

CATALISADOR GASTO PROVENIENTE DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PISO INTERTRAVADO DE CERÂMICA

LUCAS FONSECA AMARAL

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ JULHO – 2019

CATALISADOR GASTO PROVENIENTE DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PISO INTERTRAVADO DE CERÂMICA

LUCAS FONSECA AMARAL

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

,	Aprovada em	de	de	
,	Comissão examina	adora:		
		D	r. Charles Cosme de Souza	
		Prof	. Dr. Gustavo de Casto Xavier	
		Dr ^a . R	osane da Silva Toledo Manhães	
	P	rof Dr Car	los Maurício Fontes Vieira (Orientador)	



AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos em minha vida.

À Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, aos funcionários e aos professores de pós-graduação do curso de Engenharia e Ciência dos Materiais.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira, por me proporcionar oportunidades de adquirir a experiência inestimável por meio da pesquisa. Aprecio sua perspicácia, atitude, senso crítico e paciência durante todo o meu progresso na pós-graduação. Obrigado por tudo e, principalmente, por sua insubstituível amizade.

Aos membros da minha banca – Dr. Charles Cosme de Souza, Prof. Dr. Gustavo de Castro Xavier e Dr^a. Rosane da Silva Toledo Manhães – pela solicitude, e pelos conselhos e comentários valiosos em discussões e reuniões que me levaram a aperfeiçoar o trabalho.

À Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

A todos meus amigos, em especial às eternas amizades conquistadas na minha trajetória de pós-gradução, Geovana, Juliana e Micaela, nossa parceria foi essencial para esta conquista.

À toda minha família, por terem entendido minhas ausências e pelo constante apoio.

Aos meus sogros, Luzia e Jamil, e aos cunhados, Jamiliane e Thales, parentes por força de lei, e família pelo estreitamento dos laços do coração, por todo auxílio, carinho e compreensão pelos momentos de ausência.

Aos meus tios Prof. Dr. Antônio Amaral Júnior e Prof^a Dr^a Shirlena Amaral, por me mostrarem o caminho da ciência, senso de organização e disciplina. Obrigado, além de tudo, por vosso amor.

Eu reservo meu sincero e profundo agradecimento aos meus pais, Prof. Dr. José Francisco e Albertina, que demonstraram seu amor, cuidado, tolerância e encorajamento, sempre ensinando o caminho da honestidade e perseverança. Ao meu querido irmão, Carlos – eterno amigo –, por sua leal amizade, conselhos e imenso apoio. À minha cunhada Sabrina, pelo grande carinho para que tem conosco.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão à Jamila, minha querida esposa e companheira inseparável, por seu amor, apoio e oração. Eu sou verdadeiramente abençoado por tê-la comigo. Te amo.

Resumo

O processo de craqueamento catalítico é conduzido para converter óleos pesados de menor interesse em produtos mais valiosos e com maior demanda, como a gasolina de maior octanagem e o gás liquefeito de petróleo. Isto é conduzido por meio da quebra de cadeias longas das moléculas de hidrocarbonetos nas unidades de craqueamento catalítico, fluido imprescindível nas modernas refinarias. O processo é realizado sob calor, pressão e catalisador sólido-ácido, sendo as zeólitas os catalisadores mais utilizados. Logo que o catalisador virgem é colocado em uso na unidade em operação, sua atividade começa a decair, principalmente em função do coqueamento e contaminação por metais. Em nível mundial estima-se que são geradas 1400 toneladas por dia de catalisador gasto. Esse resíduo é tratado como resíduo perigoso, e a sua disposição em aterro sanitário devidamente controlado, além de ser custosa, é a alternativa menos nobre na ordem de prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos. Uma solução técnica e econômica para esse cenário é a utilização do catalisador gasto como matéria-prima para a indústria cerâmica. O segmento de cerâmica vermelha, em especial, possui grande potencial para o reaproveitamento de resíduos sólidos. Potencial esse, que se baseia em duas características deste ramo industrial, as características da matéria-prima e o alto volume de produção. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho prover alternativa técnica e ambientalmente correta para a utilização do catalisador gasto como matériaprima para a indústria de cerâmica vermelha para fabricação de piso intertravado de base argilosa, visando a substituição parcial ou até mesmo total da areia. Portanto, foram desenvolvidos laboratorialmente corpos de prova por extrusão e queimados nas temperaturas de 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Foram produzidos 13 corpos de prova, envolvendo a substituição de 0%, 15% e 30% de resíduo em peso seco substituindo a areia em uma massa para fabricação de adoquim. Para tanto, todas as matérias-primas foram caracterizadas quimicamente, mineralogicamente termicamente, tendo identificado o efeito deletério da presença do quartzo na massa cerâmica. Por meio de ensaios tecnológicos, foi confirmada a viabilidade técnica da utilização do resíduo como matéria-prima para fabricação de adoquins para tráfego de pessoas e trânsito veicular leve em locais fechados, ou seja, com baixo intemperismo. Outrossim, por meio dos ensaios de solubilização e lixiviação foi comprovada a conformidade do resíduo em relação às normas ambientais brasileiras. Palavras-chave: adoquim, zeólita, resíduo, argila, rejeito.

Abstract

The catalytic cracking process is conducted to convert less valuable heavy oils into more valuable and higher-demand products such as higher octane gasoline and liquefied petroleum gas. This is accomplished by breaking the long chains of the hydrocarbon molecules in the catalytic cracking units which are essential in modern refineries. The process is carried out under heat, pressure and acidic solid catalyst, in which the zeolites are the most used. As soon as the virgin catalyst is put to use in the unit in operation, its activity begins to decline, mainly due to coking and contamination by metals. Globally it is estimated that 1400 t/day of spent catalyst are generated. This waste is treated as hazardous waste, and its disposal in a properly controlled landfill is not only costly, it is the least noble alternative in the order of priority in solid waste management. A technical and economical solution to this scenario is the use of the catalyst used as raw material for the ceramics industry. The ceramic industry, especially the red ceramic segment, has great potential for the reuse of solid waste. This potential is based on basically two characteristics of this industry, the characteristics of the raw material and the high volume of production. Thus, the objective of this work was to provide a technically and environmentally correct alternative for the use of spent catalyst as raw material for the red ceramic industry for the manufacture of interlocked clay floor, aiming at partial or even total replacement of sand. Therefore, extrusion specimens were developed in the laboratory and fired at 650 °C, 750 °C, 850 °C and 950 °C. Thirteen specimens were produced, involving the substitution of 0%, 15% and 30% of dry weight residue replacing the sand in a mass for sweetener manufacture. For this, all the raw materials were characterized chemically, mineralogically and thermally, having identified the deleterious effect of the presence of quartz in the ceramic clayey body. Through technological tests, it was confirmed the technical feasibility of using the waste as raw material for the manufacture of pavers for people traffic and light vehicular traffic in places without weathering. Moreover, through the solubilization and leaching tests, the conformity of the waste in relation to the Brazilian environmental norms was proved.

Keywords: adoquin, zeolite, waste, clay, reject.

SUMÁRIO

1. Introdução	.1
2. Objetivo geral	.5
2.1. Objetivos específicos	.5
3. Ineditismo	.6
4. Revisão bibliográfica	.8
4.1. Petróleo	.8
4.1.1. Refino do petróleo1	11
4.1.2. Craqueamento catalítico	13
4.1.3. Catalisadores para craqueamento catalítico fluido	15
4.1.3.1. Desativação dos catalisadores1	17
4.2. Classificação de resíduos sólidos1	18
4.3. Destinação dos catalisadores gastos1	19
4.4. Reaproveitamento de resíduos sólidos na indústria cerâmica	21
4.5. A indústria de cerâmica vermelha	22
4.5.1. Classificação de resíduos para a indústria de cerâmica vermelha2	22
4.5.2. Reaproveitamento do catalisador gasto na indústria de cerâmica vermelha2	24
4.5.2.1. Características e propriedades do catalisador gasto	27
4.5.2.2. Catalisador gasto como matéria-prima para fabricação de adoquim	32
4.5.3. Processamento e matérias-primas para fabricação de adoquim	38
5. Materiais e métodos	11
5.1. Materiais	11
5.2. Métodos	11
5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas	11
5.2.2. Caracterização mineralógica	11
5.2.2.1. Difração de raios X	11
5.2.2.2. Análise térmica	12
5.2.2.2.1. Termogravimétrica	12
5.2.2.2. Dilatometria	12
5.2.3. Caracterização química	12
5.2.3.1. Fluorescência de raios x	12
5.2.4. Caracterização física	12

5.2.4.1. Distribuição do tamanho de partículas	42
5.3. Processamento dos corpos de prova	43
5.3.1. Formulação das massas cerâmicas	43
5.3.2. Elaboração dos corpos de prova	43
5.3.3. Determinação das propriedades das formulações e dos corpos	de prova44
5.3.3.1. Plasticidade	44
5.3.3.2. Densidade aparente a seco	44
5.3.3.3. Absorção de água	45
5.3.3.4. Retração linear de queima	45
5.3.3.5. Resistência à compressão	46
5.3.3.6. Tensão de ruptura à flexão	46
5.3.3.7. Índice de abrasividade	47
5.3.4. Avaliação microestrutural	47
5.4. Análise ambiental	48
5.4.1. Lixiviação e solubilização	48
6. Resultados	49
6.1. Difração de raios x	49
6.2. Composição química	52
6.3. Análise térmica	55
6.3.1. Termogravimétrica	56
6.3.2. Dilatometria	60
6.4. Granulometria	63
6.4.1. Plasticidade	67
6.4.2. Densidade	68
6.4.3. Densidade relativa	69
6.4.4. Densidade aparente	71
6.4.5. Retração linear de queima	72
6.4.6. Absorção de água	74
6.4.7. Resistência mecânica	75
6.4.7.1. Resistência à compressão	75
6.4.7.2. Resistência à flexão	77
6.4.8. Índice de abrasão	77
6.4.9. Microscopia eletrônica de varredura	78

6.5	Análise ambiental	.85
7.	Conclusões	.86
8.	Referências bibliográficas	.89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química elementar média dos petróleos (FARAH, 1985 a	ıpud
PETROBRAS, 2003)	9
Tabela 2 - Classificação do petróleo segundo °API de acordo com a Agência	
Nacional do Petróleo (ANP, 2000)	10
Tabela 3 – Propriedades dos tijolos moldados por prensagem e extrusão contend	do e
não resíduo	26
Tabela 4. Composição química de diversos catalisadores gastos	28
Tabela 5 - Composição química das argilas de Campos dos Goytacazes	29
Tabela 6 – Especificações técnicas para a produção de adoquim cerâmico de ac	ordo
com as normas NTC 5282 (ICONTEC, 2004) e NTC 3829 (ICONTEC, 2004)	36
Tabela 7 - Durabilidade visando pavimentos para tráfego leve e de pedestres de	
acordo com ASTM C 902 (ASTM, 2015)	37
Tabela 8 - Durabilidade visando pavimentos para tráfego pesado de veículos AS	TM
C 1272 (ASTM, 2015)	38
Tabela 9 – Formulações utilizadas para o preparo dos corpos de prova	43
Tabela 10 – Composição química das matérias-primas	53
Tabela 11 – Composição química de massas cerâmicas de reconhecida qualidad	de
técnica (Vieira, Soares, Monteiro, 2003)	54
Tabela 12 – Índices de abrasão das formulações em função da temperatura de	
queima	78
Tabela 13 – Índices de abrasão requerida pela ASTM C902 (2014)	78
Tabela 14 – Solubilização e lixiviação do catalisador gasto	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de uma unidade de craqueamento típica (PETROBRAS, 200	3). 14
Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo silício (círculo hachurado) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (b)Tetraed com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (CLIFTOI 1987).	de dro
Figura 3 – Estrutura cristalina da zeólita Y com destaque para a supercavidade (LLOYD, 2011).	_ _17
Figura 4 – Absorção de água e porosidade dos produtos fabricados com 20% de catalisador gasto.	25
Figura 5 – Resistência à flexão dos produtos fabricados com 20% de catalisador gasto.	_25
Figura 6 – Distribuição granulométrica do catalisador gasto in natura e após os processos de moagem (FARIA, 2012).	_27
Figura 7 – Difratograma de raios X do catalisador gasto (FARIA, 2012)	29
Figura 8 – Difratograma de raios X da argila e do resíduo (ACCHAR, RULF, SEGADÃES, 2008).	_30
Figura 9 – Microfotografias eletrônicas de varredura do catalisador gasto. (a) (FAF	₹IA,
2012), (b) (CREPLIVE, 2008)	_30
Figura 10 – Análise termodiferencial e termogravimétrica do catalisador gasto	0.4
(GARCIA; CRUZ; BRAGANÇA, 2009).	_31 31
Figura 11 – Análise termogravimétrica do catalisador gasto (CHEN, 2012) Figura 12 – Exemplos de geometrias passíveis de serem fabricadas para	_31
pavimentos intertravados, de acordo com a NBR 9781 (ABNT, 2013).	34
Figura 13 – Possíveis modelos de assentamento para pavimentos intertravados	_57
(CRUZ, 2003)	34
Figura 14 – Difratograma de raios X da argila cinza.	_5. 50
Figura 15 – Difratograma de raios X da areia.	_51
Figura 16 – Difratograma de raios X do catalisador gasto.	_
Figura 17 – Análise termogravimétrica da argila cinza	_
Figura 18 – Análise termogravimétrica e termodiferencial da areia.	
Figura 19 – Análise termogravimétrica do catalisador gasto	_59
Figura 20 – Análise dilatométrica da argila.	_61
Figura 21 – Análise dilatométrica da areia.	_62
Figura 22 – Análise dilatométrica do catalisador gasto.	_63
Figura 23 – Distribuição granulométrica das matérias-primas.	_65
Figura 24 – Distribuição granulométrica das formulações	_65
Figura 25 – Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e das	
formulações plotadas no diagrama de Winkler	_67

Figura 26 – Prognóstico de extrusão das formulações de acordo com Heystek	
(1964)	68
Figura 27 – Densidade relativa das formulações.	70
Figura 28 – Densidade aparente das formulações em função das temperaturas de	
queima.	71
Figura 29 – Retração linear de queima das formulações em função da temperatura	l
de queima	73
Figura 30 – Absorção de água das formulações em função da temperatura de	
queima.	75
Figura 31 – Resistência à compressão das formulações em função da temperatura	l
de queima.	76
Figura 32 – Resistência à flexão por três pontos das formulações em função da	
temperatura de queima.	77

1. INTRODUÇÃO

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC, do inglês Fluid Catalytic Cracker) é conduzido para converter óleos pesados menos valiosos em produtos mais valiosos e com maior demanda. Dentre os quais, os principais são a gasolina de maior octanagem e o gás liquefeito de petróleo (PETROBRAS, 2003). Isto é conduzido por meio da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. Ou seja, ocorre a quebra das cadeias longas das moléculas de hidrocarbonetos. Este processo é realizado nas unidades de craqueamento catalítico fluido (FCCU - Fluid Catalytic Cracking Unit) e possui a finalidade de aumentar a rentabilidade das refinarias de petróleo, por meio da suplementação da produção de gasolina e GLP, corrigindo a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria, de modo a atender ao mercado em sua área de influência (PETROBRAS, 2003). Inicialmente, os processos de craqueamento eram térmicos, porém com o crescente desenvolvimento na área de catálise, os processos passaram a utilizar a versão catalítica, evoluindo até atingir o estágio atual onde o craqueamento catalítico fluido é praticamente imprescindível às modernas refinarias (SADEGHBEIGI, 2000).

No entanto, durante as reações de craqueamento, materiais carbonáceos são depositados no catalisador reduzindo a sua atividade, sendo a remoção destes materiais necessária para o aumento da vida útil do catalisador. Isso é realizado por meio da combustão do catalisador em presença de oxigênio até a atividade catalítica ser reestabelecida, assim, o catalisador é novamente enviado à base do *riser* (SPEIGHT, 2014).

Portanto, as condições severas de reação e regeneração provocam o envelhecimento rápido dos catalisadores, sendo necessário introduzir regularmente catalisador novo ao reator. O parque de refino no Brasil é composto por 13 refinarias, das quais 11 são pertencentes ao grupo Petrobrás e outras duas a grupos privados. De acordo com Mariano (2001), são gerados por mês cerca de 120 toneladas de resíduo apenas em uma refinaria brasileira. Em nível mundial, estima-se que são gerados 1400 toneladas por dia de catalisador gasto, para o total de 350 refinarias (GUISNET et al., 2008).

O catalisador gasto é classificado como resíduo perigoso segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), por sua toxicidade e inflamabilidade, e de acordo com a agência

norte-americana de proteção ao meio ambiente (EPA — *Environmental Protection Agency*, 1998), devido à contaminação por metais pesados e compostos cancerígenos presentes no coque depositado. Ademais, estão sujeitos à liberação de gases tóxicos e à combustão espontânea, além de serem corrosivos (AFONSO *et al.*, 2003). A disposição deste rejeito em aterro sanitário devidamente controlado, além de ser custosa, é a alternativa menos nobre na ordem de prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, de acordo com a Lei 12.305/2010 Art.9°.

Alguns pesquisadores visaram avaliar os efeitos da disposição do catalisador gasto como resíduo em outros processos produtivos. Devido à sua característica pozolônica, principalmente após moagem, alguns pesquisadores avaliaram sua utilização para a produção de concreto (NAN SU et al., 2010), concreto armado (GOMÉZ, 2007), concreto autodensável de alto desempenho (FARIA, 2012) e argamassas (CHEN et al., 2003). Trocheza (2015), Tashima et al. (2012) e Bouzón (2014) estudaram também a influência do catalisador gasto como precursor na sintetização de geopolímero. Prado et al. (2011) avaliaram a utilização do catalisador usado para compor fritas cerâmicas. Já Garcia, Cruz e Bragança (2009) verificaram a influência da utilização do catalisador gasto na composição de refratários silicoaluminosos. Outros autores ainda realizaram pesquisas na tentativa de aumentar a vida útil do catalisador gasto por meio da recuperação de metais contaminantes (BAPTISTIA, 2005, CREPLIVE, 2008, VALT et al., 2010)

Uma solução técnica e econômica para esse cenário é a utilização do catalisador gasto como matéria-prima para a indústria cerâmica. A indústria cerâmica, em especial o segmento de cerâmica vermelha, possui grande potencial para o reaproveitamento de resíduos sólidos. Esse potencial se baseia em basicamente duas características deste ramo industrial, as características da matéria-prima e o alto volume de produção (NAGA; EL-MAGHRABY, 2003).

A matéria-prima básica para a fabricação de tijolos, blocos cerâmicos, telhas e pavimentos intertravados, é a argila, e devido à natureza da sua formação, qual possui natural variabilidade química-mineralógica, admite a incorporação de resíduos sólidos. Além disso, apresenta como vantagem a presença de certo nível de metais tóxicos contido nos resíduos, podendo ser inertizados na matriz dos produtos cerâmicos após a queima (CAMARGO; PORTELA; YOSHIMURA, 2005; YOSHIMURA; CAMARGO; PORTELA, 2005).

Acchar, Rulff e Segadães (2009) estudaram o efeito da incorporação do catalisador gasto para fabricação de tijolos. Para efeito de comparação, não foram realizados ensaios nos tijolos sem adição de resíduo, apenas em tijolos contendo o resíduo. No entanto, foi observado que a absorção de água e a resistência mecânica situaram-se dentro das normas brasileiras e recomendações exigidas para tijolos. Apesar dos resultados favoráveis, testes ambientais não foram realizados para averiguar a adequação dos tijolos às normas ambientais.

De forma semelhante, Chen (2012) realizou o estudo envolvendo a incorporação de catalisador gasto em massa argilosa. A caracterização química dos materiais indicou que o resíduo possui composição química similar à argila e do xisto (matérias-primas utilizadas para compor a massa cerâmica). Foram feitos testes laboratoriais e industriais, por meio de prensagem e extrusão, respectivamente. Apesar do efeito prejudicial da incorporação do resíduo demonstrado por meio de testes de resistência mecânica e absorção de água, foi verificada, a viabilidade neste caso, por meio da adequação à norma ASTM C62 (2014), da incorporação de até 30% em massa do resíduo. Ademais, testes de lixiviação demonstraram serem produtos ambientalmente seguros em respeito à possível contaminação no ambiente por metais tóxicos. No entanto, torna-se inviável a extrapolação da conclusão deste estudo para a situação brasileira, em especial à da região de Campos dos Goytacazes – RJ. Isto se deve ao fato dos tijolos fabricados em climas temperados, como no caso citado, requererem altas temperaturas de queima, em torno de 1055 °C, gerando produtos com absorção de água próxima a 3%.

Apesar das citadas pesquisas relevantes acerca do tema, as refinarias brasileiras responsáveis pela geração de resíduo carecem de informações técnicas e ambientais consistentes com a realidade brasileira. De tal forma que, as indústrias de cerâmica vermelha, mais especificamente as da região de Campos dos Goytacazes, produz tijolos em temperaturas próximas a 650 °C. Além é claro, das matérias-primas empregadas nos outros estudos possuírem composição química-mineralógica distinta das oriundas de Campos dos Goytacazes.

Nesta circunstância, detacam-se os adoquins dentre os produtos de cerâmica vermelha, por tratar-se de um piso intertravado de cerâmica com características e propriedades promissoras, sendo produzidos em Campos dos Goytacazes utilizandose uma mistura de argila e areia (CARVALHO, 2016).

No entanto, é necessário ressaltar que a adição de areia na massa cerâmica, apesar de reduzir a plasticidade e também a absorção de água (por meio do aumento da densidade relativa), é responsável por prejudicar consideravelmente a resistência mecânica dos produtos queimados, assim como verificado por Amaral (2016).

Neste contexto, Monteiro e Vieira (2011) classificam o catalisador gasto como resíduo capaz de afetar as propriedades do produto. Considerando sua composição mineralógica, visto que não possuem quantidades significativas de argilominerais, e sua distribuição de tamanho de partículas, possuindo partículas com diâmetro esférico equivalente frequentemente entre 30 – 100 µm, supõe-se que este resíduo possa atuar como redutor de plasticidade. Diante deste fato, é verificado também que o catalisador gasto possui ausência de quartzo, sendo, portanto, um excelente candidato à substituição parcial ou até mesmo total da areia, a fim de adequar a plasticidade da massa cerâmica para produção de adoquim.

Dessa forma, com este trabalho, propõe-se determinar a viabilidade técnica e ambiental, consistente com o cenário brasileiro, da utilização do resíduo denominado catalisador gasto, proveniente da atividade catalítica da indústria de refinaria de petróleo, como matéria-prima e substituto parcial ou total à areia para a fabricação de adoquim.

Evidencia-se que, ao viabilizar essa pesquisa e concluir em termos do nível de resíduo ótimo para incorporar nas massas cerâmicas, de fato haverá contribuição para a comunidade acadêmica por meio da demonstração do comportamento técnico e ambiental deste resíduo frente ao processamento da cerâmica vermelha. Ademais, na prática, será dado subsídio de informação aos responsáveis pelo gerenciamento destes resíduos, podendo resultar em benefícios econômicos para ambas as empresas envolvidas e principalmente ambiental para toda a comunidade envolvida. Esses benefícios traduzem-se por meio do potencial econômico gerado por permitir enviar este resíduo, outrora havia gastos envolvidos para depositá-lo em aterro sanitário controlado, para a indústria cerâmica por custo zero, ou apenas pelo custo do frete, ou até mesmo, dependendo do grau de interesse da empresa receptora, cobrar para enviá-lo.

2. OBJETIVO GERAL

Considerando o panorama apresentado, foi estabelecido como objetivo geral desta tese, o estudo da influência do resíduo proveniente do craqueamento catalítico fluido da catálise do petróleo, denominado de catalisador gasto, como matéria-prima para indústria de cerâmica vermelha visando a produção de pavimento intertravado de base argilosa, contribuindo, desta forma, para a resolução do atual problema de destinação deste resíduo.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nesse sentido, faz parte do escopo do trabalho:

- Caracterização física das matérias-primas por meio dos seguintes ensaios:
 - Análise granulométrica;
 - Densidade real dos grãos;
 - Densidade aparente dos grãos.
- Caracterização química elementar das matérias-primas por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X;
- Caracterização mineralógica das matérias-primas por meio das análises:
 - Difração de raios X;
 - Termogravimétrica;
 - Termodiferencial;
 - Dilatométrica.
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas das massas argilosas e dos produtos cerâmicos fabricados em função do teor de resíduo adicionado e da temperatura de queima e compará-las às normas para fabricação de pavimento intertravado de base argilosa;
- Correlacionar a microestrutura das cerâmicas queimadas com as propriedades avaliadas por meio dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica;
- Avaliar o comportamento ambiental das cerâmicas contendo resíduo por meio dos ensaios de solubilização e lixiviação a fim de verificar a adequabilidade ambiental da utilização do catalisador gasto como matéria-prima para indústria cerâmica.

3. INEDITISMO

O catalisador utilizado no craqueamento catalítico fluido em refinarias de petróleo é um material à base de aluminossilicato com estrutura zeolítica. Quando este catalisador perde sua atividade catalítica, por meio de fatores inerentes ao processo, como deposição de coque e contaminação de metais, ele deve ser substituído por novo catalisador, impossibilitando seu reaproveitamento no mesmo processo.

O aumento da demanda por produtos petrolíferos como gasolina e gás liquefeito de petróleo, bem como a constante busca pela melhoria destes produtos, acarretou o aumento da geração de catalisador gasto, componente essencial nas refinarias de petróleo. Estima-se que cerca de 500.000 toneladas de catalisador gasto são gerados anualmente no mundo, sendo que no Brasil este valor pode chegar entre 600 - 1400 toneladas e a maioria deste resíduo é descartado em aterros. Os custos gerados com a disposição e transporte destes resíduos geram custos extras para as indústrias geradoras, além da redução da vida útil dos aterros. Portanto, estudos na busca por processos produtivos capazes de absorver este resíduo como matéria-prima tornam-se importantes aliados para o desenvolvimento ambientalmente sustentável.

Estudos demonstraram a viabilidade técnica da inserção deste resíduo como material pozolônico envolvendo concretos e argamassas (NAN SU *et al.*, 2010; GOMÉZ, 2007; FARIA, 2012; CHEN *et al.*, 2003), como precursor na sintetização de geopolímero (BOUZÓN, 2014; TASHIMA *et al.*, 2012; TROCHEZA, 2015), como matéria-prima para fritas cerâmicas (PRADO *et al.*, 2011), na composição de refratários silicoaluminosos (GARCIA, CRUZ, BRAGANÇA, 2009), bem como na recuperação de metais contaminantes (CREPLIVE, 2008, BAPTISTIA, 2005, VALT *et al.*, 2010).

Outros pesquisadores ainda verificaram a viabilidade técnica (ACCHAR, RULFF, SEGADÃES, 2009) da inserção deste resíduo para fabricação de tijolos, no entanto não foram aplicados ensaios ambientais para confirmar seu potencial uso. Chen (2012) também utilizou o catalisador gasto na composição de massa argilosa, no entanto, torna-se inviável a extrapolação de seu estudo para a situação brasileira, em especial à da região de Campos dos Goytacazes – RJ. Isto se deve ao fato dos tijolos fabricados em climas temperados, como no caso citado, requererem altas

INEDITISMO

temperaturas de queima, em torno de 1055 °C, gerando produtos com absorção de água próxima a 3%.

Desta forma, este estudo busca preencher lacunas, de modo a fornecer conclusões consistentes com a realidade brasileira sobre a viabilidade da inserção deste resíduo no ciclo produtivo da cerâmica vermelha, mais especificamente na produção de adoquim, com a possibilidade de promover mais um destino ambientalmente sustentável para o resíduo em questão.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. PETRÓLEO

O petróleo é derivado de plantas aquáticas e animais que viveram e morreram há centenas de milhões de anos. Seus restos misturados com lama e areia em depósitos em camadas, que ao longo dos milênios, foram transformados geologicamente em rocha sedimentar. Gradualmente, a matéria orgânica se decompôs e eventualmente formou petróleo, que migrou dos leitos originais para rochas mais porosas e permeáveis, como arenito, onde finalmente ficou aprisionado. Tais acumulações aprisionadas de petróleo são chamadas de "reservatórios". Uma série de reservatórios dentro de uma estrutura de rocha comum ou uma série de reservatórios em formações separadas, mas vizinhas, são comumente designadas como campo de petróleo. Um grupo de campos é frequentemente encontrado em um ambiente geológico único conhecido como bacia sedimentar ou província (SPEIGHT, 2017).

Historicamente, o petróleo e seus derivados são conhecidos e utilizados há milênios. Os antigos trabalhadores reconheceram que certos derivados do petróleo (asfalto) poderiam ser utilizados para fins civis e decorativos, enquanto outros (nafta) poderiam proporcionar certas vantagens na guerra (ABRAHAM, Quimicamente, o petróleo é um composto à base de carbono, sendo uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos, geralmente com pequenas quantidades de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como vestígios de compostos contendo metais. De forma geral, existe uma classificação por conveniência denominada de "matérias-primas pesadas", onde se encaixam o óleo pesado (heavy oil - inglês), uma subcategoria de petróleo que contém uma maior proporção dos constituintes de alto ponto de ebulição e compostos de heteroátomos, e o betume, diferente do petróleo e do óleo pesado, na medida em que não pode ser recuperado por nenhum dos métodos convencionais (SPEIGHT, 2014).

O petróleo pode ser definido por qualquer mistura natural de um ou mais hidrocarbonetos, seja em estado líquido, gasoso ou sólido, contendo um ou mais dos seguintes compostos, sulfeto de hidrogênio, hélio e dióxido de carbono (ASTM D4175, 2015). O petróleo bruto é uma mistura de compostos que evaporam em diferentes temperaturas e que podem ser separadas em uma variedade de diferentes frações

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

discretas, por destilação. A terminologia dessas frações é atribuída à utilidade e tem pouca relação com a composição. Além disso, existe grande variação nas propriedades do petróleo bruto devido às proporções em que os diferentes constituintes ocorrem, os quais variam de acordo com a origem. Assim, alguns petróleos têm concentrações mais elevadas dos componentes de baixo ponto de ebulição, conhecidos como petróleos leves contendo baixo conteúdo de componentes asfálticos e teor de enxofre, e outros (como óleo pesado e betume) possuem maiores proporções de componentes de alto ponto de ebulição (componentes asfálticos e resíduo) (SPEIGHT, 2014).

Os diferentes tipos de petróleo, apesar de apresentarem propriedades físicas distintas, variam pouco na composição química elementar percentual, como observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química elementar média dos petróleos

Elemento Químico	% em peso
Carbono	83,90 a 86,8
Hidrogênio	11,40 a 14,00
Enxofre	0,06 a 8,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,30

Fonte: FARAH (1985) apud PETROBRAS (2003).

Destacam-se no petróleo três características relevantes para sua classificação econômica, na qual determina-se o tipo de petróleo, quais são, a densidade (ou °API), o hidrocarboneto predominante na mistura e o teor de enxofre (SADEGHBEIGI, 2000).

Uma forma usual e conveniente de classificar o petróleo é quanto à sua densidade. A Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2000) reconhece quatro diferentes classes de petróleo baseadas no °API, representados na Tabela 2, que seguem uma gradação que vai de leves (menos densos) a extra pesados (mais densos). Há uma recomendação da *American Petroleum Institute* (API), que instituiu uma escala baseada na densidade, denominada de °API. (GOODSON, 1992). Essa escala tem relação inversa à densidade, ou seja, quanto maior o valor do °API, menor é a densidade e, portanto, maior é o valor comercial do petróleo. Essa escala foi instituída

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

para aumentar a resolução da densidade, em que pequenas diferenças no valor densidade podem resultar em grandes diferenças no rendimento do petróleo. Assim, diferenças significativas no valor comercial do petróleo de, por exemplo, 2 °API refletem uma diferença de apenas 0,0115 g/cm³ na densidade (SADEGHBEIGI, 2000).

Tabela 2 - Classificação do petróleo segundo °API de acordo com a Agência Nacional do Petróleo

Classes de petróleo	°API
Leve	°API ≥ 31
Médio	22 ≤°API < 31
Pesado	10 ≤ °API > 22
Extra pesado	°API ≤ 10

Fonte: ANP (2000).

Os hidrocarbonetos são os principais componentes do petróleo, e estes compostos apresentam enorme variação na sua estrutura molecular. O petróleo é classificado em relação aos hidrocarbonetos em três distintas categorias, são elas, os parafínicos, naftênicos e aromáticos (SPEIGHT, 2017).

Parafínicos são os hidrocarbonetos mais simples, sendo um grande grupo de moléculas em forma de cadeia conhecidas como "parafinas". Esta categoria engloba uma gama de produtos que vão desde o metano, que forma o gás natural, através de líquidos refinados em gasolina, até ceras. Os hidrocarbonetos saturados contendo um anel (geralmente de seis membros), conhecido como naftênicos, varia de líquidos voláteis como nafta a substâncias de alto peso molecular como asfalteno. O grande grupo de hidrocarbonetos é um sistema de anéis aromáticos, que contém um sistema de anel aromático condensado. O principal composto desta série é o benzeno, matéria-prima para a fabricação de produtos petroquímicos. Os constituintes não-hidrocarbonados de petróleo incluem derivados orgânicos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e os metais níquel e vanádio. A maioria dessas impurezas é removida durante o refino (SPEIGHT, 2017).

4.1.1. REFINO DO PETRÓLEO

No estado bruto, o petróleo tem valor mínimo, mas quando refinado, fornece combustíveis líquidos, solventes, lubrificantes e muitos outros produtos de alto valor (SPEIGHT; OZÜM, 2002; PARKASH, 2003; HSU; ROBINSON, 2006). Os combustíveis derivados do petróleo contribuem com cerca de um terço à metade do total do suprimento mundial de energia e são usados não só como combustíveis para transporte (por exemplo, gasolina, diesel e combustível de aviação), mas também para aquecer residências. Os produtos petrolíferos têm ampla variedade de usos que vão desde combustíveis gasosos e líquidos até lubrificantes pastosos para máquinas. Além disso, o resíduo de muitos processos de refinaria, o asfalto, subproduto que já fora considerado um rejeito, é agora um produto valorizado utilizado em superfícies rodoviárias, materiais para telhados e diversos usos de impermeabilização (SPEIGHT, 2017).

Resumidamente, o refino do petróleo é sua segregação em frações e o tratamento posterior dessas frações produz produtos comercializáveis (SPEIGHT; OZÜM, 2002). Uma refinaria pode ser considerada um grupo de plantas fabris que variam em quantidades de acordo com a variedade de produtos produzidos, na qual os processos são equilibrados e os produtos são fabricados em quantidades que estão de acordo com a demanda por cada um (PARKASH, 2003; HSU; ROBINSON, 2006).

Speight (2017) relata que por meio do petróleo bruto, após o refino, são produzidos três agrupamentos básicos de produtos que são gerados quando divididos em frações. As frações de gás e gasolina formam os produtos de baixo ponto de ebulição e geralmente são mais valiosos do que as frações de alto ponto de ebulição e fornecem o gás liquefeito de petróleo, nafta, combustível de aviação, combustível para motores de combustão e matérias-primas para a indústria petroquímica. A nafta, um precursor da gasolina e dos solventes, é produzida a partir da faixa leve e média de cortes de destilados e também é utilizada como matéria-prima para a indústria petroquímica. Os destilados médios referem-se a produtos do ponto de ebulição médio do petróleo e incluem querosene, combustível diesel, gasolina destilada e gasóleo leve. O restante do petróleo bruto inclui os óleos lubrificantes de alto ponto de ebulição, gasóleo e resíduo (a fração não volátil do petróleo bruto). O resíduo

também pode produzir óleos e ceras lubrificantes, mas é frequentemente processado para produção de asfalto.

No início do século XX, os processos de refino visavam desenvolver a extração de querosene para lâmpadas. Assim, não existiam usos para outros produtos e subprodutos sendo considerados inutilizáveis e geralmente eram descartados. No entanto, a invenção do motor de combustão interna iniciou uma demanda de gasolina para uso em quantidades crescentes como combustível para automóveis e caminhões. Esta demanda nos produtos de baixo ponto de ebulição aumentou, particularmente quando o mercado de combustível de aviação se desenvolveu. Posteriormente, os métodos de refino foram e são constantemente adaptados e melhorados para atender aos requisitos de qualidade e às necessidades dos motores de automóveis e aeronaves (SPEIGHT, 2017).

Como citado por Petrobras (2003), para converter o petróleo bruto em produtos desejados de uma maneira economicamente viável e ambientalmente aceitável, os processos de refinaria geralmente são divididos em três categorias. O processo de separação não envolve reações químicas e promove a separação física dos produtos sem alteração da constituição química dos componentes, e são realizados principalmente por meio de destilação e por extração a solvente. O processo de transformação visa a transformação de produtos de pouco valor ou pouca utilidade em produtos rentáveis e de grande demanda, os principais processos de transformação são o craqueamento, alquilação, isomerização, entre outros. Os processos de acabamento promovem a remoção de impurezas, principalmente o enxofre, conferindo as características necessárias do produto acabado.

Dessa forma, uma refinaria moderna possui combinação de processos de destilação e transformação. Dessa forma, o petróleo bruto é primeiramente segregado em frações por meio das destilações e, posteriormente, algumas dessas frações têm a necessidade de sofrer processos de transformação, produzindo maiores quantidades de produtos mais leves e nobres. Os processos mais comuns de craqueamento são o térmico, catalítico e hidrocraqueamento catalítico (SPEIGHT, 2017).

O processo de craqueamento catalítico é vastamente utilizado em todo o mundo, visto a elevada demanda mundial de gasolina e gás liquefeito de petróleo. A vantagem deste processo é a produção de gasolina de alta octanagem a partir de qualquer tipo de petróleo (PETROBRAS, 2003).

4.1.2. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Até 1913, toda a gasolina era produzida por destilação direta do petróleo. Logo, a quantidade e qualidade desse combustível dependiam exclusivamente da qualidade do petróleo. Dessa forma, havia também grande variação no rendimento e qualidade das gasolinas, devido ao fato de haver grande variedade de tipos de petróleos. O desenvolvimento e crescimento da indústria automobilística nos Estados Unidos, no início do século XX, potencializaram a demanda de gasolina. Dessa forma, os processos de craqueamento surgiram e evoluíram a partir da necessidade de produção em quantidade e qualidade suficiente para atender a essa demanda (PETROBRAS, 2003).

O craqueamento térmico foi o primeiro processo de craqueamento desenvolvido e foi empregado em 1915 pela *Standard Oil Company*, melhorando o rendimento da produção de gasolina de 20% para 60%. Mas ainda assim, esse método possui algumas desvantagens que foram motivação para permitir a evolução do processo de craqueamento, tais como altas pressões de operação, baixas conversões, produção de grande quantidade de coque e naftas de baixa qualidade (PETROBRAS, 2003).

Tais condições foram essenciais para o desenvolvimento de processos catalíticos de craqueamento, quais também sofreram sucessivas evoluções tais como o emprego de leitos fixos, móveis e fluidizados, suplantando o craqueamento térmico a partir de 1943. Embora o emprego do craqueamento catalítico em leito fixo tenha representado uma importante evolução tecnológica para o refino, sua utilização era acompanhada de adversidades, tais como a formação de coque nos tubos devido à alta temperatura fornecida à carga, rápida perda de atividade e demora na regeneração do catalisador, exigindo alto custo de operação devido ao maior número de reatores, entre outros fatores. Dessa forma, esta tecnologia tornou-se obsoleta por volta de 1942, dando lugar ao craqueamento catalítico em leito móvel, permitindo o processamento totalmente contínuo, reduzindo grande parte dos problemas encontrados em leito fixo. Essa tecnologia evoluiu para o craqueamento catalítico em leito fluidizado, e hoje este é um processo imprescindível às modernas refinarias (SPEIGTH, 2014; PETROBRAS, 2003).

O craqueamento consiste basicamente na quebra de moléculas pesadas, presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de catalisadores zeolíticos a altas

temperaturas. A quebra das ligações C-C produz moléculas leves, principalmente compostos na faixa de 3 a 12 átomos de carbono, gerando gás liquefeito de petróleo e gasolina, formando ainda em menor escala gases leves, gasóleos leve e pesado e coque. A Figura 1 contém a representação esquemática do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado.

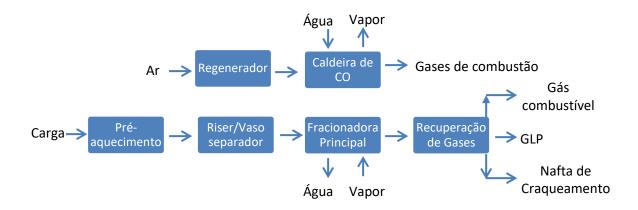


Figura 1 – Diagrama de uma unidade de craqueamento típica (PETROBRAS, 2003).

O processo de craqueamento catalítico é realizado sob calor (490 – 590 °C), pressão (pouco acima da pressão atmosférica) e catalisador sólido ácido (zeólitas), para efetuar a quebra de moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. Assim, o processo envolve o contato da fração de gasóleo, entrando no conversor pela base do *riser*, com o catalisador ativo proveniente do regenerador. A mistura (carga + catalisador) segue pelo *riser*, onde efetivamente ocorrem as reações de craqueamento, até o vaso separador, onde os produtos do craqueamento são separados do catalisador. Os produtos do craqueamento são, então, enviados à fracionadora para obter o óleo leve de reciclo, gerando também um tipo de resíduo denominado de borra. Pelo topo da torre são recuperados os gases compostos da nafta de craqueamento e hidrocarbonetos leves, produzindo o gás combustível, gás liquefeito de petróleo e a nafta de craqueamento (PETROBRAS, 2003; SPEIGHT, 2014).

4.1.3. CATALISADORES PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

A utilização de catalisadores é fundamental no processo de craqueamento catalítico, pois é ele que promove reações mais efetivas de ruptura e rearranjos das moléculas de hidrocarbonetos em condições mais brandas de temperatura e pressão, possibilitando o aumento considerável dos rendimentos e qualidade da gasolina e do gás liquefeito de petróleo (PETROBRAS, 2003).

Os catalisadores do craqueamento catalítico fluido apresentam-se na forma de pó fino, com tamanho médio de partículas na ordem de 75 µm, no qual os principais componentes que os compõem são zeólita, matriz ativa, aglutinante e material de enchimento (PETROBRAS, 2003; SADEGHBEIGI, 2012).

A argila é utilizada como material de enchimento para diluir a atividade do catalisador, na qual a caulinita é a comumente utilizada. O aglutinante serve como uma cola para manter a zeólita, a matriz ativa e o material de enchimento juntos. Portanto, a argila e o aglutinante fornecem integridade física e resistência mecânica (SADEGHBEIGI, 2012).

O termo matriz ativa se refere a um componente do catalisador, podendo ser alumina amorfa ou cristalina, que também possui atividade catalítica, mas bem reduzida em relação às zeólitas. Essa matriz auxilia no desempenho do catalisador, devido à sua estrutura porosa adequada para quebrar grandes moléculas de hidrocarbonetos. Os poros das zeólitas são pequenos e dificultam ou não permitem a passagem dessas moléculas; portanto, o resultado da interação zeólita/matriz atinge uma capacidade catalítica com interação sinérgica, na qual a atividade alcançada por seus efeitos combinados é maior do que a soma de seus efeitos individuais (SADEGHBEIGI, 2012).

A introdução das zeólitas se deu no início de 1960 e demonstrou um significativo avanço tecnológico no processo de catálise. Comparando com os antigos catalisadores à base de sílica-alumina amorfa, as zeólitas são mais ativas e seletivas, promovendo maior rendimento dos produtos e consequentemente aumentando a relação lucro/investimento (SADEGHBEIGI, 2012).

A principal fase dos catalisadores, as zeólitas, está em constante desenvolvimento com intuito de adequar-se ao craqueamento de cargas pesadas, favorecendo a minimização da formação de coque, melhorando a resistência aos contaminantes e aumentando a conversão e a octanagem da gasolina (PETROBRAS,

2003). Sua estrutura cristalina permite a distribuição homogênea dos poros e as zeólitas podem facilmente discriminar moléculas com diferenças dimensionais inferiores a 1Å, dando origem ao nome da peneira molecular (AUERBACH, 2017).

Quimicamente, a zeólita é definida como aluminossilicatos cristalinos, formados por tetraedros de fórmula TO4 (Figura 2), em que T = Si, Al, onde a união destes tetaedros é feita por átomos de oxigênio, envolvendo cavidades (microporos) ocupadas por íons e moléculas de água, que têm considerável liberdade de movimento, permitindo permuta iónica (AUERBACH, 2017).

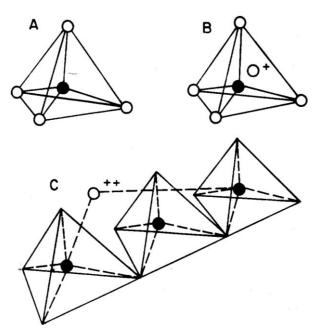


Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de silício (círculo hachurado) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (b)Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (CLIFTON, 1987).

Para elucidar a principal propriedade das zeólitas, presuma uma estrutura completamente silícea, na qual a combinação de unidades TO4 (T = Si) desta forma conduz à formação de sílica (SiO₂), que é um sólido não carregado. Após a incorporação de Al na estrutura de sílica, a carga +3 do Al a torna negativamente carregada e requer a presença de cátions extraestruturais (podendo ser cátions inorgânicos e orgânicos para satisfazer este requisito) dentro da estrutura para manter a neutralidade geral da estrutura (AUERBACH, 2017).

Sadeghbeigi (2000) informa que são conhecidas por volta de 40 zeólitas naturais e mais de 150 já foram sintetizadas, sendo que pouquíssimas possuem aplicação comercial. O mesmo autor ainda relata que as mais utilizadas no processo de craqueamento catalítico do petróleo são as X, Y e ZSM-5. Sendo que, as X e Y possuem a mesma estrutura cristalina, representada na Figura 3, sendo diferenciadas apenas na relação Si/Al, na qual a Y possui maior conteúdo de Si, projetando maior estabilidade térmica para a zeólita Y.

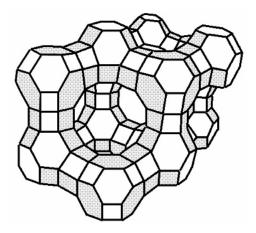


Figura 3 – Estrutura cristalina da zeólita Y com destaque para a supercavidade (LLOYD, 2011).

As zeólitas X e Y (sintéticas) foram desenvolvidas pela *Union Carbide* e se assemelham à faujasita (zeólita natural), ambas possuem o mesmo sistema tridimensional bem definido de cavidades, apesar de ter uma relação Si/Al diferente. Os canais são adequados o suficiente para permitir o fácil acesso da maioria das moléculas de gasóleos de vácuo, como isoparafinas, naftenos e aromáticos. Ambas zeólitas, apresentam baixo custo de produção e foram utilizados como catalisadores nas antigas unidades de craqueamento catalítico. No entanto, apenas a zeólita Y é usada nas unidades modernas devido à sua maior estabilidade (LLOYD, 2013).

4.1.3.1. DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

Logo que o catalisador virgem, ou seja, ainda não usado, é colocado em uso na unidade em operação, sua atividade começa a decair em função de três fatores. São eles, sinterização, coqueamento e contaminação por metais. O fenômeno da sinterização ocorre devido à elevação da temperatura no processo de craqueamento

e regeneração, sendo um fenômeno de natureza física de ocorrência espontânea, porém indesejado, caracterizada pela perda de área superficial ativa do catalisador, devido ao crescimento de cristais e deformações estruturais. O coque penetra nos poros do catalisador, reduzindo a área superficial por meio da obstrução e, portanto, restringindo sua atividade. Além disso, alguns compostos métalicos presentes na carga do gasóleo, como chumbo, arsênio, mercúrio, cobre, vanádio e níquel, contaminam os catalisadores reduzindo sua seletividade (BELTRAMINI *et al.*, 1991; ANABTAWI *et al.*, 1991). O coque é passível de eliminação na etapa de regeneração da atividade catalítica dos catalisadores. Essa remoção é realizada por queima controlada, a qual não pode ser usada indefinidamente, uma vez que, a despeito da recuperação da atividade catalítica, o catalisador sofre degradações estruturais sucessivas, impondo limite para a reutilização dos catalisadores (PETROBRAS, 2003, SADEGHBEIGI, 2000).

De acordo com Luz (1994) a produção brasileira de catalisadores na década de 90 destinava-se à PETROBRÁS, tendo apenas uma fábrica, a Fábrica Carioca de Catalisadores-FCC, com produção estimada de 25 mil t/ano. Acchar, Rulf e Segadães (2009) relatam que apenas em uma refinaria da Petrobras são gerados em média por volta de 50 ton/mês de catalisador gasto. Já Mariano (2001) informa que 120 ton/mês são geradas de catalisador gasto na respectiva refinaria objeto de seu estudo.

4.2. CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

O potencial rigor dos mecanismos que regem as legislações ambientais vigentes no país, quanto aos processos de gerenciamento dos resíduos sólidos, culmina na permanente busca por alternativas de destinação ambientalmente correta visando principalmente a redução dos custos relacionados à disposição em aterros sanitários controlados como também à busca pelo desenvolvimento sustentável.

Existe no Brasil a lei 12.305/2010 que regulamenta toda a gestão ambiental integrada de resíduos sólidos, que dispõe sobre o complexo gerenciamento dos resíduos que vão desde a etapa de coleta, logística, tratamento e destinação ou disposição ambientalmente adequada, instituindo a política nacional de resíduos sólidos. Um dos objetivos do que se trata nessa lei é o incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados ao reaproveitamento dos resíduos sólidos.

A NBR 10.004 (ABNT, 2004) estabelece critérios de classificação para resíduos os resíduos sólidos visando seus riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), resíduos sólidos são aqueles constituídos no estado sólido ou semi-sólido, provenientes de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviço e de varrição. Esta mesma norma dispõe uma classificação quanto periculosidade dos resíduos visando práticas de gerenciamento e gestão em respeito à minimização da geração, condições de manuseio e acondicionamento, toda cadeia logística, como coleta e transporte, além das técnicas de tratamento em favor à disposição ambientalmente segura deste resíduo. Há duas classificações principais, resíduos perigosos – classe 1 e resíduos não perigosos – classe 2, sendo este último subdividido em resíduos não perigosos inertes – classe 2B e resíduos não perigosos não inertes – classe 2A.

Por meio dos critérios de classificação segundo NBR 10004 (ABNT, 2004) é possível classificar o catalisador gasto quanto à sua periculosidade pelo seu enquadramento na listagem do anexo B da referida norma mediante identificação do processo produtivo sendo proveniente das operações de refino do petróleo. Portanto, deve ser classificado como resíduo perigoso devido à presença de benzeno e arsênio, conferindo as características de inflamabilidade e toxicidade.

Dessa forma, práticas ambientalmente seguras que dispõem de soluções técnicas para o destino alternativo a outros processos produtivos, de resíduos sólidos industriais, torna-se importante aliado ao desenvolvimento sustentável assim como a minimização de custos das empresas geradoras, gerando benefícios para toda comunidade envolvida. Por esse motivo, é justificável a constante busca por parte das instituições de pesquisa à soluções com este objetivo.

4.3. DESTINAÇÃO DOS CATALISADORES GASTOS

Como visto, a desativação ou exaurimento do catalisador é inevitável, tornandose, portanto, um resíduo da indústria de catálise. De acordo com a agência norteamericana de proteção ao meio ambiente (EPA, 1998), este rejeito deve ser tratado como resíduo perigoso, devido à contaminação por metais pesados e compostos cancerígenos presentes no coque depositado. Ademais, estão sujeitos à liberação de gases tóxicos e à combustão espontânea, além de serem corrosivos (AFONSO *et al.*, 2003). A disposição deste rejeito em aterro sanitário devidamente controlado, além de ser custosa, é a alternativa menos nobre na ordem de prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, de acordo com a lei 12.305/2010 Art.9°.

Portanto, alternativas mais nobres para a reutilização ou recuperação do catalisador exaurido foram alvos de pesquisas por diversos pesquisadores. Goméz (2007) avaliou sua utilização como material pozolânico para a produção de concreto armado visando reduzir os impactos causados no concreto por ambientes corrosivos, gerando resultados satisfatórios. Igualmente, Faria (2012) identificou atividade posolânica no catalisador gasto após moagem, apresentando como alternativa, a substituição do cimento pelo catalisador gasto para fabricação de concreto autodensável de alto desempenho. Nan Su *et al.* (2010) relataram que a substituição em 15% do catalisador gasto pelo cimento melhoraram as propriedades do concreto, principalmente na resistência mecânica, propiciando aumento de 15% em relação ao concreto sem substituição do resíduo. Chen *et al.* (2003) identificaram atividade pozolânica no catalisador gasto e obtiveram resultados satisfatórios quando incorporaram o resíduo para fabricação de argamassa.

Para a sintetização de geopolímero, o catalisador gasto é utilizado como precursor, no qual em mistura com solução alcalina de silicato de sódio obteve resultados satisfatórios com corpos de prova atingindo 67 MPa de resistência à compressão (TROCHEZA, 2015). Bouzón *et al.* (2014) sintetizou geopolímero utilizando dois diferentes resíduos, o catalisador gasto em mistura com cinza de casca de arroz, e obtendo corpos de prova com resistência à compressão entre 31-41 MPa.

Prado *et al.* (2011) afirmaram a potencialidade da utilização de catalisador gasto como substituto parcial ao caulim para formulação de fritas cerâmicas. Enquanto Garcia, Cruz e Bragança (2009) identificaram que a incorporação de 15% de catalisador gasto em massas para fabricação de refratários silicoaluminosos reproduziram propriedades semelhantes às de um material semelhante comercial.

Outros autores realizaram pesquisas a fim de tentar aumentar a vida útil do catalisador gasto. A recuperação de metais contaminantes torna-se grande aliado para este fim, visto que além da semi-regeneração das propriedades catalíticas, também é capaz de recuperar estes metais. A recuperação do vanádio foi estudada por Creplive (2008) e Baptista (2005), e a recuperação do níquel foi estudado por Baptistia (2005), apesar do potencial de recuperação destes metais pela técnica de remediação eletrocinética esta não é uma solução definitiva, visto que a partir de certo nível de degradação, o catalisador gasto não será mais passível de recuperação.

Outro estudo interessante foi aplicado por Valt *et al.* (2010), eles utilizaram a técnica de remediação eletrocinética para a remoção dos metais pesados do catalisador gasto e obtiveram resultados satisfatórios, e utilizaram este mesmo catalisador regenerado para adsorção de chumbo em soluções aquosas. No entanto, nenhuma análise econômica foi realizada nestes estudos para verificar a viabilidade desta técnica para reutilização do catalisador no refino do petróleo.

4.4. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Diversos são os resíduos industriais com potencial de serem absorvidos pela indústria cerâmica. Vários autores reportaram sobre o estado da arte do uso de diversos resíduos na fabricação de produtos de cerâmica vermelha, tais como, lama vermelha do processo *bayer* (BABISK, 2014), coque de petróleo (XAVIER *et al.*, 2014), vidros de lâmpadas fluorescentes (MORAIS *et al.*, 2016), pó de granito (VIEIRA; SILVA; CARVALHO, 2016), resíduos da indústria de papel (VIEIERA *et al.*, 2016), lama de alto forno (RITER *et al.*, 2014), cinza de bagaço de cana (FARIA; HOLANDA, 2016), entre diversos outros. Esse potencial se baseia em basicamente duas características deste ramo industrial, as características da matéria-prima e o alto volume de produção (NAGA; EL-MAGHRABY, 2003).

A matéria-prima básica para a fabricação de cerâmica vermelha é argila e devido à natureza da sua formação possui natural variabilidade química-mineralógica. É esta variação que possibilita outras matérias-primas, de diferentes composições, a serem incorporados na massa cerâmica, tal como sua maior aceitação da variabilidade de seu desempenho técnico. Além do mais, melhorias técnicas no processamento ou na qualidade do produto, e até mesmo economia energética podem ser geradas quando há incorporação de determinados resíduos. Outo benefício notório é a possibilidade da inertização na matriz cerâmica de metais tóxicos contidos nestes resíduos (CAMARGO; PORTELA; YOSHIMURA, 2005; YOSHIMURA; CAMARGO; PORTELA, 2005). Dondi; Marsigli e Fabri (1997) ainda destacam a função do desenvolvimento ambientalmente correto ao propiciar a economia de argila a qual é um recurso natural não renovável.

4.5. A INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

O segmento industrial da cerâmica vermelha, denominada também como cerâmica estrutural, integra o setor dos minerais não metálicos da indústria da transformação mineral, qual faz parte da Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM do Ministério de Minas e Energia – MEE, partilhando do conjunto da cadeia produtiva da construção civil. Os seguintes produtos compõem esse segmento, tijolos, telhas, blocos, elementos vazados, lajes, lajotas, tubos, pavimentos intertravados de cerâmica, entre outros.

A Associação Nacional da Indústria Cerâmica – ANICER (2015) informa que a indústria de cerâmica vermelha é responsável pelo faturamento anual de R\$ 18 bilhões, contemplando 6903 fábricas e gerando 293 mil empregos diretos e 900 mil indiretos. Neste segmento prevalecem os pequenos empreendimentos familiares (quais em sua maioria não estão incorporadas às estatísticas), fábricas de pequeno e médio porte, com mecanização e gestão deficitárias, e fábricas de médio e grande porte compostas por tecnologias modernas (MME, 2017).

Conforme dados do DRM-RJ (DRM, 2012), coexistem no estado do Rio de Janeiro duzentas e vinte e duas indústrias produtoras de cerâmica vermelha, com produção estimada de 148 mil milheiros por mês, consumindo o total de 4.320.300 toneladas de argilas mensais. Ademais, somente no município de Campos dos Goytacazes – RJ estão inseridas cento e treze destas indústrias, totalizando mais de 50% da quantidade de empresas instaladas no estado do Rio de Janeiro. Portanto, verifica-se que o volume de resíduo de catalisador gasto gerado no Brasil é irrisório perto do volume de produção de cerâmica vermelha. Confirmando, portanto, o real potencial da destinação deste resíduo para a indústria ceramista.

4.5.1. CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS PARA A INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

Dondi, Marsigli e Fabbri (1997) elaboraram uma classificação de modo a organizar diferentes tipos de resíduos sólidos industriais quanto à sua principal influência quando incorporados à massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha. Dessa forma, foi feito o estado da arte envolvendo diversas publicações a respeito da utilização de resíduos como matéria-prima para a indústria cerâmica.

Portanto, resolveram classificar estes resíduos em quatro categorias, sendo elas, resíduos combustíveis, cinzas volantes, resíduos fundentes e resíduos modificadores de plasticidade.

Os resíduos combustíveis envolvem rejeitos provindos de diversos processos produtivos possuindo como característica comum o elevado poder calorífico, por conter matéria orgânica e substâncias carbonáceas. As cinzas volantes foram incluídas em uma categoria em particular, apesar de possuírem moderado poder calorífico, assim como tem a capacidade de modificar a plasticidade da massa, devido ao seu grande volume gerado, tornando-se um enorme impasse ambiental mundial. Os resíduos fundentes têm a capacidade de tornar mais eficiente a sinterização dos corpos cerâmicos por meio da queima, contribuindo para a melhoria das propriedades e/ou para o consumo de energia, têm como principal característica a maior quantidade de metais alcalinos e alcalinos-terrosos em sua composição química. Incluem na categoria de resíduos modificadores de plasticidade aqueles que devido à sua composição química-mineralógica não possuem ação fundente ou combustível, mas atuam de forma a modificar a propriedades plástica da massa argilosa, frequentemente à adição destes resíduos contribuem para a redução da resistência mecânica e da retração linear de queima.

Mais recentemente, Vieira e Monteiro (2009) apresentaram uma nova classificação para os resíduos sólidos industriais visando sua aplicação como matéria-prima na indústria de cerâmica vermelha. Nesta classificação, baseada no trabalho de Dondi, Marsigli e Fabbri (1997), os autores propõem apenas três categorias, sendo elas os resíduos combustíveis, resíduos fundentes e os resíduos modificadores de propriedades. Dessa forma, ficaram excluídas da antiga classificação as cinzas volantes, devendo agora serem classificadas como resíduos combustíveis, e a categoria dos resíduos modificadores de plasticidade passou a ser denominada de resíduos modificadores de propriedades, visto que não apenas a plasticidade, e sim, demais propriedades, poderiam ser alteradas pelos resíduos que não se encaixavam nas outras categorias da classificação.

De acordo com os autores desta nova classificação, é notório o fato de que todos os resíduos podem ser encaixados na terceira categoria. Entretanto, devido às características peculiares destes dois outros tipos de resíduos, é conveniente dividilos em outras categorias, mesmo sabendo que eles podem também afetar as propriedades dos produtos.

4.5.2. REAPROVEITAMENTO DO CATALISADOR GASTO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

Sendo assim, uma solução técnica e econômica para este cenário é a utilização do catalisador gasto como matéria-prima para a indústria cerâmica. Como reportado por Vieira e Monteiro (2009), ao avaliar o trabalho de Acchar, Rulff e Segadães (2009), classificaram o catalisador gasto como resíduos que afetam as propriedades, uma vez que não fornecem energia térmica e/ou contém fundentes. Acchar, Rulff e Segadães (2009) estudaram o efeito da incorporação de 20% do catalisador gasto em massa cerâmica para fabricação de tijolos por extrusão com temperaturas de queima variando entre 700 °C - 1150 °C.

Em relação ao trabalho supracitado, para efeito de comparação, não foram realizados ensaios nos tijolos sem adição de resíduo, apenas em tijolos contendo 20% do catalisador gasto. Portanto, de acordo com os resultados deste trabalho, não há como fazer inferência sobre benefício/prejuízo em relação às propriedades tecnológicas dos produtos fabricados contendo o resíduo. No entanto, pode ser observado, por meio da Figura 4, que a absorção de água situou-se abaixo do valor máximo exigido para telhas, regulamentado pela NBR 15310 (ABNT, 2009), em todas as temperaturas de queima. Enquanto a resistência mecânica, Figura 5, atingiu o mínimo recomendado para blocos vazados (5,5 MPa) em todas as temperaturas de queima e somente atingiu o mínimo recomendado para telhas (6,37 MPa) a partir de 1100 °C, segundo recomendações de Santos (1989).

Contudo, apesar dos resultados favoráveis em relação às propriedades físicas e tecnológicas para fabricação de blocos vazados, a literatura carece de maiores informações principalmente quanto à análise ambiental a fim de averiguar se os produtos realmente possam ser empregados sem causar danos ao meio ambiente. Além disso, no ponto de vista prático, o autor verifica a necessidade de avaliar o conteúdo de sais solúveis nos produtos queimados para garantir a estabilidade química e mecânica da sua aplicação.

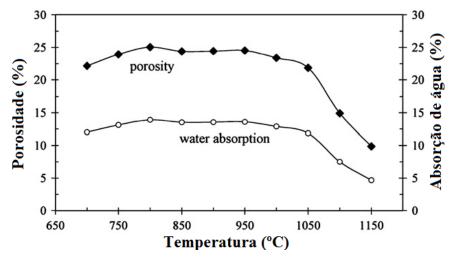


Figura 4 – Absorção de água e porosidade dos produtos fabricados com 20% de catalisador gasto.

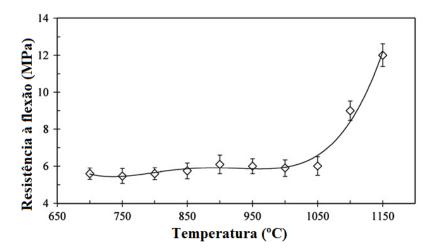


Figura 5 – Resistência à flexão dos produtos fabricados com 20% de catalisador gasto.

De forma semelhante, Chen (2012) investigou a possibilidade da utilização de catalisador gasto como matéria-prima para fabricação de tijolos, por meio de testes laboratoriais, por prensagem, e industriais, por extrusão, com temperatura de queima de 1055 °C. Ao analisar as propriedades avaliadas, de acordo com a Tabela 3, notase que o incremento de resíduo prejudicou a resistência mecânica e porosidade aparente, tanto para os tijolos moldados por prensagem quanto por extrusão, enquanto a absorção de água teve um comportamento inesperado, sendo que o aumento do teor de catalisador na massa cerâmica prejudicou a absorção de água nos tijolos moldados por prensagem e obteve uma pequena melhora nos tijolos moldados por extrusão. Em relação aos métodos de conformação, pode ser observada uma melhora substancial em todas as propriedades para a conformação

por extrusão, os autores esclarecem que esse fenômeno era esperado, pois o método por extrusão produz tijolos verdes mais densos do que é possível pelo método de prensagem.

Tabela 3 – Propriedades dos tijolos moldados por prensagem e extrusão contendo e não resíduo

			Formula	ações			
			Argila:	14,3%	Argila: 14,3%		
	Argila:	14,3%	Xisto: 7	2,4%	Xisto: 57,1%		
	Xisto: 8	35,7%	Catalis	ador:	Catalisador:		
			14,3	3%	28,6%		
Propriedades	Prensag	Extrus	Prensag	Extrus	Prensag	Extrus	
i Topriedades	em	ão	em	ão	em	ão	
Absorção de água (%)	5,1	2,6	8,2	1,1	13,1	1,5	
Resistência à compressão (MPa)	49,28	138,48	37,70	134,18	30,22	125,23	
Porosidade aparente (%)	16,3	10,7	24,5	11,2	29,8	12,0	
Densidade aparente (g/cm³)	2,1	2,3	1,9	2,3	1,8	2,2	

Chen (2012) ainda avaliou o possível impacto ambiental, pelo ensaio de lixiviação, do uso dos tijolos contendo catalisador gasto, e constatou que as concentrações dos elementos regulados pela U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*) nos extratos das amostras estavam bem abaixo do limite regulatório. Indicando, neste caso em particular, que os tijolos podem ser considerados produtos de construção ambientalmente seguros. No entanto, a tornase inviável a extrapolação das conclusões deste estudo para a realidade brasileira, na qual as temperaturas de queima para tijolos situam-se em torno de 650 °C.

4.5.2.1. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CATALISADOR GASTO

Os catalisadores possuem elevada área superficial específica, mas não somente pelo tamanho reduzido e sim pela porosidade formada em sua estrutura cristalina, disponibilizando alta área de contato, situando-se entre 150 - 180 m²/g (PETROBRAS, 2003; SADEGHBEIGI, 2012). Além disso, possuem densidade real dos grãos (2,74 g/cm³) (FARIA, 2012) semelhantes às argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ (2,67 – 2,79 g/cm³) (AMARAL, 2016).

O tamanho de partícula do catalisador gasto varia entre $37-100 \mu m$, com diâmetro médio de $68,52 \mu m$ (SU *et al.*, 2000). Faria (2012) ao avaliar a distribuição granulométrica do catalisador gasto sob diferentes condições de moagem, Figura 6, identificou que o valor de D_{80} é de $104,39 \mu m$ para o catalisador gasto *in natura* (ou seja, sem sofrer moagem).

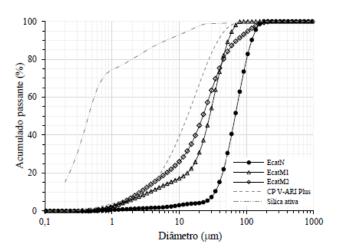


Figura 6 – Distribuição granulométrica do catalisador gasto *in natura* e após os processos de moagem (FARIA, 2012).

Vieira (2001) ao caracterizar as argilas campistas identificou que elas possuem alto teor de argilominerais, ou seja, partículas com diâmetro esférico equivalente < 2 µm, classificando, portanto, essas argilas como altamente plásticas. Dessa forma, previu que esta característica viesse a tornar-se uma deficiência dessas argilas, acarretando na necessidade de utilizar grande quantidade de água na conformação e como consequência demasiada retração de secagem gerando tensões que os produtos não suportam. Portanto, verifica-se o potencial benefício da utilização do

catalisador gasto em massas para cerâmica vermelha ao avaliar este quesito, na qual sua incorporação irá reduzir proporcionalmente a quantidade de argilominerais.

A análise química, Tabela 4, revela que os catalisadores gastos são constituídos principalmente por SiO₂ e Al₂O, indicando a presença de aluminossilicato. Esses dois componentes, geralmente, representam mais de 90% do conteúdo total. Há pouca presença de ferro, principal componente responsável pela coloração avermelhada na fabricação de cerâmica vermelha, e também de fundentes alcalinos terrosos, qual auxiliam na formação de fase líquida durante a sinterização. Além disso, o catalisador gasto possui outros metais em pequena proporção, como níquel, vanádio, lantânio e fósforo, resultantes do processo de catálise.

Apesar da compatibilidade química entre o resíduo e as argilas de campos, Tabela 5, ao constatar o alto teor de alumina (Al₂O₃), como segundo principal constituinte químico dos catalisadores gastos, variando entre 32,10% até 45,32%, pode-se prever um possível comportamento deletério deste resíduo como matéria-prima para indústria de cerâmica vermelha. A alumina atua como material inerte na faixa de temperatura de queima destes produtos, não contribuindo para a consolidação das partículas na tentativa de sinterização, prejudicando ou não auxiliando, portanto, as propriedades pós-queima.

Tabela 4. Composição química de diversos catalisadores gastos

Catalisador gasto		Componentes (%)							
Cataloador gasto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PF*
Su et al. (2000)	51,69	41,12	1,08	1,73	0,41	0,48	0,42	0,06	3,31
Faria (2012)	48,84	45,32	0,65	0,12	-	0,03	-	0,14	1,62
Acchar, Rulf e	52,08	42,82	0,52	0,07			0,59	0,09	
Segadães (2009)	52,00	42,02	0,32	0,07	_	_	0,59	0,03	_
Chen, Tseng e	50,1	38,5	1,37	_	0,71	_		_	1,2
Hsu (2004)	50, 1	50,5	1,07		0,7 1		_	_	1,4
Prado <i>et al</i> .	50,15	44,93	0,64	0,05				_	
(2011)	50,15	44,33	0,04	0,03	_	_	_	_	-
Garcia, Cruz e	51,05	32,10	2,36	2,66				0,11	0,48
Brabança (2009)	51,05	JZ, 10	2,30	2,00				0,11	0,40

^{*}Perda ao fogo

Argilas	Composição								
7 ti gila 3	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Cinza ⁽¹⁾	46,73	32,42	04,00	01,50	00,19	00,66	01,19	00,41	12,79
Preta ⁽¹⁾	45,18	31,32	03,82	01,18	00,30	00,45	00,62	00,37	16,63
Amarela-	44.07	20.07	00.15	01.36	00.22	01 04	01 44	00.47	12.02

Tabela 5 - Composição química das argilas de Campos dos Goytacazes

acinzentada⁽¹⁾

Diversos autores (ACCHAR; RULF; SEGADÃES, 2009; FARIA, 2012; CHEN; TSENG; HSU, 2004; CHEN, 2012, SU *et al.*, 2000; Prado *et al.*, 2011; Garcia *et al.*, 2009) caracterizaram mineralogicamente o catalisador gasto e obtiveram resultados semelhantes. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 7 e na Figura 8 revelam as fases cristalinas identificadas no catalisador de equilíbrio. Sendo elas a faujasita ((Na₂,Ca,Mg)_{3.5}(Al₇Si₁₇O₄₈).32(H₂O)), o quartzo (SiO₂) e a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e a mulita (3(Al₂O₃).2(SiO₂)) (FARIA, 2012). Ademais, Acchar, Rulf e Segadães (2009) identificaram outras fases, a ilmenita (FeTiO₃) e anortita (CaAl₂Si₂O₈). Devido à composição mineralógica das argilas, baseadas, sobretudo em aluminossilicatos (SANTOS, 1989), é notória sua compatibilidade mineralógica com a do catalisador gasto, visando a produção de cerâmica vermelha.

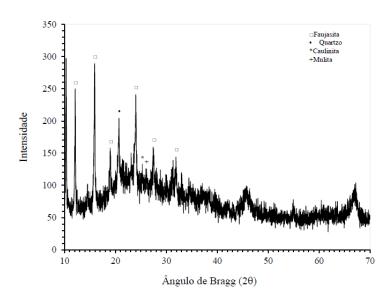


Figura 7 – Difratograma de raios X do catalisador gasto (FARIA, 2012).

⁽¹⁾VIEIRA (2001).

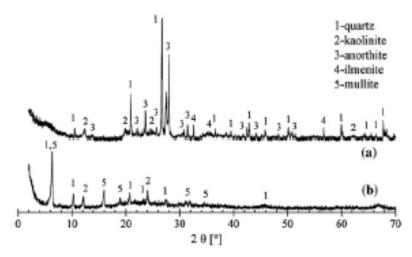


Figura 8 – Difratogramas de raios X da argila e do resíduo (ACCHAR, RULF, SEGADÃES, 2008).

Em relação à morfologia e ao tamanho dos grãos, Faria (2012) e Creplive (2008) identificaram que o catalisador gasto apresenta-se como grãos em formatos esféricos com diâmetro variando entre 0,1 µm a mais de 100 µm como mostrado na micrografia apresentada na Figura 9. Esse aspecto morfológico é de grande interesse para a indústria cerâmica, já que quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento que a contenha. Isso se deve à fricção interparticular que surge pelo contato das superfícies das mesmas (OLIVEIRA, 2000).

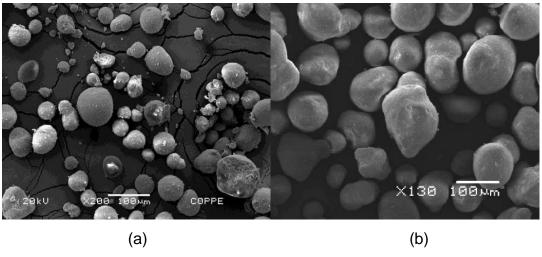


Figura 9 – Microfotografias eletrônicas de varredura do catalisador gasto. (a) (FARIA, 2012), (b) (CREPLIVE, 2008).

Ao avaliar o comportamento térmico de catalisadores gastos, Faria (2012), Chen (2012), Acchar, Rulff e Segadães (2009) e Garcia, Cruz e Bragança (2009) identificaram uma perda de massa total que varia de 1,8% a 3,7%, atribuindo estes valores basicamente à dessorção da água, ocorrendo até 100 °C, e a uma pequena volatilização de alguns constituintes, entre 600 °C e 800 °C. Um pico exotérmico pode ser ainda identificado próximo a 1100 °C associado provavelmente à formação de mulita (GARCIA; CRUZ; BRAGANÇA, 2009). Podem-se observar dois exemplos de análises térmicos para catalisadores gastos nas Figuras 10 e 11.

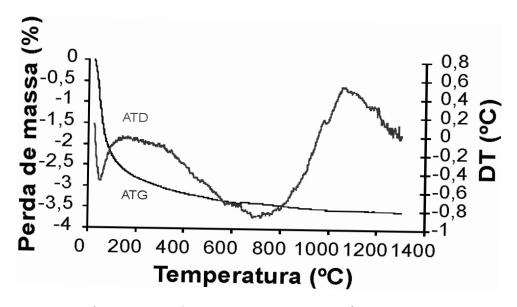


Figura 10 – Análise termodiferencial e termogravimétrica do catalisador gasto (GARCIA; CRUZ; BRAGANÇA, 2009).

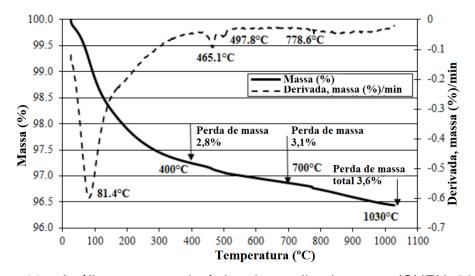


Figura 11 – Análise termogravimétrica do catalisador gasto (CHEN, 2012).

O sucesso da aplicação industrial para o reaproveitamento de um resíduo na indústria cerâmica depende, dentre outros fatores, como os quais apresentados, por exemplo, a composição química-mineralógica e a distribuição de tamanho de partículas compatíveis, da homogeneidade dessas características. Ou seja, caso um resíduo possua alta variabilidade de suas características no momento de sua geração, haverá objeções para sua utilização em outros processos produtivos, como consequência da inconstância das propriedades no produto a ser fabricado.

Nesse sentido, como visto, o catalisador gasto possui características bem semelhantes em todos os trabalhos investigados, traduzindo-se em um fator benéfico decorrente do real potencial de seu aproveitamento na indústria cerâmica.

4.5.2.2. CATALISADOR GASTO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE ADOQUIM

Como visto, o catalisador gasto possui características físicas e químicamineralógica apropriadas para sua utilização como matéria-prima para a indústria de
cerâmica vermelha. No entanto, como reportado por Chen (2012) o resíduo atuou
prejudicialmente nas propriedades tecnológicas dos tijolos produzidos tanto
laboratorialmente, por prensagem, quanto industrialmente, por extrusão. Uma solução
visando contornar este problema, ou seja, o efeito deletério do resíduo, seria sua
incorporação em massa argilosa para fabricação de adoquim cerâmico.

O adoquim cerâmico, também conhecido como pavimento intertravado de cerâmica, é um produto relativamente novo no mercado, concorrente direto do PPC (peças pré-moldadas de concreto), contudo, não possuem demanda consolidada, mas com potencial para isso. A norma espanhola UNE-EN 1344 (AENOR, 2015) define adoquim cerâmico como:

"Elemento que satisfaz as especificações em termos de forma e dimensões, utilizando em pavimentos e, de preferência, feitos de argila e outros materiais de argila, com ou sem aditivos, modelando, secando e cozendo a temperatura suficiente para dar um produto cerâmico durável."

Pavimento, de acordo com a NBR 15953 (ABNT, 2011), é definido como uma estrutura construída após terraplanagem visando a resistir e distribuir ao subleito os esforços verticais oriundos dos veículos; melhorar as condições de rolamento quanto

à comodidade e segurança; resistir aos esforços horizontais que atuam nesta estrutura, tornando mais durável a superfície de rolamento. O pavimento intertravado, definido pela mesma norma regulamentadora supracitada, é a estrutura composta por uma camada de base, seguida por camada de revestimento constituída de peças de concreto sobrepostas em uma camada de assentamento e cujas juntas entre as peças são preenchidas por material de rejuntamento e o intertravamento do sistema é proporcionado por contenção.

Dessa forma, é visto que a norma brasileira que regulamenta os pavimentos intertravados ainda não reconhece o adoquim cerâmico como sendo um destes, apenas as peças de concreto. Isto se deve por se tratar de um novo produto no mercado, apesar disso, possui potencial mercado consumidor, devido às suas características e propriedades.

A Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2014) informa que os pavimentos intertravados possuem vantagens competitivas em relação aos demais tipos de pavimentos como sua simples e rápida execução, permite a imediata utilização do pavimento logo após assentamento das peças, fácil reparação e substituição das peças, além de serem pavimentos permeáveis auxiliando na drenagem das águas pluviais. Ademais, como justificado por Nabeshima, Orsolin e Santos (2011), os pavimentos intertravados são ideais para pavimentos de vias coletoras e locais.

O intertravamento funciona de forma a promover a resistência às peças quanto ao seu deslocamento individual, seja de forma horizontal, vertical, rotação e giração como definido pela NBR 15953 (ABNT, 2011). Alguns exemplos de formatos geométricos que podem ser produzidos para o pavimento intertravado estão exemplificados na Figura 12, de acordo com a NBR 9781 (ABNT, 2013). De forma ilustrativa, a Figura 13 demonstra alguns modelos possíveis de assentamentos de pavimentos intertravados.

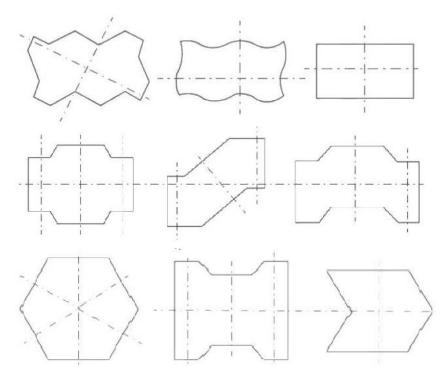


Figura 12 – Exemplos de geometrias passíveis de serem fabricadas para pavimentos intertravados, de acordo com a NBR 9781 (ABNT, 2013).

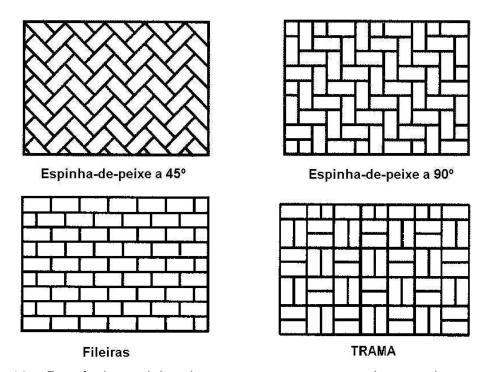


Figura 13 – Possíveis modelos de assentamento para pavimentos intertravados (CRUZ, 2003).

Ainda não há norma brasileira que regulamente as propriedades do adoquim cerâmico visando sua aplicação, devido à pequena produção, conforme ressaltado

por Santos (2013). No entanto, como relatado por Pinheiro (2012), nos Estados Unidos da América, Colômbia e Espanha, os adoquins cerâmicos possuem mercado consumidor consolidado e são utilizados como aspecto rústico e inovador, pavimentando desde jardins até rodovias de alto tráfego veicular e, portanto, regem normas regulamentadoras determinando especificações técnicas para classificação destes produtos. Carvalho (2016) destaca ainda a valorização que este produto tem em Portugal, onde desde 2002 a indústria cerâmica Vale da Gândara (GÂNDARA, 2012) realiza concursos com intuito de premiar arquitetos que realizam obras utilizando seus produtos, incluindo o adoquim.

A norma espanhola UNE-EN 1344 (AENOR, 2015) classifica os produtos segundo os critérios de carga de ruptura à flexão, resistência ao ciclo de gelo e desgelo, resistência à abrasão, resistência ao deslizamento, resistência ao ataque ácido, comportamento frente ao fogo, emissão de amianto, emissão de formaldeído e condutividade térmica. Sendo, portanto, uma norma completa e rígida, facilitando a propagação e o *marketing* de produtos como de reconhecidas qualidades técnicas. No entanto, alguns de seus requisitos não se aplicam à realidade brasileira, devido ao fato de o Brasil ser um país de clima tropical, e geadas são casos raros e pontuais.

As normas colombianas NTC 3829 (ICONTEC, 2004) e NTC 5289 (ICONTEC, 2004), como demonstrado na Tabela 6, regulamentam os pavimentos relativos ao transito de pessoas e tráfego veicular leve e de tráfego veicular pesado, respectivamente. Os adoquins para trânsito de pessoas e tráfego veicular leve classificam-se em três tipos, de acordo com o grau de abrasão, sendo tipo I para alta abrasão, tipo II para abrasão moderada e tipo III para abrasão baixa. Já os adoquins para trânsito veicular pesado classificam-se de acordo com o tipo de assentamento. Há dois métodos de assentamento de pavimentos intertravados, eles podem ser rígidos, quando são colocados sobre uma base de argamassa e, flexíveis, quando são colocados sobre uma camada de areia compactada. No entanto, ambas normas colombianas baseiam-se na norma americana ASTM 902 (ASTM, 2015), prevalecendo dessa forma o princípio da parcimônia, apenas a norma americana será utilizada como comparativo para este trabalho.

Tabela 6 – Especificações técnicas para a produção de adoquim cerâmico de acordo com as normas NTC 5282 (ICONTEC, 2004) e NTC 3829 (ICONTEC, 2004)

		Especificação técnica (média de 5 amostras)					
Classe	Subclasse	Absorção de água (%)	Resistência à compressão (MPa)	Índice de abrasividade			
Tráfego veicular	R	6	55	0,11			
pesado	F	6	69	_			
Trânsito de	I	8	55,2	0,11			
pessoas e	II.	14	38	0,25			
tráfego veicular leve	III	sem limite	20,7	0,50			

A norma americana ASTM C 902 (ASTM, 2015) reconhece duas classificações, ou categorias para o pavimento intertravado de cerâmica, sendo pavimentos para tráfego leve e de pedestres e pavimentos para transporte pesado de veículos. Para cada uma dessas categorias existem subcategorias que determinam o uso adequado para o tipo de produto fabricado (prensado ou extrudado), de acordo com a durabilidade e aparência.

Analisando a Tabela 7, referente à durabilidade dos adoquins cerâmicos visando pavimentos para tráfego leve e de pedestres, verifica-se que as aplicações são destinadas ao grau de intemperismo a qual o produto será aplicado, enquanto o índice de abrasividade possui três subclasses, sendo a classe I referente aos pavimentos expostos à intensa abrasão, como vias de tráfego ou lugares públicos, a classe II refere-se à aos pavimentos expostos ao alto tráfego de pedestres, como lojas, restaurantes e calçadas, e a classe III refere-se aos pavimentos expostos ao baixo tráfego de pedestres, como pisos residenciais.

Por sua vez, a Tabela 8 refere-se à durabilidade dos adoquins cerâmicos visando pavimentos para alto tráfego de veículos. Verifica-se que eles são classificados somente quanto ao seu tipo de assentamento, ou seja, flexíveis ou rígidos.

Há ainda a classificação quanto à aparência, sendo classificados quanto à tolerância dimensional, tipos e quantidade de lascamento e à tolerância ao desalinhamento. Dessa forma, são categorizados em três tipos de aplicações, quais são: muito criteriosos, padrão e estética (ou pouco criterioso). No entanto, essa classificação somente se aplica quando há produção industrial, não sendo, portanto, possível de ser determinada via estudo laboratorial.

Tabela 7 - Durabilidade visando pavimentos para tráfego leve e de pedestres de acordo com ASTM C 902 (ASTM, 2015)

		•	Intemperismo Severo (SX)			Médio Intemperismo (MX)		Sem Intemperis (NX)		smo	
		•	İ	П	Ш	l	П	Ш		П	Ш
Decistâncie à	Média de 5	Prensado		27,6			20.7			20,7	
Resistência à compressão .	amostras	Extrudado		55,2			20,7				
mínima (MPa)	Individual	Prensado		24,1			17,2		7,2 17,2		
minima (ivii a)	IIIuiviuuai	Extrudado		48,3							
	Média de 5	Prensado		16			14			SL	
Absorção de	amostras	Extrudado		8		14			SL		
água (%)	Individual	Prensado		18			4.7		SL		
	marviduai	Extrudado		11		17					
Índice de		Prensado									
abrasividade		Extrudado	0,11	0,25	0,50	0,11	0,25	0,50	0,11	0,25	0,50
máximo		LAHUUAUU									

Tabela 8 - Durabilidade visando pavimentos para tráfego pesado de veículos ASTM C 1272 (ASTM, 2014)

		Flexível	Rígido
Resistência à compressão	Média de 5 amostras	69,0	55,2
mínima (MPa)	Individual	60,7	48,3
Carga de ruptura mínima	Média de 5 amostras	83,0	NA
(KN/mm)	Individual	58,0	INA
Absorção de água (%)	Média de 5 amostras	6,0	6,0
Absorção de agua (70)	Individual	7,0	7,0
Índice de abrasividade		0,1	11
máximo		0,	I I

4.5.3. PROCESSAMENTO E MATÉRIAS-PRIMAS PARA FABRICAÇÃO DE ADOQUIM

As matérias-primas e o processamento para fabricação de adoquim são aqueles mesmos aplicados para a fabricação de qualquer produto de cerâmica vermelha, alterando, conforme necessidade, a composição da massa cerâmica e parâmetros do processamento, como teor de água adicionado e temperatura de queima.

Entende-se por massa cerâmica uma mistura de matérias-primas utilizada para fabricação de produtos cerâmicos. Essa mistura deve ter proporções adequadas das matérias-primas de forma a tornar-se coerente com todas as etapas do processo produtivo almejando atingir as propriedades necessárias para produto final, como resistência mecânica, absorção de água, resistência ao ciclo de gelo/degelo e tolerância dimensional.

A plasticidade é uma das principais propriedades a considera-se na formulação de uma massa cerâmica para fabricação de cerâmica vermelha. Santos (1989) define plasticidade, no conceito de processamento cerâmico, como a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. É devido a essa propriedade em particular que a indústria de cerâmica vermelha possui alta produtividade por viabilizar a conformação por extrusão.

A matéria-prima capaz de conferir plasticidade à massa cerâmica é a argila. Em sua definição, Santos (1989) considera que ela é constituída essencialmente por argilominerais, sendo estes os responsáveis pela plasticidade. Vieira (2001) ressalta que esta propriedade pode ser alcançada utilizando somente uma única argila, no entanto, esta é uma rara condição, e, portanto, não é encontrada em grande parte das argilas.

Dessa forma, a maioria das indústrias cerâmicas utiliza de uma mistura de matérias-primas como recurso para compor uma massa cerâmica visando a plasticidade adequada. Materiais não plásticos são utilizados quando necessita de redução na plasticidade da massa, atuando como redutores da quantidade de água interpartículas ou intercamadas disponíveis no produto conformado. Dentre eles citase a areia, o feldspato, o chamote, entre outros (NORTON, 1973).

Conforme mencionado por Carvalho (2016), a massa cerâmica industrial utilizada para fabricação de adoquim, na Arte Cerâmica Sardinha (indústria de cerâmica vermelha localizada em Campos dos Goytacazes – RJ), é composta por 70% de argila cinza, também conhecida como barro forte, ou seja, possui elevada plasticidade, e 30% de areia, matéria-prima utilizada para adequação da plasticidade.

No entanto, é necessário ressaltar que a adição de areia na massa cerâmica, apesar de melhorar a plasticidade e poder reduzir a absorção de água (por meio do aumento na densidade a seco), é responsável por prejudicar consideravelmente a resistência mecânica dos produtos queimados, assim como verificado por Amaral (2016) em seu trabalho. A areia é composta essencialmente por quartzo, e quando atingida a temperatura de 573 °C, esse mineral sofre uma transformação alotrópica reversível acompanhada de uma variação volumétrica (RIELLA; ZAUBERAS, 2001). Assim, tensões são geradas na peça, podendo gerar tensões que os produtos não podem suportar, surgindo as trincas, podendo comprometer a resistência mecânica. Além disso, o quartzo também pode influenciar negativamente na absorção de água, pois como não participa efetivamente da sinterização, ele não atua na formação de fase líquida, e como consequência, prejudica o fechamento dos poros (SANTOS, 1989, BRUHNS; FISCHER, 2001).

Como visto, o catalisador gasto é classificado, segundo Monteiro e Vieira (2011), como resíduo capaz de afetar as propriedades do produto, e devido às características apresentadas deste resíduo, é de supor que ele atue reduzindo a propriedade plástica da massa cerâmica. Essa suposição baseia-se em sua

composição mineralógica, visto que não possui quantidades significativas de argilominerais, e pela sua distribuição de tamanho de partículas, possuindo partículas com diâmetro esférico equivalente frequentemente entre 30 – 100 µm (FARIA, 2012).

Diante deste fato, é verificado também que este resíduo possui quantidade de quartzo relativamente baixa, sendo, portanto, um excelente candidato à substituição parcial ou até mesmo total da areia, a fim de adequar a plasticidade da massa cerâmica para produção de adoquim.

5.1. MATERIAIS

Foram utilizadas como matérias-primas, a massa argilosa padrão, composta por 70% de argila cinza e 30% de areia, para fabricação de adoquim cerâmico, proveniente da indústria Arte Cerâmica Sardinha, localizada em Campos dos Goytacazes – RJ, e o catalisador gasto, já alocado no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

5.2. MÉTODOS

5.2.1. BENEFICIAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Após a coleta, as matérias-primas foram secas em estufa de laboratório a 110 °C até peso constante. Posteriormente, foram desagregadas utilizando-se o triturador de mandíbula para redução dos torrões, e em seguida, sofreram a desagregação dos grânulos maiores por meio de almofariz e pistilo de porcelana até passagem completa em peneira de 20 mesh para fabricação dos corpos de prova, e realização dos ensaios de plasticidade e dilatometria. Para os ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X e análises térmicas, a desagregação e trituração ocorrerou até a passagem completa em peneira de 200 mesh.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

5.2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A composição mineralógica qualitativa das matérias-primas foi obtida por meio de difração de raios X (DRX) em amostras com 60g na forma de pó (200 mesh) utilizando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD7000, operando com radiação Cu-kα e 2θ variando de 3 a 61° para a argila cinza, de 3 a 75° para o catalisador gasto, e de 3 a 70° para a areia, com passo de 0,02° e tempo de 5s por passo. A identificação das

amostras analisadas foi realizada por comparação com arquivos do padrão ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File).

5.2.2.2. ANÁLISE TÉRMICA

5.2.2.2.1. TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada no LAMAV/UENF com 60g da amostra na forma de pó (200 mesh), conduzida em um equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, operando sob fluxo de oxigênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.2.2.2. DILATOMETRIA

O ensaio dilatométrico, capaz de aferir a varição do comprimento do corpo de prova sob aquecimento, foi realizado no equipamento Netzsch DIL 402 PC localizado no LAMAV/UENF, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e temperatura variando entre 30 e 1050 °C. A amostra contendo 20g na forma de pó (20 mesh) foi conformada no formato cilíndrico em prensa hidráulica sob força de 1ton.

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

5.2.3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise química elementar foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM do Centro de Tecnologia em Materiais da unidade de Criciúma – SC da Instituição SENAIsc. O equipamento utilizado é da marca Unicam e modelo Solar 969.

5.2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

5.2.4.1. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A análise granulométrica das matérias-primas foi executada por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181/84, no Laboratório de Engenharia

Civil (LECIV) da UENF. Inicialmente, as amostras passaram por operações preliminares de peneiramento grosseiro (10 mesh) e peneiramento fino (até 200 mesh).

O procedimento consistiu na classificação do tamanho das partículas que ficarão retidas na peneira de 10 mesh, por meio de um conjunto de peneiras. As partículas com diâmetro menor que 2 mm, que passaram pela peneira de 10 mesh foram classificadas por meio de um método de combinação por peneiramento usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 mesh (peneiramento fino) e sedimentação. A técnica de sedimentação foi realizada com a dispersão de 70 g da amostra em 125 ml de água com a adição de 5,71 g de hexametafosfato de sódio e 1 g de carbonato de sódio. A solução foi agitada durante 15 min e colocada nos tubos de teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas foi então calculado por meio da lei de Stokes.

5.3. PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA

5.3.1. FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

A fim de investigar o efeito do catalisador gasto como matéria-prima para produção de pavimento intertravado de base argilosa, primeiramente, foi identificado a massa padrão já empregada na indústria cerâmica. Logo, verificou-se que a massa é composta por 70% de argila cinza e 30% de areia. A partir daí, as massas cerâmicas foram formuladas contendo proporções de 0%, 15% e 30% de resíduo em substituição à areia, tal como representado na Tabela 9 com suas respectivas siglas.

Tabela 9 – Formulações utilizadas para o preparo dos corpos de prova

Formulações	Argila cinza (% em	Catalisador gasto (%	Areia (% em peso		
Formulações	peso seco)	em peso seco)	seco)		
0CG	70	0	30		
15CG	70	15	15		
30CG	70	30	0		

5.3.2. ELABORAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após o beneficiamento das matérias-primas, foram preparadas as formulações, de acordo com a Tabela 9. Depois de pesadas as proporções, elas foram misturadas em moinho de bolas, sem as bolas, por aproximadamente 30 minutos, e acondicionadas em um saco plástico para homogeneização da umidade.

As massas argilosas foram então umedecidas com quantidade adequada de água, calculadas sobre a massa seca, para adequar-se ao processo de conformação por extrusão.

Foram conformados 13 corpos de prova de cada formulação para cada temperatura de queima, por extrusão com vácuo, nas dimensões 118 mm x 30 mm x 20 mm, em extrusora laboratorial da marca Verdés, do LAMAV - UENF. Após, os corpos de prova foram secos em estufa a ±110 °C até obtenção de peso constante.

A queima foi realizada em forno laboratorial, com temperaturas de 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. A taxa de aquecimento empregada foi de 2 °C/min, com 120 min de permanência na temperatura de patamar.

5.3.3. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS FORMULAÇÕES E DOS CORPOS DE PROVA

5.3.3.1. PLASTICIDADE

A plasticidade das massas foi determinada de acordo com as normas NBR 6459/84 e NBR 7180/84 para cálculos dos limites de Atterberg. Em que o índice de plasticidade é dado pela Equação 1.

$$IP = LL - LP \tag{1}$$

Em que:

IP: Índice de plasticidade;

LP: Limite de plasticidade, expresso em %;

LL: Limite de liquidez, expresso em %.

5.3.3.2. DENSIDADE APARENTE A SECO

A determinação da densidade aparente foi realizada por meio de medições do comprimento dos corpos de prova com auxílio do paquímetro digital marca mitutoyo

(resolução +/- 0,01 mm) e suas massas foram aferidas por meio da balança digital Shimadzu modelo S3000 (precisão de 0,01 g). A densidade aparente é calculada utilizando a Equação 2:

$$D_{ap} = \frac{m}{V} \tag{2}$$

Dap = densidade aparente da peça seca ou queimada (g/cm3);

m = massa(g);

V = volume (cm₃) dos corpos de prova

5.3.3.3. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Este ensaio foi executado de acordo com a norma ASTM C373-72 e NBR 9781:2013. Os corpos de prova foram secos em estufa ±110 °C até peso constante, e então tiveram suas massas aferidas. Em seguida, foram colocados em recipiente contendo água fervente por 2 h. Logo após, retirou-se a água superficial e pesou-se novamente. O cálculo da absorção de água foi realizado de acordo com a equação 3.

AA (%) =
$$\frac{m_u - m_s}{m_s} * 100$$
 (3)

Em que:

AA = Absorção de água, expressa em % de água absorvida;

 m_u = massa úmida, expressa em g;

 m_s = massa seca, expressa em g.

5.3.3.4. RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA

Após a queima dos corpos de prova, suas dimensões foram verificadas com auxílio de paquímetro digital mitutoyo (resolução +/- 0,01mm). A retração linear de queima foi então calculada por meio da Equação 4.

$$RL\ (\%) = \left(\frac{L_0 - L}{L_0}\right) * 100\tag{4}$$

Em que:

RL = Retração linear, expressa em % de dimensão retraída;

 L_0 = Comprimento do corpo de prova seco, expresso em mm;

L = Comprimento do corpo de prova queimado, expresso em mm.

5.3.3.5. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A partir dos corpos de prova prismáticos, com dimensões aproximadas de 118,0 x 30,0 x 20,0mm e queimados em forno laboratorial, foram seccionados sete corpos de prova, de cada formulação para cada temperatura de queima, com dimensões aproximadas de 50,0 x 30,0 x 20,0 mm, empregando-se um disco de corte diamantado. Após a realização das medidas com um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução ± 0,01mm), os corpos de prova já cortados receberam em suas extremidades (ao longo do seu comprimento), duas placas metálicas retificadas, coladas com adesivo epóxi de marca comercial BRASCOLA. Antes que o adesivo sofresse cura completa, as duas placas foram submetidas ao alinhamento e paralelismo de suas superfícies, empregando-se um aparelho que consiste em uma haste fixada sobre uma base de suporte que possui uma guia de deslize para punção de caída.

O ensaio foi realizado no LAMAV/UENF, utilizando-se a máquina universal para ensaios INSTRON 5582, empregando-se dois pratos de proteção paralelos, com velocidade de compressão movendo-se à 0,1 mm/min. Para o cálculo do TRc empregou-se a Equação 5.

$$TR_c = \frac{P}{A} \tag{5}$$

Em que:

TR_c = Tensão de ruptura à compressão, expressa em MPa;

P = Carga aplicada, expressa em N;

A = Área da seção transversal do corpo de prova em mm².

5.3.3.6. TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO

O ensaio de flexão foi realizado por meio do carregamento de três pontos na máquina de ensaios universal Instron 5582, capacidade 100 kN, com a carga aplicada pelo cutelo superior na velocidade de 0,5 mm/min até a ruptura do corpo de prova. A tensão de ruptura à flexão foi calculada por meio da Equação 6.

$$TR_f = \frac{3 * L * P}{2 * h * d^2} \tag{6}$$

Em que:

TR_f = Tensão de ruptura à flexão, expressa em MPa;

P = Carga aplicada, expressa em N;

L = Distância entre apoios, expresso em mm;

b = Largura do corpo de prova, expresso em mm;

d = Altura do corpo de prova, expresso em mm.

5.3.3.7. ÍNDICE DE ABRASIVIDADE

De acordo com as normas internacionais ASTM C902 (2014) e NTC (2004), o requisito de índice à abrasão foi analisado utilizando-se a Equação 7, denominado índice de abrasão (IA).

$$IA = \frac{0.69 * AA}{TR_c} \tag{7}$$

Em que:

IA = Índice de abrasão, adimensional;

AA = Absorção de água, expressa em %;

 TR_c = Tensão de ruptura à compressão, expressa em Mpa.

5.3.4. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

Após a queima, as peças foram cortadas com disco diamantado a fim de realizar a microscopia eletrônica de varredura. Portanto, foram selecionados ao acaso exemplares das formulações avaliadas, de cada uma das temperaturas de queima. As peças passaram pelo processo de metalização, com uma fina camada de platina. O equipamento utilizado é da marca shimadzu, modelo SSX-550.

5.4. ANÁLISE AMBIENTAL

5.4.1. LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados conforme os as normas 10005 (ABNT, 2004) e NBR 10006 (ABNT, 2004, respectivamente, e classificadas conforme os parâmetros da NBR 10004 (ABNT, 2004). O ensaio de lixiviação consiste em determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido para o meio líquido extrator, classificando o material analisado como perigoso (classe I), ou não perigoso (classe II). Por sua vez, o ensaio de solubilização permite diferenciar os resíduos por classe, sendo classe II A – não inerte e classe II B – inerte. Assim, após a obtenção dos extratos foi analisada a concentração dos elementos presentes para comparar com os limites estabelecidos pela legislação em vigor.

6. RESULTADO E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados das análises experimentais – de acordo com os métodos estabelecidos no capítulo 5 – assim como a discussão relacionando os resultados obtidos com resultados de estudos técnico-científicos nacionais e internacionais abordados na literatura.

6.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para este estudo, foram utilizadas três matérias-primas que em proporções adequadas foram dosadas para compor as massas cerâmicas (formulações), sendo elas argila cinza e areia – ambas coletadas no pátio da Cerâmica Arte Sardinha –, e o catalisador gasto – fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores. As composições mineralógicas destes três materiais estão representadas nas FigurasFigura 14 a Figura 16.

Observa-se que a argila cinza, Figura 14, possui picos característicos de caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), quartzo (SiO₂) e muscovita (KAl₂(OH)₂AlSiO₁₀), e outros minerais acessórios, quais são, microclina (KAlSi₃O₈), anatásio (TiO₂), anortita (CaAl₂Si₂O₈), gibbsita (Al(OH)₃), sepiolita (MgSi₂O₃(OH)₂6H₂O) e vermiculita ((Mg,Fe²⁺,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O).

O argilomineral predominante nas argilas da baixada campista (VIEIRA; SOARES; MONTEIRO, 2013), a caulinita, possui partículas hexagonais com diâmetros variáveis entre 0,05 e 10 µm. Devido à sua formação geológica, nesta região encontra-se frequentemente em conjunto com outros minerais como o quartzo, feldspatos, micas e óxidos de alumínio, ferro e titânio. A caulinita se transforma em metacaulinita, uma fase amorfa, devido ao tratamento térmico em temperaturas entre 450 a 650 °C, e a metacaulinita dá origem à formação de mulita em temperaturas ainda mais elevadas (~1050 °C), estas transformações são acompanhadas de mudanças na densificação e nas propriedades físico-mecânicas das peças (GONZÁLEZ; CARRERAS; RUIZ, 2007).

O quartzo é o principal mineral acessório encontrado na maioria das argilas naturais, e atua como material inerte na faixa de temperatura de queima de cerâmica vermelha, participando de reações somente acima de 1.000 °C. A muscovita, também

presente como mineral acessório, pode atuar como fundente na massa cerâmica, desde que esteja com tamanho de partícula reduzido (SANTOS, 1989).

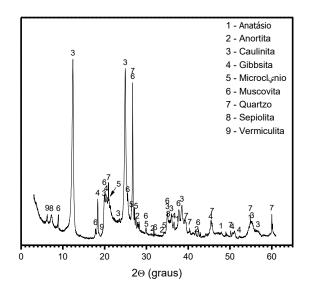


Figura 14 – Difratograma de raios X da argila cinza.

A Figura 15 representa o difratograma de raios X da areia. Nota-se a predominância do quartzo nesta matéria-prima e ainda picos de pequena intensidade relativos à caulinita, muscovita e feldspato potássico. De certa forma, o quartzo pode contribuir para a fragilização das peças queimadas, pois são partículas que não participam efetivamente do processo de sinterização em temperaturas abaixo de 1.000 °C. Além disto, devido ao elevado coeficiente de expansão térmica (α-quartzo = 12,3 × 10-6 °C-1) e à sua transformação alotrópica em 573 °C, que é acompanhada por variação volumétrica, é responsável por causar microtrincas nas peças queimadas (BRUHNS; FISCHER, 2001; LIEBERMANN, 2003; STUBNA, 2007). O quartzo que não se dissolveu durante a sinterização, encontra-se envolto pela matriz de fases vítreas e fases cristalinas. Enquanto no aquecimento as fases vítreas ainda não consolidadas permitem o alívio das tensões, durante o resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo, a fase vítrea encontra-se formada e frágil. Além disso, com a continuidade do resfriamento, novas tensões são geradas devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica (α-matriz = 3,0 × 10−6 °C−1), e quando a matriz não é capaz de suportá-las, rompem-se gerando novas superfícies, ou seja, por meio do surgimento de trincas (LIBERMANN, 2003; ZAUBERAS, 2001). Dessa forma, o catalisador gasto pode ser uma alternativa à utilização de areia para adequar a plasticidade da massa cerâmica. A ausência do quartzo no catalisador gasto evita a formação de microtrincas ocasionadas pela inversão cristalina deste mineral.

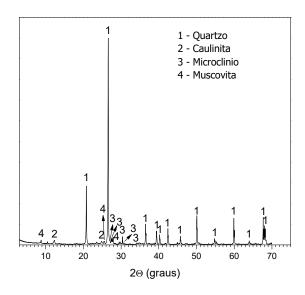


Figura 15 – Difratograma de raios X da areia.

O difratograma de raios X do catalisador gasto está representado na Figura 16. Nota-se que este material possui picos relativos apenas a uma fase cristalina, a faujasita, mostrando que o material é monominerálico, e que impurezas minerais, se presentes, estão abaixo dos limites de detecção. Ela é uma zeólita da família dos minerais silicáticos possui fórmula química е igual а (Na₂,Ca,Mg)_{3.5}(Al₇Si₁₇O₄₈).32(H₂O), podendo variar a quantidade de sódio, cálcio e magnésio em sua composição. Esta zeólita é a principal fase presente nos catalisadores para unidades de craqueamento catalítico fluido. As zeólitas utilizadas nas unidades de craqueamento catalítico fluido são versões sintéticas da zeólita natural denominada faujasita. De fato, as zeólitas sintéticas estruturalmente semelhantes ao mineral natural faujasita, são denominadas de zeólitas X e Y, e diferenciam-se apenas na relação sílica/alumina, sendo a zeólita Y com maior valor para a razão sílica/alumina e a zeólita X com menores valores para esta razão (CLIFTON, 1987).

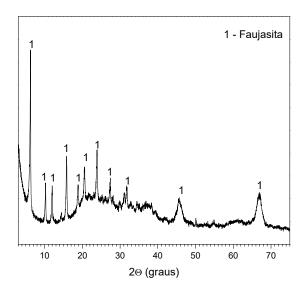


Figura 16 – Difratograma de raios X do catalisador gasto.

6.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A caracterização química da argila, areia e do catalisador gasto, pela técnica de fluorescência de raios X, está representada na Tabela 10. Os óxidos de silício e alumínio, na argila cinza, quando associados, estão formando principalmente caulinita (argilomineral abundante nas argilas desta região), e em menor proporção, compondo a estrutura cristalina de alguns hidróxidos, como a gibbsita, e de outros aluminosilicatos, quais foram identificados pela difração de raios X.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Tabela 10 – Composição química das matérias-primas

Concentração de	Matérias-primas					
óxidos	Argila Cinza	Areia	Catalisador			
			Gasto			
SiO ₂ (%)	44,70	86,66	42,50			
Al ₂ O ₃ (%)	33,13	7,57	49,70			
Fe ₂ O ₃ (%)	5,11	0,87	0,45			
TiO ₂ (%)	1,43	0,36	0,21			
K ₂ O (%)	1,29	1,93	0,00			
Na ₂ O (%)	0,03	0,72	0,75			
CaO (%)	0,02	0,50	0,00			
MgO (%)	0,81	0,00	0,00			
P ₂ O ₅ (%)	0,00	0,00	0,26			
La ₂ O ₃ (%)	0,00	0,00	1,00			
NiO (%)	0,00	0,00	0,35			
V ₂ O ₅ (%)	0,00	0,00	0,58			
PF ¹ (%)	13,48	1,39	4,20			

¹Perda ao fogo.

Vieira, Soares e Monteiro (2003) realizaram um extensivo trabalho com objetivo de caracterizar e comparar massas cerâmicas de reconhecida qualidade técnica a fim de identificar padrões em suas características capazes de determinar a qualidade do produto final. As composições químicas das massas investigadas estão dispostas na Tabela 11. Os principais padrões identificados foram a baixa perda ao fogo, que está associada ao menor teor de argilominerais, e à quantidade apreciável de óxidos alcalinos fundentes (K₂O e Na₂O).

Óxidos (% em massa) Massas K_2O Na_2O PF^1 SiO₂ Al_2O_3 Fe₂O₃ TiO₂ CaO MgO Santa Catarina 68,35 15,60 5,96 1,17 1,36 0,23 0,14 0,71 5,83 1,11 Piauí 61,39 19,74 6,93 2,20 0,23 0,31 0,91 6,91

0,76

2,82

0,32

0,09

1,56

5,57

6,05

Tabela 11 – Composição química de massas cerâmicas de reconhecida qualidade técnica (Vieira, Soares, Monteiro, 2003)

Portugal

63,94

18,68

Comparativamente às massas cerâmicas que possuem reconhecido desempenho técnico (Tabela 11), a argila cinza (Tabela 10), objeto de investigação neste trabalho, contém alta perda ao fogo e baixo teor de óxidos alcalinos fundentes (Na₂O e K₂O).

É importante destacar que os óxidos alcalinos auxiliam na ativação dos mecanismos de sinterização por fase líquida, sendo capazes, a depender da temperatura de queima, de reduzir a absorção de água e aumentar a resistência mecânica dos produtos (ROEDDER, 1959). Por consequência, quanto maior o teor destes óxidos, melhor será o desempenho técnico dos produtos, em relação às propriedades mecânicas.

Por sua vez, a perda ao fogo dessas matérias-primas está relacionada, sobretudo, à presença da caulinita. Ao experimentar a elevação da temperatura, este argilomineral sofre desidroxilação, que se inicia por volta de 450 °C com consequente perda de massa, transformando-se em sua fase amorfa, metacaulinita (SANTOS, 1989). Alto teores de argilominerais não são favoráveis ao processamento de cerâmica vermelha, pois acarretam excessiva plasticidade da massa cerâmica, retardando o processo de secagem e podendo originar defeitos nas peças devido à elevada retração, e, também, são responsáveis pelo alto valor de absorção de água dos produtos devido à eliminação da água de constituição.

Na prática, as indústrias cerâmicas necessitam corrigir a plasticidade da massa cerâmica, pois massas cerâmicas muito plásticas são difíceis de serem conformadas, apresentando alto índice de produtos defeituosos. Para tanto, recorrem-se à materiais não-plásticos para efetuar esta correção.

As matérias-primas não-plásticas são basicamente aquelas que não possuem ou possuem muito pouco, argilominerais em sua composição. Como alternativa, um

¹Perda ao fogo

dos materiais mais amplamente utilizado para este fim é a areia, devido ao fácil acesso e disponibilidade e ao reduzido custo.

A composição química da areia indica que este material é composto basicamente por óxido de silício (86,66%), como era esperado devido à sua natureza mineralógica – composta essencialmente por quartzo. Além disso, possui ainda relativa quantidade de óxido de alumínio e potássio, o qual corrobora com sua análise mineralógica, demonstrando haver presença de caulinita e feldspato potássico.

O catalisador gasto possui Al₂O₃ e SiO₂ como óxidos principais, com participação total de 92%, corroborando com resultados apresentados por outros pesquisadores, em que o SiO₂ varia entre 48,84 – 52,08% e o Al₂O₃ varia entre 32,1 – 45,32%. Contém pequeno teor de lantânio, utilizado para conferir estabilidade estrutural à zeolita (MENDONÇA, 2005). A baixa perda ao fogo nesta matéria-prima está relacionada à decomposição do coque depositado durante o processo de catálise. Possui também traços de óxido de sódio, óxido férrico e dióxido de titânio, oriundos do processo de sintetização da faujasita, e contém ainda certo teor de pentóxido de fósforo e pentóxido de vanádio, derivados, provavelmente, do processo de catálise do petróleo.

Bruhns e Fischer (2001) avaliando a formação de fases durante a queima de argilas dopadas com vanádio identificaram que a presença de V₂O₅ auxilia na formação de mulita e cristobalita em faixas de temperaturas (~750 °C) abaixo de seus campos de estabilidade esperados. A presença do vanádio em conjunto com o ferro reduz a temperatura de cristalização da mulita, havendo maior formação desta fase e menor quantidade de fase amorfa, principalmente a metacaulinita. Alta estabilidade térmica e as propriedades favoráveis, como baixa expansão e condutividade térmica, alta resistência à fluência e estabilidade à corrosão, juntamente com alta resistência mecânica e à fratura, são os benefícios da formação de mulita em materiais cerâmicos (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).

6.3. ANÁLISE TÉRMICA

O entendimento das características de evolução térmica das matérias-primas é, por vezes, útil ao projetar um programa adequado de temperatura para queima bem-sucedida. As análises térmicas realizadas neste estudo compreendem a termogravimétrica e sua derivada, a qual afere constantemente valores de massa de

RESULTADO E DISCUSSÃO

uma amostra submetida à elevação de temperatura, e a dilatometria e sua derivada, a qual mede a variação do comprimento de uma amostra submetida à elevação de temperatura.

6.3.1. TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 17 encontra-se a curva termogravimétrica da argila cinza, sendo possível observar uma perda de massa total igual a 12,69%, semelhante àquela encontrada para perda ao fogo (13,48%) da análise química (Tabela 10). É possível notar uma perda de massa inicial de 1,81% com pico de máxima em 43,4 °C e está relacionada à água adsorvida nas superfícies dos grãos da argila. Um segundo evento térmico acontece na faixa de temperatura entre ~200 – 260 °C com o pico de máxima em 229,7 °C. Esta perda de massa de 1,28% pode estar relacionada com um conjunto de fatores, tais como descritos a seguir. Um dos fatores pode ser a remoção da água higroscópica presente nas cavidades da sepiolita – argilomineral fibroso que possui cavidades paralelas ao eixo da fibra capazes de acomodar água e demais moléculas -, que evapora em temperaturas próximas a 220 °C (BALCI, 1996). Outro fator pode ser a decomposição térmica da gibbsita (Al(OH)3) transformando-se em alumina (Al₂O₃). Mackenzie, Temuujin e Okada (1999) explicam que o processo de moagem da gibbsita mecanicamente ativada faz com que mude a forma da curva de desidratação térmica, dividindo-a em dois eventos endotérmicos consecutivos, um a 125 °C e o outro a 268 °C. Assim como Redaoiu et al. (2017a), os autores supracitados afirmam que a desidroxilação da gibbsita natural ocorre na faixa de temperatura entre 250 - 300 °C, no entanto, o processo de moagem é capaz de remover a hidroxila estrutural da gibbsita que é reabsorvida como água de hidratação pela recentemente superfície amorfa ativada, e que esta água é eliminada em temperaturas próximas a 125 °C. A outra fase endotérmica da gibbsita mecanicamente ativada é responsável pela quebra da hidroxila estrutural remanescente, mas que adquiriram tensão suficiente e/ou defeitos capazes de reduzir sua estabilidade térmica. Isto pode explicar a perda de massa observada no segundo evento térmico da argila cinza no pico de máxima em ~230 °C, em que há possível redução da temperatura de desidroxilação da gibbsita, já que para realização do ensaio termogravimétrico há a necessidade do material estar na granulometria abaixo de 0,074 mm (#200) – ou seja, mecanicamente ativada. Para ratificar esta explicação, pode-se recorrer à análise dilatométrica da argila cinza, representada na Figura 20. Para esta análise, é necessário que o material esteja com a granulometria abaixo de 0,85 mm (#20) – ou seja, não está mecanicamente ativada. É possível verificar a contração da estrutura na faixa de temperatura entre 285 – 320 °C, em consequência, possivelmente, da desidroxilação da gibbsita.

Por fim, um terceiro evento térmico acontece com perda de massa de 9,06% com o pico da derivada na temperatura de 458,1 °C. Isto pode ser explicado devido ao processo de decomposição térmica da caulinita. A caulinita perde a água combinada dos grupos hidroxila que circundam os átomos de Al, dando origem à fase amorfa metacaulinita, este processo se inicia em torno de 400 °C e finaliza em 650 °C. Esta perda de massa corresponde a um valor teórico de 13,96% de acordo com a equação Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ → Al₂O₃.2SiO₂+2H₂O (REDAOUI et al., 2017b, CHENG et al., 2012). Considerando o valor teórico de perda de massa para a completa desidroxilação da caulinita, pode-se inferir que a argila cinza possui uma quantidade aproximada de 64,9% em massa de caulinita.

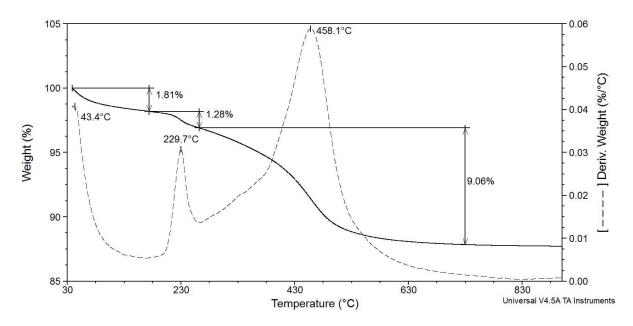


Figura 17 – Análise termogravimétrica da argila cinza

A Figura 18 representa as análises termogravimétrica e termodiferencial da areia utilizada como matéria-prima para fabricação de adoquins. É possível notar uma pequena perda de massa até cerca de 100 °C devido à água adsorvida nas superfícies dos grãos. Em seguida, um evento endotérmico em 245,5 °C com respectiva perda de massa de 0,3% é observado, sendo possivelmente devido à desidroxilação da

gibbsita. Apesar deste mineral não ter sido identificado na difração de raios X, outras pesquisas envolvendo esta matéria-prima detectaram a sua presença. Outro evento endotérmico pode ser visualizado com o pico da derivada termogravimétrica em 450,1 °C e está relacionado à desidroxilação da caulinita, argilomineral detectado pela difração de raios X. Por fim, em 573,5 °C é observado um pico endotérmico em que não há variação de massa. Este evento térmico está relacionado à transformação polimórfica reversível de quartzo α para quartzo β. A inversão do quartzo induz à expansão de suas partículas durante o aquecimento, e o inverso ocorre durante o resfriamento, ou seja, há a retração volumétrica das partículas resultando na formação de defeitos/trincas na estrutura do material (GUZLENA et al., 2019).

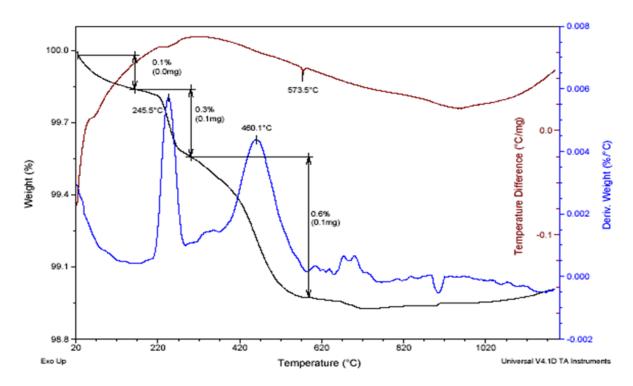


Figura 18 – Análise termogravimétrica e termodiferencial da areia.

A análise termogravimétrica do catalisador gasto está representada na Figura 19 em que é possível observar uma perda de massa total de 3,96%, valor este compatível ao valor de perda ao fogo (4,2%) obtido na análise química (Tabela 10), considerando os erros envolvidos em ambas análises. A curva termogravimétrca indica que o catalisador gasto experimenta quatro diferentes eventos com perda de massa durante o aquecimento até 850 °C.

O primeiro evento, que se estende na faixa de temperatura entre 49,5 e 100 °C, está associado à volatilização da água adsorvida na superfície do catalisador. O

segundo evento é perceptível apenas ao analisar a mudança da inclinação da reta após o primeiro evento, que compreende a faixa entre 100 e 330 °C, apesar de não haver um pico bem formado na curva da derivada termogravimétrica. Este evento está relacionado à eliminação da água higroscópica presente nas cavidades das zeólitas. Assim, o somatório de perda de massa total envolvendo estes dois primeiros eventos é de 2,9%. Os resultados destes eventos corroboram com os apresentados por Chen (2012), Zhiyu (2010) e Garcia, Cruz e Bragança (2009), sendo os valores de perda de massa entre 30 – 330 °C iguais a 2,8%, 2% e 3%, respectivamente.

Zhang et al. (2019) com objetivo de identificar a temperatura de combustão do coque contaminado na zeólita, realizou as análises termogravimétrica e termodiferencial no óleo cru, e observou que sua decomposição inicia em 300 °C e finaliza próxima aos 500 °C, com pico de taxa máxima próximo a 450 °C. Com base nessas informações, ao avaliar o terceiro evento térmico (Figura 19), pode-se inferir que a perda de 0,67% de massa com o pico de máxima em 473,9 °C se deve à combustão do coque contaminado no catalisador gasto.

Por fim, nota-se em 606,3 °C um pico de máxima que inicia em 570 °C e finaliza por volta de 680 °C, evento este responsável por 0,39% de perda de massa. Diversos autores (LI; SHIE; SLADE, 2001, RAMLI; AMIN, 2014; ZHANG *et al.*, 2019) relatam que esta perda de massa se deve, provavelmente, à desidroxilação dos grupos OH-presentes na superfície das zeólitas.

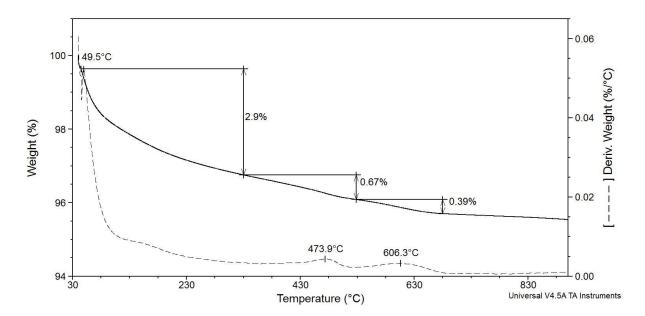


Figura 19 – Análise termogravimétrica do catalisador gasto

6.3.2. DILATOMETRIA

Via de regra, os eventos físicos e químicos que ocorrem nos materiais durante o aquecimento podem ser analisados com base nas variações dimensionais (contração e expansão) das amostras. Durante o processamento cerâmico, na etapa de queima, essas transformações térmicas ocorrem, basicamente, devido a evaporação da água adsorvida na superfície dos grãos, desidroxilação, oxidação, formação de novas fases e sinterização. Assim, as curvas foram divididas em intervalos de temperaturas para melhor entender os comportamentos térmicos que possivelmente produziram certos comportamentos nas análises dilatométricas.

Na Figura 20 está representada a análise dilatométrica da argila cinza. O primeiro intervalo vai de 30 °C até cerca de 200 °C e é responsável pela contração de 0,39% da estrutura. Essa contração inicial deve-se à evaporação da água adsorvida na superfície dos grãos das partículas. Logo após, a estrutura experimenta uma leve expansão, devido ao mecanismo natural de dilatação térmica e depois, em uma faixa estreita de temperatura (285 – 320 °C), é possível notar uma sutil contração. Esta contração, possivelmente devido à desidroxilação da gibbsita, é melhor perceptível ao verificar o pico de máxima na curva da derivada termogravimétrica. Entre 320 °C até próximo a 500 °C nenhum evento físico ou químico ocorre, apenas a dilatação térmica. Em seguida, a curva atinge um platô, indicando haver dois fenômenos concorrentes, a dilatação térmica e o início da transformação da caulinita para metacaulinita. Conforme aumenta a taxa de desidroxilação deste argilomineral, a curva sofre um declive acentuado com a taxa de máxima na curva da derivada termogravimétrica em 596 °C.

Próximo a 600 °C é possível observar o início da expansão da estrutura causada pela transformação alotrópica do quartzo. Ressalta-se que esta transformação reversível ocorre em 573 °C, no entanto, devido à resistência térmica promovida por um meio sólido, um certo tempo é necessário para que a temperatura da estrutura se iguale à temperatura do meio externo, por isso há essa diferença entre a temperatura efetiva de transformação do quartzo e a temperatura observada na curva dilatométrica da argila cinza. A seguir, observa-se, novamente, uma inclinação da curva procedente da dilatação térmica, que é suprimida a partir de ~675 °C dando início à sinterização por fase sólida dos grãos que é iniciada pela formação da metacaulinita.

Enfim, a partir de 875 °C inicia-se a formação de fase líquida, principal mecanismo de sinterização e consolidação das cerâmicas silicáticas, que envolve a reação eutética entre a sílica e alumina da metacaulinita com participação dos óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O). Nesta fase ocorre a máxima redução da porosidade, favorecendo o aumento da resistência mecânica e a redução da absorção de água (ROEDDER, 1959; SANTOS,1989).

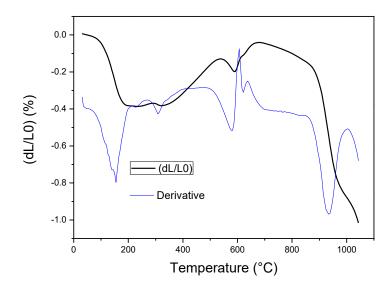


Figura 20 – Análise dilatométrica da argila.

O comportamento dilatométrico da areia em função do aquecimento está disposto na Figura 21. É possível notar uma ínfima contração da estrutura até cerca de 100 °C devido à evaporação da água de conformação do corpo de prova. Após essa contração inicial, a estrutura dilata-se linearmente até a temperatura próxima de 580 °C. Verifica-se que, apesar de ter sido identificada a presença, ainda que bem discreta, da caulinita no difratograma de raios X (Figura 15), não é possível perceber a contração provocada pela sua desidroxilação pois foi suprimida pela dilatação térmica do quartzo.

Posteriormente, nota-se o aumento da taxa de dilatação sendo possível observar a mudança na inclinação da curva, apresentando um pico na derivada em 600 °C. Este evento é responsável pela inversão térmica entre quartzo α e β e envolve mudanças nos ângulos de ligações com ajuste na distância interatômica, gerando distorções na estrutura básica sem quebrar as ligações químicas com aumento repentino do volume, que requerem pequenas quantidades de energia (em

comparação com a conversão em outras fases como cristobalita e tridimita), completando-se em poucos segundos (MOORE, 1986).

Entre 700 – 920 °C a estrutura mantém-se estável, e a partir desta temperatura observa-se o início da declividade da curva apresentando um pico de máxima em 950 °C na curva da derivada. Este evento corresponde à formação de fase líquida entre os óxidos alcalinos fundentes – presentes em teores maiores que até a própria argila cinza – e a sílica e alumina da recém metacaulinita formada devido à pequena quantidade de caulinita identificada na areia.

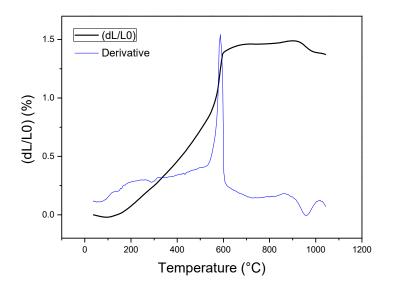


Figura 21 – Análise dilatométrica da areia.

O catalisador gasto foi analisado por meio da dilatometria e sua curva está demonstrada na Figura 22. Devido à sua constituição mineralógica, composto essencialmente por faujasita Y, o resíduo possui estabilidade térmica até cerca de 900 °C, em que há uma leve inclinação linear devido à dilatação térmica. Após essa temperatura, a curva sofre um repentino declive com contração linear total aproximadamente de 1,15%, evento este correspondente ao colapso da estrutura cristalina zeolítica, como reportado por Ullrich *et al.* (1989).

É relevante notar que o comportamento dilatométrico do catalisador gasto possui melhor compatibilidade com a argila cinza em comparação à areia. Além do coeficiente de dilatação térmica, calculado com auxílio do *Software Netzsch Thermal Analysis*, igual a 4,3 x 10⁻⁶ °C⁻¹ ser sensivelmente menor que o do quartzo (12,3 x 10⁻⁶ °C⁻¹)

⁶ °C⁻¹) (LIEBERMANN, 2003), o resíduo também não apresenta o problema da transformação alotrópica.

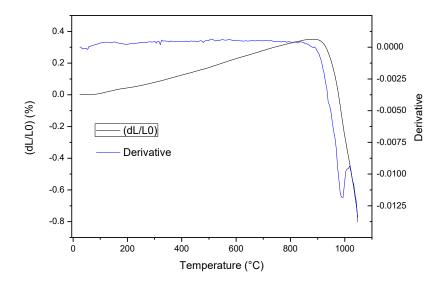


Figura 22 – Análise dilatométrica do catalisador gasto.

6.4. GRANULOMETRIA

As FigurasFigura 23Figura 24 demonstram a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e das formulações, respectivamente. Nestas figuras, as diferentes faixas de diâmetro dos grãos podem ser associadas à classificação argila, silte e areia, conforme preconiza Santos (1989) por meio da *International Society of Soil Science*. A fração argilomineral corresponde às partículas com diâmetro esférico equivalente <2 µm, a fração silte corresponde à faixa entre 2 – 20 µm e a fração areia corresponde às partículas >20 µm.

O termo plasticidade se refere ao comportamento desenvolvido pelo material quando se deforma permanentemente após a aplicação de uma força sem se romper, e mantém esta forma após a remoção da força. Isto é fundamental no processamento da cerâmica vermelha, em que a massa necessita apresentar resistência suficiente para permanecer na forma desejada após a conformação das peças (MURRAY, 2006). A plasticidade da argila permite que estes produtos possam ser conformados por extrusão, contribuindo para redução do custo de produção. Desta forma, constatase a importância desta propriedade para a cerâmica vermelha, principalmente por ser

um setor caracterizado por produtos de baixo valor agregado, onde o retorno financeiro é minimizado.

Devido ao reduzido tamanho dos argilominerais, eles apresentam uma elevada área superficial específica (SANTOS, 1989), por isso, exercem força de atração com as partículas de água, e estas permitem a lubrificação e deslizamento entre as partículas. Ou seja, a argila desenvolverá plasticidade quando houver água suficiente para cobrir toda a área superficial acessível dos argilominerais.

Por conseguinte, é possível notar na Figura 23 que a argila cinza possui elevado teor de argilominerais, apresentando um percentual de fração <2 µm de 61,2%. O excessivo teor de argilominerais na massa cerâmica acarretará dificuldades ou até mesmo impossibilitará o seu processamento. Vieira, Monteiro e Duailibi (2005) citam que isto se deve ao fato de que o aumento na plasticidade da massa induz no emprego de mais água para conformação. Desta maneira, será necessário fornecer mais energia na etapa de queima para eliminar a água de constituição dos argilominerais, e na secagem demandará mais tempo quando bem conduzida, ou acarretará defeitos, tais como trincas de secagem. Por isso, há a necessidade de controlar o teor de partículas finas, médias e grosseiras.

Como prática comum nas indústrias cerâmicas, os materiais não plásticos são utilizados quando necessita de adequação na plasticidade da massa. Eles agem reduzindo a quantidade de água interpartículas ou intercamadas disponíveis no produto conformado. Dentre eles cita-se o fesidspato, chamote (resíduos de cerâmica após processamento térmico), areia, filito e resíduos de mineração (VAN VLACK, 1973; MOTTA et al., 2002).

Como pode-se notar, ainda na Figura 23, a areia e o catalisador gasto possuem ausência de argilominerais. A areia possui distribuição granulométrica com 100% das partículas acima de 20 µm, e o catalisador gasto ainda possui pequeno percentual (2,7%) de fração silte (2-20 µm), e o restante (97,3%) de fração areia (> 20 µm). Logo, ambos materiais atuarão como redutores de plasticidade.

Verifica-se ainda que o resíduo (Figura 23) possui uma estreita faixa de distribuição granulométrica, com tamanhos de partículas variando basicamente entre 20 e 110 µm. Em contrapartida, a areia possui granulometria mais grosseira, com partículas variando entre 100 µm e 1 mm. Reduzido tamanho de partículas conduzem à maior eficiência das reações que regem os mecanismos de sinterização durante a etapa de queima (RAHAMAN, 2007). É provável que estas características favoreçam

a produção de adoquim, possibilitando uma textura mais fina e redução de defeitos associados, sobretudo, às partículas de quartzo de elevado tamanho.

Ao comparar a distribuição granulométrica das formulações (Figura 24), notase que possuem características semelhantes, com fração argila variando entre 45 e 54,5%; fração silte entre 14,3 – 15,6%; e fração areia entre 30 – 40,5%. Confirma-se, portanto, que a substituição da areia pelo catalisador gasto foi apropriada ao analisar a granulometria das massas cerâmicas.

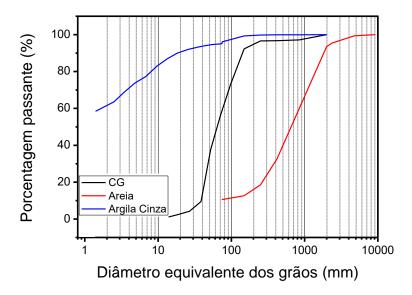


Figura 23 – Distribuição granulométrica das matérias-primas.

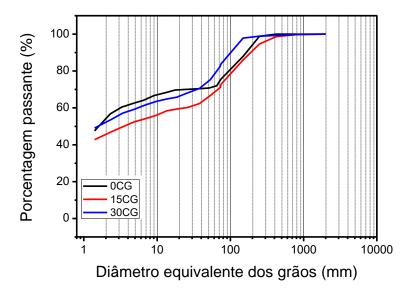


Figura 24 – Distribuição granulométrica das formulações.

O diagrama de Winkler, conforme Pracidelli e Melchiades (1997) é a ferramenta que auxilia na formulação da massa cerâmica. Este diagrama baseia-se na distribuição granulométrica das partículas, onde parte-se do princípio que partículas que apresentam tamanhos inferiores a 2 µm agem como matérias-primas plastificantes, por serem constituídas essencialmente por argilominerais, e as demais partículas agem como matérias-primas desplastificantes. Por isso, há a necessidade de controlar o teor de partículas finas, médias e grosseiras.

Por meio do diagrama de Winkler, Figura 25, é verificada a composição granulométrica da massa cerâmica e os tipos de produtos de acordo com esta composição, conforme preconizado por Pracidelli e Melchiades (1997). Dessa forma, é possível perceber que para cada tipo de produto é necessário obter composição granulométrica diferente. Os produtos com dificuldade de conformação, por exemplo, exigem elevada plasticidade, pois requerem a massa mais plástica para dar forma às curvas. Por sua vez, os tijolos maciços exigem que a massa cerâmica seja menos plástica, com maior teor de partículas grosseiras.

Ao analisar a Figura 25, identifica-se que o percentual de partículas com tamanho <2 μm está elevado para produção de cerâmica vermelha, confirmando, deste modo, a necessidade da mistura de matérias-primas. No entanto, mesmo com a adição de materiais redutores de plasticidade, areia e catalisador gasto, todas as formulações (0CG, 15CG e 30CG) situaram-se em pontos fora das regiões delimitadas no diagrama.

A área delimitada pela região D é a responsável para fabricação de adoquins. Assim, nota-se que, além da necessidade de se adicionar maior teor de matérias-primas não-plásticas, há também a necessidade de realizar uma mistura de argilas com intuito de aumentar o teor de fração silte (2-20 µm).

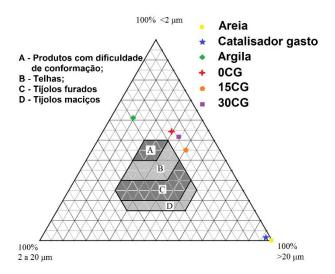


Figura 25 – Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e das formulações plotadas no diagrama de Winkler

6.4.1. PLASTICIDADE

A Figura 26 representa os resultados plotados em gráfico elaborado com os limites de plasticidade de Atterberg que delimita regiões de extrusão ótima e aceitável (MARSIGLI; DONDI, 1997). O limite de plasticidade (LP) indica a quantidade mínima de água necessária para que se atinja o estado de consistência plástico.

O limite de liquidez (LL) está associado à quantidade de água em que o material apresenta consistência de lama, excedendo, deste modo, a faixa de consistência plástica. Já o índice de plasticidade (IP) é a diferença entre LL e LP, indicando a faixa de consistência plástica. Santos (1989) afirma que o limite de plasticidade é um parâmetro de grande interesse tecnológico já que apresenta a quantidade de água mínima necessária para que uma argila ou misturas de argilas alcance a consistência necessária para sua conformação no estado plástico. Esta água adicionada à massa cerâmica atua de duas maneiras. Primeiramente, a água adicionada atua no preenchimento dos poros das partículas, sendo chamada de água intersticial. Já a segunda, localiza-se entre as partículas, facilitando a conformação das peças. Este tipo de água é denominado de água lubrificante, sendo que sua eliminação na etapa de secagem é responsável pela retração da peça.

Destaca-se que, apesar do diagrama de Winkler (Figura 25) indicar que nenhuma formulação estava adequada para fabricação de cerâmica vermelha, por meio da Figura 26, ao avaliar o prognóstico de extrusão, é possível notar que todas

as formulações se situam na área relacionada à extrusão ótima, e, como esperado, a argila cinza, por si só, não é adequada para extrusão.

Verifica-se também, que a substituição da areia pelo catalisador gasto acarretou o aumento do limite de plasticidade, indicando a necessidade da utilização de mais água para conformação dos produtos. A explicação para isto baseia-se no fato de que o resíduo possui alta porosidade intraparticular, característica própria das zeólitas, logo, essas cavidades absorvem maior teor de água, ficando menos água livre para realizar o deslizamento dos argilominerais durante a etapa de conformação.

Além disso, índices inferiores a 10% caracterizam materiais com dificuldade de conformação por extrusão, pois quanto menor o valor de IP, menor será a capacidade da massa cerâmica em suportar variações na umidade de conformação sem que atinja de lama, ou fique abaixo da consistência plástica (ABAJO, 2000). Logo, nota-se que todas as formulações se adequaram à essa recomendação.

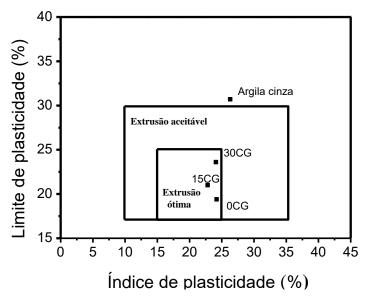


Figura 26 – Prognóstico de extrusão das formulações de acordo com Heystek (1964).

6.4.2. DENSIDADE

A densidade real dos grãos, determinada por picnometria, é de 2,52 g/cm³ para a argila, 2,64 g/cm³ para a areia e 2,62 g/cm³ para o catalisador gasto. Contudo, este método não é adequado para determinação da densidade de materiais porosos, tais como os catalisador para craqueamento catalítico fluido, pois o líquido é facilmente

absorvido pelo sólido, resultando então na densidade do esqueleto da estrutura e não a densidade do grão.

Uma forma mais coerente de comparar a densidade das três diferentes matérias-primas é por meio da densidade aparente, pois, para seu cálculo, considerase tanto o volume da porosidade intergranular quanto a porosidade intrapartículas, como no caso das zeólitas. Assim, verificou-se que a densidade aparente das matérias-primas varia de 1,66 g/cm³ para argila, 1,77 g/cm³ para areia e 0,73 g/cm³ para o catalisador gasto, valor este bem próximo ao encontrado na literatura (CHEN, 2012; RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017).

Outro método mais preciso utilizado para determinar a densidade de sólidos porosos, conhecida como densidade da partícula ou densidade envelopada (ASTM D3766), pode ser pela aplicação do princípio de Arquimedes, de acordo com a equação a seguir:

$$d_c^P = \left(\frac{m_S^P}{m_U - m_{AP}^P}\right) * d_L$$

Em que:

 d_c^P = densidade de um sólido poroso;

 m_s^p = massa do sólido poroso seco;

 m_U = massa do sólido poroso com os poros preenchidos por líquido;

 $m_{AP}^{P}=$ massa aparente do sólido poroso (com os poros preenchidos por líquido) imerso no líquido;

 $d_L =$ densidade do líquido.

O valor da d_c^P para o catalisador gasto é de 1,63 g/cm³, valor este próximo do encontrado por Oslon (1980). A baixa densidade dos grãos deste material deve-se, justamente, ao seu grande volume intragranular responsável por sua atividade catalítica.

6.4.3. DENSIDADE RELATIVA

Na Figura 27, encontra-se a densidade relativa dos corpos de prova conformados por extrusão para todas as formulações, quais sejam, a 0CG, 15CG e 30CG. Essa propriedade é medida por meio da relação entre a densidade do corpo de prova conformado e a densidade dos grãos que compõe o corpo de prova. Cabe lembrar que a formulação 0CG possui 70% de argila cinza e 30% de areia em sua

composição, a formulação 15CG possui 70% de argila cinza, 15% de areia e 15% de catalisador gasto e a formulação 30GC possui 70% de argila cinza e 30% de catalisador gasto.

A densidade relativa reflete o conceito de empacotamento dos grãos, ou seja, o quão próximo as partículas se encontram umas às outras. Esta propriedade permite avaliar o grau de porosidade intergranular da estrutura, sendo um importante parâmetro para se controlar no processamento cerâmico devido à sua correlação direta com diversas propriedades, tais como resistência mecânica e absorção de água, bem como com a eficiência da sinterização na etapa de queima.

É possível verificar que houve uma otimização do empacotamento ao substituir 30% da areia utilizada para compor a massa cerâmica padrão pelo catalisador, apresentando um aumento de aproximadamente 10%, resultado este proporcionado pela distribuição granulométrica do resíduo.

Outro ponto a se destacar é a influência que o maior grau de empacotamento exerce sobre as propriedades finais da cerâmica sinterizada. Quanto mais próximas estiverem as partículas, maior será a transferência de calor e, portanto, mais eficaz será o grau de sinterização. Além disso, quanto maior a densidade relativa, existirão mais pontos de contato entre as partículas sólidas e maior será a resistência mecânica do produto, além, é claro, da menor porosidade e, portanto, menor a absorção de água (RAHAMAN, 2007).

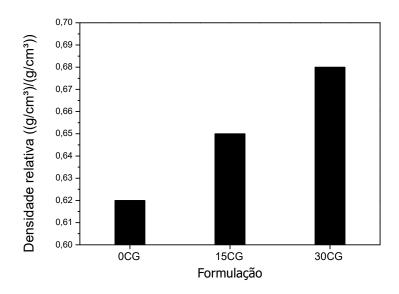


Figura 27 – Densidade relativa das formulações.

6.4.4. DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente de todas as formulações em função da temperatura de queima está representada na Figura 28. Nota-se que a temperatura de queima, que variou entre 650 a 950 °C, pouco influenciou na densidade aparente das peças, apresentando um mínimo incremento com o aumento da temperatura.

O fator que mais impactou na densidade das cerâmicas queimadas foi a substituição da areia pelo catalisador gasto, em que essa substituição levou ao decréscimo em média de 8,5% para a formulação 15CG e de 15,4% para a formulação 30CG. A redução da densidade de materiais sólidos, principalmente de materiais para construção civil, sem reduzir sua resistência mecânica, constitui uma constante busca na ciência dos materiais. Quanto maior a relação entre resistência mecânica e densidade, denominada de resistência mecânica específica, maior será a capacidade de um dado volume de material em resistir a aplicação de uma carga.

Por constituir-se de um material poroso, devido à baixa densidade das partículas de zeólita Y (principal componente do catalisador gasto), constata-se que, tal como esperado, há a tendência de redução da densidade aparente ao aumentar a participação do catalisador gasto na composição da massa cerâmica.

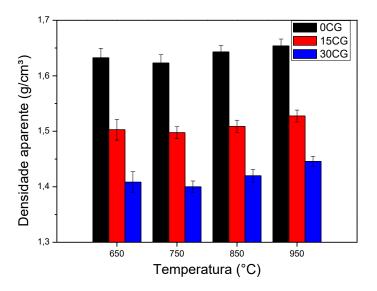


Figura 28 – Densidade aparente das formulações em função das temperaturas de queima.

6.4.5. RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA

A retração linear, definida como a variação do comprimento em relação ao comprimento inicial, em função da temperatura de queima das três formulações investigadas está representada na Figura 29. Esse teste verifica o grau de variação dimensional de produtos cerâmicos quando submetidos ao tratamento térmico (queima). Assim, permitem que os projetistas determinem o tamanho adequado do molde ou matriz, para que se atinja um tamanho pré-determinado do produto final. Além disso, deve-se haver um rígido controle desta propriedade, visto que a uniformidade dimensional é um dos requisitos de qualidade dos produtos cerâmicos.

Outro ponto a se destacar é que a retração das peças cerâmicas durante a queima é de grande importância tecnológica, porquanto permite avaliar a evolução microestrutural e o grau de sinterização ao qual os produtos foram submetidos. Para as cerâmicas policristalinas, o transporte de matéria pode ocorrer por pelo menos seis diferentes mecanismos, os quais definem o processo de sinterização no estado sólido, e há distinção entre os mecanismos que provocam a densificação e os mecanismos que não provocam a densificação. A força motora dos mecanismos de sinterização por fase sólida que promovem a densificação ocorre por meio da migração das vacâncias presentes na região côncava dos grãos para a sua região convexa. Isto permite reduzir a porosidade interpartículas e aumentar o tamanho da região fronteiriça entre os grãos, contribuindo para a retração do corpo cerâmico (RAHAMAN, 2007). O comportamento da retração linear de queima das formulações estudadas é compatível com a variação da temperatura de queima, uma vez que a temperatura aproximada de 650 °C é atingida, o primeiro estágio das reações de sinterização por densificação ocorre, criando variações dimensionais. No entanto, nesta fase inicial de sinterização, o grau de densificação é baixo, acarretando uma baixa retração linear.

Por outro lado, a sinterização de argilas cauliníticas – em temperaturas acima daquelas suficientes para formação da metacaulinita amorfa –, assim como materiais amorfos, quais não possuem fronteira de grãos bem definidas, os mecanismos de crescimento de pescoço e densificação ocorrem por fluxo viscoso (RAHAMAN, 2007). Como pode-se perceber, o aumento da temperatura acarreta o aumento da retração linear de queima, provavelmente devido à maior participação da formação de fase líquida no processo de sinterização.

É relevante notar também que a formulação contendo maior teor de catalisador gasto (30CG) apresentou as maiores médias para retração de queima, para a maioria das temperaturas avaliadas. Este comportamento é explicado pela maior perda ao fogo deste material em comparação à areia, tal como visto na composição química (Tabela 10). Este resultado também indica que para esta formulação, provavelmente, a sinterização foi mais eficiente.

Destaca-se, porém, que devido às diferenças da difusividade térmica para os diferentes minerais que compõem a massa cerâmica, bem como ao gradiente de temperatura existente entre a superfície e o interior do material, tensões são geradas no corpo cerâmico. Quanto maior a retração na peça durante a queima, maior será a tensão gerada, e caso essas tensões forem demasiadamente altas, o material pode não as suportar, gerando trincas e defeitos. Para tanto, Más (2002) sugere que para fabricação de cerâmica vermelha o valor máximo admissível para a retração linear de queima é de 2%, para que não haja tensões suficientes capazes de gerarem trincas no material queimado. Desta forma, observa-se que para todas as formulações e em todas as temperaturas de queima a retração linear ficou abaixo do limite recomendado.

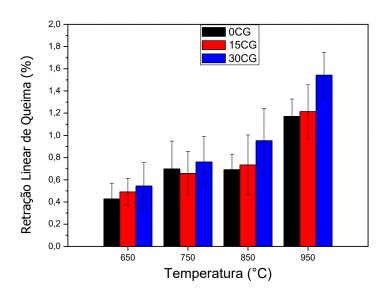


Figura 29 – Retração linear de queima das formulações em função da temperatura de queima.

6.4.6. ABSORÇÃO DE ÁGUA

Na Figura 30 estão representados os valores das médias e desvios padrão da absorção de água para as formulações em função da temperatura de queima. Notase que a temperatura de queima, variando entre 650 – 950 °C, pouco influenciou na absorção de água dos corpos de prova, propiciando uma pequena redução desta propriedade com o incremento da temperatura.

O mecanismo responsável pelo fechamento da porosidade, com consequente redução da absorção de água, em cerâmicas argilosas se dá por meio da formação de fluxo viscoso (RAHAMAN, 2007). No entanto, a temperatura praticada nas indústrias para produção de cerâmica vermelha situa-se abaixo da temperatura necessária para haver maior ativação das reações responsáveis pela formação da fase líquida, característica essa responsável pela maior absorção de água dos produtos desse segmento cerâmico.

Nota-se o efeito deletério que a substituição da areia pelo catalisador em equilíbrio provoca na absorção de água, aumentando-a. Este aumento foi na ordem de 13% para a formulação 15CG e de 20% para a formulação 30CG, em comparação à massa cerâmica padrão (0CG). Este aumento foi possivelmente provocado pela absorção de moléculas de água pelas cavidades zeolíticas presentes no catalisador gasto, já que, em comparação ao resíduo, a areia possui capacidade de absorção de água praticamente nula.

Destaca-se que atendendo às normas vigentes para classificação de pavimentos intertravados de base argilosa (adoquins), por meio deste parâmetro (absorção de água), somente foi possível classificar os produtos para uso de pedestres e tráfico veicular leve em interiores. Ou seja, local com intemperismo nulo ou desprezível, sendo classe NX de acordo com ASTM C902 (2014) e classe III de acordo com NTC 3829 (2014).

Por fim, destaca-se que a utilização do catalisador gasto não modificou uma eventual classificação normativa para fabricação de adoquins em relação ao parâmetro absorção de água, já que assim como a massa padrão (0CG), todas as formulações situaram-se acima de 17% de absorção de água para todas as temperaturas avaliadas.

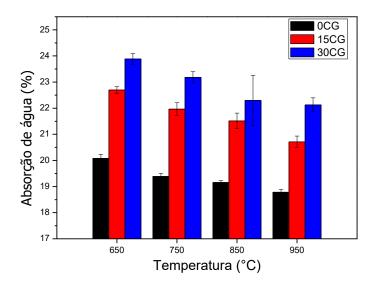


Figura 30 – Absorção de água das formulações em função da temperatura de queima.

6.4.7. RESISTÊNCIA MECÂNICA

6.4.7.1. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 31 representa a variação da resistência à compressão das formulações em função da temperatura de queima. Nota-se que o aumento da temperatura influenciou positivamente a resistência dos corpos de prova, levando ao incremento de 187% para a formulação 0CG, 195% para a 15CG e 203% para 30CG, ao comparar as temperaturas entre 950 °C e 650 °C. Este aumento deve-se aos mecanismos de sinterização, os quais conduzem à ligação e crescimento do pescoço entre as partículas, no que concerne à sinterização por fase sólida em temperaturas inferiores, e à formação de fluxo viscoso em temperaturas maiores (KANG, 2005, RAHAMAN, 2007).

A resistência à compressão foi maior para as amostras contendo maior teor de catalisador gasto na composição, para todas as temperaturas de queima avaliadas. Havendo aumento em média, respectivamente, de 14% e 35% para as formulações 15CG e 30CG em relação à massa padrão (0CG), e de 18% da formulação 30CG em relação à 15CG. A razão para isto se deve ao efeito deletério que as partículas de quartzo causam nas cerâmicas. Tal como explicado anteriormente, este mineral possui o coeficiente de dilatação térmica (12,3 × 10-6 °C-1) muito superior ao da

matriz cerâmica (3,0 × 10-6 °C-1), gerando tensões internas no material. Além disso, sua estrutura cristalina experimenta a transformação alotrópica reversível de quartzo α para β com variação volumétrica, sendo também um fator que potencializa a geração de tensões, e, consequentemente, contribui para a formação de microtrincas (BRUHNS; FISCHER, 2001; LIEBERMANN, 2003; STUBNA, 2007). Assim, a ausência de quartzo nas amostras de catalisador gasto, tal como verificado na análise mineralógica (Figura 16), foi, possivelmente, o principal fator responsável pela maior resistência mecânica das amostras contendo o resíduo.

Em relação à adequação dos produtos às normas americana e colombiana para pavimentos intertravados de base argilosa, verifica-se que somente a partir de 950 °C é possível fabricar produtos com a massa cerâmica padrão (0CG) que se adequam à classificação de médio intemperismo (MX) e sem intemperismo (NX) para trânsito de pessoas e tráfico veicular leve, e à subclasse III também para trânsito de pessoas e tráfico veicular leve, em relação ao parâmetro resistência à compressão para ASTM C902 (2014) e NTC 3829 (2014), respectivamente.

Em contrapartida, a partir de 750 °C já é possível fabricar adoquins utilizando a formulação 30CG que se adequam às classes citadas no parágrafo anterior, e em 850 °C ambas as formulações contendo resíduo (15CG e 30CG) também se tornam apropriadas.

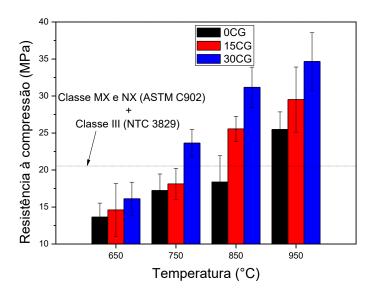


Figura 31 – Resistência à compressão das formulações em função da temperatura de queima.

6.4.7.2. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

De forma complementar, foi realizado o teste de resistência à flexão por três pontos e os resultados estão plotados na Figura 32. Nota-se que, assim como no ensaio de compressão, há a tendência do aumento da resistência à flexão com o aumento do teor de resíduo na composição das formulações, confirmando o real potencial do uso do catalisador gasto como matéria-prima para fabricação de pavimentos intertravados de base argilosa.

Outro ponto a se destacar é que houve o aumento da resistência mecânica com a incorporação do resíduo, ainda que sua utilização tenha reduzido a densidade aparente. O aumento da relação entre resistência mecânica e densidade aparente, denominado resistência mecânica específica, é um excelente resultado para a indústria cerâmica, já que é possível fabricar produtos mais resistentes e ao mesmo tempo leves.

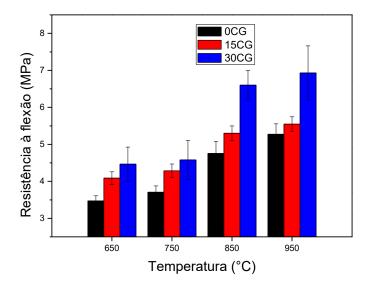


Figura 32 – Resistência à flexão por três pontos das formulações em função da temperatura de queima.

6.4.8. ÍNDICE DE ABRASÃO (IA)

Na Tabela 12 está representado os resultados para o índice de abrasão para as formulações estudadas em cada temperatura de queima. É sensato lembrar que a norma ASTM C902 (2014) classifica os pavimentos argilosos em subclasses, de

acordo com o índice de abrasão, tal como representado na Tabela 13. Os quais variam entre extensa abrasão (tipo I) – podendo ser empregados em calçadas e entradas de garagem em espaços públicos; abrasão intermediária (tipo II) – podendo ser utilizados em calçadas e entradas de garagem de condomínios; e, por último, abrasão baixa (tipo III) – devem ser usados em pisos residenciais.

Observa-se, portanto, que apenas as formulações 30CG (queimada em 850 e 950 °C) e 15CG (queimada em 950 °C) atendem à uma classe de abrasividade exigida pela norma. Sendo ela o Tipo III, ou seja, adoquins expostos à baixa abrasão, com sua aplicação indicada para tráfego veicular leve e de pessoas em pisos e quintais de casas unifamiliares. Sendo que a formulação padrão não foi capaz de atingir o mínimo de IA exigido, que é de 0,5 em todas as temperaturas de queima avaliadas.

Tabela 12 – Índices de abrasão das formulações em função da temperatura de queima

	IA			
Temperatura de queima	0CG	15CG	30CG	
650 °C	1,02	1,07	1,02	
750 °C	0,78	0,84	0,68	
850 °C	0,72	0,58	0,49	
950 °C	0,51	0,48	0,44	

Tabela 13 – Índices de abrasão requerida pela ASTM C902 (2014)

	IA
Tipo I	0,11
Tipo II	0,25
Tipo III	0,50

6.4.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV das partículas de catalisador gasto com 300X e 1.000X de aumento estão demonstradas na Figura 33 (a) e (b), respectivamente. As partículas possuem formato que se aproximam da forma esférica, podendo ser observadas partículas com diâmetros de aproximadamente 0,045 a 0,12 mm. A observação do tamanho destas partículas é consistente com os resultados obtidos na análise de distribuição de tamanho de partículas (Figura 23). Ainda é possível observar fases amorfas nas

superfícies dos grãos do catalisador gasto, sendo provavelmente fases oriundas do processo de catálise petroquímico.

As fotomicrografias da formulação 0CG queimada nas temperaturas de 650 a 950 °C estão representadas nas Figuras 34 a 37. Recorda-se que esta formulação é composta por 70% de argila cinza e 30% de areia, sendo assim, é possível notar, em todas as figuras, grãos de quartzo circundados pela matriz cerâmica amorfa. Como visto nos resultados anteriores, o quartzo é um mineral que não participa efetivamente no processo de sinterização na faixa de temperatura de queima da cerâmica vermelha. Por isso os grãos são preservados, sendo possível de vê-los até na temperatura de 950 °C. Destaca-se, nesta formulação, a baixa aderência das partículas de quartzo envoltas na matriz cerâmica, sendo possível observar fendas em toda a fronteira do grão. Essas fendas podem ser tonar concentradoras de tensão, reduzindo a resistência mecânica dos produtos queimados.

Por sua vez, as Figuras 38 a 41 representam as micrografias da formulação 15CG queimada nas temperaturas de 650 a 950 °C. Convém recordar que a formulação 15CG é composta por 70% de argila cinza, 15% de areia e 15% de catalisador gasto. Nota-se que em temperaturas inferiores 650 e 750 °C, Figuras 38 e 39, respectivamente, ambos os grãos de quartzo e de catalisador gasto estão preservados, evidenciando que nesta temperatura a reação de sinterização é pouco presente. Já nas temperaturas de 850 e 950 °C, Figuras 40 e 41, respectivamente, e principalmente nesta última, é possível observar que as partículas do resíduo já se encontram mais consolidada na matriz cerâmica, demonstrando que os mecanismos de sinterização atuam de forma mais eficiente no resíduo em comparação com o quartzo.

Outrossim, ainda em relação à formulação 15CG (Figuras 38 a 41), em cada temperatura de queima foi realizada uma fotomicrografia capaz de demonstrar a partícula isolada do catalisador gasto e do quartzo em aumento de 1.000X, além da superfície como um todo no aumento de 300X. Destaca-se que entre a fronteira das partículas do resíduo e a matriz amorfa, não possuem fendas ou microtrincas, observação esta não possível de ser feita em relação às partículas de quartzo. Isto demonstra que a maior resistência mecânica das formulações contendo resíduo (15CG e 30CG) em comparação à formulação padrão (0CG), deve-se ao efeito deletério da presença do quartzo.

As Figuras 42 a 45 demonstram as micrografias das cerâmicas contendo 70% de argila cinza e 30% de catalisador gasto – formulação 30CG – para as temperaturas de queima entre 650 e 950 °C. Nota-se o efeito proeminente que o aumento da temperatura acarreta na matriz cerâmica, produzindo, em temperaturas maiores, uma superfície mais fina e regular. É possível observar também que em 950 °C as partículas do catalisador gasto estão mais consolidadas e envoltas pela matriz, onde, por vezes, suas fronteiras se confundem. Observações estas condizentes com os resultados da resistência mecânica, Figuras Figura 31 e Figura 32, qual verificou-se aumentos consideráveis na resistência com o incremento da temperatura de queima.

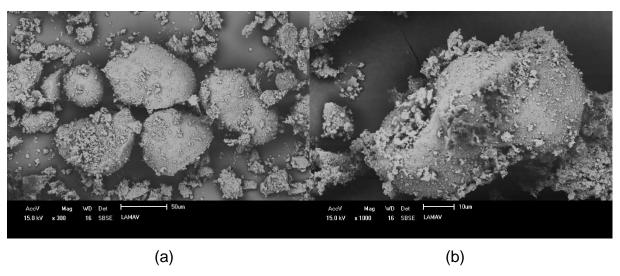


Figura 33 – Fotomicrografia de partículas de catalisador gasto com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b)

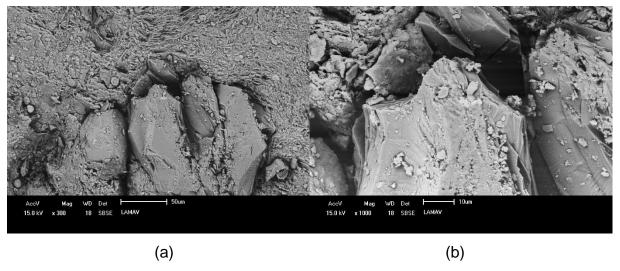


Figura 34 – Fotomicrografia da formulação 0CG queimada em 650 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b)

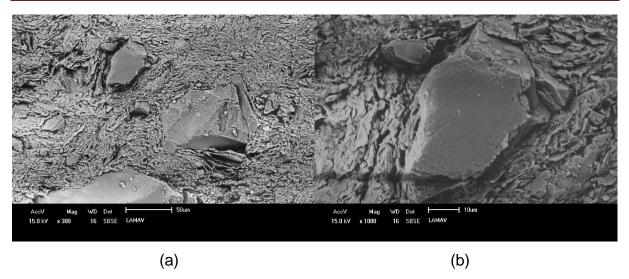


Figura 35 – Fotomicrografia da formulação 0CG queimada em 750 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b)

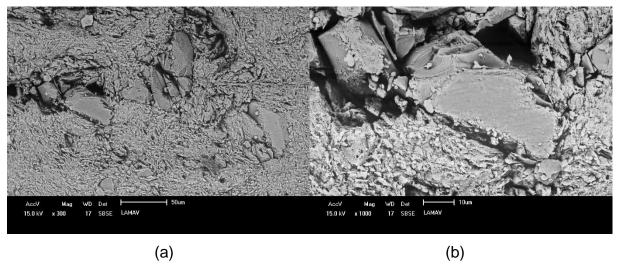


Figura 36 – Fotomicrografia da formulação 0CG queimada em 850 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b)

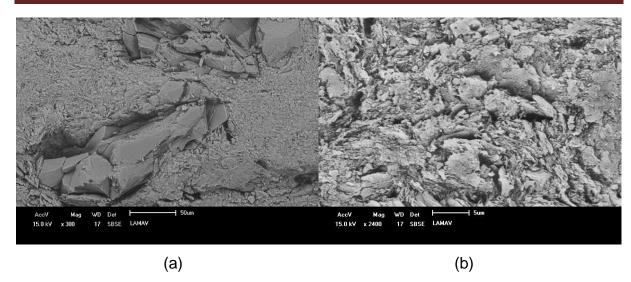


Figura 75 – Fotomicrografia da formulação 0CG queimada em 950 °C com ampliação de 300X (a) e 2,400X (b)

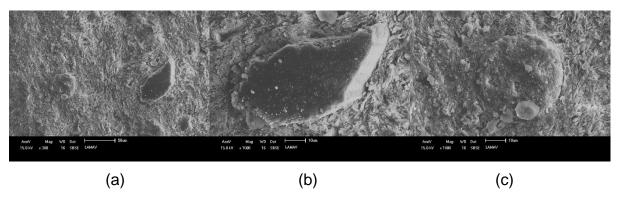


Figura 38 – Fotomicrografia da formulação 15CG queimada em 650 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X para partícula de quartzo (b) e catalisador gasto (C)

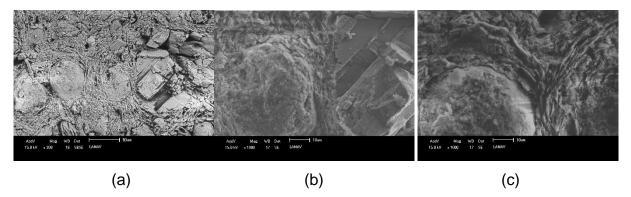


Figura 39 – Fotomicrografia da formulação 15CG queimada em 750 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X para partícula de quartzo (b) e catalisador gasto (C)

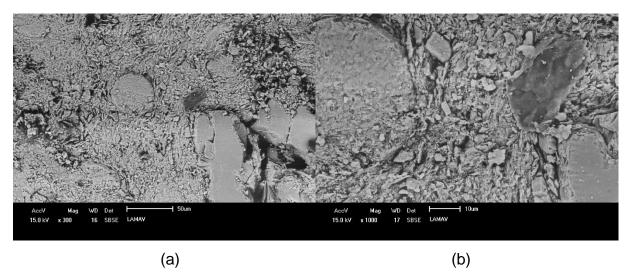


Figura 40 – Fotomicrografia da formulação 15CG queimada em 850 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X demonstrando partículas de quartzo e de catalisador gasto (b).

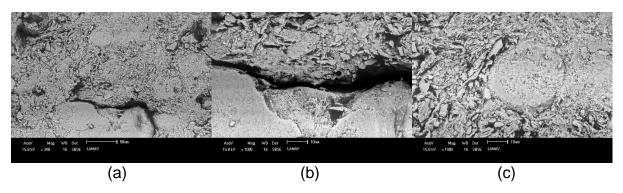


Figura 41 – Fotomicrografia da formulação 15CG queimada em 950 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X para partícula de quartzo (b) e catalisador gasto (C)

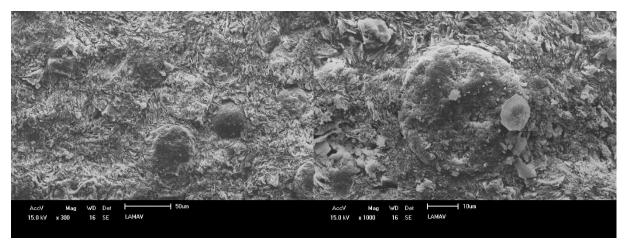


Figura 42 – Fotomicrografia da formulação 30CG queimada em 650 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b).

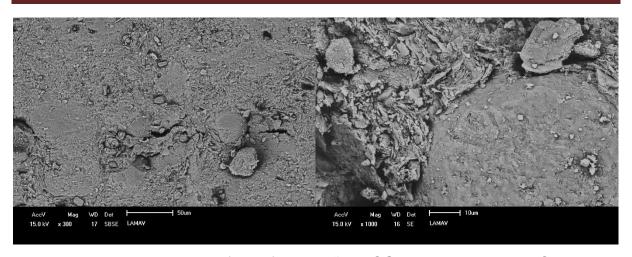


Figura 43 – Fotomicrografia da formulação 30CG queimada em 750 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b).

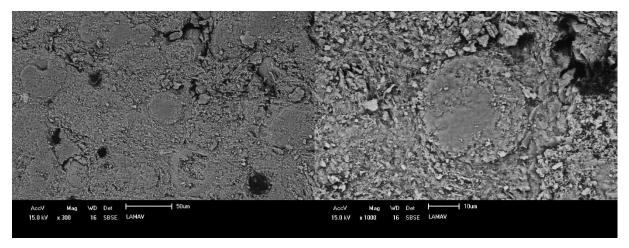


Figura 44 – Fotomicrografia da formulação 30CG queimada em 850 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b).

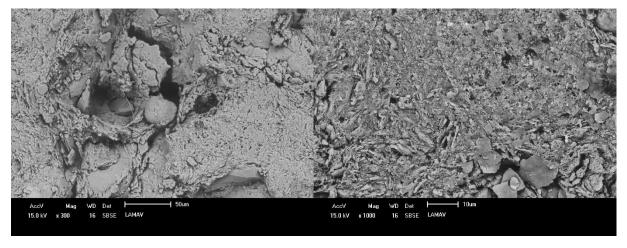


Figura 45 – Fotomicrografia da formulação 30CG queimada em 950 °C com ampliação de 300X (a) e 1.000X (b).

6.5. ANÁLISE AMBIENTAL

Para verificação da adequação ambiental para utilização do catalisador gasto como matéria-prima para a indústria cerâmica, foram realizados os ensaios de lixiviação e solubilização do catalisador gasto, ambos os ensaios foram realizados seguindo as normas brasileiras NBR 10005 e NBR 10006. Os resultados dos ensaios estão plotados na Tabela 14 em conjunto com os limites exigidos pela legislação brasileira para classificação de resíduos sólidos, a NBR 10004 (ABNT, 2004).

Pode-se verificar que para todos os parâmetros avaliados, tanto para o ensaio de lixiviação, quanto para o de solubilização, os valores obtidos ficaram abaixo dos limites máximos exigidos pela norma brasileira. Assim, foi certificado que o resíduo possui classificação II B, ou seja, é um resíduo não-perigoso e não-inerte. Dessa forma, não foi necessário realizar os mesmos testes para as cerâmicas contendo resíduo, já que, por si só, o resíduo sozinho não apresentou parâmetros acima dos limites estabelecidos.

Tabela 14 – Solubilização e lixiviação do catalisador gasto

Parâmetros	Solubilizado	Limite máximo (ABNT, 2004)	Lixiviado	Limite máximo (ABNT, 2004)
i didilictios	Concentração (mg/L)		Concentração (mg/L)	
Ag	-	0,05	-	5,0
Al	-	0,2	-	-
As	-	0,01	0,22	1,0
Ba	0,02	0,7	0,02	70,0
Cd	-	0,005	-	0,5
Cr	-	0,05	-	5,0
Cu	-	2,0		
Fe	-	0,3		
Hg	-	0,001	-	0,1
Mn	-	0,1	-	-
Na	67,9	200,0	-	-
Pb	-	0,01	-	1,0
S	38,38	-	-	-
SO ⁴	115,35	-	-	-
CI	13,0	-	-	-
F	-	-	-	-
Se	0,01	0,01	-	1,0
Zn	0,09	5,0	-	-

7. CONCLUSÕES

Foi comprovado, neste trabalho, que o ramo industrial da cerâmcia vermelha proporciona condições para a destinação técnica e ambientalmente correta do catalisador gasto como matéria-prima para produção de pavimentos intertravados de base argilosa, proporcionando benefícios ambientais inestimáveis.

Para verificar a viabilidade da substituição da areia presente na massa argilosa para fabricação de adoquins pelo catalisador gasto – resíduo da catálise do petróleo –, as matérias-primas foram caracterizadas por diferentes métodos.

Por meio da fluorescência de raios X, verificou-se que a argila cinza é composta por 77,8% de SiO₂ e Al₂O₃, possui alta perda ao fogo e baixo teor de óxidos alcalinos fundentes. A composição química da areia indica que este material é composto basicamente por óxido de silício (86,66%), e o catalisador gasto possui Al₂O₃ e SiO₂ como óxidos principais, com participação total de 92%, e ambos possuindo baixa perda ao fogo. Foi verificado também pequeno percentual de óxido de vanádio (0,58%) no catalisador gasto, proveniente do craqueamento do petróleo.

Por meio da técnica de difração de raios-X, foi identificado que a argila é constituída principalmente por caulinita e quartzo, apresentando ainda picos de difração relativos a outros minerais acessórios, como muscovita e gibbsita. A areia é constituída basicamente por quartzo, com discretos picos relacionados à caulinita e feldspatos potássicos. Por sua vez, o catalisador gasto demonstrou ser uniminerálico, tendo sido identificada apenas a faujasita como fase cristalina presente.

As análises térmicas demonstraram que o quartzo pode ser prejudicial no que concerne à resistência mecânica dos produtos. Foi verificado que este mineral possui coeficiente de dilatação térmica muito superior ao da matriz cerâmica e sofre transformação alotrópica reversível com aumento de volume durante o aquecimento. Porquanto, o catalisador gasto demonstrou ser mais compatível com o processamento cerâmico, já que possui coeficiente de dilatação térmica linear 4x menor que o do quartzo e não apresenta o fenômeno de alotropia cristalina, além de ter sido identificado reações de sinterização em temperaturas compatíveis com a queima de cerâmica vermelha.

Por meio da distribuição granulométrica das matérias-primas foi verificado que para fabricação de adoquins utilizando a argila cinza, é necessário a adição de matérias-primas grosseiras. Sendo assim, a utilização tanto da areia quanto do

catalisador gasto demonstrou ser a opção correta, ainda que seja necessário a adição de matérias-primas de composição siltosa.

Apesar do diagrama de Winkler demonstrar não ser viável tanto a utilização da massa padrão (não contendo resíduo) quanto das formulações contendo resíduo para produção de tijolos maciços, o ensaio de plasticidade provou serem massas cerâmicas apropriadas, em que todas elas se situaram na região de extrusão ótima.

A viabilidade do uso do catalisador gasto como matéria-prima para produção de adoquins foi verificada por meio de ensaios tecnológicos, de acordo com as conclusões a seguir.

A densidade relativa provou que houve uma otimização do empacotamento ao substituir 30% da areia utilizada para compor a massa cerâmica padrão pelo catalisador gasto, apresentando um aumento de aproximadamente 10%.

A densidade aparente foi reduzida com o aumento da participação do resíduo na massa cerâmica, havendo uma redução de até 15% da formulação contendo 30% de catalisador gasto em comparação à massa cerâmica padrão.

A verificação da retração linear de queima demonstrou que a formulação contendo maior teor de catalisador gasto (30CG) apresentou as maiores médias para retração de queima, para a maioria das temperaturas avaliadas.

A absorção de água foi prejudicada por meio da substituição da areia pelo catalisador gasto, aumentando-a em 20% ao comparar a formulação contendo 30% de resíduo em relação à massa cerâmica padrão – sem resíduo. Apesar disso, destaca-se que atendendo às normas internacionais para classificação de pavimentos intertravados de base argilosa, por meio deste parâmetro (absorção de água), a utilização do catalisador gasto não modificou uma eventual classificação normativa. Sendo assim, foi possível classificar os produtos para uso de pedestres e tráfico veicular leve em interiores, ou seja, local com intemperismo nulo ou desprezível.

A resistência mecânica dos corpos de prova foi medida tanto pelo ensaio de compressão quanto pelo ensaio de flexão por três pontos. Foi identificado que em ambos os testes, a resistência mecânica dos produtos aumentou com o incremento da participação do catalisador na massa cerâmica. Logo, é possível concluir que houve um aumento da resistência mecânica específica das formulações contendo resíduo, já que foi identificado o aumento da resistência mecânica e a redução da densidade aparente. Em relação às normas internacionais para produção de adoquins, considerando a resistência mecânica à compressão como parâmetro,

CONCLUSÕES

verifica-se que somente a partir de 950 °C é possível fabricar produtos com a massa cerâmica padrão (0CG) que se adequam à classificação de médio intemperismo (MX) e sem intemperismo (NX) para trânsito de pessoas e tráfico veicular leve. Em contrapartida, a partir de 750 °C já é possível fabricar adoquins utilizando a formulação contendo 30% de resíduo (30CG) que se adequam às classes citadas anteriormente, e em 850 °C ambas as formulações contendo resíduo (15CG e 30CG) também se tornam apropriadas para as mesmas classes normatizadas.

Em relação ao índice de abrasividade, observou-se que apenas as formulações contendo o catalisador gasto atendem à uma classe de abrasividade exigida pela norma. Sendo ela o Tipo III, ou seja, adoquins expostos à baixa abrasão, com sua aplicação indicada para tráfego veicular leve e de pessoas em pisos e quintais de casas unifamiliares. Sendo que a formulação padrão não foi capaz de atingir o mínimo exigido para este índice em todas as temperaturas de queima avaliadas.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi demonstrado o efeito deletério da areia na massa cerâmica, devido à baixa interação entre as partículas de quartzo e às microtrincas formadas por este mineral.

Em relação ao ensaio ambiental, pôde-se verificar que para todos os parâmetros avaliados, tanto para o ensaio de lixiviação, quanto para o de solubilização, os valores obtidos ficaram abaixo dos limites máximos exigidos pela norma brasileira. Assim, foi certificado que o resíduo possui classificação II B, ou seja, é um resíduo não-perigoso e não-inerte. Dessa forma, não foi necessário realizar os mesmos testes para as cerâmicas contendo resíduo, já que, por si só, o resíduo sozinho não apresentou parâmetros acima dos limites estabelecidos.

- ABCP ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Manual Técnico para implementação Habitação 1.0**. 2014. Disponível em: http://www.abcp.org.br. Acesso em: 23 junho 2014.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR Norma Brasileira Registrada n. 10.004 **Resíduos Sólidos/Classificação**, 2004.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR Norma Brasileira Registrada n. 15.310 **Componentes cerâmicos Telhas Terminologia, requisitos e métodos de ensaio**, 2009.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR Norma Brasileira Registrada n. 15.953 **Pavimento intertravado com peças de concreto: Execução**, 2011.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR Norma Brasileira Registrada n. 9.781 **Peças de concreto para pavimentação: Especificação e métodos de ensaio**, 2013.
- Abraham, H. **Asphalts and Allied Substances**. Van Nostrand Scientific Publishers, New York. 1945.
- Acchar, W.; Rulf, B. M.; Segadães, A. M. Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 657-60, 2009.
- Amaral, L. F. **Formulação de massa cerâmica para fabricação de telhas**. 2016. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro Campos dos Goytacazes.
- Anabtawi, J. A.; Redwan, D. S.; Al-Jarallah, A. M.; Aitani, A. M. Advances in the Chemistry of Catralytic Reforming of naphtha. **Fuel Science and Technology International**, v. 9, p. 1-23, 1991.
- ANP, Portaria Nº 009 de 21 de janeiro de 2000. **Agência Nacional do Petróleo**, Rio de Janeiro, 2000.
- ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1272 - Standard Specification for Heavy Vehicular Paving Brick**. 2014.
- ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C62** Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale). 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C902** - Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick. 2014.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4175** - Standard Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. 2014.

Babisk, M. P.; Altoé, T. P; Oliveira, H. J. L.; Prado, U. S.; Gadioli, M. C. B.; Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F. Properties of Clay Ceramic Incorporated with Red Mud. **Materials Science Forum (Online)**, v. 798-799, p. 509-513, 2014.

Balci, S. Thermal Decomposition of Sepiolite and Variations in Pore Structure With and Without Acid Pre-treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 1996, v.66, p.72–78.

Beltramini, J. N.; Wessel, T. J.; Datta, R. Deactivation of the metal and acid functions of Pt/Al₂O₃ reforming catalyst by coke formation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 68, p.119-126, 1991.

Camargo, A. C.; Portela, J. C. S.; Yoshimura, H. N. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixiviante, Parte 1: Avaliação das Características Físicas. **Cerâmica Industrial**. v. 10, n. 2, p. 39-46, 2005.

Carvalho, J. P. R. G. Estudo dos parâmetros técnicos do adoquim cerâmico com incorporação de resíduo de rocha ornamental. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Campos dos Goytacazes.

Chen, H. L.; Tseng, Y. S.; Hsu, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, n. 6, p. 657-664, 2003.

Chen, L. Producing Marketable Construction Products Using Industrial Solid-Waste Materials Generated From Energy-Related Process. 2012. 193 p. Tese (Doutorado em Ciências em Recursos Naturais e Ambientais) – Universidade de Illinois – Urbana.

Cheng, H.; Liu, Q.; Yang, J.; Ma, S.; Frost, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes - A review. **Thermochimica Acta**, 2012, v.545, p.1–13.

Clifton, R. A. **Natural and synthetic zeolites**. Bureau of mines information – Information circular 9140, 1987.

Cruz, L. O. M. Pavimento Intertravado de Concreto: Estudo dos Elementos e Métodos de Dimensionamento. 2003. 281p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro.

DRM – Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro – Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico, Energia, Indústria e Serviços. **Panorama Mineral do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro – RJ. 2012. 259 f.

EPA - Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil. Technology Innovation Office, Washington, 1998.

Faria, E. F. Concretos autodensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (ECat) de refinarias de petróleo. 2012. 222p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro.

Faria, K. C. P.; Holanda, J. N. F. Thermal behavior of ceramic wall tile pastes bearing solid wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2016, v. 123, p. 1119-1127.

GÂNDARA, V. **Prémio de Arquitectura – Tijolo Face à vista Cerâmica Vale da Gândara 2010-2011**. Disponível em: http://www.valegandara.com. Acesso em: 20 julho 2014. 2012.

Garcia, L. P.; Cruz, R. T.; Bragança, S. R. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. **Cerâmica**, v. 55, p. 145-150, 2009.

Goméz, E. M. Z. El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (fcc) como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón. 2007. 328 p. Tese (Doutorado em engenharia de construção e projetos de engenharia civil) – Universidade Politécnica de Valência – Valência.

Goodson, S. About API Gravity. Standards Associate, 1992.

Grim, R. E. **The mineral Concept**, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 44, n. 9, p. 687-692, 1965.

Guisnet, M.; Cerqueira, H.; Figueiredo, J.; Ribeiro, F. **Desactivação e** regeneração de catalisadores. Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa, 2008.

Guzlena, S.; Sakale, G.; Certoks, S.; Grase, L. Sand size particle amount influence on the full brick quality and technical properties. **Construction and Building Materials**, 2019, v.220, p.102–109.

- Hsu, C. S.; Robinson, P. R. **Practical Advances in Petroleum Processing**, Springer Science, New York. 2006.
- ICONTEC. NTC NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. (2004). Adoquin de arcilla para trânsito peatonal e vehicular liviano, NTC 3829, 2004.
- ICONTEC. NTC NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. (2004). Adoquin de arcilla para tráfico vehicular pesado, NTC 5282, 2004.
- Kang, S. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. Butterworth-Heinemann, 2005. 407p.
- Li, Z.; Xie, K.; Slade, R. C. T. Studies of the interaction between CuCl and HY zeolite for preparing heterogeneous Cul catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 2001, v.209, p.107–115.
- Liebermann, J. Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators, part 1. **American Ceramic Society Bulletin**, 2001, v. 80, p. 37–42.
- Liebermann, J. Microstructure properties and product quality of strength stressed high-voltage insulators. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, 2003; p. 39-46.
- Luz, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: Cetem, 1995.
- MacKenzie, K. J. D.; Temuujin, J.; Okada, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. **Thermochimica Acta**, 1999, v.327, p.103–108.
- Mariano, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. 2001. Dissertação (Mestrado em planejamento energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro RJ.
- Marsigli, M.; Dondi, M. Plasticitá delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggiatura. **L'Industria dei Laterizi**, 1997, v.46, p.214–222.
- Más, E. **Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha**. São Paulo: Editora Pólo Produções Ltda, 2002.
- Mendonça, L. A. Estudo da Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a Partir de Zeólitas Desativadas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2005, Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro.
- Moore, G. S. M. The α - β inversion in quartz and the effects of structural damage. **Phase Transitions**, 1986, v.7, p.25–40.

- Morais, A. S. C.; Vieira, C. M. F.; Sánchez, R. J.; Monteiro, S. N.; Candido, V. S.; Ferreira, C. L. . Fluorescent Lamp Glass Waste Incorporation into Clay Ceramic: A Perfect Solution. **JOM (Warrendale)**, v. 68, p. 2214-2225, 2016.
- Motta, J. F. M.; Cabral Jr., M.; Tanno, L. C.; Zanardo, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, 2002, v. 7, n. 1, p. 33-40.
- Naga, S. M.; El-Maghraby, A. Industrial waste as raw materials for tile making. *Silicates Industriels*. v. 68, p. 89-92, 2003.
- Nan, S.; Fang, H. Y.; Chen, Z. H.; Liu, F. S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773-1783, 2000.
- Norton, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher. 323 p. 1973.
- Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Pileggi, R. G.; Pandolfelli, V. C. **Dispersão e** empacotamento de partículas **Princípios e aplicações em processamento** cerâmico. Fazendo Arte: São Paulo. 2000.
- Olson, D. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. **Journal of Catalysis**, 1980, v.61, p.390–396.
- Parkash, S. **Refining Processes Handbook**. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands. 2003.
 - Petrobras. Processos de refino Craqueamento Catalítico. 2003.
- Pinheiro, R. M. **Desenvolvimento de pavimento argiloso extrudado: adoquim cerâmico**. 148p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, Campos dos Goytacazes/RJ. 2012.
- Prado, U. S.; Martinelli, J. R.; Souza, J. A. S.; Silva, L. L. Utilização do refugo de catalisador usado nas unidades petroquímicas de craqueamento catalítico fluído (FCC) na composição de fritas cerâmicas. In **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas, PE, 2011.
 - Rahaman, M. N. Sintering of ceramics. CRC Press, 2007. 392 p.
- Ramezani, A.; Emami, S. M.; Nemat, S. Reuse of Spent FCC Catalyst, Waste Serpentine and Kiln Rollers Waste for Synthesis of Cordierite and Cordierite-mullite ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, 2017, v.383, p.177-185.

Ramli, N. A. S.; Amin, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015, v.163, p.487–498.

Redaoui, D.; Sahnoune, F.; Heraiz, M.; Belhouchet, H.; Fatmi, M. Thermal decomposition kinetics of Algeerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2017b, v.27, p.1849–1855.

Redaoui, D.; Sahnoune, F.; Heraiz, M.; Raghdi, A. Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite Al(OH)3 by thermogravimetric analysis. **Acta physica polonica. Special issue of the 6th international congress & exhibition (APMAS2016)**, Malask, Istanbul, Turkey, 2017a, v.131.

Riter, A.; Vieira, C. M. F.; Candido, V. S.; Monteiro, S. N. Microstructural Analysis of Clay Ceramic Added with Blast Furnace Sludge. **Materials Science Forum** (Online), v. 775-776, p. 718-723, 2014.

Roedder, E. Silicate melt systems. **Physics and Chemistry of the Earth**, 1959, v.3., p.224-297.

Sadeghbeigi, R. Fluid catalytic cracking handbook – Design, operation, and troubleshooting of FCC facilities. Houston, TX: Gulf Professional Publishing, 2000. 384 p.

- Santos, O. C. Formulação de bloco intertravado cerâmico com adição de resíduos urbanos e industriais. 2013. 178 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN. Natal-RN.
- Santos P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. 408.91p.
- Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B. Structure and properties of mullite—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, 2007, v. 28(2), p. 329-344.
- Speight, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2014.
- Speight, J. G.; Ozum, B. **Petroleum Refining Processes**. Marcel Dekker, New York. 2002.
- Stubna, I., Trník, A., Vozár, L. Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles. **Ceramics International**, 2007, v. 33, p. 287–91.

Trocheza, J. J.; Guitérreza, R. M.; Riverraa, J.; Bernalb, S. A. Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios. **Materials Construction**, v. 65, 2015.

Ullrich, B.; Adolphi, P.; Zwahr, H.; Schomburg, J. Derivative dilatometric study of natural zeolites. **Zeolites**, 1989, v.9, p.412–417.

UNE-NE – Normalización Española 1344. **Adoquines de arcilla cocida. Especificaciones y métodos de ensayo**. 2015.

Valt, R. B. G.; Gabriel, E. M.; Kaminari, N. M. S.; Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. A. Adsorção de chumbo em catalisador de craqueamento catalítico termodinamicamente estável. In **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.** 2010. Campina Grande – Paraíba, Brasil.

Van Vlack, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 318p.

Vieiera, C. M. F.; Soares, T. M.; Monteiro, S. N. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. **Revista Cerâmica**. V. 49, p. 245-250, 2003.

Vieira C. M. F. Caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso. 2001. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) — Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes.

Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an update review. **Rev. Matéria**. v. 14. p. 881. 2009.

Vieira, C. M. F.; Pinheiro, R. M.; Sánchez, R. J.; Candido, V. S.; Monteiro, S. N. Clay bricks added with effluent sludge from paper industry: Technical, economical and environmental benefits. **Applied Clay Science (Print)**, v. 132-133, p. 753-759, 2016.

Vieira, C. M. F.; Silva, B. M.; Carvalho, J. G. R. Recycling of Granite Waste from Sawing Operation in Clay Brick for Civil Construction. **Modern Environmental Science and Engineering**, v. 2, p. 389-397, 2016.

Xavier, C. G.; Saboya, F. A. J.; Maia, P. C. A.; Alexandre, J.; Pedrotti, L. G. Red Ceramic with Addition of Petroleum Coke. **Materials Science Forum (Online)**, v. 798-799, p. 263-268, 2014.

Yoshimura, H. N.; Camargo, A. C.; Portela, J. C. S. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade frente a Agente Lixiviante. Parte 2: Lixiviação. **Cerâmica Industrial**. v. 10, n. 4, p. 35-40, 2005.

Zauberas, R. T.; Riella, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.

Zhang, Y. S.; Owen, R. E.; Shearing, P. R.; Maskell, W. C.; Brett, D. J. L.; Manos, G. A study of coke formed by heavy oil volatilization/decomposition on Y-zeolite. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2019, v.141.

Zhiyu, L.; Guiyang, Y.; Liuping, Z.; Xiulan, W.; Zheqiang, H. Preparation of alumina abrasion-resistant ceramic grinding ball with spent FCC equilibrium catalyst. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, 2010, v.12, p.23-29.

Zornoza-Gómez, E. El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón. 2007. 328 p. Tese (Doutorado em em Engenharia Civil) — Universidad Poltécnica de Valencia — Valencia, España.