



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO  
EM MATRIZ CERÂMICA: ESTABILIZAÇÃO POR  
SOLIDIFICAÇÃO**

Ana Paula Costa Câmara

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Maria Lima Duarte

Natal/RN

Julho/2013

**Ana Paula Costa Câmara**

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO EM MATRIZ  
CERÂMICA: ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Professor Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo e coorientação da Professora Dra. Márcia Maria Lima Duarte.

Natal/RN  
Julho/2013

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / DEQ  
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Câmara, Ana Paula Costa.

Incorporação de resíduo de perfuração em matriz cerâmica: estabilização por solidificação / Ana Paula Costa Câmara. - Natal, 2013.

98 f.: il.

Orientador: Marcus Antônio de Freitas Melo.

Co-orientador: Márcia Maria Lima Duarte.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Resíduos sólidos - Tese. 2. Cascalho – Tese. 3. Cerâmica - Tese. 4. Metais - Tese. 5. Poços de petróleo - Perfuração - Tese. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Duarte, Márcia Maria Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF


CDU 628.54 (043)

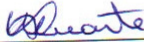
Ana Paula Costa Câmara

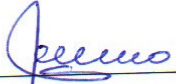
**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO EM MATRIZ CERÂMICA:  
ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO**


Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

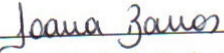
Aprovado (a) em 29 / julho / 2013


  
Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo  
Orientador – UFRN

  
Prof.ª Dr.ª Márcia Maria Lima Duarte  
Coorientadora - UFRN

  
Prof.ª Dr.ª Dulce Maria de Araújo Melo  
Membro Interno – UFRN

  
Prof.ª Dr.ª Magna Angélica dos Santos  
Bezerra Sousa  
Membro Interno - UFRN

  
Prof.ª Dr.ª Joana Maria de Farias Barros  
Membro Externo – UFCG

  
Prof.ª Dr.ª Renata Martins Braga  
Membro Externo - UFPB

**Câmara,** Ana Paula Costa – Incorporação de Resíduo de Perfuração em Matriz Cerâmica: Estabilização por Solidificação. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Engenharia Química, Natal – RN, Brasil.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

**Coorientadora:** Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

**RESUMO:** Um dos resíduos gerados durante a perfuração de poços de petróleo são os cascalhos que ficam impregnados por fluido de perfuração. Este resíduo é composto por produtos químicos de alta toxicidade, entre eles os metais tóxicos. Este estudo propõe um processo alternativo ao tratamento deste resíduo, incorporando-o na forma de matéria-prima em matriz cerâmica, e através da solidificação estabilizar os metais tóxicos presentes, Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Zinco (Zn). As matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), granulometria a laser (GL), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ADT). Para avaliar o efeito do percentual de cascalho nas propriedades tecnológicas e ambiental, foram obtidas formulações contendo 0, 10 e 20 % em massa do cascalho na matriz cerâmica. Após sinterização às temperaturas de 1080, 1120 e 1160 °C, as amostras foram submetidas a ensaios de absorção de água, retração linear de queima, tensão de ruptura à flexão e solubilidade. Os resultados alcançados mostraram que a técnica de estabilização por solidificação, é uma alternativa viável a destinação segura do resíduo de perfuração. Os produtos cerâmicos obtidos podem ser utilizados na fabricação de tijolos maciços e blocos cerâmicos de alvenaria, em determinados percentuais e temperaturas de queima descritas neste trabalho.

**Palavras-chave:** Argila, cascalho de perfuração, solidificação e estabilização.

**Câmara,** Ana Paula Costa – Residue Incorporation Drilling Ceramic Matrix: Stabilization by Solidification. Doctor, Program of Post-Graduation in Chemical Engineering, Area of Concentration: Chemical Engineering, Natal/RN, Brazil.

**Supervisor:** Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

**Co-supervisor:** Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

## ABSTRACT

One of the waste generated during the drilling of oil wells are gravel which are impregnated of drilling fluid. This residue consists of highly toxic chemicals, including toxic metals. This study suggests an alternative process to the treatment of this waste, by incorporating it the form of raw material in the ceramic matrix, and by solidification and stabilize the metals present, Aluminum (Al), Iron (Fe), Manganese (Mn) and Zinc (Zn). The raw materials were characterized by the techniques of X ray fluorescence (FRX), X ray diffraction (DRX), laser granulometry (GL), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (ADT). To evaluate the percentage of gravel effect the environmental and technological properties were obtained from formulations containing 0, 10 and 20 % by weight of gravel in the ceramic matrix. After sintering at temperatures 1080, 1120 and 1160 °C, the samples were tested for water absorption, the linear shrinkage firing, voltage of rupture and solubility. The results obtained showed that the stabilization by solidification, is a viable alternative to safe disposal of waste drilling. Ceramics products can be used in the manufacture of solid bricks.

**Keywords:** Clay, gravel drilling, solidification and stabilization.

## **Dedicatória**

Aos familiares e amigos, pelo incentivo e força nas horas mais desanimadoras e difíceis.

Momentos que só quem estar presente, sente e sofre junto.

Esta minha conquista só foi possível graças a vocês.

“Nunca desista nas dificuldades, atrás das dificuldades vem as soluções e com elas o aprendizado” (*Neiva Campregher*).

## **Agradecimentos**

A Deus que me guiou;

Aos professores Marcus Antônio de Freitas Melo e Dulce Maria de Araújo Melo, pela orientação precisa, responsáveis pelo fechamento de mais um ciclo da minha vida acadêmica;

Ao amigo Leonardo Coutinho pela colaboração e dedicação durante o projeto;

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFRN, valiosa colaboração e cooperação;

A todos do PPGEQ/UFRN, em especial, à coordenadora e professora Márcia Maria Lima Duarte, Mazinha e Medeiros, pelo apoio constante;

Aos amigos do curso de Engenharia Química da UFRN pela força nesta etapa de minha carreira profissional;

Aos amigos do IFPB – Campus Sousa, em especial a família Agroindústria / Tecnologia em Alimentos, pela compreensão e ajuda nos momentos de ausência;

Aos colegas do NUPRAR, que sempre estavam dispostos a ajudar sem medir esforços;

A indústria Cerâmica Caísa;

A CRIL Empreendimento Ambiental, pela atenção e colaboração durante o estudo;

A todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a conclusão deste trabalho.



## Sumário

1. Introdução	2
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Aspectos ambientais da eliminação e tratamentos de resíduos sólidos	5
2.2. Cascalho de perfuração	10
2.2.1. Geração do Cascalho de Perfuração	10
2.2.3. Armazenamento do Cascalho de Perfuração	12
2.3. Cerâmicas	12
2.3.1. Matéria-Prima	12
2.3.2. Classificação dos produtos cerâmicos	22
2.3.3. Processamento da cerâmica estrutural	24
2.3.4. Características cerâmicas e ensaios	25
2.4. Planejamento Estatístico	29
2.4.1. Planejamento Experimental	29
2.4.2. Planejamento Fatorial	30
2.4.3. Codificação	31
2.4.4. Diagrama de Pareto	31
2.4.5. Superfície de Resposta	32
3. Metodologia	35
3.1. Matérias - primas	37
3.2. Caracterização das matérias - primas	38
3.3. Planejamento experimental e formulação da massa cerâmica	39
3.4. Caracterização das Formulações cerâmicas	41
3.5. Conformação dos corpos de prova	41
3.6. Secagem e queima dos corpos de prova	42
3.7. Ensaios cerâmicos e ensaio ambiental	43
4. Resultados e discussões	50

4.1. Caracterização das matérias-primas	50
4.2. Análise das Formulações cerâmicas	57
4.3. Ensaio cerâmicos	58
4.4. Ensaio ambiental	73
5. Conclusão	76
6. Referências Bibliográficas	79

## Lista de Figuras

Figura 2.1 – Fluxograma para a caracterização e classificação de Resíduos Sólidos	9
Figura 2.2 – Sistema de circuito fechado na perfuração de poços de petróleo	11
Figura 2.3 – Estruturas tetraédrica e octaédrica das argilas	13
Figura 2.4 – Difração de raios-x por um reticulado cristalino (lei de Bragg)	21
Figura 2.5 – Organograma esquemático de um sistema com fatores de entrada e resposta	29
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental	36
Figura 3.2 – Resíduo de perfuração	37
Figura 3.3 – Argila fornecida pela CAÍSA	37
Figura 3.4 – Dimensões do corpo de prova	42
Figura 3.5 – Ciclo térmico utilizado na queima	43
Figura 3.6 – Repouso das amostras e aparelho de filtração	47
Figura 3.7 – Anexo G da ABNT NBR 1004: 2004 – Classificação de Resíduos Sólidos	48
Figura 4.1 – Curva granulométrica da argila	50
Figura 4.2 – Curva granulométrica do cascalho	51
Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da argila	54
Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X do cascalho	55
Figura 4.5 - Curvas de TG e ATD da argila	56
Figura 4.6 – Curvas de TG e ATD do cascalho	56
Figura 4.7 – Ensaio de cor do material cerâmico	58
Figura 4.8 – Retração Linear de queima das formulações	60
Figura 4.9 – Absorção de Água das formulações	61
Figura 4.10 – Tensão de Ruptura à Flexão das formulações	62
Figura 4.11 – Curva de gresificação para Argila	63
Figura 4.12 – Curva de gresificação para a formulação com 10 % de cascalho de perfuração	63
Figura 4.13 – Curva de gresificação para a formulação com 20 % de cascalho de perfuração	64
Figura 4.14 – Diagrama de Pareto para Retração Linear de queima	65

Figura 4.15 – Diagrama de Pareto para Absorção de Água	66
Figura 4.16 – Diagrama de Pareto para Tensão de Ruptura à Flexão	66
Figura 4.17 - Superfície de resposta para a Retração Linear de queima	67
Figura 4.18 – Curva de nível da Retração Linear de queima	68
Figura 4.19 - Superfície de resposta para absorção de água	69
Figura 4.20 – Curva de nível da absorção de água	69
Figura 4.21 – Superfície de resposta para tensão de ruptura à flexão	70
Figura 4.22 – Curva de nível da tensão de ruptura à flexão	71
Figura 4.23 – Tijolo maciço cerâmico para alvenaria	73

## **Lista de Tabelas**

Tabela 2.1 – Superfícies específicas próprias de alguns argilominerais	18
Tabela 3.1 – Códigos das variáveis controladas	40
Tabela 3.2 – Formulações das massas cerâmicas	41
Tabela 4.1. Características granulométricas das matérias-primas	52
Tabela 4.2 – Análise química das matérias-primas	53
Tabela 4.3 – Metais presentes nas matérias-primas	53
Tabela 4.4 – Percentual de metais presentes nas formulações	57
Tabela 4.5 – Resultados das propriedades técnicas das formulações	59
Tabela 4.6 – Equações que representam as variáveis dependentes (respostas)	65
Tabela 4.7 – Aplicação dos produtos cerâmicos obtidos	71
Tabela 4.8 – Propriedades físico-mecânicas obtidas em laboratório	72
Tabela 4.9 – Categorias e valores de resistência para o tijolo maciço cerâmico para alvenaria (NBR 7170:1983)	72
Tabela 4.11 – Metais encontrados nos extratos solubilizados das formulações	74

## **Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos**

$2\theta$  – Ângulo de incidência dos Raios-X

AA – Absorção de água

AG – Análise granulométrica

BC – Blocos Cerâmicos

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Curva derivada da TG

FRX – Florescência de Raios-X

$L_{11}$  – Comprimento do Corpo de Prova Após Queima (cm)

LD – Limite de Detecção

$L_0$  – Comprimento Inicial (cm)

MEA – Massa específica aparente

P – Carga Aplicada ao Corpo de Prova (kgf)

P.F. – Perda ao fogo

PA – Porosidade aparente

$P_i$  – Peso do corpo de prova imerso em água (g)

$P_s$  – Peso do corpo de prova seco (g)

$P_u$  – Peso do corpo de prova úmido (g)

RL – Retração Linear

RLq – Retração linear após a queima

TE - Telha

TGA – Análise Termogravimétrica

TM – Tijolo Maciço

TRF – Tensão de Ruptura à Flexão ( $\text{kgf/cm}^2$  ou MPa)