

AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA CONTAMINADA COM HIDROCARBONETOS NA PRODUÇÃO 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) Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Leamet - Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia
Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre - Campus do Vale-Centro de Tecnologia
e-mail: paulalucyana@yahoo.com.br

(2) Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Lacer - Laboratório de materiais cerâmicos

RESUMO

A argila contaminada com hidrocarbonetos é um resíduo resultante do processo de filtragem no re-refino de óleos minerais. A sua disposição inadequada implica em riscos ao meio ambiente. Uma alternativa de seu reúso seria como matéria-prima para a indústria cerâmica, que apresenta grande potencial para a absorção da totalidade de resíduo produzido. Desta forma, este trabalho objetiva avaliar a incorporação desta argila na fabricação de materiais cerâmicos. Para tanto, foram preparadas formulações com os seguintes teores de resíduo: 0, 3, 5, 10 e 15% em peso. Os corpos cerâmicos foram obtidos por prensagem uniaxial a 30 MPa e queimados nas temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C. As amostras foram caracterizadas quanto a suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os resultados obtidos indicam a viabilidade de uso deste resíduo na obtenção de materiais cerâmicos.

Palavras-Chave: resíduo, argila contaminada, cerâmica vermelha.

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial é responsável por gerar quantidades significativas de resíduos, sejam metálicos, plásticos ou cerâmicos que geralmente não são reaproveitados ou inseridos novamente no processo produtivo. A preocupação na disposição desses materiais tem se tornado uma questão problemática para muitas

empresas, devido ao impacto ambiental causado com a disposição inadequada do resíduo. Devido a isso, estudos têm sido desenvolvidos em busca de alternativas para a aplicação destes resíduos industriais de forma a torná-los uma nova fonte de matéria-prima. Neste contexto, a indústria cerâmica tem demonstrado um enorme potencial para aplicação destes resíduos devido à diversificada composição química dos produtos cerâmicos argilosos, que permite a inclusão de quantidades consideráveis de resíduos, sem grandes perdas das propriedades das peças fabricadas.⁽¹⁾

São exemplos desta aplicação: Utilização de cinzas de casca de arroz ⁽²⁾, aproveitamento de resíduos da mineração ⁽¹⁾ e resíduos de fundição, utilização de cinzas geradas na combustão de resíduos industriais ⁽³⁾, reutilização do chamote no processo produtivo ⁽⁴⁾, reciclagem de borra oleosa ⁽⁵⁾, obtenção de produtos cerâmicos convencionais a base de lodo galvânico ⁽⁶⁾, entre outros. Assim, se minimiza a utilização de recursos naturais, através da redução do volume de extração de matérias-primas e do consumo de energia além das emissões de poluentes.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a incorporação de uma argila contaminada com hidrocarbonetos, resíduo proveniente da torta de filtro, obtido no re-refino de óleos minerais, na produção de materiais cerâmicos, avaliando suas propriedades tecnológicas e sua influência na qualidade final do produto cerâmico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas industriais utilizadas são provenientes do município de Arroio dos Ratos-RS. A argila contaminada com hidrocarbonetos foi obtida no processo de re-refino de óleos minerais por uma indústria localizada na região de Alvorada-RS. A Figura 1 apresenta a metodologia utilizada neste trabalho.

As matérias-primas utilizadas foram secas na estufa na temperatura de 110°C $\pm$ 5°C durante 24 horas. O resíduo foi processado tal qual fornecido, sendo homogeneizado com a argila, no moinho planetário. A Tabela 1 apresenta as formulações investigadas.

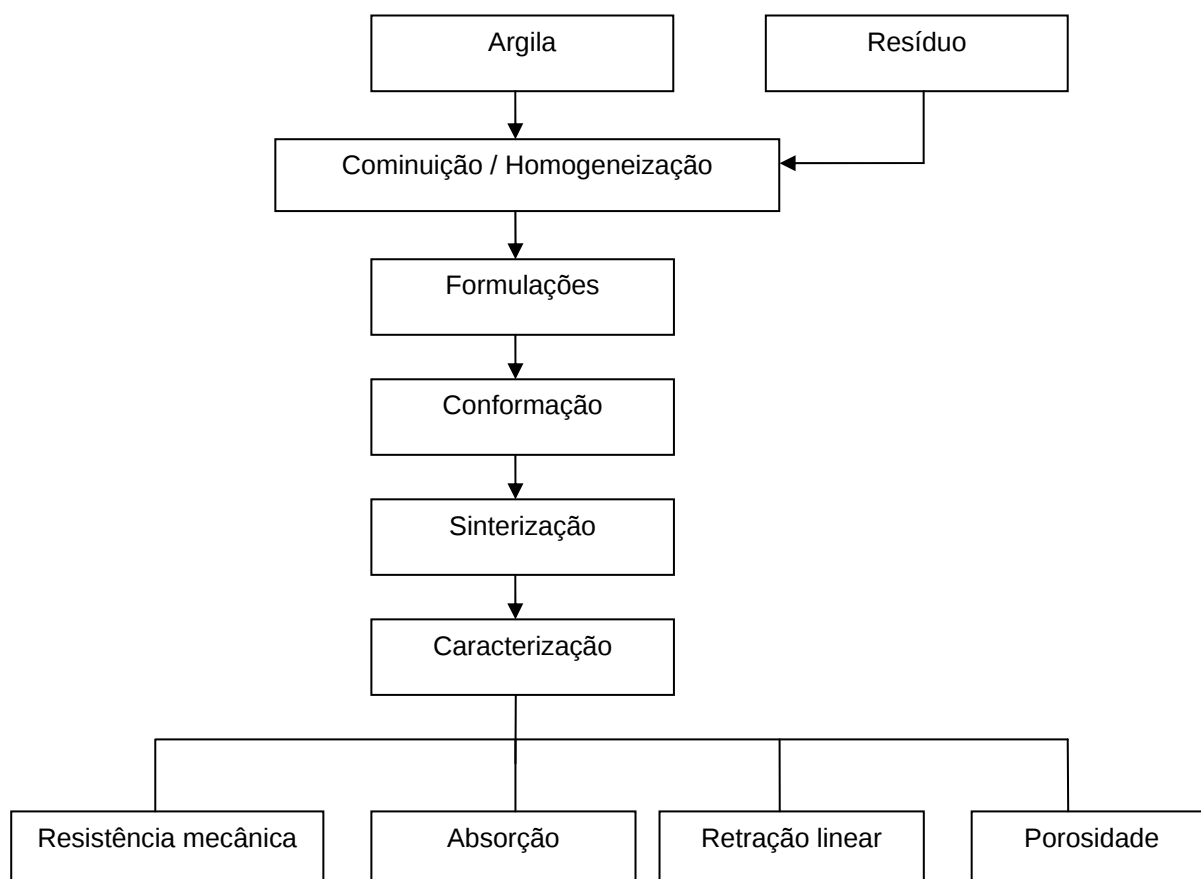


Figura 1 - Metodologia adotada neste trabalho.

Tabela 1- Formulações estudadas em peso (%).

Formulação	Resíduo (%)	Massa Argilosa (%)
F0	0	100
F3	3	97
F5	5	95
F10	10	90
F15	15	85

As matérias-primas após a moagem foram caracterizadas em relação a sua composição química por fluorescência de raios-X (SHIMADZU XRF 1800), cujos resultados são apresentados na Tabela 2. A distribuição de tamanho de partícula, determinada utilizando um granulômetro a laser (Cilas 1180), é apresentada na Tabela 3. As fases mineralógicas da argila e do resíduo identificadas por difração de raios X (Siemens Goniômetro D500) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 2 - Análise química 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
CO ₂	6,5	38,0
CuO	-	0,004
NiO	-	0,005
Co ₂ O ₃	-	0,014
P ₂ O ₅	-	0,18

Tabela 3 - Análise granulométrica das matérias-primas utilizada.

Matérias-primas	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
Argila	1,78	13,03	75,39	26,79
Resíduo	2,22	20,36	98,98	36,87

Tabela 4- Análise mineralógica do resíduo e da argila.

Material	Fases presentes	Fórmula
Argila	Quartzo	SiO ₂
	Muscovita	(K, Na)(Fe,Al)(AlSi ₃)O ₁₀
	Sanidine (silicato de alumínio sódio e potássio)	(Na, K)(Si ₃ Al)O ₈
Resíduo	Diopside (Silicato ferroso de cálcio e magnésio)	Ca (MgFe)(SiFe)O ₆
	Pigeonite (Silicato ferroso de cálcio e magnésio)	MgFeCaSiO ₃
	Gehlenite (silicato de cálcio e alumínio)	Ca ₂ Al ₂ SiO ₃

A partir dos dados obtidos, observa-se que os principais constituintes da argila são a sílica e alumina, com percentuais de 61,8% e 20,5% respectivamente. Já resíduo estudado apresenta como seu principal constituinte a sílica com 21% e o óxido de cálcio com 16,23%.

2.2.1. Conformação e sinterização dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram conformados em molde metálico com dimensões de 60x20x5mm³ ⁽³⁾ em prensa hidráulica uniaxial com pressão de 30 MPa. Em seguida, foram secos por 24 horas ao ar e depois por 24 horas na estufa (a 110°C ± 5°C) de forma a perder umidade de conformação, esta de 4%. Os corpos-de-prova foram queimados nas temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C com taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de duas horas.

2.3 Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos corpos-de-prova

As propriedades dos corpos cerâmicos foram avaliadas após a queima nas temperaturas investigadas através de ensaios de absorção de água ⁽⁷⁾, módulo de resistência à flexão em quatro pontos ⁽⁸⁾ porosidade aparente ⁽⁷⁾ e retração linear de queima.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

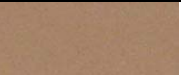
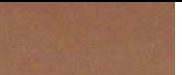
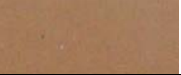
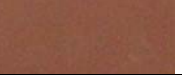
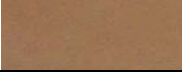
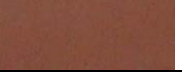
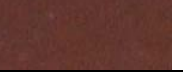
A Tabela 4 apresenta uma imagem dos corpos cerâmicos produzidos com diferentes teores de resíduo incorporado à argila após queima nas diferentes temperaturas. Observa-se que ao elevar a temperatura e o teor de resíduos ocorre uma alteração na cor de queima das amostras, devido à presença de ferro na massa cerâmica.

A Figura 2 apresenta a curva de gresificação das formulações estudadas sob as diferentes temperaturas de sinterização. Neste gráfico, é observado que houve um aumento na retração linear dos corpos-de-prova com o aumento da temperatura. Quanto ao teor de resíduo adicionado, pode-se verificar que as formulações com teor de resíduo superior a 3% apresentaram mudança significativa nas temperaturas entre 1100°C e 1150°C, no qual se obteve a maior retração (cerca de 6%) para os corpos cerâmicos formulados com 5% de resíduo (F5). Já os corpos cerâmicos com 3% de resíduo (F3) apresentaram valores próximos à formulação sem adição de resíduo (F0).

Em relação à absorção, esta apresentou uma diminuição com o aumento da temperatura. O menor valor foi obtido para a formulação F15 com cerca de 5% na temperatura de 1150°C, indicando que quanto maior o teor de resíduo adicionado

sob temperaturas elevadas, menor absorção em relação aos corpos cerâmicos sem adição de resíduo (F0).

Tabela 4 – Corpos cerâmicos produzidos nas diferentes temperaturas de queima.

Formulações	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C
F 0				
F3				
F5				
F10				
F15				

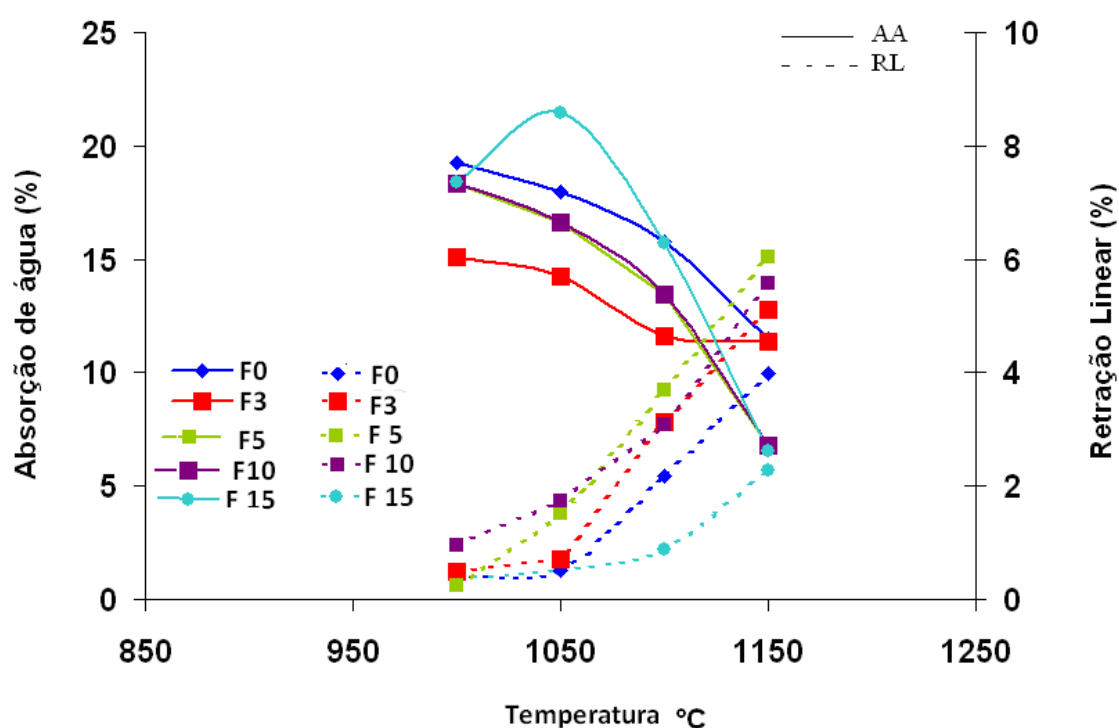


Figura 2 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos produzidos com diferentes teores de resíduos incorporados à massa cerâmica, em função da temperatura de queima.

A Figura 3 apresenta a porosidade dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima. As formulações apresentaram uma tendência a diminuir a porosidade com o aumento da temperatura de queima, porém os corpos cerâmicos

com 15% de resíduo (F15) na temperatura de 1050°C apresentaram porosidade de 22%. Na temperatura de 1150°C, foi observado que quanto maior o teor de resíduo adicionado, menor a porosidade, esta obtida pelos corpos cerâmicos com 15% de resíduo na formulação (F15).

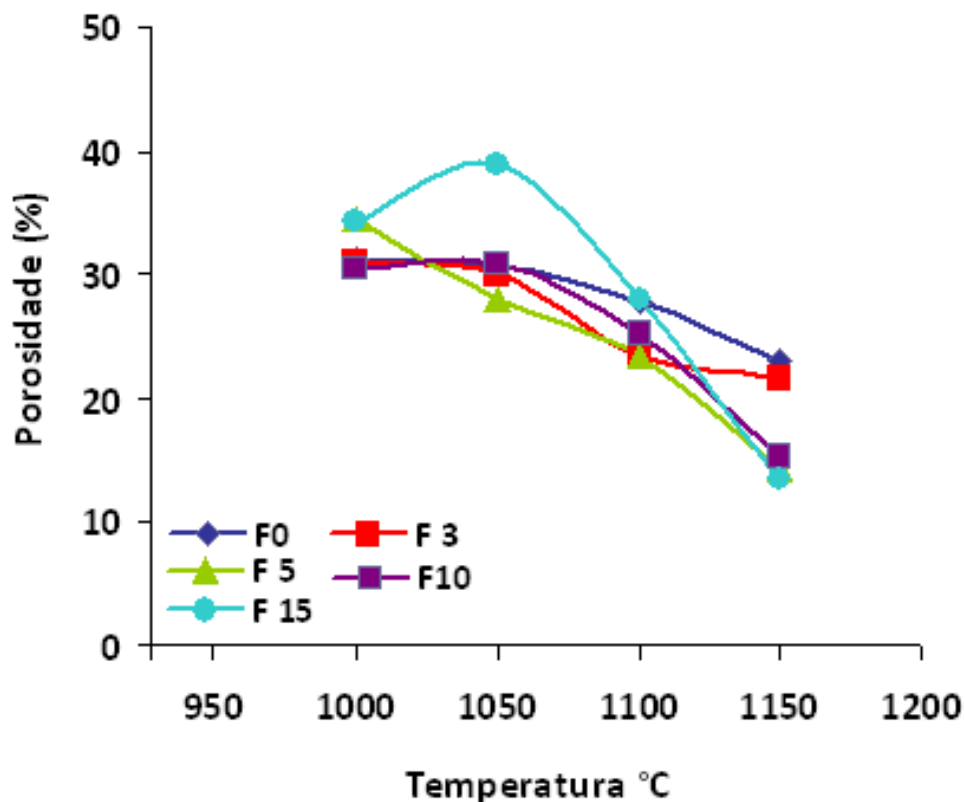


Figura 3 - Porosidade aparente dos corpos cerâmicos produzidos com diferentes teores de resíduos incorporados à massa cerâmica, em função da temperatura de queima.

A Figura 4 apresenta a variação da resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função do teor de resíduo na massa cerâmica e de sua temperatura de queima juntamente com os limites máximos e mínimos especificados por normas brasileiras para produtos cerâmicos. Os resultados obtidos indicam que a resistência mecânica aumentou com a temperatura e com o teor de resíduo incorporado à massa cerâmica.

Os corpos cerâmicos com incorporação de resíduo apresentaram resistência mecânica superior à formulação sem resíduo F0, para todas as temperaturas de queima investigadas. Os corpos cerâmicos queimados a 1150°C, nas formulações

F5, F10 e F15 demonstraram ter maior resistência em relação aos corpos cerâmicos sem resíduo (F0). Isto pode ter sido ocasionado pela formação de uma fase vítrea decorrente do elevado teor de fundentes presentes no resíduo, como o Fe, o que contribuiria para uma melhor densificação por fechamento de poros.

Os corpos cerâmicos com a adição de resíduo apresentaram valores superiores de resistência mecânica, 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, foi observado que nas temperaturas de 1000°C e 1050°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.

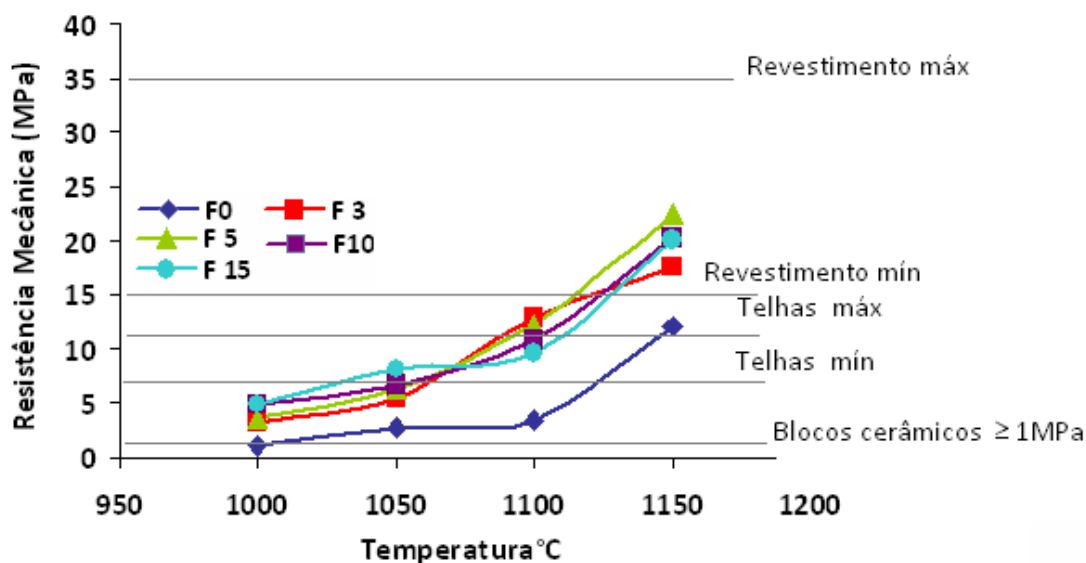


Figura 4 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos produzidos com diferentes teores de resíduos incorporados à massa cerâmica, em função da temperatura de queima. No gráfico, são indicados os limites de resistência mecânica previstos em normas técnicas brasileiras, conforme Tabela 5.

Em relação aos resultados obtidos de resistência mecânica e 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 5 apresenta as normas utilizadas e os valores requeridos para aplicação nos materiais cerâmicos.

Tabela 5 - Dados de absorção e resistência mecânica dos materiais cerâmicos.

Materiais cerâmicos	Absorção de água	Resistência Mecânica
Telhas	NBR 8947/86 ^[9] . Os valores podem ser menor ou igual 18.	NBR 7172/87 ^[10] e NBR9601/86 ^[11] . Os valores podem variar de 6,8, 9,8 e no máximo 12,7 MPa.
Blocos cerâmicos	NBR 7171 ^[12] . Encontra-se nos intervalos entre 8% e 25%.	NBR 7171/ 1992 ^[12] . Está dividido em classes, onde o valor mínimo é de (1MPa).
Placas cerâmicas de Revestimentos	NBR 13817 ^[13] . 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 ^[14] . Pode atingir valores entre 15 a 35 MPa ou superior a este dependendo do tipo de material.

Comparando os dados obtidos com os especificados para telhas cerâmicas pela NBR 8947/86, constata-se que os melhores resultados para essa aplicação foram obtidos nas temperaturas de 1100°C e 1050°C, com teor de resíduo adicionado de 10% e 15%, com absorção menor ou igual a 18% e resistência mecânica de cerca de 12,7 MPa;

Para blocos cerâmicos de acordo com a norma NBR717, os corpos cerâmicos obtidos apresentaram resistência superior a 1 MPa nas diferentes temperaturas de queima investigadas, obtendo resultados satisfatórios na absorção e na resistência de acordo com a NBR.

Para revestimentos de acordo com a norma NBR13818, os melhores resultados é como revestimentos semi poroso (Iib), para uma temperatura de queima de 1150°C, para todas as formulações com resíduo.

4. CONCLUSÃO

Foi possível obter corpos cerâmicos a partir da incorporação do resíduo constituído de uma argila contaminada com hidrocarbonetos, oriundos de processo de re-refino de óleos minerais. A incorporação do resíduo na massa cerâmica apresentou uma maior densificação em relação aos corpos cerâmicos obtidos com massa cerâmica sem resíduo, proporcionando um aumento na retração linear e uma diminuição da absorção e da porosidade, para temperaturas de queima crescentes. A resistência mecânica dos corpos cerâmicos aumentou em função da temperatura de queima, obtendo-se o maior valor, 22 MPa a 1150°C, para a formulação F5. Esses resultados indicaram um potencial de reúso do resíduo investigado na produção de materiais cerâmicos convencionais ao ser relacionado com as normas da associação brasileira de normas técnicas para telhas, blocos cerâmicos e revestimentos.

5. AGRADECIMENTOS

A Fundação Luiz Englert – UFRGS pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- (1) ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M.; VIEIRA, F. A.; FONSECA, Y. A. A. *Estudo da incorporação de resíduo de granito em massas argilosas*. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21., 2005, Natal, RN.
- (2) PRASAD, C. S.; MAITI, K. N.; VENUGOPAL, R. *Effect of rice husk ash in whiteware compositions*. **Ceramics International**, v.27, n.6, p.629-635, 2001.
- (3) CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V. *Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico*. **Cerâmica Industrial**, v.13, n 1, 2008.
- (4) VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N. *Efeito da incorporação do chamote no processamento e microestrutura da cerâmica vermelha*. **Cerâmica Industrial**, v 50, n 315, p. 254-260, 2004.
- (5) ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, F. R. S. *Reciclagem de borra oleosa através de incorporação em blocos cerâmicos de vedação*. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.3, 2005.

- (6) BASEGIO, T. M; VILLANOVA, D. L.; BERGMANN, C. P. *Obtenção de produtos cerâmicos convencionais a base de lodo galvânico*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador, BA.
- (7) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT); **NBR 6220**: Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa aparente da parte sólida, 1989.
- (8) AMERICAN STANDART FOR TESTING MATERIALS - **ASTM C - 133/97**.
- (9) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 8.947**, Telha Cerâmica - Determinação da Massa e da Absorção de Água, 1992.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 7172**, Telha cerâmica tipo francesa, 1987.
- (11) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 9601**, Telha cerâmica de capa e canal, 1986.
- (12) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 7.171**, Bloco Cerâmico para Alvenaria, 1992.
- (13) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 13817**: Placas Cerâmicas Revestimento - Classificação, 1997.
- (14) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 13818**: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio, 1997.

EVALUATION OF THE INCORPORACION OF CLAY CONTAMINATED WITH HIDROCARBONS IN THE PRODUCTION OF THE CERAMIC MATERIALS

ABSTRACT

The clay contaminated with hydrocarbons is a residue resulting from the filtering process in the refining of minerals oils. The inadequate provision entails risks to the environment the alternative for reuse as raw material for the ceramic industry. Its has a great potential for the absorption of the entire residue. This work aims to evaluate the incorporation of clay in the manufacture of ceramic materials. The Formulations ceramics were prepared using 0, 3, 5, 10 e 15% wt of the waste.

The ceramics bodies were obtained by uniaxial pressing at 30 MPa and sintered at different temperatures 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C. The ceramics bodies were

characterized according with to the physical, chemical and mechanical properties. The results obtained indicate the viability of use the residue to for obtainment the ceramic materials.

Key-words: residue, contaminated clays, red ceramics.