

Caracterização Tecnológica de Rejeitos Industriais de Xisto para Fabricação de Grês Vermelho

**Alessandro Hilário dos Santos, Vanessa Melnick,
Marília Gabriela de Oliveira, Adriana Marin Rodriguez,
Egon Antônio Torres Berg, Sidnei Antônio Pianaro***

*LIMAC, Laboratório interdisciplinar de Materiais Cerâmicos
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG
Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, Uvaranas, 84030-900 Ponta Grossa - PR
e-mail: pianaro@uepg.br

Resumo: Neste trabalho foram determinadas as características físicas, químicas e mineralógicas e rejeitos de xisto da Petrobras/SIX-PR. Foram estudados rejeitos com características plásticas e não plásticas. A argila A/X apresentou melhor conjunto de propriedades a 1150 °C, ou seja, plasticidade mais elevada, resistência mecânica a flexão de 531 kgf/cm², absorção de água de 2,5% e retração linear de 10,2%. As outras duas argilas apresentaram absorção de água maior do que 17%, contudo, com boas propriedades mecânicas. Os resíduos não plásticos apresentaram elevada fusibilidade acima de 950 °C.

Palavras-chave: *xisto, rejeitos, grês*

1. Introdução

A escolha de uma argila para fabricação de produtos de cerâmica vermelha depende de algumas características, tais como: plasticidade, capacidade de defloculação, cor, retração linear na secagem e queima, módulo de ruptura e absorção de água¹.

No processo de fabricação de grês, utiliza-se a mistura de materiais plásticos e não plásticos objetivando a formação de uma massa que possibilite a conformação por extrusão ou prensagem. Essa mistura é feita com o objetivo de diminuir, por exemplo, a retração na queima, característica de certos argilominerais. Na fabricação de grês vermelho, cujas características de baixa absorção de água e elevada resistência são fundamentais, é comum a utilização de materiais fundentes para que ocorra vitrificação na sinterização².

Além das características técnicas que devem ser satisfeitas, outro fator muito importante em se tratando de cerâmica vermelha é a exigência do baixo custo das matérias-primas, considerando que o produto final geralmente possui um baixo valor agregado.

Na Petrobras/SIX - PR, durante o processo de mineração e produção dos produtos principais derivados do xisto, são geradas grandes quantidades de rejeitos. A maior parte deles é devolvido às cavas da mina para posterior reflorestamento. Contudo, muitos apresentam grande potencial para fabricação de produtos cerâmicos³. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo estudar alguns rejeitos pré-selecionados e verificar sua viabilidade de aplicação na fabricação de grês vermelho.

2. Materiais e Métodos

As matérias-primas em estudo, argila A/X, argila A/solo, siltito intermediário, siltito de capeamento, argila siltito e xisto retortado, foram secadas em estufa e desaglomeradas em peneira malha 60 ("Tyler"). As seguintes caracterizações foram realizadas nos pós resultantes: determinação da constituição mineralógica por difração de raios X (SHIMADZU D 6000) e caracterização da distribuição granulométrica de partículas utilizando granulômetro a Laser (CILAS 920). Os dados referentes a composição química foram fornecidos pela PETROSIX, sendo determinados por fluorescência de raios X

(PHILLIPS). Na conformação dos pós para preparação dos corpos de prova (3 cm × 8 cm), as matérias-primas foram umedecidas com 10% de água para fornecer plasticidade de moldagem, armazenadas por 24 horas em sacos plásticos, granuladas em peneira malha 60 (Tyler) e então conformadas uniaxialmente sob pressão de 350 kgf/cm² em prensa hidráulica de laboratório (NANNETTI MIGNON SSE 3A). Os corpos de prova foram secados a 110 °C por 12 horas e sinterizados em forno elétrico (EDG 3000), nas temperaturas de 950 °C, 1050 °C e 1150 °C, com programação de taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e patamar de 60 minutos. As seguintes caracterizações físicas foram realizadas: densidade aparente, retração linear, absorção de água e resistência mecânica a flexão em três pontos (NANNETTI FM-96), tal como sugerido por Pêrsio Souza Santos⁴.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 é apresentada uma ilustração esquemática da disposição de rochas da formação Serra Alta e Irati, as quais devem ser removidas para a lavra do xisto e, na Tabela 1, são apresentados dados da disponibilidade diária destes minerais⁵. Como apresentado na Tabela 1, a quantidade de rejeitos gerados diariamente é extraordinariamente alta.

Tem sido mostrado o grande potencial desses rejeitos para fabricação de produtos cerâmicos⁶, contudo, trabalhos mais específicos, que levem em conta as características técnicas exigidas em processos industriais modernos, tais como, ciclos de queima rápida, baixo consumo de energia em processos de fabricação, novas exigências com relação a especificações técnicas e de qualidade etc, são carentes na literatura.

Na fabricação de grês vermelho para pisos, são feitas determinadas exigências quanto a baixa absorção de água, alta resistência mecânica, alta densidade dos compactos sinterizados, baixa porosidade aberta superficial, resistência ao congelamento, etc. Estas exigências são satisfeitas com um rigoroso controle nos processos de fabricação e seleção adequada de matérias-primas¹.

Na Tabela 2 são mostradas as análises químicas dos rejeitos em

estudo. Todos os resíduos foram caracterizados por apresentarem elevado teor de óxido de ferro, sendo indicados para cerâmica vermelha. A alta perda ao fogo do xisto retornado deve-se ao elevado teor de carbono contido neste resíduo, já que ele é derivado da pirólise do xisto cru. Além do elevado teor de Fe_2O_3 desses rejeitos, todos apresentam teores elevados de K_2O , o que contribui fortemente para o aumento de suas características fundentes.

As matérias-primas analisadas mostraram ser bem distintas entre si, podendo ser separadas em plásticas e não plásticas. Na Figura 2a são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das argilas A/X, A/Solo e A/Siltito (plásticas) e na Figura 2b são apresentadas as curvas do siltito de capeamento, do siltito intermediário e do xisto retornado (não plásticas). A Tabela 3 apresenta os dados extraídos das curvas de distribuição das Figuras 2a e 2b. Entre as matérias-primas argilosas, aquela que apresentou distribuição mais uniforme

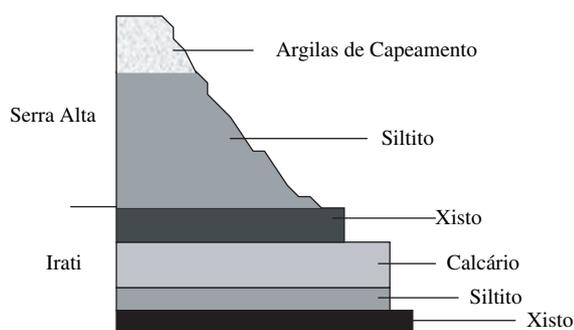


Figura 1. Ilustração esquemática das rochas da formação Serra Alta e Irati².

Tabela 1. Disponibilidade diária de rejeitos de xisto.

Minerais	Quantidade Gerada (ton/dia)
Argilas e Siltito Serra Alta	9500
Marga Dolomítica	4600
Siltito Irati	3400
Xisto Retornado*	6600

*Resíduo resultante da pirólise do xisto cru.

Tabela 2. Análise química.

Análise (%)	Argila A/X	Argila A/S	Argila Silt.	Siltito Int.	Siltito Cap.	Xisto Ret.
SiO ₂	52,19	45,65	61,43	58,81	63,59	57,55
Al ₂ O ₃	20,60	27,34	25,37	13,62	17,86	12,14
TiO ₂	1,77	2,71	-	0,71	2,15	0,60
Fe ₂ O ₃	12,73	10,16	5,11	11,65	4,37	8,30
MnO ₂	0,00	0,00	-	0,00	0,01	0,00
CaO	0,96	0,06	0,71	2,10	0,13	1,54
K ₂ O	2,14	1,87	1,52	2,94	1,62	1,97
MgO	1,03	0,08	0,16	2,09	1,00	1,62
Na ₂ O	0,16	0,05	0,29	0,82	0,09	1,54
P.F.	8,43	12,08	5,41	7,82	9,18	14,70

Tabela 3. Dados relativos as curvas de distribuição granulométrica.

Resíduos	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Pass. 100 µm	Tipo de distribuição
Argila A/X	0,98	5,81	23,28	100%	monomodal
Argila A/Solo	1,20	7,75	26,58	100%	monomodal
Argila A/Siltito	1,54	11,68	33,52	100%	monomodal
Xisto Retornado	1,72	10,01	34,54	100%	bimodal
Siltito Interm.	2,38	21,34	312,73	74%	polimodal
Siltito de Cap.	4,04	55,83	335,10	60%	polimodal

de tamanhos de partícula e menor tamanho médio, foi a argila AX, justificando sua elevada plasticidade, já que aproximadamente 68% de suas partículas possuem diâmetro inferior a 10 µm, enquanto que para as argilas A/Solo e A/Siltito, esta proporção cai para 58% e 45%, respectivamente. Todas as argilas apresentaram distribuição monomodal de tamanho de partículas sendo 100% delas com diâmetro inferior a 100 µm. Apesar do xisto retornado apresentar um tamanho médio de partículas de 10 µm e com 100% delas com tamanho inferior a 100 µm, sua distribuição é bimodal. As distribuições mais grosseiras foram caracterizadas nos dois siltitos, sendo ambas polimodal, com 26% das partículas com diâmetros superiores a 100 µm no siltito intermediário e 40% no siltito de capeamento.

Na Figura 3 são apresentados os espectros de difração de raios X das argilas e na Figura 4 são apresentados os espectros dos siltitos e do xisto retornado. De uma forma geral, as argilas (Figura 3) são caracterizadas por serem constituídas pelos argilominerais illita, caulinita e quartzo. Os siltitos e o xisto retornado (Figura 4), além da mesma base mineral caracterizada nas argilas, apresentam a fase "Gismondine", a qual corresponde a forma hidratada da anortita ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$). Deve ser considerado também a existência de pirita (Fe_2S) no xisto retornado (2%)⁵ e óxido de ferro (Fe_2O_3), os quais não foram detectados por DRX devido a sobreposição de picos em relação as fases majoritárias. A presença de óxido de ferro livre também deve ser considerada nas outras matérias-primas.

As propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados em diferentes temperaturas são apresentadas na Tabela 4 e, na Figura 5, é apresentada a fotografia das amostras sinterizadas após secagem e após sinterização.

De todas as argilas estudadas, a que apresentou melhores características fundentes, gresificando a 1150 °C, foi a argila A/X, com absorção de água de 2,5% e retração linear de 10,16% nesta temperatura. As argilas A/S e A/SI não gresificaram, apresentando elevada absorção de água em todas as temperaturas, embora tenha ocorrido densificação na sinterização, constatada pela elevada retração linear e aumento da densidade aparente dos corpos de prova com o aumento da temperatura de sinterização. Através dos resultados das análises químicas e de difração de raios X, foi realizada análise racional aproximada dos constituintes mineralógicos sendo constatado que

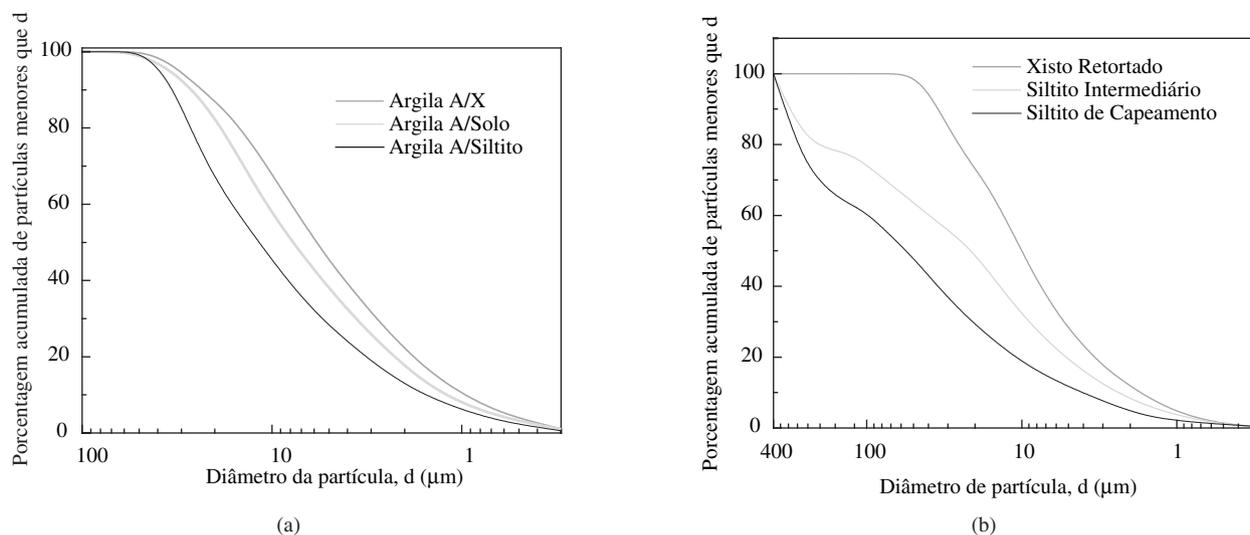


Figura 2. Curvas de distribuição granulométricas, a) Argilas; b) Xisto retortado e silitos.

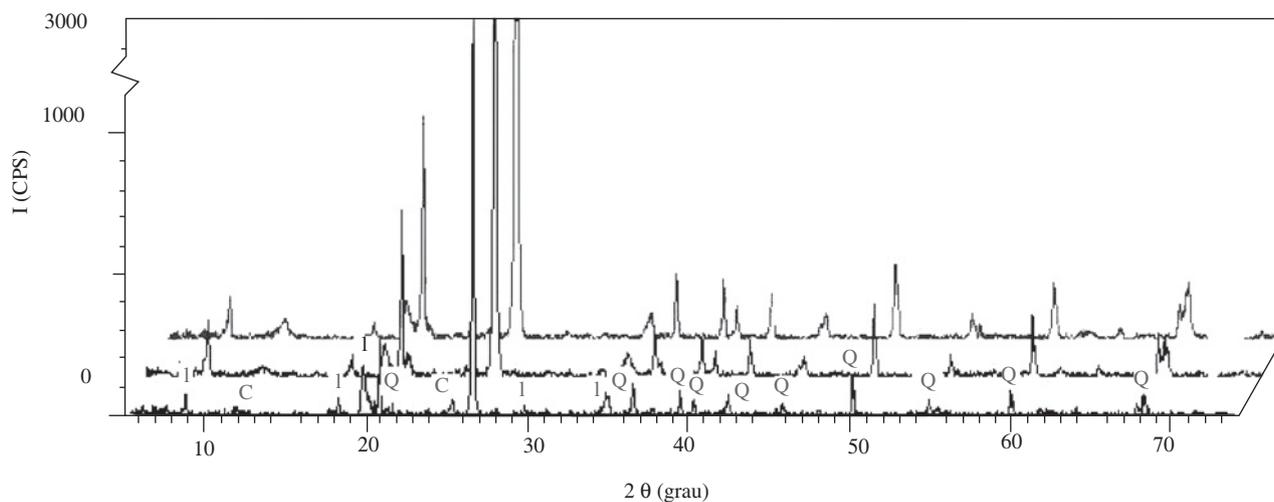


Figura 3. Espectros de difração de raios X da argila solo (preto), argila A/X (azul) e argila silito (vermelho), I = Ilita, C = caulinita, Q = quartzo.

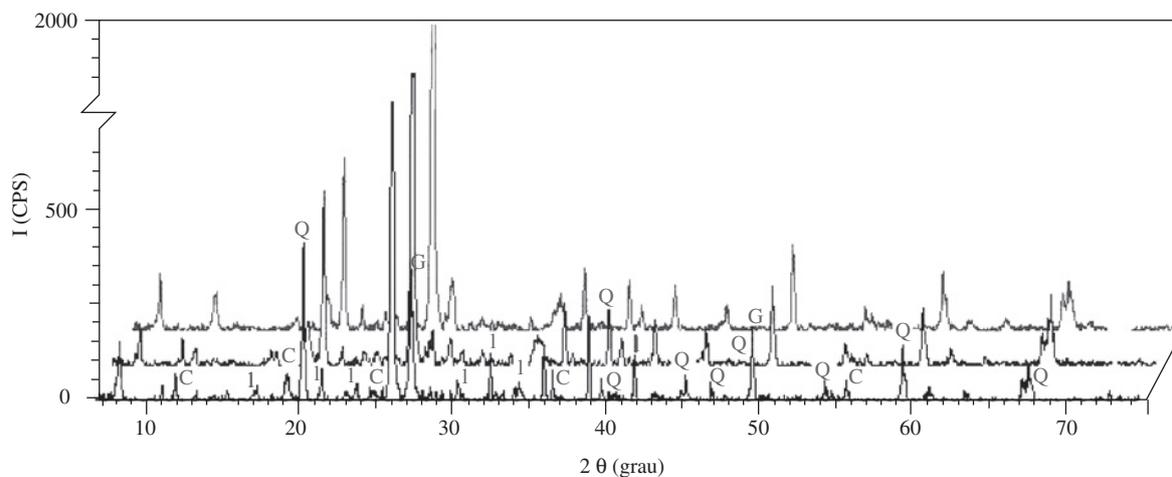


Figura 4. Espectros de difração de raios X do xisto retortado (preto), silito intermediário (azul) e silito de capeamento (vermelho), I = Ilita, C = caulinita, Q = quartzo e G = anortita horásidratada "Gismondine".

a quantidade de caulinita na argila A/X (34,5%) é bastante inferior a das outras duas argilas, ou seja, aproximadamente 54% na argila A/S e 52% na argila A/SI. Por outro lado, a quantidade de óxido de ferro somada aos óxidos de sódio, potássio e cálcio são superiores na argila A/X (aprox. 16%) do que nas argilas A/S (aprox. 10%) e A/SI (aprox. 8,0%). Considerando, portanto, a menor quantidade da fase caulinita, que é refratária, e a maior quantidade de componentes fundentes na argila A/X, pode ser explicado suas propriedades fundentes a 1150 °C. A formação de fase líquida deve estar associada ao eutético formado entre o FeO (Wustite) e o quartzo livre (aprox. 13%) presente na argila. Apesar do eutético formar próximo a 1180 °C no sistema FeO-SiO₂, formando tridimita mais líquido, a diminuição da temperatura de formação de fase líquida certamente foi influenciada pela maior quantidade de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos presentes nesta argila.

As matérias-primas caracterizadas como não-plásticas, siltito intermediário, siltito de capeamento e xisto retortado, apresentaram elevada absorção de água em 950 °C, sendo que a baixa retração linear verificada nesta temperatura mostra que ocorreu pequena densificação durante a sinterização. No xisto retortado, devido a

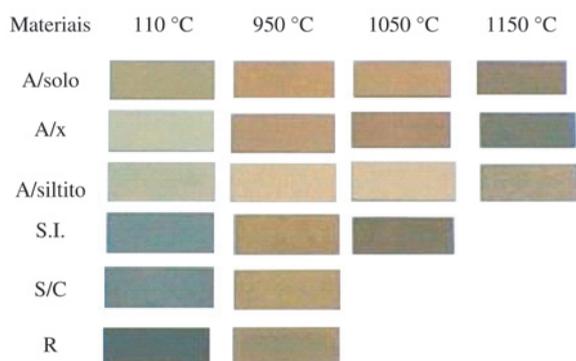


Figura 5. Fotografia dos corpos de prova após secagem e sinterização em diferentes temperaturas.

grande incidência de carbono residual proveniente da retortagem, e Fe₂O₃ livre, foi verificado a presença de coração negro⁸. Na temperatura de 1050 °C todos os corpos de prova apresentaram grande deformação dimensional, indicando a ocorrência de super-queima. Este elevado poder fundente deve ser atribuído a existência da fase anortita hidratada, caracterizada por difração de raios X somente nas matérias-primas não-plásticas.

Na Tabela 5, são apresentados os resultados de resistência mecânica flexão. De uma forma geral, as argilas apresentaram maiores valores de resistência mecânica a verde, com destaque para argila A/SI, cuja resistência mecânica a flexão foi de 54,33 kgf/cm². Entretanto, valores superiores a 40 kgf/cm² foram suficientes para garantir uma boa trabalhabilidade à verde. O siltito de capeamento e o xisto retortado, apresentaram valores de resistência mecânica a verde inferiores ao das argilas, o que pode ser facilmente explicado pela menor quantidade de fração argilosa e granulometria mais grosseira devido a existência do feldspato de cálcio hidratado, o que confere uma menor plasticidade a esses rejeitos. Contudo, um fator ainda desconhecido é o fato do siltito intermediário, que apresenta os mesmos constituintes mineralógicos do siltito de capeamento e do xisto retortado, apresentar uma elevada resistência mecânica a verde superior, inclusive, a resistência mecânica das matérias-primas argilosas. Para os corpos de prova argilosos, a resistência mecânica aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. A maior variação na resistência mecânica foi verificada na argila A/X, que saltou de 143,63 kgf/cm² para 530,52 kgf/cm² (72,4%) com o aumento da temperatura de sinterização de 950 °C para 1150 °C, seguida da argila A/SI com 55,2% de variação e da argila A/S com 48,4%. A grande variação verificada na argila A/X deve ser atribuída a sinterização via vitrificação, já que foi esta argila que apresentou a mais baixa absorção de água a 1150 °C, ou seja, 2,56%. As outras argilas praticamente mantiveram a elevada absorção de água caracterizada a 950 °C, embora a resistência mecânica tenha aumentado abruptamente, com destaque para argila A/S, a qual apresentou praticamente a mesma resistência mecânica da argila A/X. Em relação as matérias-primas não plásticas, os valores de resistência mecânica a flexão foram obtidos somente a 950 °C, visto que, acima desta temperatura, os corpos de prova deformaram resultado da super-queima. O melhor resultado foi obtido para o xisto retortado, cuja resistência mecânica foi de

Tabela 4. Propriedades físicas dos corpos de prova queimados.

M.P	Propriedades Físicas								
	AA (%)			RL (%)			DA (g/cm ³)		
	950 °C	1050 °C	1150 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
A/X	18,84	21,21	2,56	1,64	4,58	10,16	1,83	1,95	2,38
A/S	20,10	20,93	21,23	4,48	9,33	13,71	1,83	2,15	2,56
A/SI	17,04	17,31	17,22	0,95	3,67	8,35	1,84	1,97	2,32
SC	16,81	-	-	1,66	-	-	1,93	-	-
SI	15,07	-	-	2,68	-	-	2,02	-	-
XR	20,76	-	-	0,13	-	-	1,65	-	-

Tabela 5. Propriedade de resistência mecânica à flexão de corpos de prova a cru e queimados.

M.P	Resistência Mecânica a Flexão (kgf/cm ²)			
	110 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
A/S	41,29	278,56	349,94	539,58
A/X	50,81	143,63	186,32	530,52
A/SI	54,33	171,81	261,57	383,58
SI	99,89	113,54	-	-
SC	37,12	136,24	-	-
XR	19,48	193,99	-	-

aproximadamente 194 kgf/cm², seguido do siltito de capeamento e do siltito intermediário.

De posse destes resultados podem ser selecionadas as matérias-primas mais indicadas para formulação de grês vermelho. Em relação as matérias-primas argilosas, a argila A/X foi a que apresentou melhores resultados, devido a suas excelentes propriedades plásticas e fundentes, já que sofre gresificação a 1150 °C com baixíssima absorção de água e resistência mecânica superior a 500 kgf/cm². Contudo, para reduzir sua elevada retração linear, composições contendo argila A/SI devem ser favoráveis, já que esta apresenta uma menor retração linear. Um possível aumento da absorção de água com a introdução desta argila poderá ser reduzida com a introdução na composição de materiais fundentes, tais como o siltito intermediário ou de capeamento, com preferência para o siltito de capeamento, pois este poderia aumentar as propriedades mecânicas a verde. Além disso, a introdução destes materiais poderiam também diminuir a temperatura de gresificação, o que é altamente favorável para redução do consumo de energia nos dias de hoje. Formulações com xisto retornado são desaconselhadas em ciclos de queima rápida, devido a grande possibilidade de surgimento de coração negro nas placas sinterizadas.

4. Conclusão

Os resultados deste estudo demonstraram a elevada viabilidade de fabricação de grês vermelho a partir de rejeitos da industrialização do xisto, podendo-se destacar:

- Existência de rejeitos formados por matérias-primas argilosas íltico-cauliníticas altamente plásticas, com destaque para argila A/X, por gresificar a 1150 °C, conferindo excelentes propriedades de resistência mecânica aos produtos sinterizados;

- Existência de rejeitos altamente fundentes que contêm em sua matriz mineral feldspato de cálcio hidratado, os quais podem ser empregados nas formulações para diminuir a temperatura de gresificação;
- Grande abundância de rejeitos gerados, totalizando cerca de 12.900 toneladas diárias, constituídos pelas argilas de capeamento e siltitos Serra Alta e Irati, com elevado potencial de exploração industrial.

Agradecimentos

PETROBRAS – SIX / ITS, PIBIC/CNPq, Fundação Araucária e Paraná Tecnologia.

Referências

1. Benloch, A. E.; Albaro, J. L. A.; Navarro, J. E. E. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** v. 20, n. 1, 1981, 17 p.
2. Llorens, F. G. **Cerâmica Información**, v. 254, 1999, 21 p.
3. Davanzo, E. P. **Relatório**. Ponta Grossa-PR, Agosto de 1997. Relatório de Estágio Supervisionado.
4. Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 1. ed. S. Paulo, Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda.
5. Superintendência da Industrialização do Xisto – SIX. Apostila: **Perspectivas de Aproveitamento dos Produtos e Subprodutos da Industrialização do Xisto** – Revisão 03.
6. Hohmann, J. P. ENCONTRO DE CERÂMICA VERMELHA E MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL. Curitiba-PR. **Anais...**, Abril de 1998. 1 p.
7. Vlack, V. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Ed. Edgard Blücher Ltda., Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
8. Amoros, J. L.; et al.. **Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Valencia: Instituto de Tecnología Cerámica. 169 p.