

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA ARGILOSA INCORPORADA COM RESÍDUO OLEOSO¹

S. N. Monteiro²
F. A. N. Silva³
R. Sánchez⁴
C. M. F. Vieira⁵

Resumo

Neste trabalho uma investigação microestrutural por MEV/EDS e DRX foi realizada numa massa argilosa caulinitica incorporada com 20% em peso de um resíduo oleoso encapsulado com argila bentonítica proveniente do setor petrolífero. As cerâmicas foram queimadas a 850°C em forno de laboratório e submetidas a ensaios de flexão em três pontos. A observação da região de fratura mostrou que a existência de pequenas partículas de BaSO₄ não contribuem significativamente para o processo de ruptura da cerâmica. Por outro lado, partículas de quartzo, trincas e porosidade interconectada, que podem ser agravadas pela combustão de hidrocarbonetos presentes no resíduo, exercem mais influência na ruptura da cerâmica.

Palavras-chave: Argila; Microestrutura; Queima; Resíduo oleoso.

MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF A CLAY CERAMIC INCORPORATED OILY WASTE

Abstract

In this work SEM/EDS and XRD microstructural investigation was carried out on kaolinitic clay bodies incorporating with 20 wt.%, of a bentonite treated oily waste from petroleum sector. The ceramics were fired at 850°C and then three points bend tested until rupture. Fracture surface observation revealed the existence of relatively small BaSO₄ particles that do not significantly contribute to the rupture process. By contrast, quartz particles, cracks and interconnected voids, that can be aggravated by the combustion of the hydrocarbon presents in the waste, exert more influence on the ceramic rupture.

Key words: Clay; Microstructure; Petroleum waste; Firing.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sergio.neves@pesquisador.cnpq.br

³ Professora. Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET Campos.

⁴ Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sanchez@uenf.br

⁵ Professor associado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. vieira@uenf.br

1 INTRODUÇÃO

Resíduos oleosos da indústria petrolífera, assim como outros resíduos cuja composição seja predominantemente de compostos orgânicos alifáticos e aromáticos são atualmente submetidos a processos de inertização ou encapsulamento. Em tais processos são utilizados produtos industriais, especialmente desenvolvidos para adsorção e encapsulamento de resíduos industriais de forma irreversível, tornando-os estáveis à lixiviação e à solubilização. Destes processos resulta o material adsorvente saturado, o qual, de acordo com os órgãos ambientais, pode ser disposto em aterros sanitários. O resíduo dos separadores de água e óleo das plataformas marítimas, após ser submetido ao processo de inertização, é conhecido como borra de petróleo encapsulada.

A incorporação de resíduos oleosos em cerâmica argilosa tem sido amplamente investigada.⁽¹⁻⁸⁾ Pelo menos em pequenas quantidades, esta incorporação não altera significativamente a performance técnica da cerâmica. Além disso, algumas vantagens ao processamento cerâmico e à qualidade do produto final podem ser diretamente associadas ao conteúdo de hidrocarboneto de um resíduo oleoso^(3,4). Entre estas vantagens, pode-se citar a ação lubrificante que reduz o desgaste dos equipamentos, a redução de consumo energético na etapa de queima e o incremento da resistência mecânica da cerâmica incorporada.⁽⁹⁾

Este trabalho tem por objetivo investigar a microestrutura de uma cerâmica argilosa incorporada com resíduo oleoso encapsulado por meio de microscopia eletrônica de varredura com microsonda de energia dispersiva acoplada e difração de raios-X.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas uma argila empregada para fabricação de cerâmica vermelha e um resíduo oleoso proveniente do setor petrolífero. Já o resíduo se constitui de uma borra pastosa obtida no processo de separação de água e óleo realizado na plataforma marítima após a extração do petróleo. Esta borra havia sido submetida a um processo de tratamento de inertização que consiste na adição de 20% em peso de bentonita que serve como agente encapsulante do conteúdo oleoso.

Os difratogramas de raios-X das matérias-primas foram obtidos por meio de um difratômetro Seifert, modelo URD 65, equipado com um monocromador de grafite, operando com radiação Cu-K α com ângulo de varredura 2θ de 5° até 100°. As análises térmica-diferencial e diferencial termo-gravimétrica do resíduo foram realizadas num módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min com atmosfera de ar.

Foram preparadas duas composições, só com a argila e a outra com 20% em peso de resíduo oleoso incorporado na argila. Em seguida foram obtidos corpos de prova por extrusão, no tamanho de 115x25x11 mm, com 30% de água de conformação. Os corpos de prova foram secos à temperatura ambiente durante três dias e a 110°C em estufa por 24 horas. A queima foi realizada em forno elétrico de laboratório na temperatura de 850°C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 3°C/min e 60 minutos de tempo de permanência nas temperaturas de patamar. O resfriamento foi obtido por convecção natural, desligando-se o forno. As cerâmicas queimadas foram submetidas a ensaios mecânicos para a determinação da tensão de ruptura à flexão em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5582, de acordo com norma técnica.⁽¹⁰⁾

A observação da superfície de fratura de amostras das cerâmicas queimadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ. As fases cristalinas de queima foram determinadas por difração de raios-X utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X da argila e do resíduo oleoso. É possível observar que o resíduo é constituído de sulfato de bário hidratado, ($\text{BaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), gesso, isto é, sulfato de cálcio hidratado, ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2), mica muscovita magnésiana ($\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A presença de caulinita e de montmorilonita no resíduo oleoso inertizado é atribuída à argila bentonítica utilizada para inertizá-lo. O quartzo está presente nas argilas, mas pode ser também um constituinte natural do resíduo. Já a argila é constituída de caulinita, quartzo, gibsitita, hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), microclina, feldspato potássico (KAlSi_3O_8), mica muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), sepiolita ($(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e vermiculita ($\text{Mg}_x(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

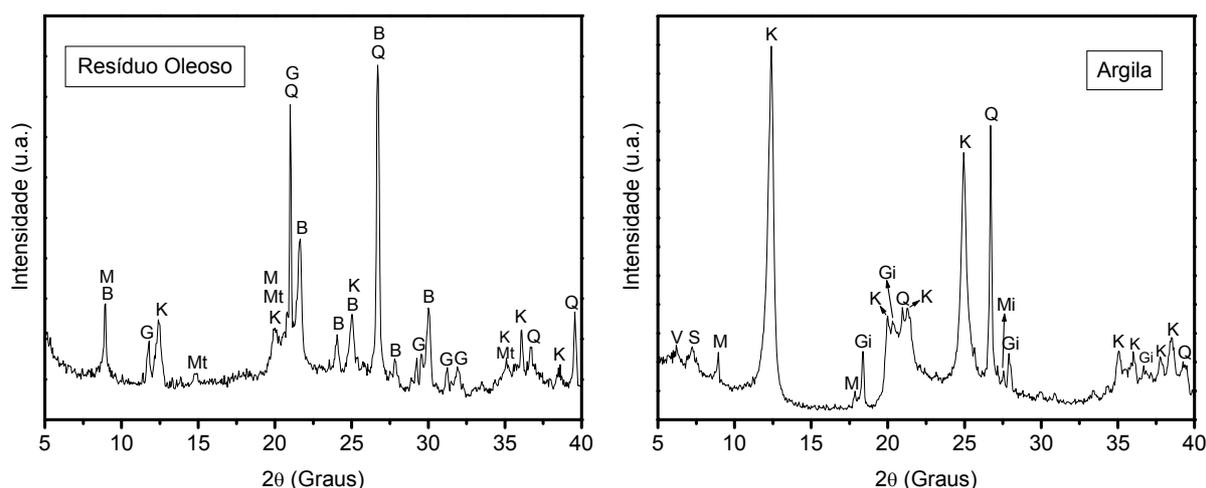


Figura 1. Difratogramas de raios-X das matérias-primas. B = sulfato de bário hidratado; G = gesso; Gi = gibsitita; K = caulinita; M = mica muscovita; Mi = microclina; Mt = montmorilonita; S = sepiolita; Q = quartzo; V = vermiculita.

A Figura 2 mostra as curvas de ATD/TG/DTG do resíduo. Inicialmente nota-se um pequeno pico endotérmico a $76,5^\circ\text{C}$, devido à eliminação de água de umidade, com uma perda de massa de 0,8%. Em seguida, é possível observar dois picos exotérmicos bem definidos a $332,7^\circ\text{C}$ e $392,5^\circ\text{C}$, ambos associados a uma perda de massa de 18,6 e 13,0%, respectivamente. Estas reações são possivelmente associadas à combustão de hidrocarbonetos. Por outro lado, de acordo com a composição mineralógica cristalina do resíduo, Figura 1, as reações de eliminação de água dos sulfatos não foram observadas nas curvas de ATD/TG/DTG. Possivelmente que estas reações estão sendo encobertas pela combustão do hidrocarboneto.

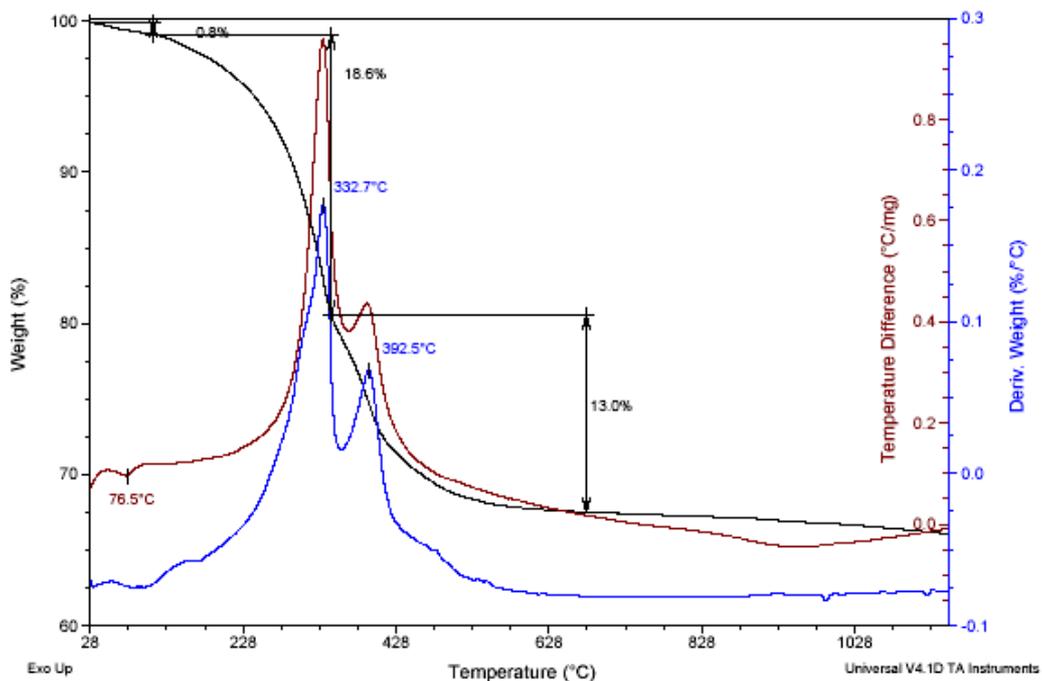


Figura 2. Curvas de ATD/TG do resíduo oleoso inertizado.

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo calcinado a 850°C. Observa-se que os picos mais intensos estão associados ao quartzo, o qual está presente no resíduo tanto no seu estado natural quanto após a sua inertização com argila bentonítica. É possível identificar ainda picos da mica muscovita magnésiana, microclina e hematita. De acordo com a sua composição mineralógica, o resíduo após queima deve ainda apresentar com fases cristalinas os sulfatos de bário e de cálcio. Entretanto, estas fases não foram identificadas na Figura abaixo.

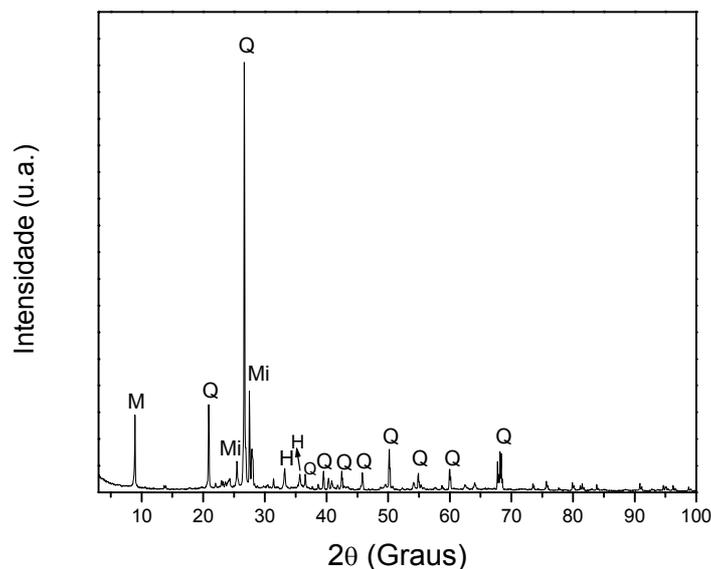


Figura 3. Difratograma de raios-X do resíduo oleoso inertizado calcinado a 850°C.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios-X da cerâmica argilosa sem resíduo e com 20% de resíduo incorporado queimada a 850°C. A cerâmica sem resíduo é formada de mica muscovita, hematita, microclina e quartzo. Comparando estes

resultados com as fases identificadas na argila no seu estado natural, Figura 1, nota-se que à exceção da hematita, as fases identificadas nesta Figura 4 também estavam presentes na argila, isto é, são fases ditas residuais. Já a hematita, se formou da desidratação de hidróxidos de ferro não identificados na Figura 1, possivelmente devido a sua baixa quantidade ou à sobreposição de picos de difração. As demais fases cristalinas identificadas na Figura 1, tais como caulinita, vermiculita, saponita e montmorilonita perderam a cristalinidade com a temperatura de queima. O difratograma da cerâmica incorporada mostra que as fases cristalinas majoritárias são similares à cerâmica sem resíduo.

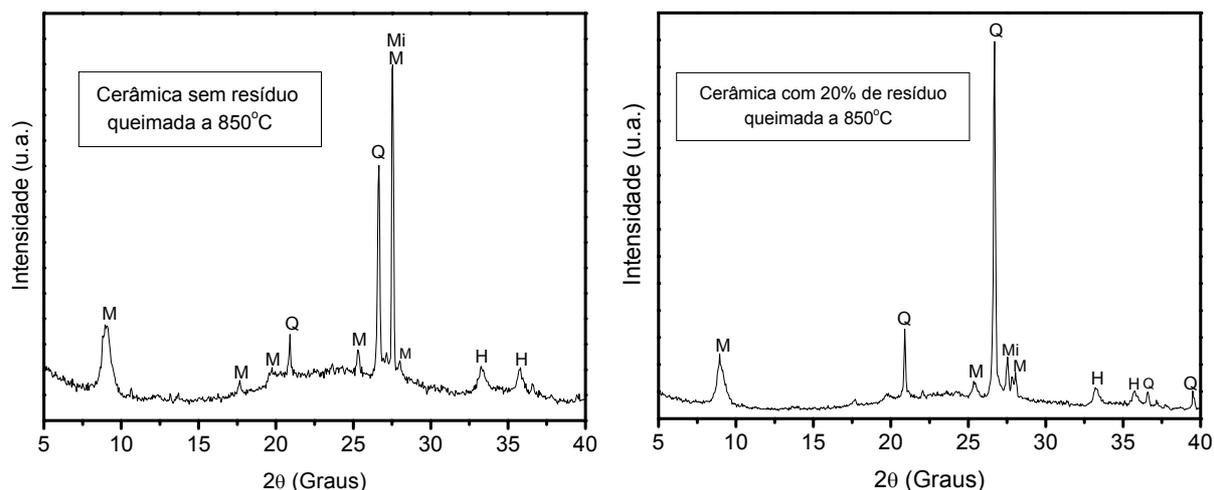


Figura 4. Difratogramas de raios-X da cerâmica argilosa sem resíduo e com 20% de resíduo incorporado queimada a 850°C. H = hematita; M = mica muscovita; Mi = microclina; Q = quartzo.

A Figura 5 mostra uma micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica queimada sem resíduo incorporado. Como aspectos gerais, podem-se observar uma textura rugosa com poros e trincas bem evidentes. Estas características microestruturais da cerâmica estão associadas a um processo de sinterização ineficiente. A 850°C, a formação de fase líquida não é suficiente para preencher demasiadamente a porosidade da cerâmica.

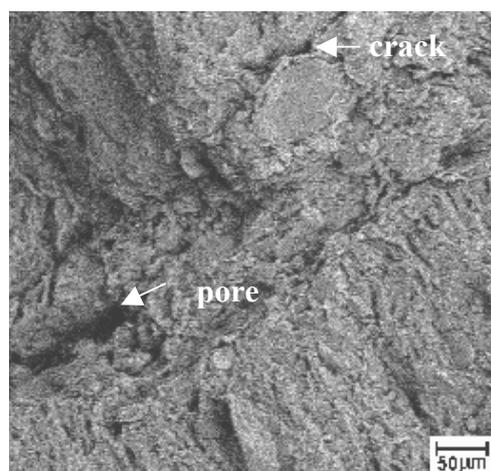


Figura 5. Microestrutura obtida por MEV da região de fratura da cerâmica sem resíduo queimada a 850°C.

A Figura 6 apresenta uma micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica incorporada com 20% de resíduo oleoso. Os mapeamentos de Ba e Si também são mostrados. Os aspectos gerais da região de fratura desta cerâmica são similares ao da cerâmica sem resíduo, ou seja, textura rugosa, poros e trincas. As regiões claras estão associadas ao sulfato de bário, conforme comprovado pelo mapeamento mostrado na Figura 6(b). Com relação ao Si, a região clara circundada está associada a uma partícula de quartzo com tamanho de aproximadamente 100 μm . Pode-se observar que esta partícula de quartzo apresenta grande porosidade ao seu redor. Esta porosidade é tanto inerente ao processamento, ou seja, baixo grau de empacotamento e sinterização ineficiente, bem como à transformação alotrópica do quartzo que acompanhada de variação de volume, acarreta o aparecimento de trincas. A combustão de hidrocarbonetos presentes no resíduo também pode contribuir para o aparecimento de poros na cerâmica. Desta forma, os resultados indicam que as partículas de sulfato de bário têm papel secundário no processo de ruptura da cerâmica, ao contrário, da interconectividade de poros inerente ao processamento e à combustão dos hidrocarbonetos, e às partículas de quartzo, que parecem ser os principais fatores responsáveis pela ruptura da cerâmica.

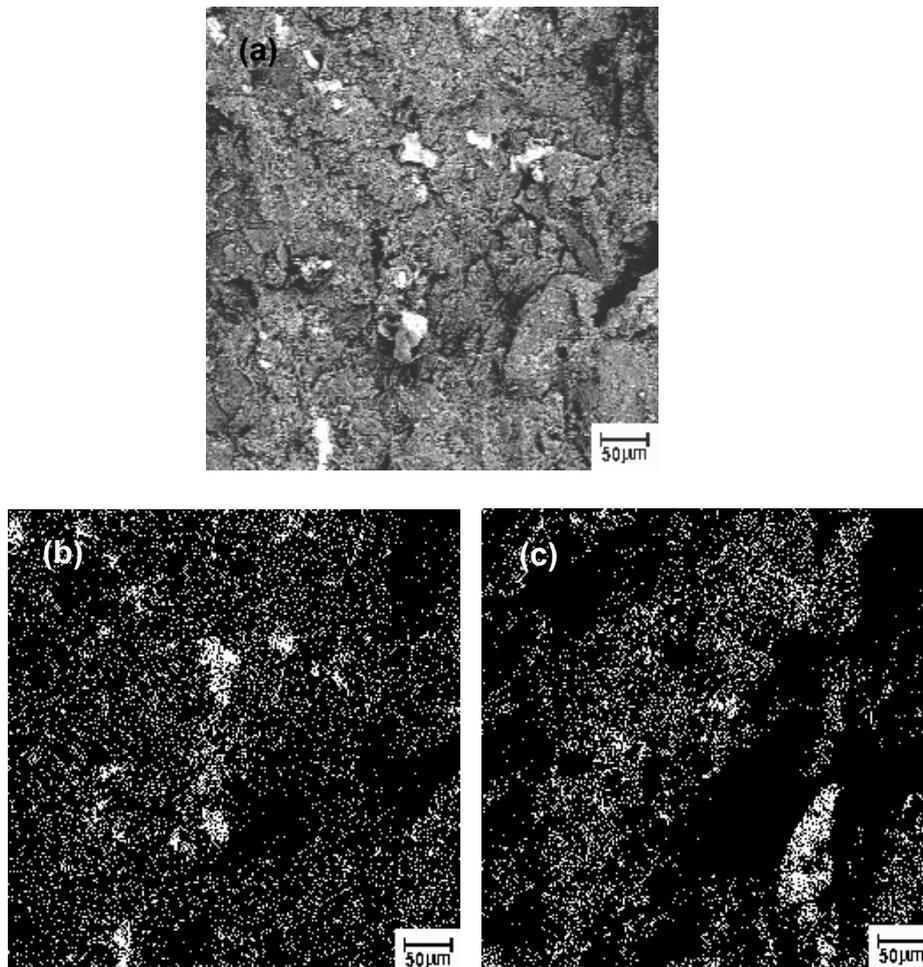


Figure 6. Microestrutura obtida por MEV da região de fratura da cerâmica com 20% de resíduo incorporado queimada a 850°C, (a). (b) mapeamento de Ba, (c) mapeamento de Si.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho de investigação das alterações microestruturais de uma cerâmica argilosa queimada a 850°C incorporada com resíduo oleoso do setor petrolífero, pode-se concluir que:

- O resíduo oleoso inertizado apresenta uma constituição mineralógica bastante variada, sendo encontrados sulfato de bário hidratado, sulfato de cálcio hidratado, quartzo, mica muscovita magnésiana, caulinita e montmorilonita. A presença de caulinita e de montmorilonita no resíduo oleoso inertizado é atribuída à argila bentonítica utilizada no processo de inertização. O quartzo é também proveniente da argila quanto um constituinte natural do resíduo oleoso bruto.
- Durante a queima, ocorre a combustão dos hidrocarbonetos provenientes do resíduo oleoso, o que pode contribuir para economia energética na etapa de queima da cerâmica. Os constituintes mineralógicos sofrem transformações irreversíveis. A 850°C o resíduo oleoso é predominantemente constituído de quartzo, mica muscovita, hematita e microclina. O sulfato de bário, também está presente no resíduo, porém só foi identificado por MEV.
- Os resultados indicam que a interconectividade de poros, inerente ao processamento cerâmico e à combustão dos hidrocarbonetos, e as partículas de quartzo são os principais fatores responsáveis pela ruptura da cerâmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE.

REFERÊNCIAS

- 1 AMARAL, S.P., DOMINGUEZ, G.H., Application of Oily Residues in the Fabrication of Ceramic Materials, (in Portuguese), in: PROCEEDINGS OF THE 4TH BRAZILIAN CONGRESS ON PETROLEUM, 1991, Rio de Janeiro. p. 1-3.
- 2 FERNANDEZ TENA, A., RAMOS, P., BUENO, J., PRIETO, M. Study on the influence of using oily residues, mineral oils, as an additive in the fabrication of ceramic pieces for construction, (in Spanish), Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, v. 30, p. 257-260, 1991.
- 3 MONTEIRO, S.N., CARVALLHO, E.A., OLIVEIRA, E.M. S., MENDES, N.L., Use of oily waste in structural ceramics – an environmental solution, in: PROCEEDINGS OF THE GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1999, San Sebastian, p. 745-755.
- 4 MONTEIRO, S.N. VIEIRA, C.M.F. Effect of oily waste addition to clay ceramic, Ceramics International, v. 31, p. 353-358, 2005.
- 5 OKONGWU, D.A. Effects of additives on the burnt properties of clay brick, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 67, p. 1409-1411, 1988.
- 6 SILVA, F.A.N., MONTEIRO, S.N. Microstructure of ceramics incorporated with inert oily waste, Acta Microscopica, v. 9A, p. 247-248, 2000.
- 7 SOUZA, G.P., HOLANDA, J.N.F. Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, Ceramics International, v. 30 p. 99-104, 2004.
- 8 ZUCCHINI, R.R., ORTIZ, N., SAKA, S., ZANDONADI, R. Improvement on the properties of structural ceramics using industrial oily residues, (in Portuguese), in: PROCEEDINGS OF THE 37TH BRAZILIAN CONGRESS ON CERAMICS, 1993, São Paulo. São Paulo: ABC, 1993. p. 424-431.
- 9 VIEIRA, C.M.F., MONTEIRO, S.N. Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero, Matéria, v. 11, n. 3, p. 217-222, out-dez. 2006.
- 10 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, 1977.