

Análise das Propriedades Mineralógicas e Químicas do Folhelho Negro Pirobetuminoso da Formação Irati da Região de Rio Claro (SP) para Possível Utilização como Aditivo na Indústria de Tijolos

M.H.O. Souza^{a*}, L.A. Gaspar Junior^b, S.R. Christofoletti^c

^a Instituto de Geografia, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, MG, Brasil

^b Instituto de Ciências da Natureza – ICN, Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, Alfenas, MG, Brasil

^c Instituto Florestal, Secretaria do Meio Ambiente – FEENA, Rio Claro, SP, Brasil

*e-mail: mhsouza@ig.ufu.br

Resumo

O aproveitamento de rejeitos minerais e industriais é um conceito extremamente importante na atualidade. Materiais que hoje são simplesmente descartados e empilhados indefinidamente, sem qualquer perspectiva de utilização, podem ser economicamente viáveis e até mesmo valiosos se aplicados corretamente em algum setor industrial. Este pode ser o caso dos folhelhos negros pirobetuminosos da Formação Irati na região de Rio Claro (SP), que, intercalados com níveis calcários, constituem o rejeito da lavra de calcário dolomítico. No entanto, no Estado do Paraná os folhelhos negros são aproveitados pelas indústrias cerâmicas de tijolos como aditivo na massa cerâmica, a fim de se economizar energia, através do processo denominado autoqueima, no qual o óleo contido no folhelho fornece poder calorífico adicional, reduzindo a quantidade de lenha nos fornos. Este trabalho pretende, portanto, caracterizar mineralógica e quimicamente este tipo de litologia.

Palavras-chave: folhelho negro, mineralogia, composição química.

1. Introdução

Há pouco mais de um século, engenheiros ingleses de minas de carvão verificaram haver entre as camadas intermediárias de carvão, argila e xisto com alto conteúdo de carbonatos. Eles propuseram o uso desta argila para a produção de tijolos com baixo consumo de combustível e praticaram o sistema de autoqueima sem algum combustível. Por causa do baixo padrão de tecnologia da época, os resultados foram decepcionantes. Porém, na década de 70, testou-se a redução de energia pela adição de um produto de filtração de óleo industrial com alto conteúdo de energia na matéria-prima, e os resultados foram encorajadores.

A PETROBRAS-SIX, com sede em São Mateus do Sul (PR), vem testando a aditivação de rejeitos do processo PETROSIX com alto conteúdo energético (os chamados finos de xisto)¹, obtendo bons resultados. No Estado de São Paulo, porém, a Formação Irati ocorre de forma diferente. Enquanto que no Paraná esta unidade é composta majoritariamente por folhelhos, em São Paulo predominam os carbonatos e as intercalações rítmicas carbonato/folhelho. São justamente estas intercalações que correspondem ao rejeito da lavra de calcário dolomítico. Em algumas minerações, a quantidade de material rejeitado chega a ser 15 vezes maior em relação ao material aproveitado. Contudo, estudos a respeito do beneficiamento deste material para a utilização do carbonato contido no rejeito para uso agrícola estão em curso, e os resultados preliminares são animadores. Pretende-se, portanto, separar o calcário do folhelho, e utilizar ambos os materiais.

O propósito deste trabalho foi caracterizar mineralógica e quimicamente o folhelho para posteriormente verificar

se o mesmo pode ser utilizado como aditivo à massa cerâmica de tijolos.

2. O Processo de Autoqueima

O processo de autoqueima realizado pela PETROBRAS-SIX está exemplificado resumidamente em¹. Inicialmente, prepara-se uma mistura com aproximadamente 65% de finos de xisto (na verdade um folhelho pirobetuminoso) e 34% de argila. Para poderem ser usados como aditivo, os finos de xisto são moídos a uma granulometria inferior a 0,7mm, usual em uma fábrica de tijolos moderna. Após a aditivação, confeccionam-se os corpos de prova, que são secos em um secador apropriado e depois levados ao forno para serem queimados.

No forno de operação intermitente os produtos requerem um aquecimento até a temperatura de ignição do gás a ser alcançada (aproximadamente 260°C), sendo que apenas os tijolos ao redor da boca de queima necessitam desta temperatura, e todas as outras peças cerâmicas iniciam a ignição pela transferência de calor de um tijolo para outro. Diretamente dentro do monte de tijolos, instalam-se termopares especiais para permanente controle e registro contínuo de temperatura durante o processo de queima.

3. Metodologia

A metodologia utilizada inspirou-se em^{2 e 3} e consistiu de: coleta de amostras, análise mineralógica, realizada por Difração de Raios-X e Análise Térmica Diferencial, e análise química, utilizando Fluorescência por Raios-X.

Coleta de amostras: Coletou-se o folhelho contido no rejeito da frente de lavra de uma mina de calcário dolomítico da região de Rio Claro. É importante frisar que o rejeito da lavra na mina escolhida é composto por aproximadamente 60% de dolomito e 40% de folhelho.

Difração de Raios-X: confeccionaram-se pastilhas de amostra total pelo método do pó e lâminas de fração argila (analisadas sob três condições: natural, glicolada durante 24h e aquecida a 520°C) para o folhelho extraído. O equipamento utilizado foi o difratômetro SIEMENS D5000 e os difratogramas foram interpretados com o auxílio do *software* EVA 2.0.

Análise Térmica: analisou-se o folhelho através de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG). Para esta análise, utilizou-se o SHIMADZU DTA-50 e o SHIMADZU TGA-50, e os termogramas foram interpretados com auxílio do *software* TA-50WSI.

Fluorescência por Raios-X: Confeccionou-se uma pastilha prensada com o folhelho usando-se cera como ligante, e esta pastilha foi analisada pelo espectrômetro de Raios-X PHILIPS PW 2510.

4. Resultados e Conclusões

Difração de Raios-X: A Figura 1 mostra o difratograma de amostra total e fração argila do folhelho. Como minerais principais, tem-se quartzo, feldspato do tipo albita, calcita e hematita, além dos argilominerais clorita e illita de distância interplanar 14Å e 10Å respectivamente. No difratograma da fração argila confirmou-se que o mineral a 14Å é uma clorita do tipo expansiva (no gráfico da amostra glicolada, o pico se desloca para 17Å e no gráfico da amostra aquecida, o pico não se move, apenas abaixa a sua intensidade). Confirmou-se também que o mineral a 10Å é uma illita (o pico não se altera sob nenhuma das condições).

Análises Térmicas: O termograma de ATD do folhelho (Figura 2) apresenta cinco picos exotérmicos: os dois primeiros, a 67°C e a 125°C, refletem perda de água adsorvida; o terceiro, a 525°C, reflete provavelmente decomposição de matéria orgânica; o quarto, a 628°C, parece indicar desidroxilação de argilominerais; e o quinto, a 841°C, está associado a um suave pico endotérmico a 973°C, e refletem, respectivamente, quebra da estrutura cristalina e cristalização de espinélio⁴; por sua vez, o termograma de ATG possui uma perda total de aproximadamente 16%, sendo que todos os picos encontrados no termograma de ATD possuem correspondentes no de ATG, com exceção do pico exotérmico.

Fluorescência por Raios-X: a Tabela 1 apresenta a composição química do folhelho estudado. Em relação às argilas do Pólo de Santa Gertrudes³, o folhelho é deficitário

em SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O, porém, é mais rico em CaO e sobretudo em MgO. A perda ao fogo (LOI) é da ordem de 15%, sendo maior que a média das argilas da região, que é de 9,5%. Este valor mais acentuado de perda ao fogo certamente se refere ao grande teor de matéria orgânica contido no folhelho.

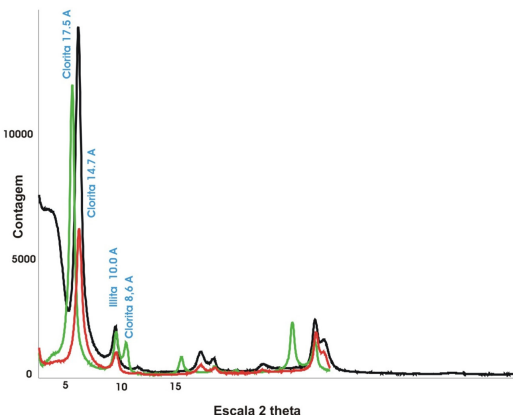
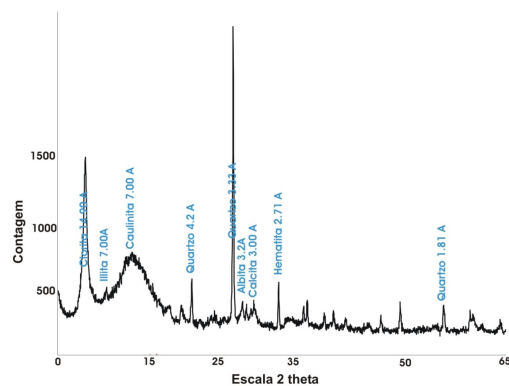


Figura 1. Difratograma de amostra total e Fração Argila do folhelho.

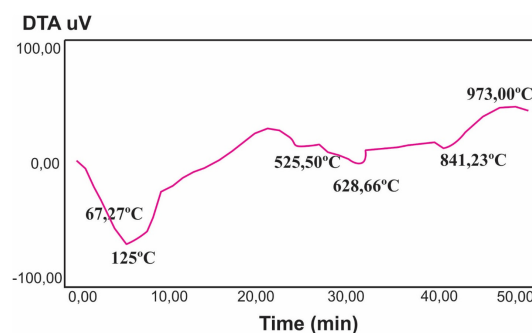


Figura 2. Termograma de ATD do folhelho. [Q1; Q11]

Tabela 1. Comparação entre a composição química do folhelho estudado e a composição química média das argilas do Pólo de Santa Gertrudes (teores dos óxidos expressos em porcentagem).

Litologias	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Folhelho	51,39	4,98	4,17	2,28	19,71	0,96	0,77	0,05	0,27	0,09	15,33
Argilas	61,95	15,81	6,02	0,26	2,18	0,84	2,62	0,06	0,65	0,11	9,50

Ao final das análises realizadas, pôde-se concluir que:

- O folhelho da região de Rio Claro é composto mineralogicamente por quartzo, feldspato, calcita, hematita, clorita (do tipo expansiva) e illita;
- A composição química do folhelho não inviabiliza o seu uso na indústria de tijolos, devido ao fato deste tipo de indústria empregar ciclos de queima relativamente longos, dando tempo para toda a matéria orgânica se decompor sem causar danos à peça cerâmica; porém, em ciclos de queima rápidos (como o das indústrias de revestimentos do Polo de Santa Gertrudes), o folhelho pode ser altamente deletério, devido ao seu alto teor em matéria orgânica;
- Apesar de possuir teor de carbono orgânico bem menor do que os folhelhos do Estado do Paraná (que é de cerca de 9%), até o presente momento concluiu-se que nada impede que os folhelhos da região de Rio Claro (que possuem cerca de 3,6% de teor de carbono orgânico) possam ser usados como aditivo através do processo de autoqueima.

Referências

1. OBERMEIER, H. F., VIEIRA, V. N. Efeito da adição de materiais com alto poder calorífico à massa de cerâmica vermelha para redução do consumo de combustível – autoqueima. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42, 1998, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas: ABC, 1998. p. 269-271.
2. GASPAR JUNIOR, L.A.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; SOUZA, M.H.O.; VALARELLI, J.V.; MORENO, M.M.T. Panorama atual do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes em função de novos estudos mineralógicos e texturais da matéria-prima utilizada na indústria de revestimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, 1997, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABC, 1997. p. 696-699.
3. GASPAR JUNIOR, L.A.; SOUZA, M.H.O.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. Caracterização mineralógica, química e cerâmica das argilas da Jazida Sartori (SP) para futura utilização na indústria de revestimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44, 2000, São Pedro. *Anais...* São Pedro: ABC, 2000. 1-CD-ROM.
4. BARBA, A. et al. *Matérias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 1 ed. Castellón: ITC-AICE, 1997, 292 p.