

Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero

(Sintering behavior of petroleum waste containing clayey masses)

G. P. Souza¹, J. N. F. Holanda²

¹Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom

²CCT-LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense,

Campos dos Goytacazes, RJ, 28013-600

holanda@uenf.br

Resumo

Este trabalho mostra os resultados de um estudo sobre o comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo borra de petróleo. Foram preparadas misturas contendo 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de resíduo, sinterizados em nove diferentes temperaturas entre 750 °C e 1150 °C. A evolução na formação de fases cristalinas nos corpos cerâmicos durante a sinterização foi acompanhada por DRX. A sinterização foi também monitorada pelos parâmetros: retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência à compressão. Os resultados mostraram que a sinterização dos corpos cerâmicos pode ser governada por diferentes mecanismos, dependendo da faixa de temperatura de sinterização empregada. Transformações de fases significantes ocorreram durante a sinterização. Além do mais, o resíduo que é rico em materiais não plásticos (quartzo e barita), é o responsável pela diminuição da retração linear e da resistência mecânica dos corpos sinterizados.

Palavras-chave: resíduo borra de petróleo, densificação, sinterização, massas cerâmicas.

Abstract

This work presents the results of a study on the sintering behaviour of oil sludge waste containing clayey masses. Mixtures containing 0, 5, 10, 15 or 20 wt% waste were prepared, and sintered at nine different temperatures ranging between 750 °C and 1150 °C. The formation and evolution of crystalline phases were evaluated by X-ray diffraction. Sintering was also monitored by estimating the following parameters: linear shrinkage, water absorption, apparent density, and compressive strength. The results revealed that sintering is governed by different mechanisms according to the temperature. A series of phase transformations take place during sintering. In addition, the waste that is rich in barite and quartz particles, which are the responsible by reducing of the linear shrinkage and mechanical strength of the sintered bodies.

Keywords: oil sludge waste, densification, sintering, ceramic masses.

INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera gera enormes quantidades de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade em suas quatro áreas principais [1]: a) extração de óleo cru; b) transporte para refinarias e centros de distribuição de produtos; c) refino em produtos acabados; e d) venda dos produtos aos consumidores. Estes resíduos são basicamente constituídos de hidrocarbonetos na forma de óleo, água e sólidos em diferentes proporções de acordo com cada área.

A Bacia de Campos, localizada no Sudeste do Brasil, é atualmente responsável por mais de 80% da produção nacional de petróleo [2]. Esta bacia petrolífera tem cerca de 100 mil quilômetros quadrados e se estende do Espírito Santo (próximo a Vitória) até Cabo Frio-RJ. Nos seus diversos campos de petróleo estão em operação cerca de 38 plataformas de produção fixas e móveis. Um resíduo oleoso denominado borra de petróleo é gerado em grandes quantidades (> 80 ton./mês) na etapa de extração de óleo cru nas plataformas marítimas de produção. Atualmente o resíduo oleoso bruto é submetido a um tratamento com um agente encapsulante. Após tratamento,

o resíduo é classificado como Classe - II - não inerte [3]. O simples descarte deste resíduo no meio ambiente é uma prática que deve ser evitada. Assim, é necessário o emprego de tecnologias limpas que permitam o seu reaproveitamento ou reciclagem de forma eco-eco (econômica-ecológica). Em trabalhos anteriores [4-6], tem sido mostrado que massas argilosas contendo resíduo borra de petróleo têm potencial para uso em cerâmica estrutural. No entanto, existem ainda poucas informações sobre o comportamento de sinterização dessas massas cerâmicas.

No presente trabalho, é apresentado um estudo sistemático sobre o comportamento de sinterização de corpos cerâmicos contendo resíduo borra de petróleo. Ênfase especial é dada ao efeito do conteúdo de resíduo e da temperatura de sinterização sobre a densificação dos corpos cerâmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As massas cerâmicas foram preparadas (- 60 mesh) utilizando-se uma argila caulínica [7] e adições de resíduo

Tabela I - Composição e granulometria das massas cerâmicas preparadas (% em peso).
 [Table I - Batch compositions and particle size distribution (wt.%) used in experiments.]

Amostras	Argila	Resíduo	Fração argila	Silte	Areia
			(< 2 µm)	(2 ≤ x ≤ 60 µm)	(60 ≤ x ≤ 2000 µm)
A1	100	0	57	36,4	6,6
A2	95	5	56	37,2	6,8
A3	90	10	54	38,5	7,5
A4	85	15	50	38,5	11,5
A5	80	20	47	39,1	13,9

borra de petróleo de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso, conforme mostrado na Tabela I. Nesta tabela é mostrada também a granulometria das massas estudadas. Estas massas foram anteriormente caracterizadas quanto aos aspectos físico-químico-mineralógico [5]. Análise por difração de raios X mostrou que essas massas são constituídas principalmente de caulinita com quantidades menores de quartzo, gibsita e sulfato de bário (barita).

As amostras de trabalho foram preparadas por prensagem uniaxial sob 25 MPa numa matriz cilíndrica ($\phi = 10$ mm). As amostras compactadas (10×10 mm²) foram secadas em estufa (110 °C durante 24 h). A sinterização foi realizada em temperaturas de 750 °C até 1150 °C em forno elétrico tipo mufla com microprocessador, sendo as amostras mantidas na temperatura final de sinterização por 60 min. As taxas de aquecimento e resfriamento foram controladas (24 h frio a frio).

A sinterização foi avaliada em termos da retração linear (NBR MB-305, ABNT), absorção de água (NBR 6480-85, ABNT), massa específica aparente (C373-88, ASTM) e resistência à compressão. Os valores de retração linear foram avaliados pela variação do comprimento dos corpos cilíndricos. Os valores de absorção de água foram determinados a partir da diferença de peso entre as amostras sinterizadas e saturadas com água (imersos por 2 h em água em ebulição). Os valores de massa específica aparente foram obtidos através do método de Arquimedes por imersão em água. A resistência à compressão diametral [8] foi determinada com o auxílio de uma máquina de ensaios universal (Instron, modelo 5582), e velocidade de aplicação de carga da ordem de 0,5 mm/min.

A identificação de fases dos corpos cerâmicos sinterizados foi realizada por difração de raios X (difratômetro Seifert, modelo URD 65) usando radiação monocromática Cu-K α em 35 kV e 40 mA, sob ângulo 2θ de 10° até 60°. As fases foram identificadas com o auxílio de dados padrão do Handbook JCPDS [9]. A microestrutura sinterizada foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV Zeiss, modelo DSM 962).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X para a amostra de argila pura (sem adição de resíduo) sinterizada de 750 °C a 1150 °C são mostrados na Fig. 1. Em 750 °C, observa-se apenas os picos de difração característicos do quartzo e um pico característico

da ilita/mica. A ausência de picos característicos da caulinita confirma a sua transformação para metacaulinita amorfa, provavelmente ocorrida na faixa de temperatura entre 450 e 600 °C [10]. Em 950 °C, fica evidente o aparecimento de picos, ainda com pequena intensidade, de mulita primária e do espinélio γ -Al₂O₃. Estas fases cristalizam-se, sobretudo, a partir de material proveniente da metacaulinita.

Pode-se constatar também a formação de cristobalita acima de 1050 °C. A ilita/mica está presente até 950 °C. A partir desta temperatura, o pico presente na posição $2\theta = 27,5^\circ$ corresponde

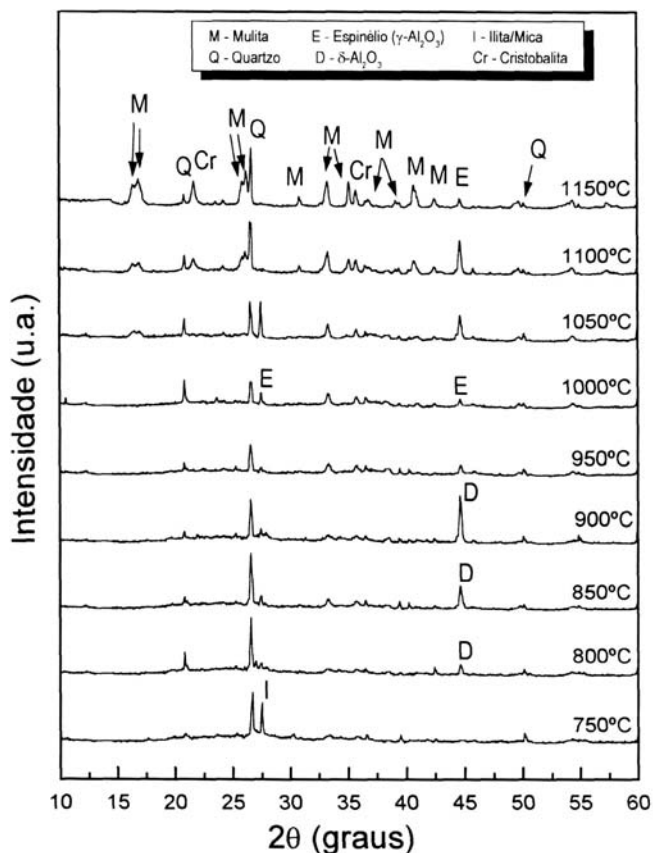


Figura 1: Difratogramas de raios X dos corpos cerâmicos (amostra A1) após sinterização em várias temperaturas.

[Figure 1: X-ray diffractograms of ceramic bodies (sample A1) after sintering at various temperatures.]

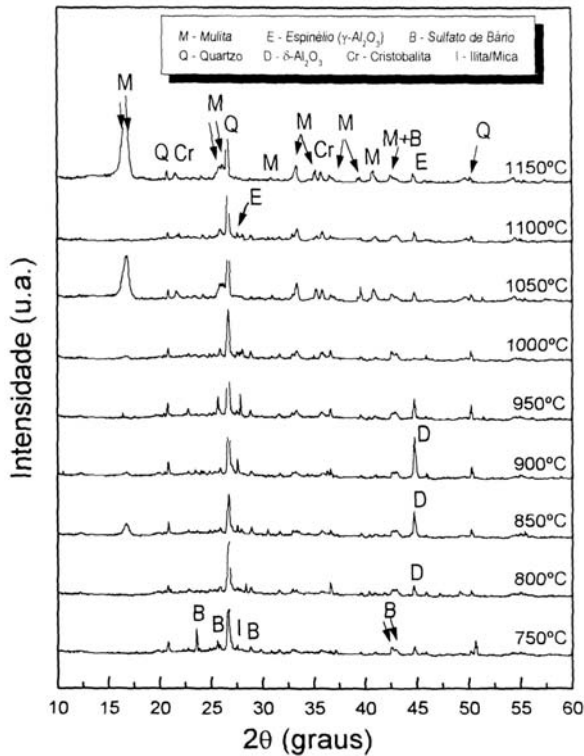


Figura 2: Difratoformas de raios X dos corpos cerâmicos contendo resíduo (Amostra A5) após sinterização em várias temperaturas. [Figure 2: X-ray diffractograms of waste-containing ceramic bodies (Sample A5) after sintering at various temperatures.]

ao espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A ilita/mica, diferentemente da caulinita, não sofre reações com perda de estrutura cristalina até temperaturas em torno de 950 °C. Nesta temperatura de sinterização, a ilita cede K e, quando presente, Mg para auxiliar como fundentes na formação de fase vítrea. Além disso, conforme discutido por Khalil et al [11], em torno dessa temperatura a decomposição da ilita é acompanhada de liberação de H_2O no estado gasoso, a qual retarda o processo de densificação e aumenta ligeiramente a porosidade do corpo cerâmico.

A gibsita presente na massa argilosa pura já não aparece nos difratogramas a partir de 750 °C. De acordo com a seqüência de transformação durante a sinterização [12], este hidróxido decompõe-se, perdendo água de cristalização, para formar uma alumina de transição metaestável. Pode-se observar também na Fig. 1 um pico da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na faixa de temperatura entre 850 °C e 950 °C. Esta nova fase provavelmente é proveniente da decomposição da gibsita.

Os difratogramas de raios X resultantes de amostras contendo 20% em peso de resíduo borra de petróleo são mostrados na Fig. 2. De modo geral, o comportamento observado nestes difratogramas é semelhante àqueles da massa argilosa pura. Contudo, fica evidente a presença de picos de sulfato de bário em toda a faixa de temperatura de sinterização empregada. Este resultado confirma as constatações reportadas quanto à incorporação de partículas de sulfato de bário quando o resíduo borra de petróleo é adicionado [5].

O diagrama de gresificação [13] é uma ferramenta valiosa, pois permite acompanhar simultaneamente as variações dos parâmetros de absorção de água (AA) e retração linear (RL) dos corpos cerâmicos em função da temperatura de sinterização. E, com isso, pode-se avaliar se determinada massa cerâmica é suscetível à variações de temperatura e condições de processamento. A Fig. 3 mostra o diagrama de gresificação para os corpos cerâmicos contendo resíduo borra de petróleo. Os resultados mostram duas regiões distintas de sinterização. Na região de menor grau de sinterização, equivalente a faixa de temperatura entre 750 °C e 950 °C, foram obtidos baixos valores de RL (0,92 - 2,94%) e altos valores de AA (22,34-28,51%). De modo que a porosidade do corpo cerâmico verde é muito pouco alterada. Portanto, nesta região a sinterização é governada por uma espécie de soldagem entre a matriz argilosa, principalmente das partículas de metacaulinita amorfa, e as partículas dos minerais acessórios. Na região de maior grau de sinterização, equivalente a uma temperatura acima de 950 °C, ocorreu uma variação significativa nos valores de RL (2,34 - 9,02%) e AA (14,31 - 24,66%). Os valores de absorção de água (porosidade aberta) diminuíram com concomitante aumento da retração linear. Isto está relacionado ao início da vitrificação e a recristalização de fases cerâmicas de alta temperatura tais como mullita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme mostrado na Fig. 1. Nesta faixa a sinterização é governada por um mecanismo de fluxo viscoso [14].

A Fig. 3 também mostra que o parâmetro de retração linear diminuiu com a adição de resíduo, em toda a faixa de temperatura de sinterização. Isto está relacionado à composição das massas cerâmicas estudadas. À medida que se aumenta o conteúdo de resíduo, aumenta-se a concentração de materiais não plásticos tais como quartzo e barita [5]. Estes minerais não sofrem as mesmas reações físico-químicas e transformações de fase da caulinita durante a sinterização, levando a uma diminuição global da retração dos corpos

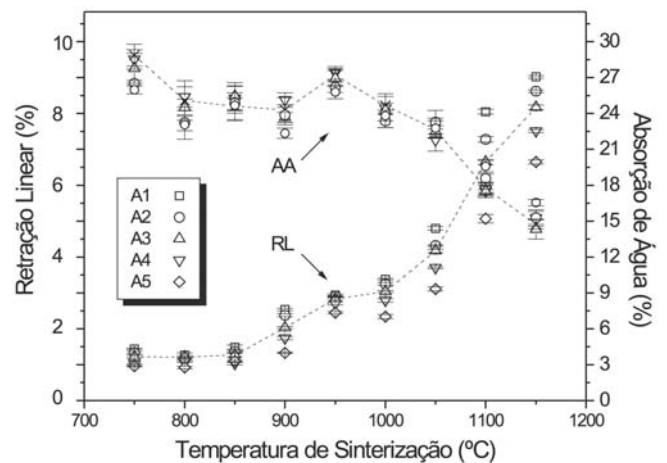


Figura 3: Diagrama de gresificação das massas cerâmicas contendo resíduo. [Figure 3: Gresification diagram of waste-containing ceramic masses.]

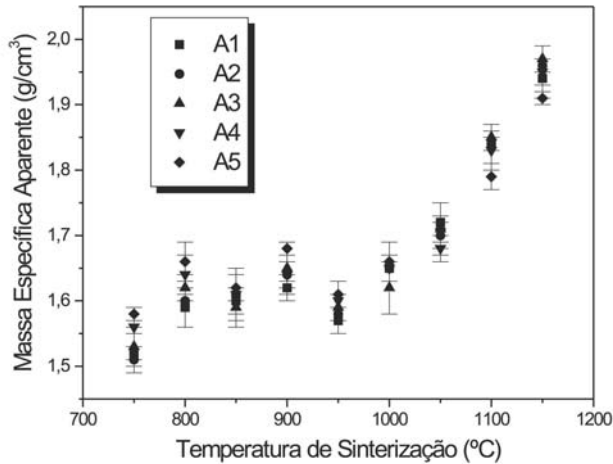


Figura 4: Massa específica aparente em função da temperatura de sinterização e do percentual de resíduo incorporado.

[Figure 4: Apparent density as a function of the contents of waste for all sintering temperatures.]

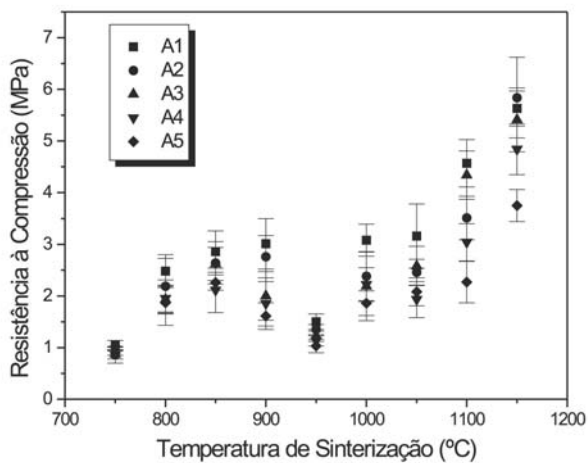


Figura 5: Resistência à compressão em função da temperatura de sinterização e do percentual de resíduo incorporado.

[Figure 5: Compressive strength as a function of the contents of waste for all sintering temperatures.]

cerâmicos. O nível de porosidade aberta, avaliado pela absorção de água, praticamente não se altera com o aumento do conteúdo de resíduo até a temperatura de 1000 °C, mostrando apenas uma pequena tendência de redução. Acima dessa temperatura, a porosidade aberta tende a cair bruscamente. Este fenômeno pode estar relacionado à cristalização de novas fases na matriz sinterizada tais como a mulita e o espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 2), mais do que as transformações nos componentes do resíduo.

A massa específica aparente (MEA), como função do conteúdo de resíduo e da temperatura de sinterização, é mostrada na Fig. 4. Como esperado, os corpos cerâmicos

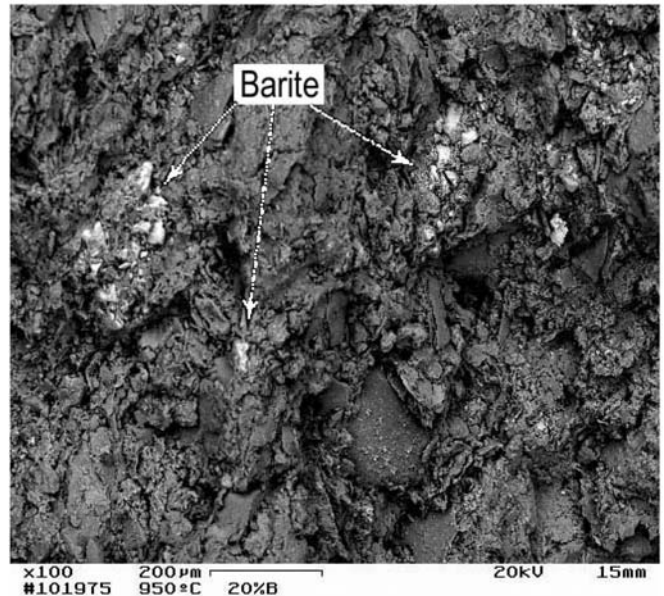
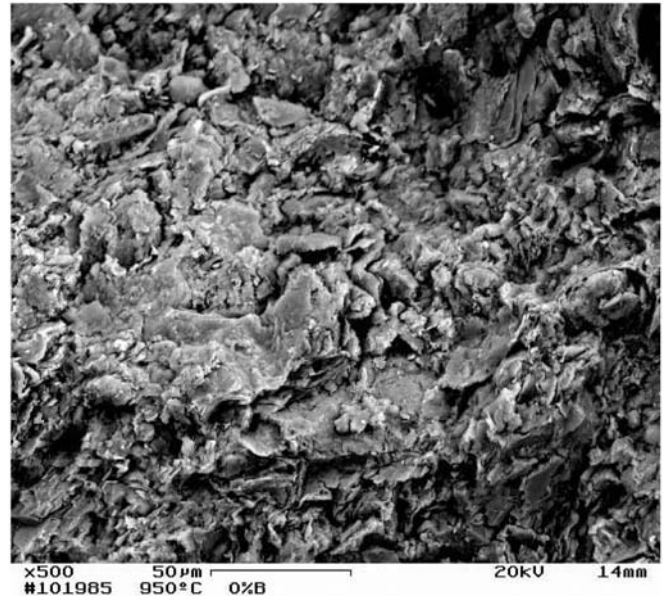


Figura 6: Superfície de fratura das amostras sinterizadas em 950 °C durante 1 h: a) amostra A1 (argila pura); b) amostra A5 (20% em peso de resíduo) e c) amostra A4 (15% em peso de resíduo).

[Figure 6: Fracture surface of the specimens sintered at 950 °C for 1h: a) sample A1 (pure clay), b) sample A5 (20 wt.% waste), and c) sample A4 (15wt.% waste).]

apresentaram um alto grau de densificação nas temperaturas acima de 950 °C. Verifica-se, ainda, que a adição de resíduo não provocou variações muito significativas nos valores da MEA. Contudo, os corpos cerâmicos contendo maior percentual de resíduo incorporado tendem a apresentar menores valores de MEA, principalmente acima de 1000 °C. Isto corrobora com o comportamento observado para os valores de absorção de água.

A resistência à compressão dos corpos cerâmicos é mostrada na Fig. 5. Observa-se que temperaturas de

sinterização acima de 1000 °C influenciaram fortemente a resistência à compressão. Este aumento da resistência mecânica deve-se, sobretudo, ao início da vitrificação, que preenche parcialmente os poros entre as partículas mais refratárias. Este vidro, quando resfriado, tende a unir as partículas do corpo sinterizado. Por outro lado, a resistência à compressão apresentou uma tendência de queda com adição de resíduo. Entre 750 °C e 950 °C, ocorreu uma pequena diminuição nos valores de resistência à compressão. Para temperaturas entre 950 °C e 1150 °C, a queda nos valores de resistência à compressão foi mais expressiva. Este comportamento da resistência à compressão pode estar relacionado a microestrutura do corpo sinterizado e à incorporação de partículas de materiais não plásticos (Tabela II). A Fig. 6 mostra que a superfície de fratura dos corpos cerâmicos fabricados em 950 °C a partir da massa argilosa pura (Fig. 6a), apresentou estrutura similar àquela dos corpos contendo resíduo (Fig. 6b), exceto pela presença de partículas de barita (partículas brilhosas). Nota-se também que partículas grandes de barita e quartzo (Fig. 6c) são fracamente soldadas na matriz sinterizada. Estas partículas presentes no resíduo, por apresentarem características de dilatação/contração diferentes da matriz argilosa, podem estar favorecendo à formação de defeitos como trincas, diminuindo a resistência mecânica do corpo sinterizado. Entretanto, a presença de partículas não plásticas na faixa de temperatura entre 750 °C e 950 °C teve somente um ligeiro efeito sobre a resistência à compressão (Fig. 5). Este comportamento provavelmente está relacionado a textura grosseira dominada pela fraca soldagem dos grãos que, por si só, é responsável pelo comportamento da resistência à compressão nesta faixa de temperatura. Isto está de acordo com resultados reportados na literatura [15]. Para temperaturas de sinterização mais elevadas (acima de 950 °C), as partículas de materiais não plásticos tendem a enfraquecer a microestrutura, resultando em valores mais baixos de resistência à compressão. Neste caso, as partículas de quartzo e barita atuam como sítios de iniciação de fratura [8].

CONCLUSÕES

A sinterização de corpos cerâmicos à base de argila contendo resíduo borra de petróleo é um processo complexo, no qual a densificação ocorre simultaneamente com a formação de novas fases cristalinas e vítrea. No entanto, a densificação foi pouco influenciada pela presença do resíduo. Foram observados dois comportamentos de sinterização distintos dependendo da faixa de temperatura empregada. Entre 750 °C e 950 °C, tem-se basicamente um processo de sinterização sólida com pouca influência nas propriedades dos corpos cerâmicos. A partir de 950 °C, a sinterização é governada por

um mecanismo de fluxo viscoso. Além disso, a densificação é intensificada devido a recristalização de novas fases a partir da metacaulinita amorfa com concomitante início da vitrificação. O efeito deletério na resistência mecânica dos corpos cerâmicos com a adição do resíduo está relacionado à introdução de trincas e porosidade no corpo cerâmico, principalmente devido ao deslocamento e fratura das partículas de barita e quartzo. Estes defeitos funcionam como concentradores de tensão na estrutura do corpo cerâmico.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem às instituições CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. M. Curran, J. Hazard. Mater. **29**, 2 (1992) 189-197.
- [2] Petrobras, Bacia de Campos, <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp> (2003).
- [3] Petrobras, Tratamento de Borra Oleosa, Relatório Interno, Macaé, RJ (1998).
- [4] R. S. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT-LAMAV, Campos dos Goytacazes, RJ (2000) 134-141.
- [5] R. S. Santos, G. P. Souza, J. N. F. Holanda, Cerâmica **48**, 307 (2002) 115-120.
- [6] G. P. Souza, R. S. Santos, J. N. F. Holanda, Mater. Sci. Forum **418**, (2003) 743-747.
- [7] G. P. Souza, R. Sanchez, J. N. F. Holanda, J. Thermal Anal. Calor. (2003), In press.
- [8] E. A. Carvalho, G. P. Souza, J. N. F. Holanda, Proceedings of 10th International Conference on Fracture, Ed. by K. Ravi-Chandar et al., Honolulu, Hawaii, CD ROM, (2001) 1-6.
- [9] JCPDS-ICCD, (1995).
- [10] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda., S. Paulo, Brasil (1989) p. 282-283.
- [11] A. A. Khalil, E. M. Hammad, I. Mohamed, Tile & Brick Int. **12**, 1 (1996) 16-19.
- [12] J. W. Halloran, Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses, vol. 4, ASM International, USA (1994) 111-112.
- [13] F. G. Melchiades, E. Quinteiro, A. O. Boschi, Cerâmica Industrial **1**, 04/05 (1996) 30-31.
- [14] G. P. Souza, R. Sanchez, J. N. F. Holanda, Cerâmica **48**, 306 (2002) 105.
- [15] A. D. Papargyris, R. D. Cooke, Brit. Ceram. Transac. **95**, (1996) 107-120.
(*Rec. 12/02/03, Rev. 22/04/03, Ac.13/06/03*)