



**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO  
USO DE REJEITO CATALÍTICO NA  
INDÚSTRIA CERÂMICA NÃO  
CONVENCIONAL**

**LUKAS SOUTO LOUBACK SILVEIRA**

**BEATRIZ LUCIANO ALVES E COSTA**

**PROJETO DE FINAL DE CURSO**

**ORIENTADOR: PROF. ARMANDO CUNHA**

**OUTUBRO, 2021**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO USO DE REJEITO  
CATALÍTICO NA INDÚSTRIA CERÂMICA NÃO  
CONVENCIONAL**

**LUKAS SOUTO LOUBACK SILVEIRA**

**BEATRIZ LUCIANO ALVES E COSTA**

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

**APROVADA POR:**

---

**Dr.**

---

**Dr.**

**OUTUBRO, 2021**

**RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL**

SILVEIRA, Lukas Souto Louback.; ALVES E COSTA, Beatriz Luciano.

Caracterização e avaliação do uso de rejeito catalítico na indústria cerâmica não convencional,  
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

IX, 36 p., il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021, Orientador:  
Armando Lucas Cherem da Cunha.

1. ECAT. 2. Cerâmica. 3. TRF. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ) 5. Armando Lucas  
Cherem da Cunha.

## **AGRADECIMENTOS**

**Agradecemos às nossas famílias**, pelo apoio e estrutura para que chegássemos até aqui.

**Aos amigos**, por terem feito esta jornada mais leve.

**Ao professor Armando**, por nos guiar não somente na execução deste trabalho, mas também em momentos decisivos da nossa trajetória acadêmica.

**À Maria Teresa**, pela paciência, atenção e essencial suporte.

**Aos professores Valéria, Ladimir e Armando** pela realização do projeto da Ênfase em Materiais. Que vocês continuem a inspirar e apoiar mais do que academicamente os sonhos dos alunos. Esse é apenas um dos trabalhos resultante de sua dedicação e companheirismo.

**Ao Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (LabTech)**, por disponibilizar o equipamento para a análise de Fluorescência de Raios X.

**Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)**, por disponibilizar o equipamento para Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

E a todas outras pessoas que, de alguma forma, fizeram tudo isso possível.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

## **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO USO DE REJEITO CATALÍTICO NA INDÚSTRIA CERÂMICA NÃO CONVENCIONAL**

Lukas Souto Louback Silveira

Beatriz Luciano Alves e Costa

Orientador: Armando Lucas Cherem da Cunha

Os avanços tecnológicos e o crescimento contínuo da economia tornaram necessária a reutilização dos resíduos industriais visando um conceito de economia circular na indústria. O setor cerâmico é considerado peça chave neste esforço, vista a possibilidade de incorporação dos resíduos durante o preparo e confecção dos corpos cerâmicos. Sendo assim, no presente projeto foi avaliado o preparo de corpos cerâmicos não convencionais pela adição de catalisador de equilíbrio (ECAT), ácido fosfórico e óxido de ferro. O corpo cerâmico é dito não convencional por não ter o processo de queima, sendo considerado pronto após a etapa de conformação e determinado tempo de cura. Os corpos preparados através da mistura dos elementos citados tendem a apresentar formação salina na superfície da estrutura devido ao fenômeno de eflorescência, quando sais formados internamente chegam à superfície por fenômeno de capilaridade. A formação de sal ocorreu de forma mais intensa nas amostras que apresentam maior percentual de óxido de ferro e ácido fosfórico, o que indica que pode se tratar de fosfato de ferro III. A concentração de ácido fosfórico interfere no aumento da resistência a flexão, sendo que o ácido mais concentrado é indicado para obter materiais mais resistentes. O ECAT também contribui para formação de compostos mais resistentes quando em maior concentração; já o óxido de ferro em alta concentração promoveu a formação de compostos menos resistentes, o que pode estar associado a um excesso de formação de compostos salinos, pois os corpos que apresentaram maior precipitação na superfície eram os que tinham maior quantidade de óxido de ferro em sua composição.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução</b>	1
<b>Capítulo II – Objetivos</b>	2
<b>Capítulo III – Revisão Bibliográfica</b>	3
<b>III.1 - Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)</b>	3
<b>III.2 – Zeólitas</b>	7
<b>III.3 – Materiais Cerâmicos e Cimentos</b>	10
<b>III.4 - Reaproveitamento de catalisadores de equilíbrio</b>	12
<b>Capítulo IV – Materiais e métodos</b>	13
<b>IV.1 – Preparação dos corpos de prova</b>	13
<b>IV.2 – Ensaio de Porosidade</b>	13
<b>IV.3 – Conformação</b>	15
<b>IV.4 – Ensaio de Porosidade</b>	17
<b>IV.5 – Ensaio de Resistência Mecânica – Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)</b>	18
<b>IV.6 – Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)</b>	20
<b>IV.7 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	21
<b>Capítulo V – Resultados</b>	22
<b>V.1 – Preparação dos corpos de prova</b>	22
<b>V.2 – Ensaio de Porosidade</b>	24
<b>V.3 – Ensaio de Resistência Mecânica – Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)</b>	25
<b>V.4 – Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)</b>	28
<b>V.5 – Análise por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</b>	29
<b>Capítulo VI – Conclusões</b>	34
<b>Capítulo VI – Referências bibliográficas</b>	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Reagentes dos ensaios 1, 2 e 3 com diferentes proporções de $H_3PO_4$	14
<b>Tabela 2.</b>	Reagentes dos ensaios 4, 5 e 6 com diferentes proporções de $Fe_2O_3$	14
<b>Tabela 3.</b>	Reagentes dos ensaios 7, 8 e 9 com diferentes proporções de ECAT	14
<b>Tabela 4.</b>	Massa dos corpos de prova secos, e saturados em água destilada	24
<b>Tabela 5.</b>	Massa de líquido deslocada pelo corpo de prova (Massa imersa), e porosidade dos corpos de prova.	24
<b>Tabela 6.</b>	Dimensões dos corpos de provas	26
<b>Tabela 7.</b>	Peso aplicado nos corpos de prova e conseqüente valor de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).	26
<b>Tabela 8.</b>	Análises de FRX dos corpos de prova 1 e 2. Todos os valores são expressos em porcentagem de peso	28

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Processo resumido de FCC (adaptado de Letzche, 2006 e Estevão, 2002).	5
<b>Figura 2.</b>	Esquema detalhado de uma unidade típica de FCC (Souza, 2004).	6
<b>Figura 3.</b>	Estrutura molecular tridimensional da zeólita Y (Luz, 1995).	8
<b>Figura 4.</b>	Figura 4 – Ilustração esquemática de separação de contínua de hidrocarbonetos ( <i>e.g.</i> octano) de uma cadeia ramificada de hidrocarboneto ( <i>e.g.</i> isoctano).	9
<b>Figura 5.</b>	Estrutura da caulinita mostrando tetraedros de Si-O (púrpura) unidos a octaedros de Al-(O,OH) (Deer et al., 2013).	11
<b>Figura 6.</b>	Fluxograma que representa as etapas de preparação dos corpos de prova e posterior análise qualitativa dos mesmos.	15
<b>Figura 7.</b>	Principais etapas da confecção dos corpos de prova. A) Mistura e homogeneização dos reagentes diretamente no molde. B) Cura dos corpos de prova em temperatura ambiente. C) Desmolde dos corpos de prova após a solidificação. D) Corpo de prova concluído.	16
<b>Figura 8.</b>	Principais etapas da saturação dos corpos de prova. A) Amostras curadas dispostas em secador. B) Adição gradual de água destilada após 15 minutos de vácuo para retirar gases dos poros. C) Corpos de prova após 30 minutos de vácuo sob imersão. D) Corpo de prova completamente saturado.	18
<b>Figura 9.</b>	Ensaio para determinar a tensão de ruptura com equipamento manual de flexão por 3 pontos. A) Adição gradual de carga até o rompimento do corpo de prova. B) Após a ruptura é realizada a pesagem da carga exercida sobre a amostra.	19
<b>Figura 10.</b>	Equipamento de FRX Rigaku modelo Primini utilizado na análise das amostras.	20
<b>Figura 11.</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura FEI-Quanta 400 utilizado na análise de imagens das amostras.	21
<b>Figura 12.</b>	Face superior dos corpos de prova 1, 2 e 3 com diferentes proporções de ácido fosfórico.	23
<b>Figura 13.</b>	Face superior dos corpos de prova 4 e 5 com diferentes proporções de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e amostras 7 e 8 com diferentes teores de ECAT.	23
<b>Figura 14.</b>	Face superior dos corpos de prova 7, 8 e 3 com diferentes proporções de ECAT. O composto 3 equivale em composição ao 9.	24
<b>Figura 15.</b>	Gráfico comparativo da TRF para variação de concentração de ECAT	27
<b>Figura 16.</b>	Imagens em MEV do corpo de prova 1. As imagens à direita e a esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons	29



retroespalhados, e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 46X; B) Magnificação de 233X.

- Figura 17** Imagens em MEV do corpo de prova 1. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 699X; B) Magnificação de 2424X. Destaque para a presença de partículas granulares. 30
- Figura 18** Imagens em MEV do corpo de prova 2. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 58X; B) Magnificação de 240X. Destaque para a presença de de bolhas de gás intactas 31
- Figura 19** Imagens em MEV do corpo de prova 2. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 699X; B) Magnificação de 1500X. Destaque para a presença de bolhas de gás rompidas, com formato em semicírculo. 32

## I. INTRODUÇÃO

Diversas pesquisas buscam novas aplicações para diferentes tipos de rejeitos gerados pela indústria, sobretudo para empresas que utilizam matérias-primas naturais, as quais são finitas, geram impacto ambiental durante sua produção e demandam de grande aporte de energia para serem extraídas. Deste modo, a reutilização de rejeitos deve ser incentivada para mitigar os efeitos ambientais e econômicos provenientes da cadeia produtiva, diminuindo assim a obtenção de novos insumos, além de atender as diretrizes da nova Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Durante o processo de craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo, o catalisador utilizado sofre processos de desativação, consequente sinterização e deposição de coque. Assim, o catalisador em uso é substituído parcialmente de forma contínua por outro novo, de modo a manter sua atividade e percentual de conversão (Cunha, 2012).

A utilização de catalisadores zeolíticos durante a reação de craqueamento nas refinarias acaba gerando um grande volume de resíduos sólidos com alto percentual de caulim. O catalisador descartado recebe o nome de catalisador de equilíbrio (ECAT), sendo que sua composição típica apresenta altos teores de alumina e sílica, que lhe conferem a possibilidade de ser aplicado em materiais cerâmicos como fonte alternativa de matéria-prima.

Atualmente esses catalisadores são levados para cimenteiras, onde são queimados nos fornos para compor o clínquer do cimento Portland. No entanto, outras aplicações mais nobres são possíveis, como o seu uso no preparo de materiais que não precisam ser queimados para sua conformação. A queima é o processo de finalização do composto cerâmico, que permite a formação de rigidez do corpo, porém, através de misturas de ácidos, alumina, sílica e outros aditivos, é possível conformar materiais sem a etapa de queima. Esses materiais apresentam resistência significativa, mesmo sendo inferiores aos processos tradicionais. A ausência de processo de queima implica ainda em um sistema mais econômico e também mais ecologicamente correto.

Desta forma, o presente trabalho avalia a possível reutilização do ECAT como matéria-prima alternativa na indústria cerâmica, avaliando parâmetros químicos e físicos de corpos de prova produzidos a partir do ECAT, sem submetê-los à queima em forno.

## **II. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o uso de ECAT como matéria prima para o preparo de corpos cerâmicos conformados sem queima. Como objetivos específicos podemos citar:

- ✓ Desenvolver método de confecção de corpos de prova com cura em temperatura ambiente, e posterior avaliação de suas características;
- ✓ Caracterização físico-química e morfológica dos corpos de prova desenvolvidos;

### III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### III.1 Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)

A descoberta de grandes acumulações de óleo de boa qualidade no intervalo Pré-Sal foi um grande marco para o setor petrolífero brasileiro. As rochas do Pré-Sal compõem um gigantesco reservatório de petróleo e gás natural que está localizado nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. Estas reservas estão em águas ultraprofundas, com lâmina d'água que varia de 1.500 m a 3.000 m. As rochas reservatórias encontram-se abaixo de uma grande camada de sal de até 2km de espessura, em profundidades entre 5 e 7 km abaixo do nível do mar (Papaterra, 2010).

Em 2021 o Brasil bateu o recorde histórico de produção de óleo e gás, com uma média diária 2,9 milhões de barris de óleo, sendo a seção Pré-Sal responsável por 2,1 milhões de barris por dia (Boletim de Produção ANP, maio/2021). No final de 2020, as reservas brasileiras provadas atingiram 8,82 bilhões de barris, com grande potencial produtivo, óleo de excelente qualidade e 23 campos de classe mundial. A ANP estima que em 2030 as reservas brasileiras sejam da ordem de 20 bilhões de barris.

O aumento da produção consequentemente aumentou o processo de refino. Nesse sentido se destaca o aumento do processo de craqueamento catalítico. O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking – FCC*) é amplamente difundido e utilizado atualmente devido ao desenvolvimento da indústria automobilística dos Estados Unidos, a qual impulsionou a demanda por gasolina, em quantidade e qualidade suficientes para manter seu crescimento. Antes, até o início do século XX, toda a gasolina era obtida através da destilação direta do petróleo.

O FCC consiste na quebra de moléculas das frações mais pesadas do petróleo por ação de um catalisador à base de sílica-alumina em altas temperaturas. O processo tem como objetivo produzir frações mais leves e de maior valor agregado, como óleo diesel, gasolina e GLP (Nóbrega, 2014). O FCC é utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior à dos óleos combustíveis (Abadie, 1985). Do ponto de vista ambiental, há uma considerável redução de resíduos, visto que os resíduos de outros processos como a desasfaltação a propano, coqueamento, pirólise, entre outros, podem ser utilizados como carga em unidades de craqueamento catalítico (Souza, 2004).

O FCC é um dos processos de conversão mais importantes em uma refinaria de petróleo, e que utiliza muitos fundamentos da engenharia química, como fluidização, cinética, transferência de massa/calor e destilação. O FCC possui maior capacidade de controle dos reagentes, temperaturas em diferentes etapas, e maior flexibilidade com relação ao ajuste da produção de acordo com a demanda do mercado consumidor (Abadie, 1985).

O catalisador utilizado no processo de FCC é constituído principalmente por: componente ativo (zeólitas), matriz sintética (sílica), matriz inerte (caulim), matriz ativa (aluminas) e pode conter outros aditivos (Oliveira, 2019).

Durante o processo de craqueamento catalítico, a carga utilizada é obtida a partir de uma destilação a vácuo, e então é pré-aquecida a fim de trocar calor com os produtos quentes da própria unidade. Esses produtos são oriundos do regenerador que, com a queima do coque, produz bastante calor e segue para a base do *riser* (Figura 1). Essa grande quantidade de energia liberada com a combustão do coque é a maior fonte de calor do processo de craqueamento. Ela contribui para o aquecimento e vaporização da carga, e também para suprir as necessidades térmicas das reações endotérmicas de craqueamento catalítico.

O *riser* é uma tubulação vertical cilíndrica onde ocorre a mistura do catalisador com o óleo a 600-700 °C, provocando a sua vaporização (Maia, 2002; Letzche, 2006). O catalisador desativado é separado dos produtos gerados no *stripper*, e então retorna ao regenerador para ser queimado, começando um novo ciclo (Figura 1). O processo de craqueamento termina em uma coluna de fracionamento onde é feita a separação dos produtos (Ribeiro, 2004).

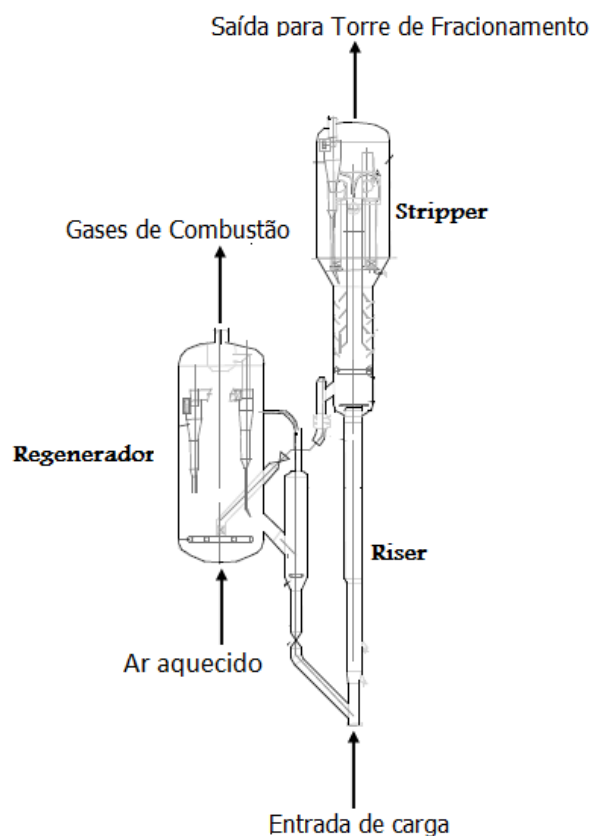


Figura 1 – Processo resumido de FCC (adaptado de Letzche, 2006 e Estevão, 2002).

Apesar da complexidade e da grande quantidade de equipamentos de uma unidade conversora de FCC, é no *riser* onde efetivamente ocorrem todas as reações de craqueamento catalítico, realizando a quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves. O *riser* é um grande tubo vertical por onde passa uma mistura de gásóleo vaporizado, vapor d'água e catalisador sólido. O gásóleo aquecido e em estado líquido é misturado com vapor d'água e injetado lateralmente no *riser* através de bicos dispersores, que irão pulverizar o gásóleo de forma a facilitar sua vaporização (Figura 2). Ao mesmo tempo, pelo fundo do *riser*, o catalisador é injetado juntamente com um vapor de elevação, e esta mistura (catalisador mais vapor) flui pelo *riser* até alcançar o gásóleo, que se vaporiza quase que instantaneamente, dando assim início às reações de craqueamento (Souza, 2004).

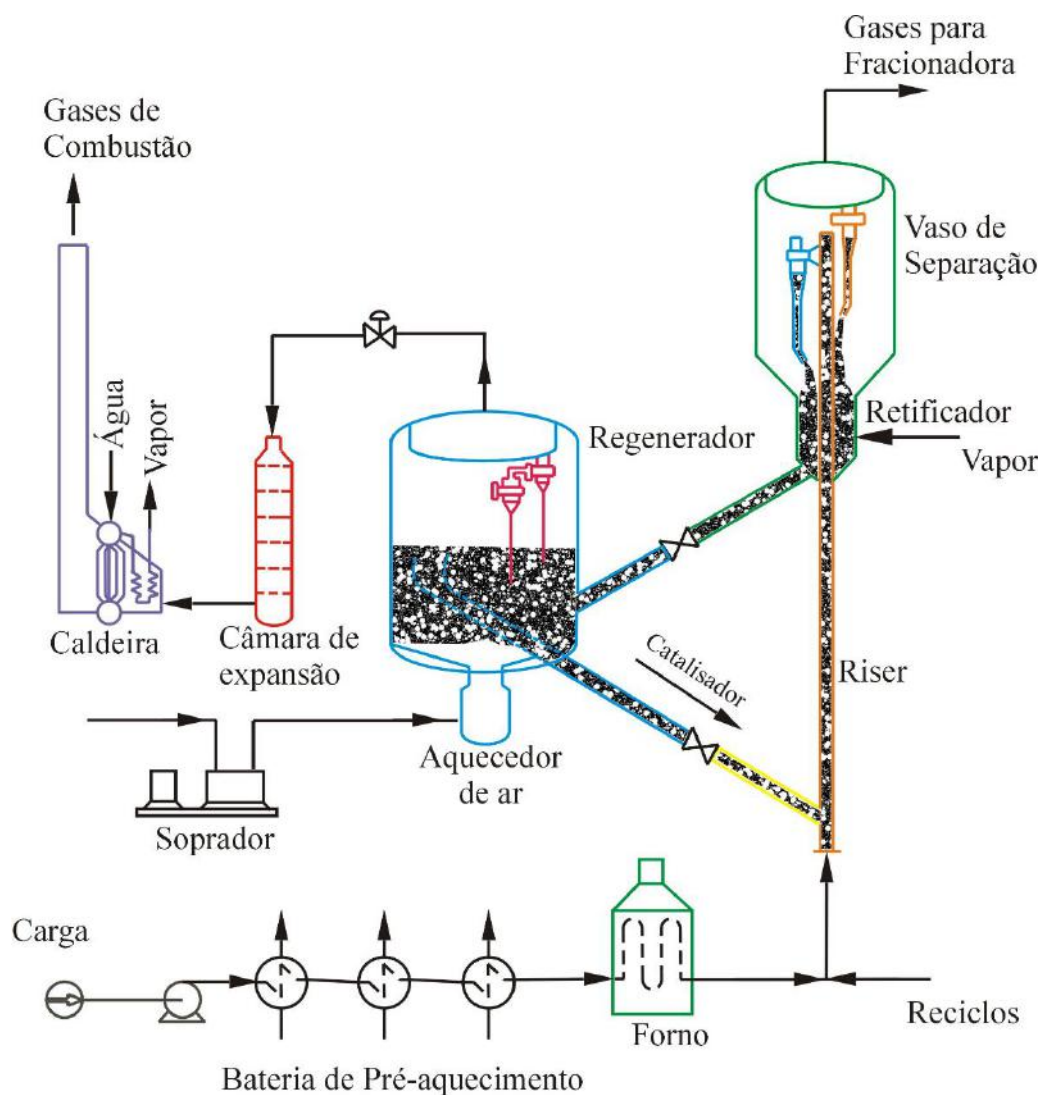


Figura 2 – Esquema detalhado de uma unidade típica de FCC (Souza, 2004).

No *riser*, as moléculas vaporizadas de gásóleo atravessam os poros do catalisador, efetivando as reações de craqueamento, e fazendo com que o coque formado se aglutine progressivamente à superfície do catalisador. Devido à alta velocidade do escoamento no interior do *riser*, o tempo efetivo de residência é bem pequeno. O tempo de residência é uma variável que pode ser ajustada para garantir a formação dos produtos comercialmente valiosos (gasolina, GLP, entre outros) antes da total desativação do catalisador pela deposição de coque em sua superfície, devido à considerável redução da área disponível para que os hidrocarbonetos reajam (Souza, 2004).

Ao longo do processo, o catalisador sofre uma desativação reversível devido à formação de coque, juntamente com processos irreversíveis, como a sinterização do componente ativo, quebra da estrutura cristalina e saturação por compostos metálicos da carga. Deste modo, o

catalisador deve ser substituído em parte por outro virgem, com o objetivo de manter sua atividade e em consequência o percentual de conversão.

O catalisador descartado recebe a denominação de catalisador de equilíbrio ou catalisador exausto (ECAT). O ECAT é classificado como resíduo não perigoso e atualmente no Brasil ele é destinado a cimenteiras para ser coprocessado ou é descartado em aterros sanitários (CONAMA, 1999).

### **III.2 Zeólitas**

O mineralogista sueco Cronstedt descreveu a primeira zeólita em 1756 quando descobriu a estilbita. Ele percebeu que as zeólitas eram uma nova classe de minerais porque os cristais exibiram intumescência quando aquecidos por um maçarico. Cronstedt chamou o mineral de "zeólita", derivado de duas palavras gregas, "zeo" e "lithos", que significam "ferver" e "pedra". Até cerca de 1800 vários autores descreveram as propriedades das zeólitas, incluindo propriedades de adsorção, troca catiônica reversível e desidratação. Em 1925 descobriu-se que a estrutura das zeólitas desidratadas são esponjosas depois de observar que elas rapidamente adsorvem água, álcool metílico, álcool etílico e ácido fórmico, mas essencialmente excluindo acetona, éter ou benzeno (Flanigem, 2001).

Na década de 1940 iniciaram-se os estudos em síntese de zeólitas em busca de novas abordagens de separação e purificação do ar. Na década de 1950 descobriu-se várias zeólitas comercialmente viáveis de vários tipos. Em 1954, a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais para separação e purificação. As primeiras aplicações foram a secagem de gás refrigerante e gás natural.

Na década de 1960, ocorreu o primeiro grande processo de separação em massa usando a seletividade de peneiramento molecular, utilizando um catalisador a base de zeólita Y. Em 1962, a Mobil Oil introduziu o uso de zeólita X sintética como catalisador de craqueamento de hidrocarbonetos (Flanigem, 2001). Em 2008, aproximadamente 367.000 toneladas de zeólita Y estavam em uso em craqueamento catalítico, particularmente na área de gasolina de alta octanagem, no desenvolvimento da gasolina reformulada, no processamento de petróleo pesado e na produção de óleo diesel.

As zeólitas são minerais com estrutura formada por uma rede tridimensional de tetraedros  $AlO_2$ , e  $SiO_4$  onde Si ou Al ocupam a posição central e os oxigênios são os vértices, e os tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio, formando uma estrutura que



apresenta poros e cavidades de dimensões moleculares (Figura 3), apresentando elevada área superficial específica (Resende e Monte, 2005).

As zeólitas são o componente ativo dos catalisadores de craqueamento e englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos. Atualmente, são conhecidas cerca de 89 zeólitas naturais e mais de 200 sintéticas. Dentre estas, somente algumas têm importância comercial, sendo as sintéticas dominantes do mercado. Não há nomenclatura sistemática desenvolvida para materiais de peneira molecular. A descoberta de espécies sintéticas é feita com base em padrões de difração de raios-X, e a composição química normalmente é atribuída a símbolos triviais (A, X, Y, entre outros) (Deer et al., 2013).

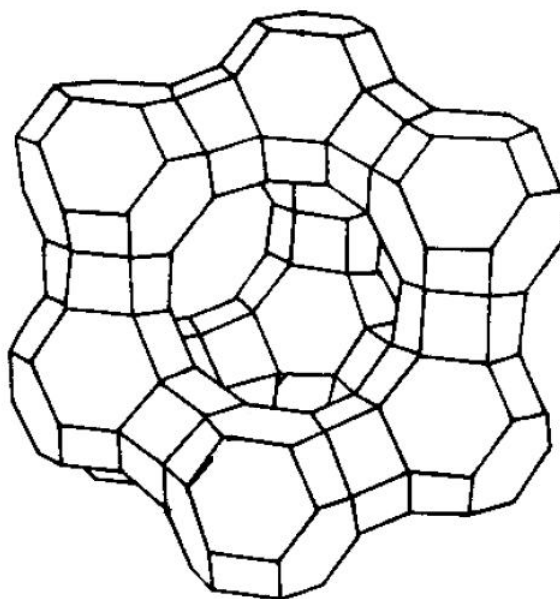
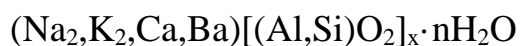


Figura 3 – Estrutura molecular tridimensional da zeólita Y (Luz, 1995).

Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos com uma estrutura envolvendo cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos os quais têm considerável liberdade de movimento, permitindo troca e desidratação reversível (Klein & Dutrow, 2012). A fórmula geral da composição das zeólitas é:



Elas adsorvem algumas moléculas de forma seletiva devido ao sistema poroso, que reflete a sua estrutura cristalina aberta, com grandes cavidades e canais interligados, cujas dimensões bem definidas limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar em seu interior (Resende e Monte, 2005). Moléculas grandes demais para passar através dos canais são excluídas, originando a propriedade de “peneira molecular” apresentada pela maioria das

zeólitas. Como no exemplo na figura 4, onde estrutura das zeólitas separam uma cadeia contínua de hidrocarbonetos (*e.g.* octano) de uma cadeia ramificada de hidrocarboneto (*e.g.* isoctano). Estes dois compostos orgânicos têm propriedades quase idênticas e, portanto, são muito difíceis de serem separados por outros métodos (Klein & Dutrow, 2012).

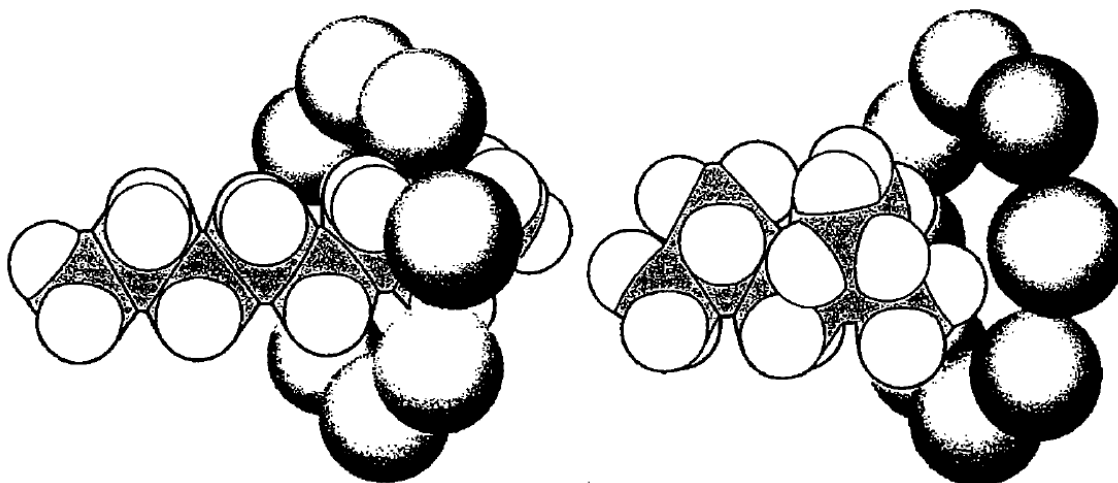


Figura 4 – Ilustração esquemática de separação de contínua de hidrocarbonetos (*e.g.* octano) de uma cadeia ramificada de hidrocarboneto (*e.g.* isooctano).

As estruturas porosas tridimensionais das zeólitas conferem seletividade a este tipo de catalisador, tanto para adsorção quanto para catálise. O diâmetro dos poros irá determinar a seletividade das moléculas, que poderão penetrar em seus espaços com mais facilidade quanto maior o diâmetro. Não somente a estrutura geométrica dos poros contribui para se alcançar uma maior ou menor conversão, mas estes resultados também dependem da distribuição dos sítios ácidos e da natureza do cátion de compensação (Maia, 2002).

Na maioria das estruturas das zeólitas, as unidades estruturais primárias (tetraedros  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_4$ ), são montadas em unidades de construção secundárias que podem ser poliedros simples, como cubos, prismas hexagonais ou cubo-octaédricos. O arranjo final da estrutura consiste em conjuntos das unidades secundárias. Mais de 70 estruturas distintas de zeólitas são conhecidas, exibindo tamanhos de poros de entre 0,3 a 1,0 nm e volumes de poros de cerca de 0,10 a 0,35 $\text{cm}^3/\text{g}$ . A estrutura da zeólita deve ser vista como algo flexível, com o tamanho e a forma dos poros respondendo às mudanças na pressão e temperatura (Klein & Dutrow, 2012).

### III.3 Materiais cerâmicos e cimentos

As cerâmicas são os mais antigos materiais feitos pelo homem. Foram encontradas em descobertas arqueológicas cerâmicas que datam de pelo menos 24.000 A.C., mas acredita-se que o primeiro uso de vasos de cerâmica funcionais foi em 9.000 A.C., onde esses recipientes provavelmente eram usados para armazenar grãos e outros alimentos. A antiga fabricação de vidro foi intimamente relacionada a fabricação de cerâmica, que floresceu no Egito por volta de 8.000 A.C. Arqueólogos afirmam que só em 1.500 A.C. o vidro foi produzido independentemente da cerâmica e transformado em itens separados (Norton & Carter, 2013).

As cerâmicas tiveram um papel muito importante durante o período inicial de desenvolvimento tecnológico da humanidade até cerca de 1500 A.C., quando a tecnologia dos metais assumiu o protagonismo. Isso durou até a década de 1970, quando a aplicação de polímeros de engenharia e seus compósitos reduziram o impacto dos metais. Atualmente a cerâmica avançada pode ser utilizada como materiais condutores de eletricidade, isolantes ou como os supercondutores, que também possuem propriedades magnéticas, ganhando novamente importância de mercado (Anfacer, 2021).

Por definição, cerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, à base de silicato, insolúveis em água e muitos ácidos e álcalis, e contêm pelo menos 30% de compostos cristalinos. Em geral, cerâmicas são moldadas em temperatura ambiente a partir de uma mistura de matérias-primas específicas por uma grande variedade de técnicas e ferramentas de formação, onde suas propriedades típicas são obtidas por queima em temperaturas acima de 800°C (Norton & Carter, 2013). Normalmente, as cerâmicas apresentam excelentes propriedades de resistência química e dureza.

A definição de cerâmica, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), abrange todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Estes materiais são ricos em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e possuem alto poder refratário e impermeabilizante, sendo altamente empregados na construção civil na forma de cimentos, tijolos, azulejos, telhas, louças, vidros, entre outros (ABCERAM, 2020).

Grande parte da massa cerâmica é composta por matéria-prima argilosa, que possui elevada plasticidade e já contém uma grande quantidade de água na sua composição. As argilas têm maleabilidade necessária para se moldar a peça cerâmica desejada e, após o processo de cura, apresentam qualidade mecânica e poder refratário (Albuquerque, 2009).

As argilas são compostas por filossilicatos ricos em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que contêm água e alguns cátions entre camadas. As estruturas cristalinas desses materiais são

complexas, porém prevalecem estruturas em camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio ligados entre si, formando planos. Os argilominerais comerciais mais comuns possuem a estrutura da caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , como mostra a Figura 5. Os argilominerais tem propriedades únicas, em parte devido ao seu pequeno tamanho molecular e a sua grande área específica. Sua estrutura em camadas faz com que a caulinita tenha habilidade de plasticidade quando molhada e se mostrando dura quando seca ou queimada (Klein & Dutrow, 2012).

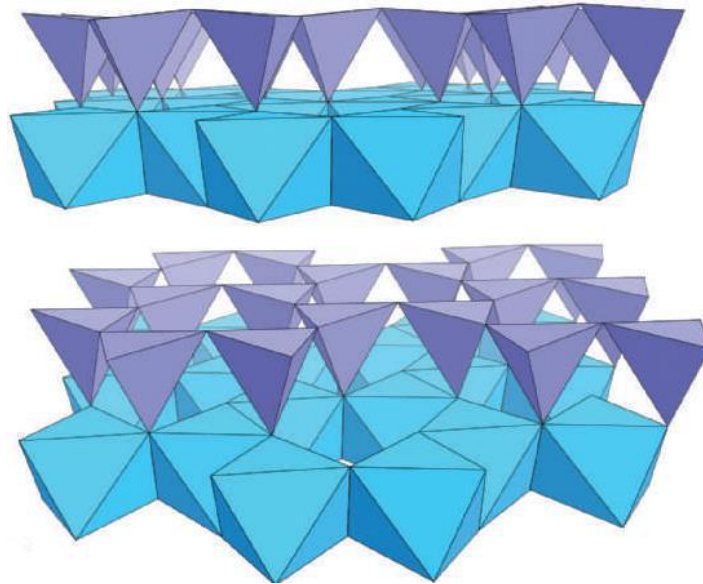


Figura 5 – Estrutura da caulinita mostrando tetraedros de Si-O (púrpura) unidos a octaedros de Al-(O,OH) (azul). (Deer et al., 2013).

O resíduo caulínítico, como o gerado no processo de craqueamento catalítico, pode ser reutilizado na indústria cerâmica, visto que apesar de possuir coque e sinterização de alguns poros que o impedem de ser reutilizado como catalisador, o resíduo apresenta ainda os componentes aluminosos e silicosos que podem ser utilizados como fonte de matéria prima.

### **III.4 Reaproveitamento de catalisadores de equilíbrio**

O setor cerâmico é um dos que possuiu grande destaque pela reciclagem de resíduos, devido às características físico-químicas estáveis e pouca corrosão de suas matérias-primas (Menezes et. al., 2002).

Em relação ao reaproveitamento de ECAT destaca-se a sua aplicação na indústria cimenteira.

Os cimentos são formados de aluminatos e silicatos de cálcio, finamente divididos, que, quando hidratados, sofrem reações químicas que conferem rigidez ao material formado. Devido a coloração do composto final formado ser semelhante a rochas encontradas na ilha de Portland, na Inglaterra, o cimento mais usual é chamado de cimento Portland, apresentando diferentes composições, o que define o cimento Portland composto.

O ECAT é adicionado ao forno rotativo que prepara o clínquer de cimento Portland. Durante a queima, todo o coque que estava presente no ECAT é decomposto, além de seus constituintes (sílica e alumina) se misturarem ao calcário e argila, que em altas temperaturas formam o clínquer, que consiste de uma mistura silicatos e aluminatos de cálcio. Ao receber diversos aditivos, após a queima, forma-se o cimento Portland composto.

O ECAT vem sendo pesquisado também como aditivo pozolânico ao cimento. Pozolanas são materiais que, quando hidratados na presença de hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, reagem formando produtos de alta resistência mecânica. Assim, o ECAT nesse caso, não é queimado no forno, e sim adicionado ao clínquer, como um substitutivo desse (Cunha, 2012; Oliveira, 2019).

Alguns trabalhos investigaram a atividade pozolânica do ECAT em cimentos e materiais refratários, e indicam que o ECAT possui composição química adequada e alta reatividade para compor esses materiais. O uso do ECAT favorece as propriedades físicas e químicas destes materiais quando adicionado em quantidade e com tamanho de partícula específica para cada caso (Cunha, 2012; Oliveira, 2019).

Além do uso do ECAT como material pozolânico, várias outras aplicações vêm sendo estudadas para o seu reaproveitamento, entre as quais se destacam: absorvente em derramamentos, tratamento de efluentes, degradação de plásticos residuais e recuperação de metais pesados (Pedroso, 2017).

## **IV. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **IV.1 Materiais**

O ECAT, proveniente de uma refinaria brasileira, foi recebido já seco e com granulometria abaixo de 200 *mesh*. No preparo das amostras foram utilizados ainda ácido fosfórico PA marca VETEC, água destilada e migalhas de ferro também da empresa VETEC.

### **IV.2 Preparo das misturas**

As misturas foram realizadas diretamente em moldes poliméricos, por adição de ECAT, água destilada, ácido fosfórico e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Diferentes proporções dos reagentes foram utilizadas para testar a influência dos mesmos na resistência mecânica dos corpos de prova. As tabelas 1, 2 e 3 mostram as quantidades dos materiais misturados.

O ácido fosfórico e a água constituem a parte líquida da mistura, e o aumento de ácido significa diminuição do percentual de água para se manter constante a massa final do composto formado. Já o ferro e o ECAT constituem a parte sólida da mistura, e do mesmo modo, o aumento de um significa a diminuição do outro para se manter a massa final do composto inalterado.

No planejamento do experimento verifica-se que os ensaios 6 e 9 apresentam a mesma composição do ensaio 3. Sendo assim, ao todo foram realizados 7 ensaios.

Tabela 1 – Reagentes dos ensaios 1, 2 e 3 com diferentes proporções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Influência H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>					
ENSAIO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	ECAT(g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	SOMA(g)
1	26.00	16.00	26.20	<b>31.80</b>	100.00
2	26.00	16.00	15.60	<b>42.40</b>	100.00
3	26.00	16.00	5.00	<b>53.00</b>	100.00

Tabela 2 – Reagentes dos ensaios 4, 5 e 6 com diferentes proporções de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Influência Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
ENSAIO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	ECAT(g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	SOMA(g)
4	<b>15.60</b>	26.40	5.00	53.00	100.00
5	<b>20.80</b>	21.20	5.00	53.00	100.00
6*	<b>26.00</b>	16.00	5.00	53.00	100.00

Tabela 3 – Reagentes dos ensaios 7, 8 e 9 com diferentes proporções de ECAT.

Influência ECAT					
ENSAIO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	ECAT(g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	SOMA(g)
7	32.40	<b>9.60</b>	5.00	53.00	100.00
8	29.20	<b>12.80</b>	5.00	53.00	100.00
9*	26.00	<b>16.00</b>	5.00	53.00	100.00

\* Mesma proporção do ensaio 3.

### IV.3 Conformação

A conformação dos corpos de prova se deu conforme diagrama na Figura 6 e ilustração da Figura 7, seguindo as etapas descritas abaixo:

- 1) pesagem dos reagentes de acordo com as proporções indicadas nas tabelas 1, 2 e 3.
- 2) Mistura dos reagentes diretamente no molde polimérico até completa homogeneização.
- 3) Cura em temperatura ambiente por um dia.
- 4) Desmolde após a solidificação.

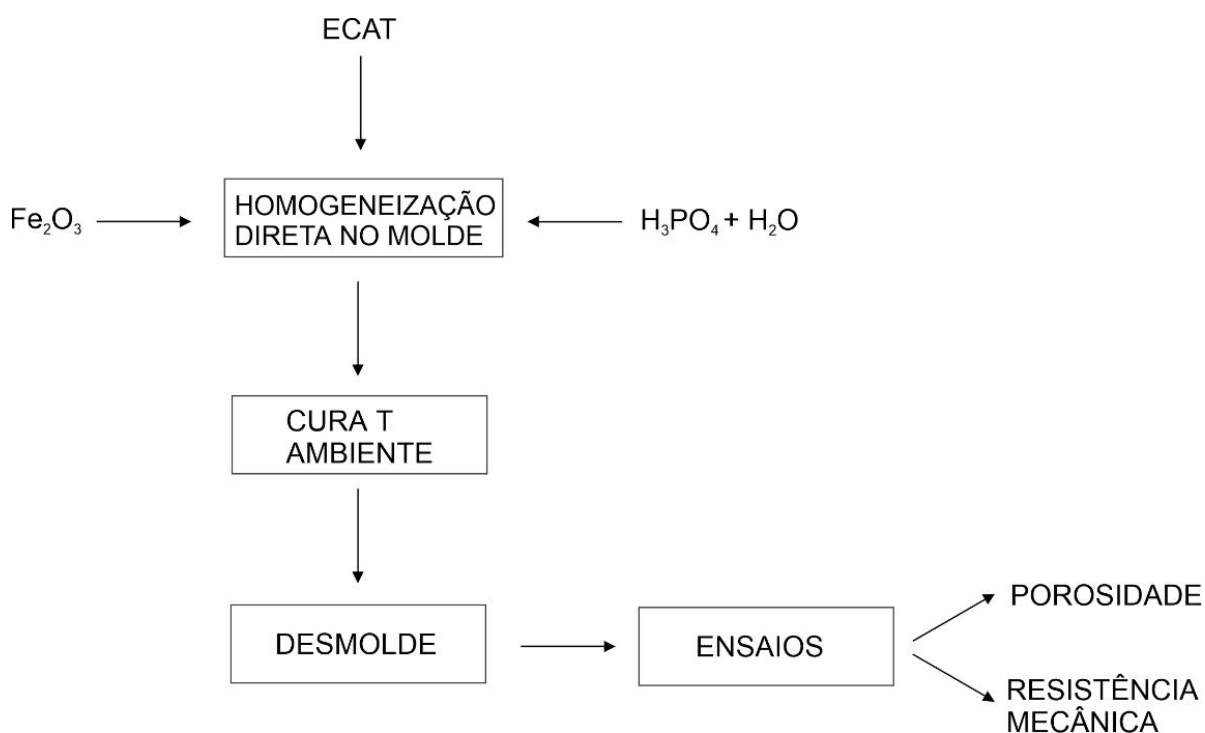


Figura 6 – Fluxograma que representa as etapas de preparação dos corpos de prova e posterior análise qualitativa dos mesmos.



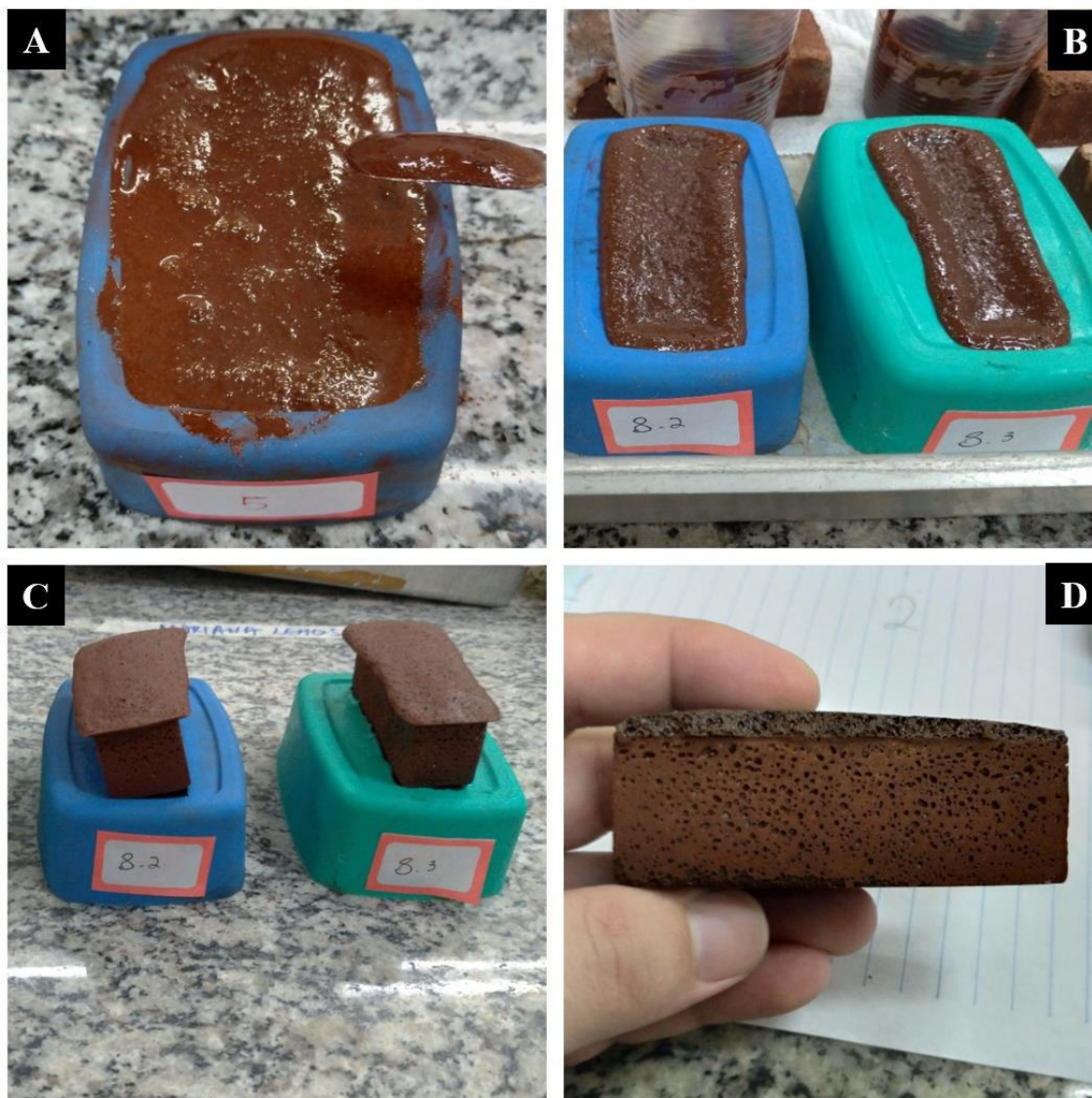


Figura 7 – Principais etapas da confecção dos corpos de prova. A) Mistura e homogeneização dos reagentes diretamente no molde. B) Cura dos corpos de prova em temperatura ambiente. C) Desmolde dos corpos de prova após a solidificação. D) Corpo de prova logo após o demolde.

#### IV.4 Ensaio de Porosidade

Porosidade é a fração relativa do volume do corpo de prova que é ocupado pelos poros externos e superficiais, sendo assim, relacionada à capacidade de armazenamento de fluidos. A porosidade é expressa em percentagem e é definida como o volume de poros dividido pelo volume total de uma amostra, ou seja:

$$\text{Porosidade total} = \frac{\text{volume de poros}}{\text{volume total}} * 100\% = \frac{M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sat}} - M_{\text{ime}}} * 100\%$$

onde:

$M_{\text{sat}}$  = Massa saturada (g)

$M_{\text{sec}}$  = massa seca (g)

$M_{\text{ime}}$  = Massa imersa (g)

A massa seca ( $M_{\text{sec}}$ ) dos corpos de prova foi determinada em balança analítica após o desmolde dos mesmos. O procedimento para mensurar a massa saturada ( $M_{\text{sat}}$ ) dos corpos de prova consiste em submetê-los a vácuo por 15 minutos em um vaso dessecador selado para remover gases presentes nos poros. Logo após, é feita a adição gradual de água destilada ao recipiente até a completa imersão dos corpos de prova. O sistema é submetido ao vácuo novamente por 30 minutos para certificar a completa saturação dos poros. O vácuo é então cessado e, após 30 minutos em pressão ambiente, os corpos de prova são pesados em balança analítica (Figura 8).

Após a completa saturação dos corpos de prova, os mesmos são suspensos por um fio de cobre de massa desprezível e são mergulhados em um recipiente com água destilada para quantificar a massa de líquido deslocada pelo corpo ( $M_{\text{ime}}$ ).

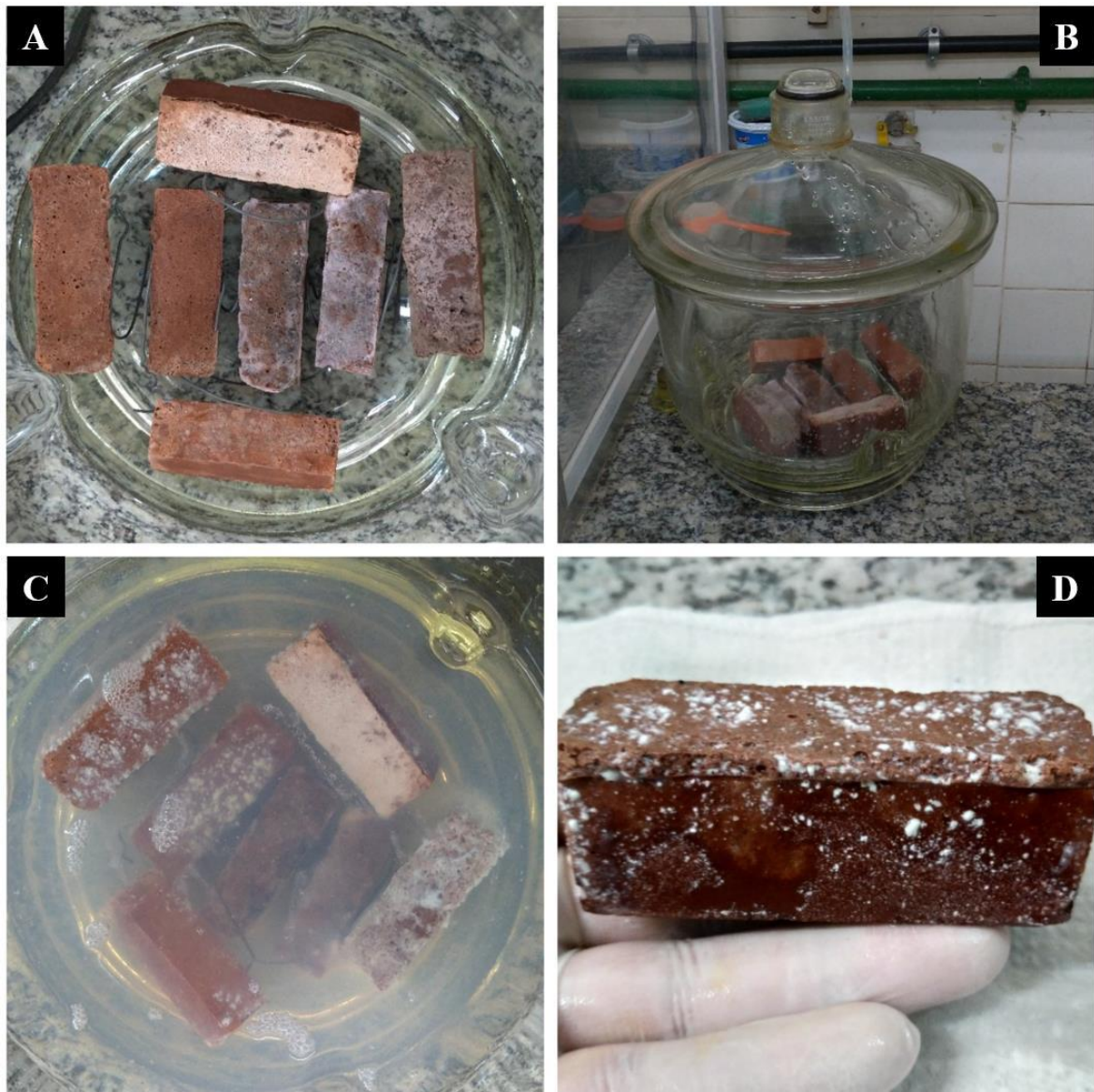


Figura 8 – Principais etapas da saturação dos corpos de prova. A) Amostras curadas dispostas em secador. B) Adição gradual de água destilada após 15 minutos de vácuo para retirar gases dos poros. C) Corpos de prova após 30 minutos de vácuo sob imersão. D) Corpo de prova completamente saturado.

#### IV.5 Ensaio de Resistência Mecânica – Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

Após a cura em temperatura ambiente os corpos de prova adquirem suas propriedades mecânicas finais. Para quantificar a resistência mecânica de cada corpo de prova, foi realizado um teste de ruptura utilizando o método por flexão de três pontos. Neste ensaio é aplicada uma carga, através da adição lenta e gradual de areia a um recipiente que exerce força sobre a peça (Figura 9).

Os corpos de prova retangulares são submetidos à pressão na direção perpendicular ao seu eixo até que a peça seja rompida. Após o rompimento, o recipiente contendo areia é pesado e então é calculada a força exercida sobre a amostra.



Figura 9 - Ensaio para determinar a tensão de ruptura com equipamento manual de flexão por 3 pontos. A) Adição gradual de carga até o rompimento do corpo de prova. B) Após a ruptura é realizada a pesagem da carga exercida sobre a amostra.

O método de três pontos permite calcular o módulo de resistência à flexão de ruptura (TRF) através da seguinte equação:

$$\text{TRF} \left( \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\left( \frac{3}{2} \right) * P * B}{L * E^2}$$

Onde P = massa de areia (kg)

B = distância entre os dois pontos de apoio (cm), neste equipamento B =4,5cm

L = largura média da peça cerâmica (cm)

E = espessura média da peça cerâmica (cm)

#### IV.6 Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)

Foram selecionadas duas amostras para análise, com objetivo de determinar a composição química dos principais elementos presentes, expressando-os em teores de óxidos por porcentagem de peso. Para tal foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo Primini, no modo de análise quantitativa com varredura completa (Figura 10). Uma fração da amostra, cominuída a menos de 200 mesh (86  $\mu\text{m}$ ), foi diluída em ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) na proporção 1:2 e depois prensada mecanicamente sob 4 toneladas de pressão para a produção da pastilha que posteriormente foi analisada.

Para o ensaio de perda ao fogo, necessário para a correta quantificação do FRX, foi feito ensaio de termogravimetria (TG), onde a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000  $^{\circ}\text{C}$ , a uma razão de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , utilizando ar como gás de arraste com uma vazão de 100 ml/min.



Figura 10 – Equipamento de FRX Rigaku modelo Primini utilizado na análise das amostras.

#### IV.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As feições porosas e concêntricas observadas nas amostras foram analisadas em MEV para se avaliar a morfologia da superfície das amostras. Essas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), utilizando-se de um microscópio eletrônico FEI-Quanta 400, e as condições utilizadas envolveram alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV e *spot-size* de 5,0 (Figura 11). Antes de serem inseridas na câmara a vácuo, as amostras foram quebradas em pequenas lascas e posteriormente recobertas com carbono para uma melhor condução de elétrons em sua superfície.

As imagens em MEV foram obtidas tanto por detector de elétrons retroespalhados (*backscatter electrons detector* - BSD), quanto por detector de elétrons secundários (*ET-detector*). No primeiro detector, os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura. Nestas imagens os tons mais claros e escuros representam, respectivamente, as fases de pesos atômicos médios mais e menos elevados. O detector de elétrons secundários exibe característica de profundidade de campo nas imagens de MEV, tornando mais fácil a visualização da morfologia de amostras não polidas.



Figura 11 – Microscópio Eletrônico de Varredura FEI-Quanta 400 utilizado na análise de imagens das amostras.

## V. RESULTADOS

### V.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados com diferentes proporções de ácido fosfórico, óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ECAT e ácido fosfórico conforme descritos nas tabelas 1,2 e 3. Estas variações das proporções foram utilizadas para testar a influência destes reagentes na resistência mecânica dos corpos de prova. As Figuras 12 e 13 mostram os corpos após conformação desmoldados.

Os corpos de prova apresentaram porosidade aparente, rugosidade e irregularidades na superfície.

Avaliando os corpos na ordem 1-2-3, crescente em quantidade de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pode-se inferir que o ácido em maior quantidade diminui a coloração esbranquiçada da peça. Isso pode estar relacionado a uma maior reação entre o ácido e outros componentes da fórmula, devido ao aumento de concentração desse.

Em relação ao ECAT, seguindo a ordem dos corpos 7-8-6(3) -5-4, crescente em relação ao catalisador de equilíbrio, pode-se perceber que o aumento de ECAT em substituição ao ferro, também provoca uma diminuição da formação de composto branco na superfície do material.

Por fim, seguindo a ordem dos corpos 4-5-6(3)-8-7, crescente em relação ao ferro observa-se que há um aumento aparente de material esbranquiçado na superfície do corpo. Esse material, encontrado quando há maior quantidade de ferro na mistura, pode indicar formação salina de fosfato de ferro III, resultante da reação do óxido de ferro com ácido fosfórico. Essa afirmação trata-se de uma hipótese que precisa ser corroborada pela identificação e quantificação do composto formado na superfície.

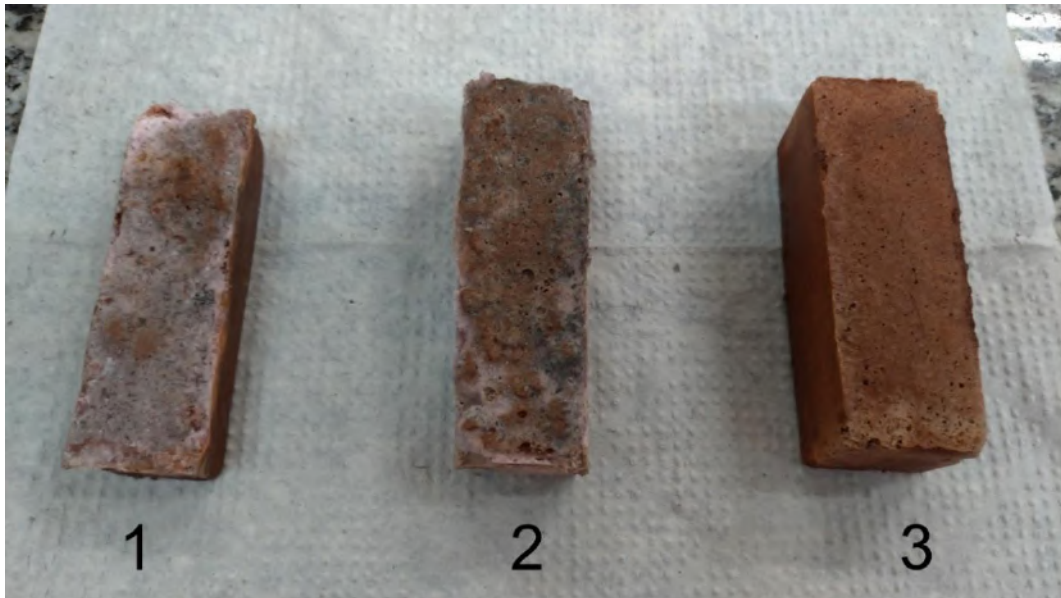


Figura 12 – Face superior dos corpos de prova 1, 2 e 3 com diferentes proporções de ácido fosfórico.

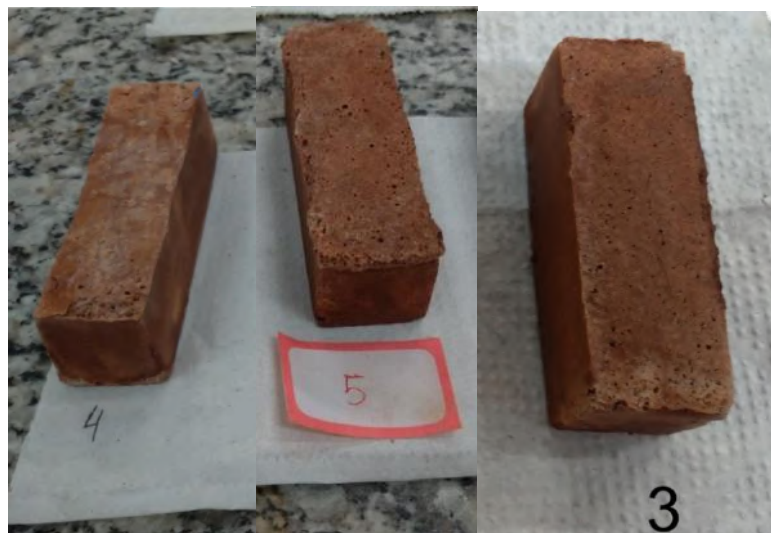


Figura 13 – Face superior dos corpos de prova 4, 5 e 3 com diferentes proporções de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O composto 3 equivale em composição ao 6.





Figura 14 – Face superior dos corpos de prova 7, 8 e 3 com diferentes proporções de ECAT. O composto 3 equivale em composição ao 9.

## V.2 Ensaio de Porosidade

A porosidade representa a razão entre o volume de poros do corpo de prova, pelo volume total da amostra. A tabela 4 mostra os valores de massa dos corpos de prova antes e depois de serem saturados em água destilada. A tabela 5 mostra o volume de líquido deslocado pelo corpo de prova saturado, quando este é imerso em água destilada. Na parte direita da mesma tabela está a porosidade calculada para cada corpo de prova.

Tabela 4 – Massa dos corpos de prova secos, e saturados em água destilada.

Corpo	Massa Seca (g)	Massa Saturada (g)
1	53,211	62,040
2	64,618	75,788
3	71,309	87,765
4	72,465	81,394
5	85,896	102,332
7	88,345	97,463
8	86,306	91,746

Tabela 5 – Volume de líquido deslocado pelo corpo de prova (Massa imersa) e porosidade dos corpos de prova.

Corpo	Volume deslocado (g)	Porosidade (%)
1	31,208	28,64
2	44,774	36,02
3	53,527	48,06
4	44,090	23,94
5	56,685	36,01
7	53,947	20,95
8	51,187	13,41

Observa-se que os corpos 7 e 8 apresentaram menor porosidade, o que corrobora com a análise visual após retirada dos moldes. Nesses, aparentemente, houve maior formação de sais que depositam nos poros e por capilaridade chegam a superfície. Esse fenômeno é conhecido como eflorescência. A Figura 8 (letra D) mostra claramente esse fenômeno.

Sendo assim, conclui-se que os corpos 7 e 8, apesar de terem menor porosidade, não necessariamente serão mais resistentes, visto que não se trata de maior grau de compactação e sim de formação de sais formado pela maior presença de ferro nesses compostos.

A maior porosidade foi encontrada no corpo 3 que apresenta maior percentual de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mas quantidades de ECAT e ferro medianas.

### V.3 Ensaio de Resistência Mecânica – Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

Após a cura em temperatura ambiente os corpos de prova foram medidos com auxílio de um paquímetro com resolução de 0,1mm (Tabela 6). Os corpos então foram submetidos ao ensaio de tensão de ruptura à flexão, com adição gradual de areia num recipiente plástico de massa = 1,410kg. O peso no qual os corpos foram submetidos está descrito na tabela 7, sendo este a soma do recipiente plástico mais a carga de areia, na parte direita da tabela está o valor calculado de TRF para cada corpo de prova.

Tabela 6 – Dimensões dos corpos de provas.

Corpo	Medidas dos Corpos (cm)					Média das medidas (cm)	
	L1	L2	E1	E2	E3	L	E
1	2,43	2,37	1,94	2,00	1,88	2,40	1,94
2	2,29	2,44	2,57	2,74	2,72	2,37	2,68
3	2,67	2,67	2,70	2,81	2,68	2,67	2,73
4	2,30	2,44	2,55	2,61	2,66	2,37	2,61
5	2,78	2,66	2,91	2,91	2,91	2,72	2,91
7	2,50	2,68	2,80	2,74	2,75	2,59	2,76
8	2,50	2,50	2,93	2,96	2,70	2,50	2,86

Tabela 7 – Peso aplicado nos corpos de prova e consequente valor de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).

Corpo	Massa (Kg)	TRF (Kgf/cm <sup>2</sup> )
1	8,67	6,48
2	11,03	4,39
3	34,61	11,74
4	39,89	16,72
5	34,83	10,21
7	20,92	7,14
8	28,51	9,39

Os baixos resultados encontrados nos compostos 7 e 8 corroboram mais uma vez a possível formação de sais que são observados na superfície devido a capilaridade. Assim, constata-se que a menor porosidade desses não está relacionada com maior grau de compactação.

O corpo de prova 4 foi o que apresentou a maior resistência mecânica dentre todas as amostras, fato comprovado pela não ruptura do corpo de prova mesmo com o recipiente totalmente preenchido com quase 40kg de areia. Os corpos de prova 3, 5 e 8 foram os demais que apresentaram alta resistência, com valores de TRF semelhantes.

Os melhores resultados de TRF foram encontrados nos corpos com menor quantidade de óxido de ferro e água, e maior volume de ECAT e ácido fosfórico na formulação (Figura 15).

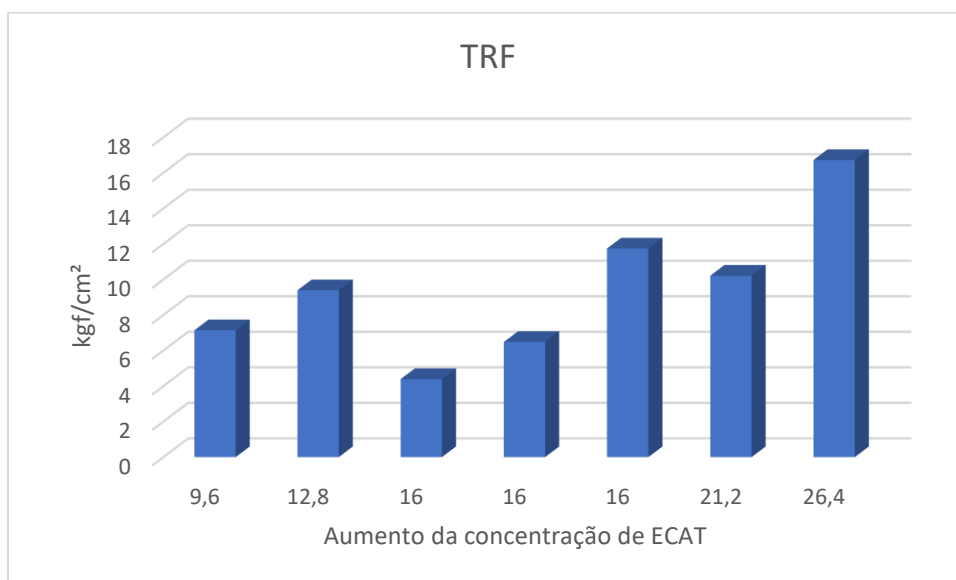


Figura 15 – Gráfico comparativo da TRF para variação de concentração de ECAT.

#### V.4 Análise por Fluorescência de Raios X (FRX)

Foram feitos ensaios de FRX nos corpos de prova 1 e 2 para quantificar os elementos presentes, os quais foram expressos na forma de óxidos em porcentagem de peso (Tabela 8).

Os principais elementos encontrados nos ensaios foram o ferro, fósforo, silício e alumínio que estão presentes nas matérias primas utilizadas, ácido fosfórico, óxido de ferro e ECAT. O corpo 2 apresenta maior percentual de fósforo, visto que possui ácido fosfórico mais concentrado em sua composição. O percentual de outros elementos encontrados foi relativamente baixo (<2%) o que indica baixa presença de impurezas, corroborando que o composto branco visto durante os ensaios na superfície do material é alguma formação salina e não está relacionado à presença de alguma impureza.

Tabela 8 – Análises de FRX dos corpos de prova 1 e 2. Todos os valores são expressos em porcentagem de peso.

Composição	FRX	
	corpo 1	corpo 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,08	36,69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,86	26,18
SiO <sub>2</sub>	10,06	9,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,52	5,83
Outros	1,60	1,67
Perda ao fogo*	16,89	20,62
Total	100,00	100,00

\*Calculado por Termogravimetria

## V.5 Análise por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para avaliar a forma e a presença de poros nas amostras, foi realizada uma análise em MEV da superfície de pequenos pedaços dos corpos de prova 1 e 2. As imagens foram obtidas tanto em detector de elétrons retroespalhados, quanto em detector de elétrons secundários. O primeiro fornece imagem característica de variação de composição em tons de cinza. O detector de elétrons secundários fornece imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, tornando mais fácil a visualização da morfologia de amostras não polidas (Figura 16).

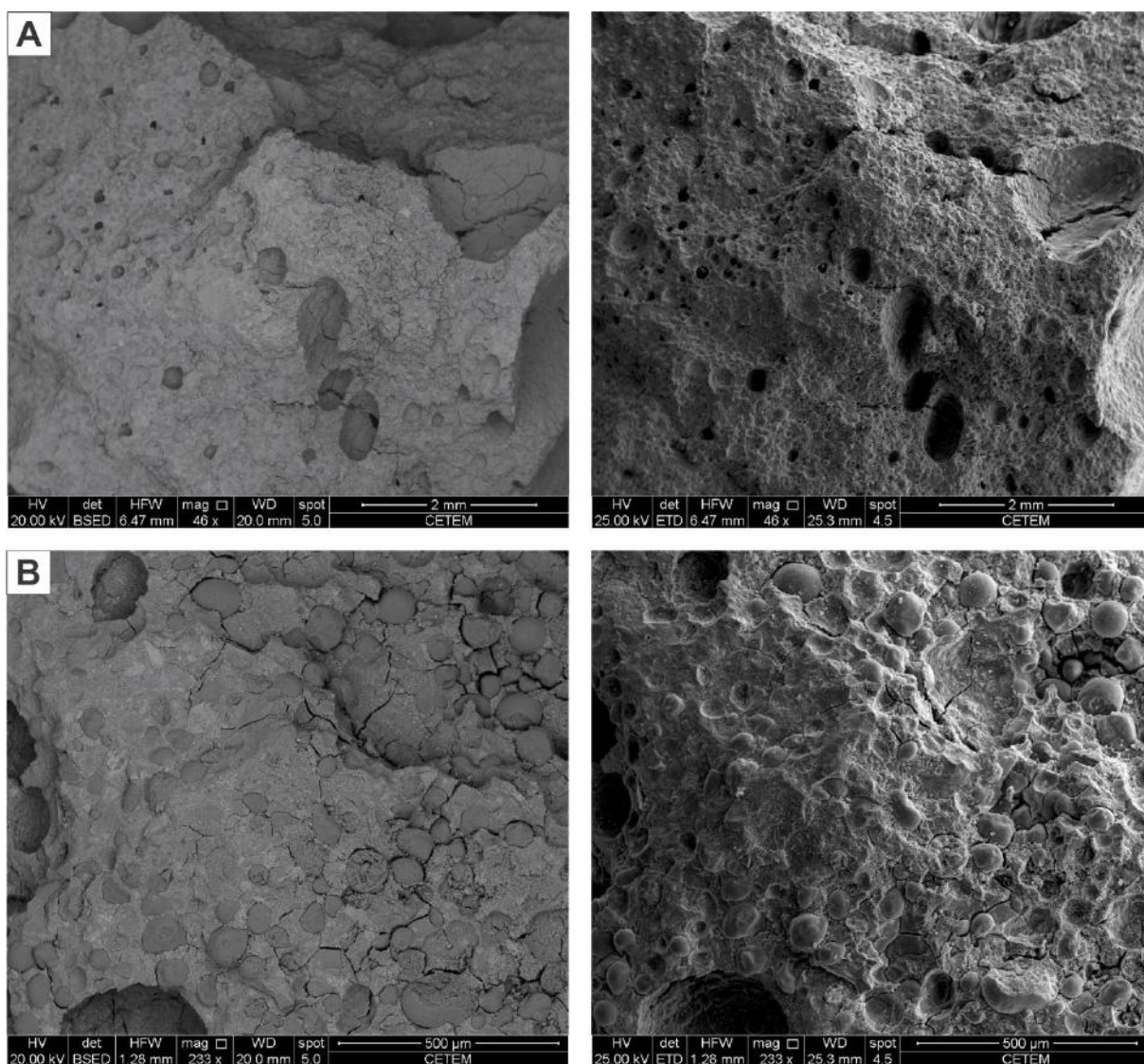


Figura 16 – Imagens em MEV do corpo de prova 1. As imagens à direita e a esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados, e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 46X; B) Magnificação de 233X.

Nas imagens obtidas, nota-se algumas partículas granulares (Figura B) com composição química distinta da matriz, o que mostra formação de um compósito, devido à presença ECAT na mistura, que possivelmente não reagiu por completo. A Figura 17 mostra imagens de MEV da amostra 1 com maior amplitude que mostra mais claramente as partículas formando um corpo heterogêneo.

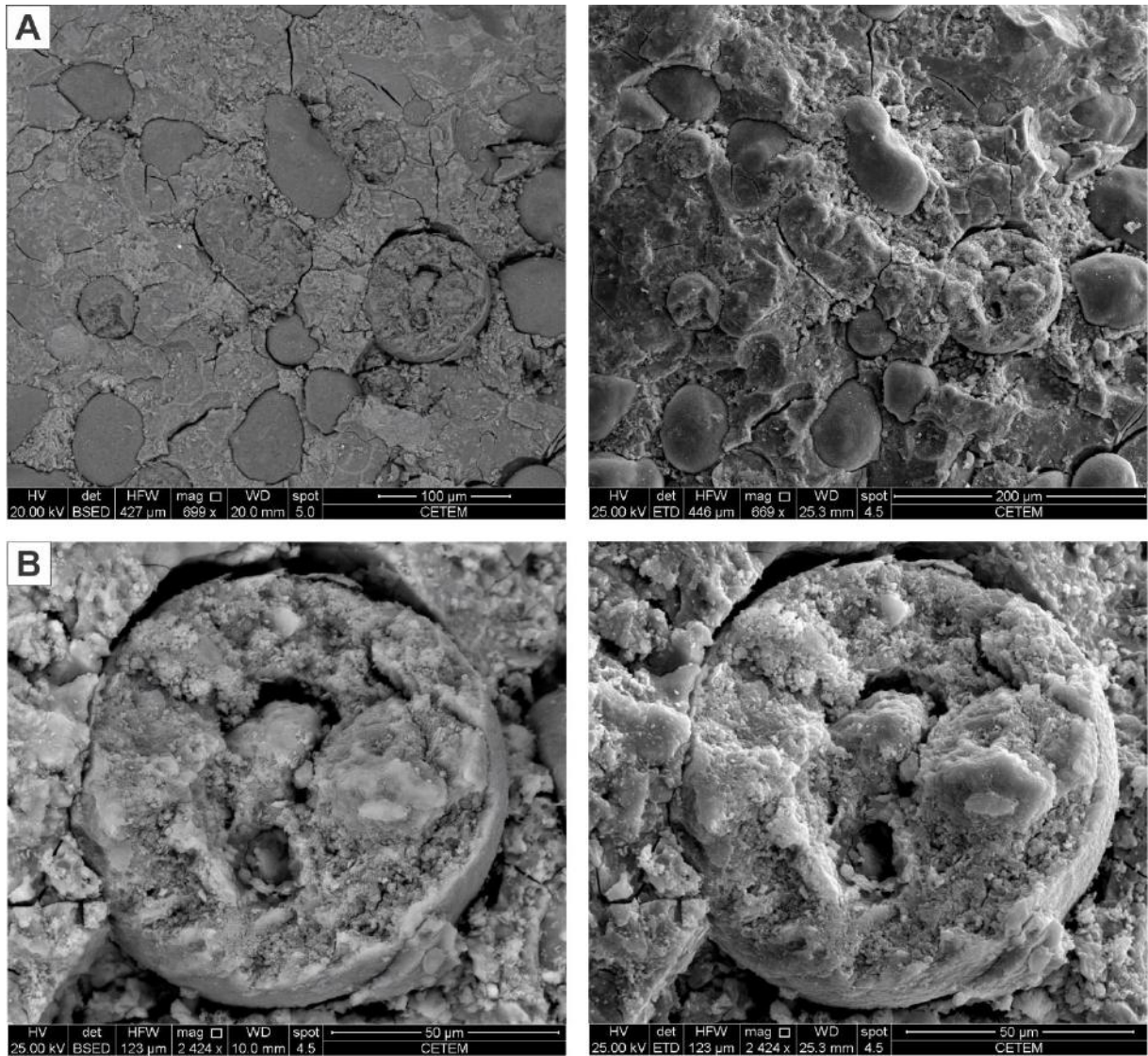


Figura 17 – Imagens em MEV do corpo de prova 1. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 699X; B) Magnificação de 2424X. Destaque para a presença de partículas granulares.

Na Figura 18 é mostrado a análise de MEV para o corpo 2. Observa-se que há menor heterogeneidade em relação ao corpo 1, possivelmente devido a maior concentração de ácido fosfórico que permitiu que a reação ocorresse de forma mais satisfatória. Ainda é possível observar fissuras e irregularidades na superfície do corpo conforme mostra a Figura 19.

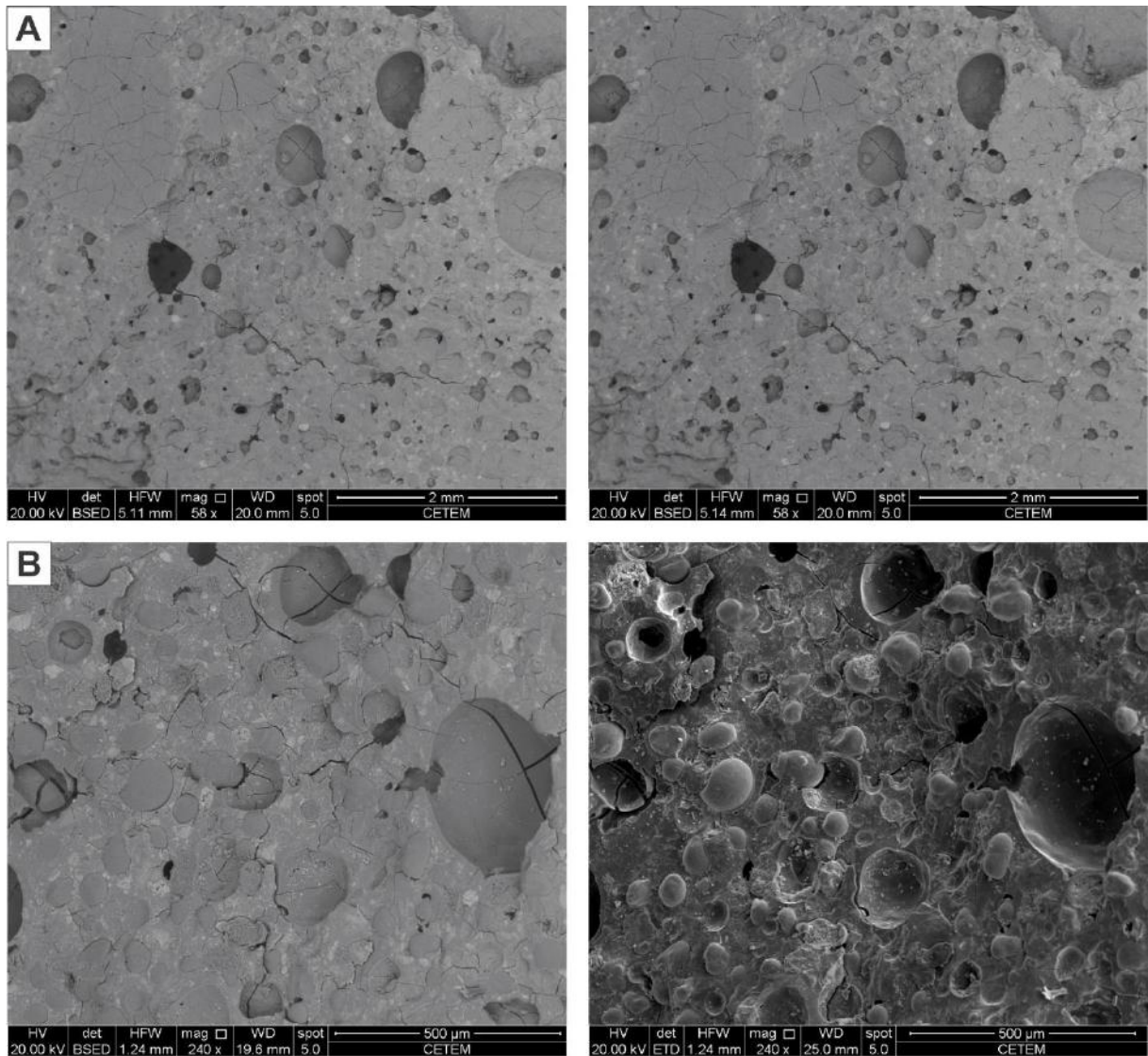


Figura 18 – Imagens em MEV do corpo de prova 2. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 58X; B) Magnificação de 240X. Destaque para a presença de bolhas de gás intactas.



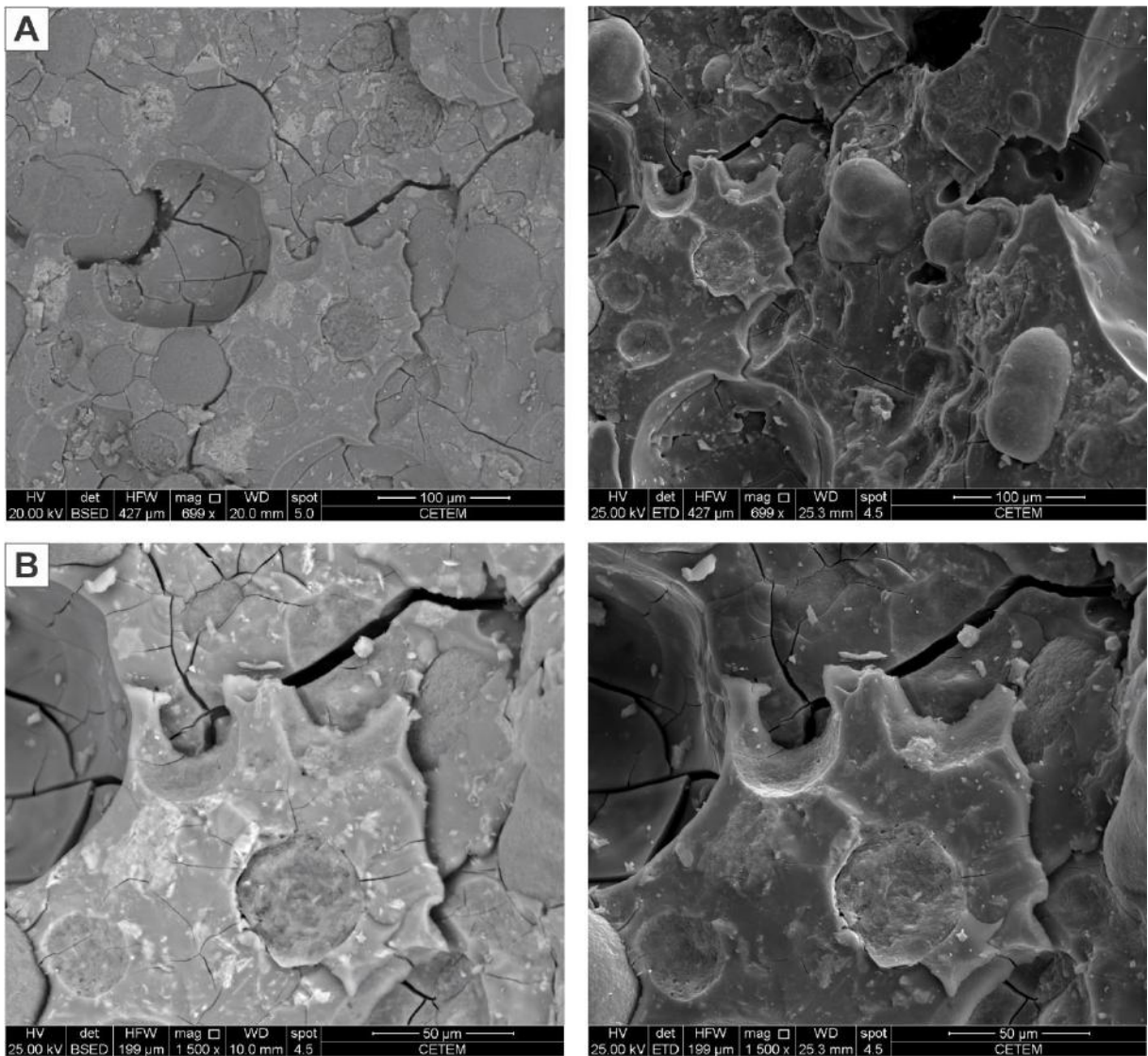


Figura 19 – Imagens em MEV do corpo de prova 2. As imagens à direita e à esquerda são do mesmo local, porém a primeira foi obtida em detector de elétrons retroespalhados e a segunda em detector de elétrons secundários. A) Magnificação de 699X; B) Magnificação de 1500X. Destaque para a presença de bolhas de gás rompidas, com formato em semicírculo.

## VI. CONCLUSÕES

O preparo de corpos cerâmicos não convencionais sem queima é possível de ser realizado, no entanto, o mesmo apresenta porosidade e heterogeneidade que compromete a sua resistência.

Os corpos preparados através da mistura de ECAT, óxido de ferro, ácido fosfórico e água tendem a apresentar formação salina na superfície da estrutura devido ao fenômeno de eflorescência, quando sais formados internamente no corpo chegam a superfície por fenômeno de capilaridade.

A formação de sal ocorreu de forma mais intensa nas amostras que apresentam maior percentual de óxido de ferro e ácido fosfórico, o que indica que pode se tratar de fosfato de ferro III.

A concentração de ácido fosfórico interfere no aumento da resistência a flexão, sendo que o ácido mais concentrado é indicado para obter materiais mais resistentes. NÃO NECESSARIAMENTE. O ECAT também contribui para formação de compostos mais resistentes quando em maior concentração. Já o óxido de ferro em alta concentração promoveu a formação de compostos menos resistentes, o que pode estar associado a um excesso de formação de compostos salinos, pois os corpos que apresentaram maior precipitação na superfície eram os que tinham maior quantidade de óxido de ferro em sua composição.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadie, E. Craqueamento Catalítico. CENPES – DIVEN, 1985.

ABCERAM, Informações técnicas – Definição e classificação, Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em 21/05/2021.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736 – Cimento Portland Pozolânico, julho 1991.

ANFACER, História da Cerâmica, Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/historia-ceramica>>. Acesso em 08/07/2021.

Albuquerque, L. M. C., Reciclagem e estudo de reaproveitamento de resíduos cerâmicos de indústria de louça sanitária, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, págs. 6 – 8, 2009.

Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural. ANP. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>. Acesso em 25/06/2021.

CONAMA, Resolução nº 264, de 26 de agosto de 1999. Publicada no DOU nº 54, de 20 de março de 2000, Seção 1, páginas 80-83.

Cunha, A.L.C. Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade FCC como material pozolânico, Tese de doutorado para obtenção do título de Doutor em Ciências. Pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10237: Materiais refratários - Classificação, Rio de Janeiro, p. 1 – 9, 2014.

Deer, W. A., Howie, R.A., Zussman, J. 2013. An introduction to the rock-forming minerals – 3rd ed. 549p.

Estevão, L.R.M. Reaproveitamento do catalisador exausto de craqueamento catalítico de petróleo (FCC) no desenvolvimento de compósitos poliméricos com propriedades especiais. Tese (Doutorado em Química Orgânica), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 179p. 2002.

- Flanigen, E.M. (2001). Zeolites and molecular sieves. An historical perspective, *in: Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd ed. Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 137, Elsevier, Amsterdam.
- Forlin, F. J. & Faria, J. A. F. 2002. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12(1), 1-10.
- Klein & Dutrow, Manual de ciência dos minerais, 23º Ed. Bookman. 716p. 2012.
- Letzsch, W. Fluid catalytic cracking, Handbook of Petroleum Processing, Springer. Chapter 6, 239-286; 2006.
- Luz, A.B., Zeólitas: Propriedades e usos industriais, Série Tecnológica Mineral nº 68, CETEM, 1995.
- Maia, J. E. P. S. Craqueamento de cargas combinadas de óleo vegetal e gasóleo para produção de frações combustíveis sobre catalisadores de FCC. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março, 2002.
- Mano, E. B. & Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher LTDA., 1999.
- Menezes R., R., Neves, G., A., Ferreira, H., C., O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313, 2002.
- Nóbrega, R., C. Catalisadores para o processo de craqueamento catalítico fluído de petróleo, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG págs. 7 – 8, 2014.
- Norton, M. G., Carter, C. B., *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2nd Edition, Springer, New York, USA, 2013, p. 36, 37.
- Oliveira, T.A. 2019. Caracterização de resíduo da produção de catalisadores zeolíticos e avaliação de sua aplicação na indústria cerâmica. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 73p.

- Papaterra, G.E.Z. 2010. PRÉ-SAL: conceituação geológica sobre uma nova fronteira exploratória no Brasil. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Pedroso, A.M., 2017. Avaliação da corrosão de aço carbono em argamassa incorporada com catalisador de equilíbrio de FCC. Tese de doutorado, Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.
- Resende, N.G.A.M.; Monte, M.B.M.; Zeólitas naturais. Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 699-720, 2005.
- Ribeiro, A.M. Craqueamento Catalítico de Cargas Combinadas de Polímeros utilizando Catalisadores Comerciais de FCC. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação de em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2004.
- Souza, J.A. 2004. Simulação numérica e otimização termodinâmica de risers de craqueamento catalítico em leito fluidizado para a máxima produção de combustíveis. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná.