revelam que nas condições investigadas, apenas a queima a temperatura de 1150°C levou a valores de resistência mecânica acima do previsto na norma brasileira, considerando qualquer teor de resíduo adicionado à massa cerâmica com condições para esta aplicação.

Em relação aos resultados de absorção de água dos corpos cerâmicos, observa-se que os mesmos ficaram dentro dos parâmetros fornecidos pelas normas NBR para essas propriedades tecnológicas. A Tabela 4 apresenta os valores permitidos para as aplicações de acordo com as normas da NBR.

Tabela 4 – Dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos.

Materiais cerâmicos	Absorção de água	Resistência mecânica
Telhas	NBR 8947[17]. Os valores podem ser menores ou iguais a 18%.	NBR 7172 [18] e NB9601[19] Os valores podem variar de 6,8 a 9,8; e no máximo 12,7 MPa dependendo do tipo de telha.
Blocos cerâmicos	NBR 7171[10] Encontra-se nos intervalos entre 8% e 18%.	Está dividido em classes, onde o valor mínimo é de (1MPa).
Placas cerâmicas de revestimentos	NBR 13817 [20]. Pode variar dependendo do tipo de material, (grês, porcelanato, semi-grês, semi-porosos e porosos) podendo atingir valores entre 0,5 a 10% ou superior a este.	NBR 13818 [21]. Pode atingir valores entre 15 a 35 MPa ou superior a este dependendo do tipo de material.

4. CONCLUSÕES

A adição do resíduo na massa cerâmica se mostra eficiente já que não prejudica as propriedades finais do produto para sua utilização na cerâmica vermelha tradicional em produtos do tipo: tijolos, telhas, blocos cerâmicos e pisos de revestimento. Estando em conformidade com os padrões mínimos requeridos pelas normas referentes a esses produtos. Torna-se, portanto uma alternativa viável para a indústria cerâmica, já que proporciona a redução da extração da argila no meio ambiente, assim como uma possível solução para o tratamento dos resíduos produzidos na atividade petroquímica, além da redução dos custos com a disposição do mesmo.

REFERÊNCIAS

- [1] N. CAMPREGHER, “Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria de Papel, Celulose e Aparas em Material Cerâmico”, Dissertação. UFSC, 2005.
- [2] S. C FIGUEIREDO, “Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV) gerada na millennium inorganic chemicals em uma matriz cerâmica vermelha”. Dissertação. UFBA, 2008.
- [3] T.M BASEGIO, D.L. VILLANOVA, e C.P. BERGMANN, “Obtenção de produtos cerâmicos convencionais a base de lodo galvânico”. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica (2007), Salvador, BA.
- [4] W. ACCHAR, A.M. SEGADÃES, F.A. VIEIRA, Y.A.A FONSECA, “Estudo da incorporação de resíduo de granito em massas argilosas”. XXI Encontro Nac. de Trat. de Minérios e Metalurgia Extrativa, (2005) Natal, RN.
- [5] E. PISSATO, L. SOARES, “Caracterização de resíduos finos de mineração de uma mineração de areia no município de Guarulhos para utilização em cerâmica vermelha”. Cerâmica Industrial (2009), Vol.14, n.3.
- [7] D. COLLATTO, C.P BERGMANN, “Emprego de resíduo de celulose da indústria de papel como matéria - prima para a produção de material cerâmico”. Cerâmica Industrial (2009), Vol. 14 n.3.
- [8] M.R.F.V. ALVES, “Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe”. Dissertação. UFSE, 2003.
- [9] S.R. TEIXEIRA, A.D PACCOLA, E. CHESINE, A. ELOIZO, “Caracterização de resíduos produzidos em usina de re-refino de óleo lubrificante usado visando seu aproveitamento”. XXVIII Congresso Ibero Americano de Ingeniería y Ambiental (2002), México.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 7.171, Bloco Cerâmico para Alvenaria, 1992.
- [11] AMERICAN STANDART FOR TESTING MATERIALS - ASTM C - 133/97
- [12] J. GUIMARÃES, “Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão internapelo processo de ultra-filtração e adsorção”. Dissertação. UERJ, 2006.
- [13] J. VICENZI, “Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha”. Dissertação. UFRGS, 1999.
- [14] D.A. OKONGWU, “Effects of additives on the burnt properties of Clay brick”. Am. Ceram. Soc. Bull (1988), Vol.67, n.8, p.1409-1411.
- [15] A.F. TENA, P. RAMOS, J. BUENO, M. PRIETO, “Study on the influence of using oily residues (mineral oils) as an additive in the fabrication of ceramic pieces for construction (in Spanish)”, Sociedade Espanhola de Cerâmica. Vidrio (1991), Vol.30, n.4 p.257-260.
- [16] S. N. MONTEIRO, C. M. F. VIEIRA, “Effect of oily waste addition to Clay ceramic”, Ceramics international (2005), Vol. 31, n.2, p.353-358.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 8.947, Telha Cerâmica - Determinação da Massa e da Absorção de Água, 1992:
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 7172, Telha cerâmica tipo francesa, 1987.
- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 9601, Telha cerâmica de capa e canal, 1986.
- [20] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 13817: Placas Cerâmicas Revestimento - Classificação, 1997.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaios, 1997.