

Desenvolvimento de fritas cerâmicas usando o resíduo do catalisador de petroquímica (Ecat) como matéria prima

Ulisses Soares do Prado⁽¹⁾, José Roberto Martinelli ⁽²⁾, Juliana Pereira de Souza ⁽²⁾, Mariana Silva de Araujo ⁽²⁾ Luciano Luis Silva ⁽³⁾

¹Lining – Repr. Consult. & Projetos Ltda, ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, ³Endeka Ceramics

Email: ulissesprado@uol.com.br

Resumo

A geração de resíduo de catalisador (Ecat) das unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) no Brasil chega a 25.000 toneladas por ano. A única alternativa efetiva para a destinação desse resíduo tem sido o co-processamento em indústrias de cimento portland. Neste trabalho foram formuladas algumas composições usando o Ecat em substituição parcial ou total ao caulim usado em fritas cerâmicas. Foi realizado um amplo estudo de caracterização das fritas obtidas comparando-as com uma frita comercial transparente. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade do uso do Ecat em fritas cerâmicas, apresentando-o como alternativa a atual disposição e podendo agregar valor a este resíduo.

Palavras-chave: *resíduo de catalisador, Ecat, FCC, fritas cerâmicas*

Introdução

Nos processos de destilação fracionada do petróleo para obtenção dos seus derivados comerciais (gasolina, diesel,...) são também gerados subprodutos compostos de carbono de alto peso molecular e resíduos da destilação. Esses subprodutos são transformados em produtos nobres a partir do craqueamento catalítico. Nesse processo de transformação, o principal componente do catalisador são zeolitas sintéticas com matriz silico-aluminosa de elevada área superficial, aditivadas principalmente com terras raras que melhoram seu desempenho da catálise ⁽¹⁾. O catalisador é continuamente substituído nas unidades de catálise e o catalisador gasto (Ecat) fica impregnado com os metais oriundos do petróleo, principalmente Níquel e Vanádio.

Para cada 1000 toneladas de gasóleo craqueado são gerados 2 toneladas de Ecat. No Brasil a geração está em torno 25.000 toneladas por ano. Para aumento do ciclo de vida do catalisador e minimização da geração do resíduo a Petrobras desenvolveu uma logística no aproveitamento, sendo os resíduos gerados pelas unidades de craqueamento catalítico - FCC encaminhados as unidades catalíticas de resíduo - RFCC, que utiliza como meio de catálise uma mistura de catalisador virgem e catalisador usado das unidades de FCC. Além das vantagens no próprio processo, esse procedimento aumenta o ciclo de vida do catalisador, diminuindo consideravelmente o custo de operação e conseqüentemente gerando menos resíduos ⁽²⁾.

As usinas RFCC têm uma composição de carga diferenciada e fazem a catálise dos resíduos da destilação atmosférica (RAT) e da destilação a vácuo (RV) do petróleo. No Brasil existem três unidades de RFCC que geram todo o Ecat que é disponibilizado: RECAP (Refinaria de Capuava- Mauá –SP), RLAM (Refinaria Landulpho Alves – Mataripe – BA) e REFAP (Refinaria Alberto Pasqualine – Canoas – RS). Os resíduos gerados nas unidades de RFCC possuem composições químicas similares conforme estudado anteriormente⁽³⁾.

Embora haja algumas divergências sobre sua inerticidade, o Ecat pode ser classificado como resíduo Classe II pela Norma ABNT NBR 10.004/2004.

O grande volume gerado tem requerido investimentos e pesquisa na busca de alternativas para sua disposição.

Na literatura estão previstas algumas alternativas para o reuso do Ecat ⁽⁴⁾, mas efetivamente sua destinação resume-se às indústrias de cimento Portland ^(5,6). Nessas indústrias o Ecat pode ser usado como matéria prima para ajuste da composição do clínquer ou como adição na moagem, pois como possui atividade pozolânica pode substituir outros materiais reativos, como cinzas volantes, escórias siderúrgicas ou argilas pozolânicas e diatomáceas.

No Brasil a situação não é diferente se comparado com o restante do mundo e quase a totalidade do Ecat acaba sendo destinado para as indústrias cimenteiras que tem licenciamento ambiental para essa aplicação.

Escardino et Al ⁽⁷⁾ mostraram a possibilidade da utilização desse resíduo na obtenção de fritas cerâmicas. Este conceito foi reproduzido utilizando um catalisador da Petrobras confirmando essa possibilidade para seu reuso ⁽⁸⁾.

Os catalisadores gerados pelas usinas RFCC brasileiras foram comparados por Prado et Al ⁽³⁾ e mostraram-se com características físico-químicas similares podendo substituir total e parcialmente o caulim usado na composição das fritas cerâmicas, independente da sua origem. Outro ponto importante demonstrado nesse trabalho, foi a proximidade de duas dessas unidades de RFCC (RECAP e REFAP) com os dois grandes pólos cerâmicos nacionais, Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC), onde são fabricadas mais de 90% das fritas e similares nacionais. Isso amortizaria o custo do frete, deixando a utilização do Ecat ainda mais atrativa.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de revestimentos cerâmicos e conseqüentemente um dos maiores consumidores de fritas cerâmicas. Anualmente estima-se a produção de 500.000 toneladas de fritas e derivados ⁽⁹⁾, que pode ser um potencial mercado para o reuso deste resíduo. O consumo de caulim, que neste trabalho foi substituído pelo Ecat, chega a 27.000 toneladas por ano nos colorifícios brasileiros com preço médio de 400 R\$/t ⁽¹⁰⁾.

Materiais e Métodos

A partir da composição de uma frita considerada padrão (A) contendo 15% de caulim na sua composição, foi realizada sua substituição parcial (50%) ou total

(100%) pelos os Ecat's gerados em todas as unidades de RFCC do Brasil (Tabela 1). Os demais componentes das fritas foram (% em peso): Quartzo (44), Calcário (20), Dolomita (5), Acido Bórico (5), Oxido de Zinco (8).

A fusão das fritas foi realizada em um forno a gás com injeção de oxigênio a 1450°C com patamar de 40min para homogeneização do fundido e o liquido foi vertido em água em temperatura ambiente para obtenção das fritas. Para esse projeto foi construído um forno específico (Figura 1), pois a fusão em muflas elétricas de laboratório não reproduzem as mesmas condições da fusão em fornos industriais, os quais são muito mais oxidantes, e a quantidade de material obtido seria muito pequena para a aplicação em substratos cerâmicos, como previsto neste trabalho.

A composição química das fritas foi determinada por espectrometria de fluorescência de Raios-X (Shimadzu mod. EDX-720) e a presença de fases cristalinas por difração de Raios-X (Rigaku, mod. Multiflex).

Os vidrados para aplicação nos substratos e para caracterização foram obtidos a partir da moagem em meio úmido das fritas obtidas (90% em peso) mais caulim (10%). A aplicação dos vidrados obtidos foi realizada em biscoitos cerâmicos e "queimados" em um forno túnel juntamente com corpos de prova dos vidrados, usados para análise dilatométrica (dilatômetro BP Engenharia mod. 3000-20).

As coordenadas colorimétricas dos vidrados obtidos foram determinadas nas peças vidradas (Figura 2) tendo como referência a composição padrão A (Espectrofotômetro Hunterlab mod. Ultrascan para iluminante D65).

A resistência a corrosão dos vidrados foi avaliada nas composições que usaram o resíduo da RECAP (B e E) tendo como referência a composição padrão A e uma frita comercial transparente para cerâmica monoporosa da Endeka Ceramics (FTM-2123). Determinou-se a resistência química segundo a norma ABNT NBR 13818/1997 (¹¹) e resistência hidrolítica, segundo a norma ASTM C-1258/1994 (¹²).

Tabela 1: Teor de substituição do caulim por resíduo na composição das fritas.

Fritas Estudadas	Teor de Substituição do Caulim pelos Resíduos Estudados (%)		
	Refinaria 1	Refinaria 2	Refinaria 3
A*	-	-	-
B	50	-	-
C	-	50	-
D	-	-	50
E	100	-	-
F	-	100	-
G	-	-	100

(*) A: Frita padrão – 15% em peso de Caulim



Figura 1: Seqüência de operação no forno a gás I. Fusão da frita, II. Vertimento em água, III. Coleta da amostra



Figura 2: Vidrados obtidos e aplicados em cerâmica monoporosa queimados em Forno Túnel Industrial com ciclo de 1190°Cx42min

Resultados e Discussão

A análise química das composições formuladas com a introdução dos resíduos conforme a Tabela 1 apresentou resultados muito próximos da composição padrão objetivada (A), conforme apresentado na Tabela 2. As diferenças devem-se basicamente a presença de metais como o lantânio, níquel e vanádio presentes no resíduo. A difração de Raios-X (Figura 3) não mostrou a presença de picos indicando fases cristalinas em nenhuma das composições obtidas, como esperado.

TABELA 2: Análise Química das fritas obtidas

	% em peso					
	SiO ₂	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Outros
A	60,7	15,8	10,9	9,7	1,8	1,1
B	60,9	15,5	9,5	10,3	1,9	1,9
C	62,0	15,4	10,0	9,6	1,8	1,2
D	61,1	15,7	10,0	9,5	1,8	1,9
E	60,4	15,8	10,0	10,0	1,9	1,9
F	61,8	15,3	9,6	9,7	1,8	1,8
G	61,7	15,4	9,7	9,3	1,8	2,1

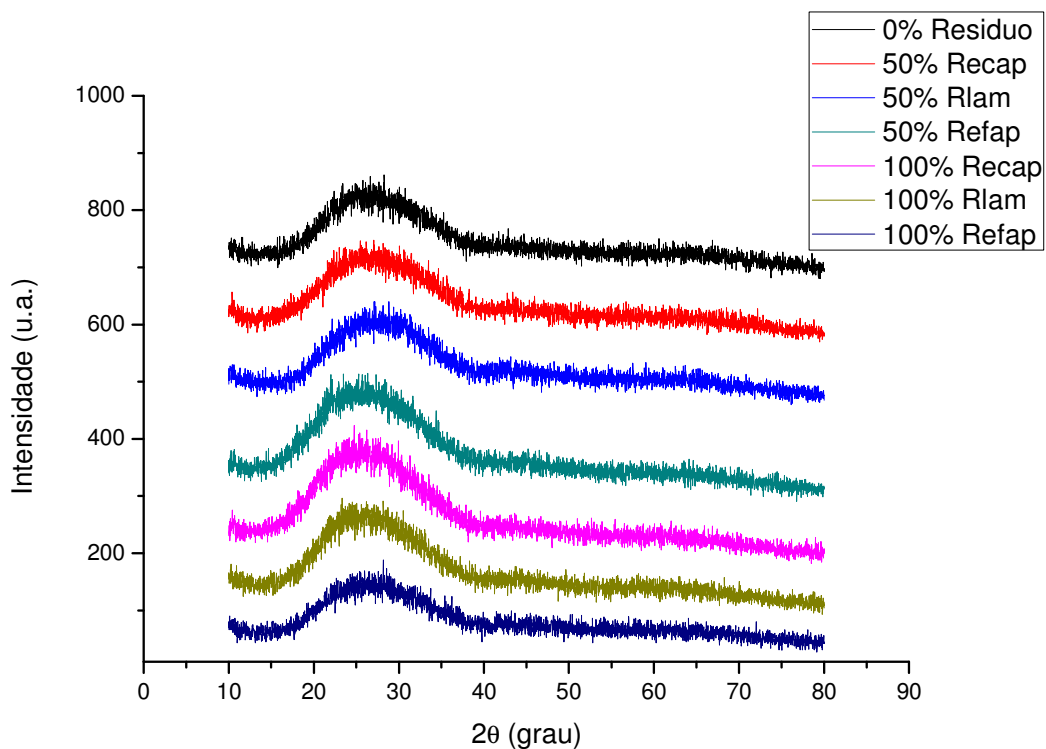


FIGURA 3: Difratogramas de R-X das fritas obtidas

As curvas de dilatação linear dos vidrados são similares para todas as composições obtidas (figura 4) e o coeficiente de dilatação (α) determinado não apresentou nenhuma variação sensível com a introdução dos resíduos na composição, independente da sua origem (Tabela 3). O coeficiente de dilatação é fundamental na compatibilização e ajuste do acordo "massa/vidrado". As temperaturas características usadas para controle dos vidrados que são extraídas do ensaio de dilatométrica (T_r , T_a e T_g) também não sofreram alterações significativas independente da composição.

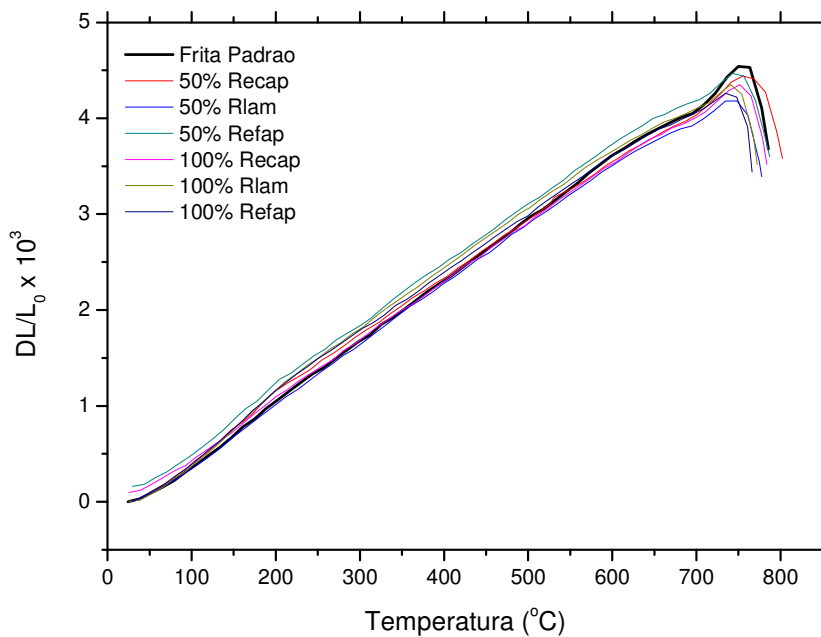


FIGURA 4: Comparação entre as curvas dilatométricas das fritas estudadas

TABELA 3: Comparação entre coeficiente de expansão e temperaturas típicas das fritas estudadas

FRITAS	A	B	C	D	E	F	G
$\alpha_{325} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	60,9	63,2	60,2	62,4	59,2	65,6	65,1
$T_r (^{\circ}\text{C})$	756	762	744	748	751	743	740
$T_a (^{\circ}\text{C})$	732	729	721	722	727	718	715
$T_g (^{\circ}\text{C})$	704	697	694	691	700	693	692

T_r , T_a , T_g : Temperaturas de fusão, acoplamento e transição vítrea respectivamente

Os resultados obtidos das coordenadas cromáticas apresentados na Tabela 4 mostram que a presença do resíduo interfere na transparência das fritas levando sua cor na direção do âmbar, provavelmente devido a presença dos metais no resíduo.

TABELA 4: Resultado da avaliação das coordenadas cromáticas dos vidrados

Amostras	Coordenadas Cromáticas			
	L	a	b	ΔE
(A)	90,38	-0,09	4,42	-
(B)	88,29	0,09	7,34	3,60
(C)	87,45	0,22	8,32	4,88
(D)	86,88	0,17	8,58	5,44
(E)	86,44	0,26	9,12	6,14
(F)	85,06	0,41	10,73	8,26
(G)	84,71	0,46	10,65	8,44

Referências:

- $L = (0)$ preto / (100) branco
- $a = (-)$ verde / $(+)$ vermelho
- $b = (-)$ azul / $(+)$ amarelo
- $\Delta E = ((dL)^2 + (da)^2 + (dB)^2)^{1/2}$

A classificação dos vidrados segundo a ABNT NBR 13818 qualifica a resistência química dos vidrados, classificando-os frente a agentes agressivos em: A- alta resistência química, B – media resistência química e C – baixa resistência química. Os vidrados nos quais foram realizadas as substituições parcial e total do caulim pelo Ecat da RECAP (B e E), podem ser classificados exatamente como o padrão A ou a frita comercial FTM-2123 (Tabela 5).

O ensaio de resistência hidrolítica dos vidros, segundo a norma ASTM C-1258, determina a razão de dissolução do vidro no ensaio e mostrou que a adição do resíduo não interferiu na resistência química da frita em relação ao padrão A (sem resíduo). Todas as fritas obtidas neste trabalho apresentaram menor perda de massa em relação a frita comercial FTM-2123 (figura 5).

Tabela 5: Classificação dos vidrados segundo a ABNT NBR 13818

Reagentes / Vidrado	A	B	E	FTM2123
Acido Clorídrico	B	B	B	B
Acido Cítrico	A	A	A	A
Hidróxido de Potássio	A	A	A	A

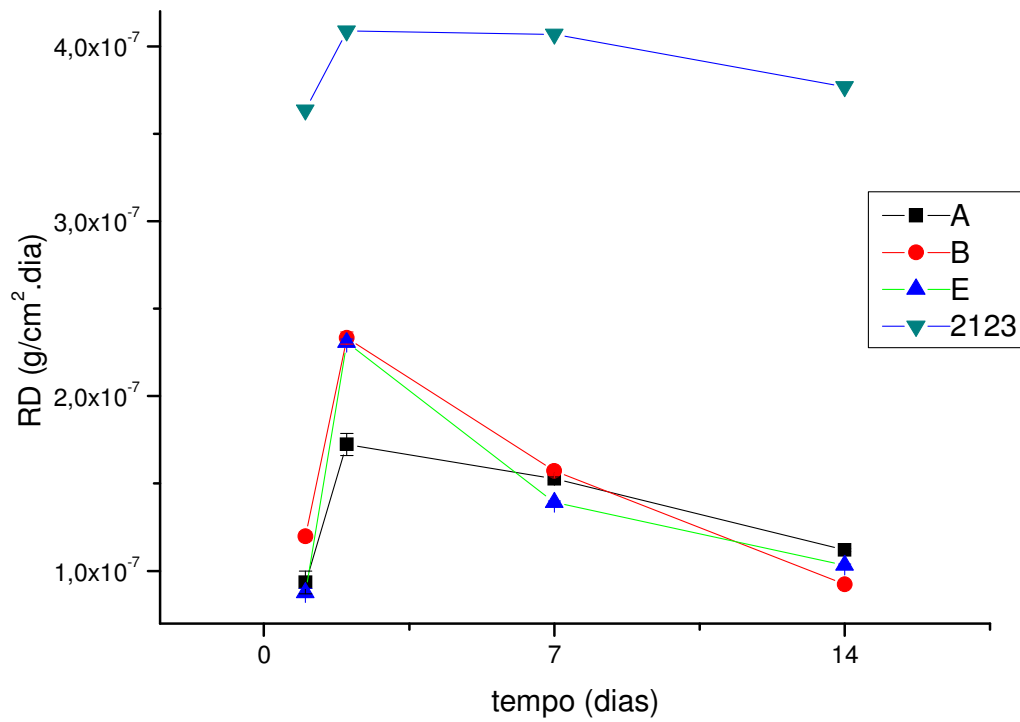


Figura 5: Determinação da razão de dissolução (RD) dos vidros estudados

Conclusões

Este trabalho mostrou a viabilidade da substituição do caulim por Ecat na produção de fritas cerâmicas, independente da unidade de RFCC que deu origem ao resíduo.

Os resultados mostraram que mesmo substituindo todo o caulim por Ecat a composição química do vidrado é muito próxima da composição de origem. Mais importante que isso, foi a preservação das características dilatométricas das fritas e do vidrado, que garantirão a compatibilidade do vidrado com o substrato cerâmico (“acordo massa/vidrado”).

A utilização do resíduo não alterou a resistência química do vidrado e da frita segundo as duas normas usadas para avaliação dessa propriedade.

O único aspecto negativo da adição do resíduo foi a interferência do mesmo na cor do vidrado, o que pode limitar a quantidade de substituição do caulim em vidrados transparentes dependendo da aplicação. Entretanto, essa interferência não deve ser importante em fritas tipo mate ou para engobe ou em granilhas, as quais representam grande parte do volume produzido pelos coloríficos.

Agradecimentos

Ao IPEN, Endeka Ceramics e a FAPESP (Processo N° 11-51268-8)

Bibliografia

1. MOTA, C.J.A., “Química e Tecnologia para o Desenvolvimento, Aplicações e Necessidades da Petrobras ‘a Produção de Gasolina”, Química Nova, 18(2)202-209, 1995.

2. CORRADI, S.R., "Ecoeficiência na Indústria do Petróleo: O Estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobras", Dissertação de Mestrado em Gestão Empresarial, FGV, 2008.
3. PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., Vieira, H., Silva, L.L., Costa, V.N.C., "Características dos Resíduos de Catalisador gerados no Brasil e as Potencialidades do seu Reuso", Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal –RN, 2013.
4. ERQUIZE, F., "Catalizador de Equilibrio y Medio Ambiente", FCC em revista, (22)3-10, 2000.
5. OLIVEIRA, R.T., "Utilizacion de Catalizador de Craqueo Catalítico em la Fabricación de Cemento", FCC em revista, 10(4)2-5, 1997.
6. SU, N., FANG, H.Y., CHEN, Z.N., LIU, F.S., "Reuse of Waste Catalyst from Petrochemical Industries for Cement Substitution", Cement and Concrete Research, 30, 1773-1783, 2000.
7. ESCARDINO, A., AMOROS, J.L., MORENO, A., SANCHEZ, E., "Utilizing the Used Catalyst from Refinery FCC Units as Substitute from Kaolim in Formulating Ceramic Frits", Waste Management and Research, 13, 569-578, 1995.
8. PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., SOUZA, J.A., SILVA, L.L., "Utilização do Refugo de Catalisador usado nas Unidades Petroquímicas de Craqueamento Catalítico Fluído (FCC) na Composição de Fritas Cerâmicas", Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Ipojuca –PE, 2011.
9. PRADO, U.S., BRESSIANI, J.C., "The Brazilian Ceramic and Refractory Industry in the Last Decade", Interceram, (1)172-177, 2013.
10. MARSIS, C.J., BOSCHI, A.O., FERREIRA, A.L.B., COELHO, J.M., "A Indústria de Colorificios no Brasil: Perspectiva Atual e Futura", Cerâmica Industrial, 15(1)13-18, 2010
11. Norma ABNT NBR 13818 (1997) - "Determinação da resistência ao ataque químico".
12. Norma ASTM C-1258 (1994) - "Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT)"

Abstract

Development of ceramic frits using spent catalyst from petrochemical industries (Ecat) as raw material

The Units of Fluid Catalytic Cracking (FCC) in Brazil produces about 25,000 tons of spent catalyst (Ecat) per year. The most important alternative for the disposal of this waste has been the co-processing of Portland cement industries. In this work some compositions using the Ecat in partial or total replacement of the kaolin used in ceramic frits were produced. The frits obtained were characterized and compared to the commercial transparent frits widely used. The results indicate the feasibility of using the Ecat in ceramic frits, presenting itself as an alternative to current disposal and can add value to this residue.

Key words: spent catalyst, Ecat, FCC, glass frits