

Influência da incorporação de resíduos de petroquímica na resistência química de fritas e vidrados

Ulisses Soares do Prado(1), José Roberto Martinelli(2), Juliana Pereira de Souza(2), Heveline Vieira(2), Luciano Luis Silva(3), José Alfredo da Silveira e Souza(3)

¹Lining - Repr. Consult & Projetos, ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, ³Endeka Ceramics,
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cid. Universitária - São Paulo 05.508-900
ulissesprado@uol.com.br

Resumo

O reuso de resíduo de catalisador de unidades petroquímicas na composição de fritas cerâmicas têm mostrado viabilidade técnica e comercial. Os novos produtos obtidos têm composição muito próxima do vidrado de referência, salvo pela presença de Lantânio, que está presente no resíduo usado. Neste trabalho foi avaliada a resistência química dos vidrados obtidos frente a reagentes específicos como prevê a norma ABNT e a água segundo teste previsto pela ASTM. Os resultados de ambos os testes foram comparados entre si, com o vidrado de referência e com um vidrado comercial.

Palavras-chave: *resíduo de catalisador; FCC; resistência química*

Introdução

A aplicação de resíduos dos catalisadores usados nas plantas petroquímicas de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) em composições de fritas cerâmicas tem sido estudada^(1,2), mostrando-se uma alternativa para disposição desse rejeito, que é gerado em grandes quantidades.

Em trabalho anterior⁽³⁾ demonstrou-se a viabilidade do uso dos resíduos de catalisador das unidades de UFCC do Brasil na produção de fritas cerâmicas. No trabalho de

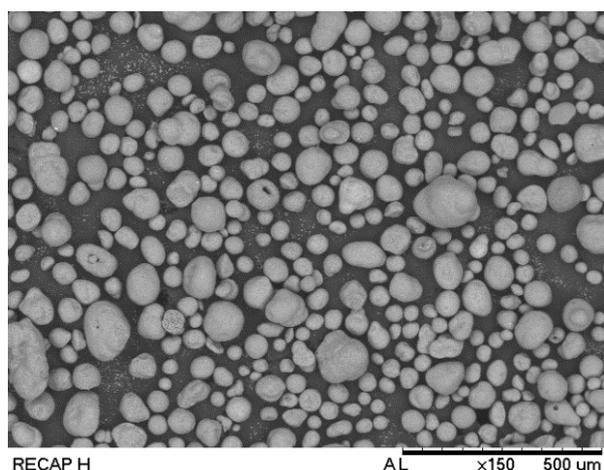
referência foram usados resíduos de três origens distintas que representam praticamente todos os rejeitos desse tipo gerados pelas petroquímicas brasileiras e para o presente trabalho foi selecionado um destes resíduos para comparar a sua influência na resistência química do vidro obtido, cuja análise não foi realizada no trabalho anterior.

A avaliação desta propriedade é importante, pois os vidrados dos revestimentos além de ser compatíveis com o substrato cerâmico que o suporta, devem resistir não só as intempéries, mas aos agentes agressivos domésticos e industriais, como água, e produtos alcalinos e ácidos que podem atacar o vidro de cobertura.

Procedimento Experimental

Características do resíduo estudado

O resíduo de catalisador usado foi proveniente da Petrobras - RECAP (Refinaria de Capuava) localizada em Mauá - SP cujas propriedades foram estudadas anteriormente (3). A imagem de do resíduo obtida com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química determinada por espectrometria de fluorescência de raios X estão apresentadas na Figura 1.



RECAP	% peso
Al₂O₃	49,4
SiO₂	44,4
La₂O₃	2,8
V₂O₅	1,2
NiO	0,8
Fe₂O₃	0,8
Outros	0,6
Perda ao Fogo (1000°C)	4,9

Figura 1: Imagem de MEV e composição química do catalisador usado neste trabalho

Composições estudadas

As composições nominais das fritas contendo o resíduo estão apresentadas na tabela 1. Na composição B, metade do caulim da fórmula de partida (A) foi substituída pelo resíduo e na composição E, todo o caulim foi substituído. Obviamente, esta substituição obedeceu a relação dos componentes da composição nominal variando-se somente o teor de caulim. Dessa forma, as composições B e E, contem 6,7 e 11,9 % peso de resíduo, respectivamente.

Tabela 1: Composições das fritas estudadas

Composto (%peso) / Composições	A	B	E
ACIDO BÓRICO	5,0	5,1	5,1
QUARTZO	44,0	45,3	46,3
CALCÁRIO	20,0	20,1	20,3
CAULIM	15,0	6,7	0,0
DOLOMITA	5,0	5,1	5,1
NITRATO DE POTASSIO	3,0	3,1	3,3
ÓXIDO DE ZINCO	8,0	8,0	8,1
RESIDUO DA RECAP	0,0	6,7	11,9

Além de comparar as fritas obtidas com resíduo na composição com uma frita sem resíduo, neste trabalho comparamos as fritas também com uma frita transparente comercial usada em cerâmica monoporosa, FTM2123, produzida pela Endeka Ceramics.

Algumas características físicas importantes e análise química final das fritas obtidas estão apresentadas na Tabela 2. Nota-se que apesar da introdução do resíduo a

composição final das fritas em relação à frita sem adição de resíduo ficou muito próxima, devido a correção feita na composição conforme discutido anteriormente. A Figura 2 mostra a aplicação dessas fritas como vidrado em substrato cerâmico (10x10cm), queimadas em forno de rolos de laboratório, modelo CIFEL, com ciclo de queima de 1130°C x 25min.

Tabela 2: Propriedades físicas e análise química das fritas estudadas

Composição /Propriedades		A	B	E
Análise Química (% peso)	SiO ₂	60,7	60,9	60,4
	CaO	15,8	15,5	15,8
	ZnO	10,9	9,5	10,3
	Al ₂ O ₃	9,7	10,3	10,0
	K ₂ O	1,8	1,9	1,9
	Outros	1,1	1,9	1,9
Propriedades Físicas	Dilatação Térmica Reversível α_{325} (°C ⁻¹)	60,9	63,2	59,2
	Temperatura de Fusão Tf (°C)	756	762	751
	Temperatura de Transição Vítreia Tg (°C)	704	697	700



Figura 2: Aparência visual das fritas aplicadas como vidrado em corpos cerâmicos

Análise da resistência química das fritas

Foram usados dois métodos distintos para análise da resistência química dos vidrados obtidos, segundo as Normas ABNT NBR 13818 (1997) - “Determinação da resistência ao ataque químico” (4) e a ASTM C-1258 (1994) - “Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT)”⁽⁵⁾.

A avaliação da resistência química das fritas obtidas e dos vidrados correspondentes foi efetuada tendo como parâmetro a frita sem adição de resíduos (A) e a frita comercial transparente (FTM 2123) produzida pela Endeka Ceramics.

Para avaliar a resistência química das fritas o ensaio foi baseado na Norma ASTM C-1258 onde os corpos de prova confeccionados segundo a mesma norma são lixiviados por 14 dias em um extrator Soxhlet em água destilada a 90° C. Determina-se a perda de massa dos corpos de prova no período e calcula-se a Razão de Dissolução (RD). Para obtenção dos corpos de prova segundo essa norma, as fritas foram refundidas em forno elétrico a 1550°C e o líquido correspondente foi vertido em coquilhas metálicas recozidas a 480°C. Destas peças foi possível obter os corpos de prova nas dimensões previstas pela norma, de 10x10x1mm.

Também foi feita a análise de desgaste segundo a norma ABNT NBR 13818 (onde a superfície vidrada é atacada por simuladores de agentes agressivos domésticos como Ácido Clorídrico, Ácido Cítrico e Hidróxido de Potássio nas concentrações e tempos de ataque descritos na Tabela 3. Segundo os critérios dessa norma o ataque químico é classificado em três classes

- Classe A – Resistência Química mais elevada
- Classe B – Resistência Química média
- Classe C – Resistência Química mais baixa

Tabela 3: Dados dos reagentes usados na determinação da resistência ao ataque químico segundo a Norma ABNT NBR 13818

Meio Corrosivo	Concentração (%)	Tempo de Ataque (h)
HCl	3	96
KOH	3	96
Ac. Cítrico	10	24

Para preparação do vidrado, que é o meio a ser atacado na NBR 13818, as fritas obtidas foram moídas em um moinho de bolas com caulim (10% em peso) e água e a suspensão aplicada em substrato cerâmico de cerâmica monoporosa que foi queimada em forno industrial com ciclo de queima de 1190°C x 42min.

Resultados

Os resultados da resistência ao ataque químico segundo a norma ABNT NBR 13818 das fritas com resíduo comparado com o vidrado sem adição de resíduo e a frita comercial FTM-2123 não mostraram diferenças perceptíveis e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: 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

No ensaio preconizado pela ASTM C – 1258 não houveram diferenças significativas entre a frita (A) e as que incorporaram resíduo na composição (B, E). Pela análise usando este método, as fritas obtidas nesse trabalho tiveram um comportamento melhor que a frita comercial analisada (Figura 4), pois apresentam uma menor perda de massa normalizada.

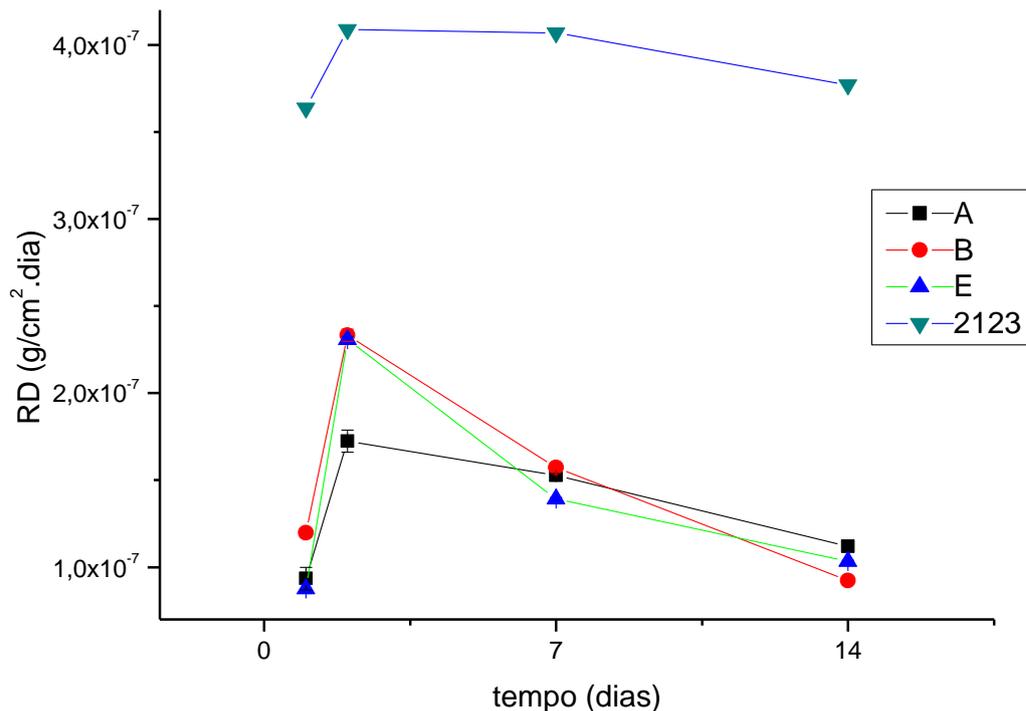


Figura 4: Determinação da razão de dissolução (RD) dos vidros estudados

Conclusões

Os resultados obtidos pelos dois métodos usados para a determinação da resistência química das fritas obtidas neste trabalho mostraram que a incorporação do resíduo de petroquímica nas quantidades propostas não tem qualquer influencia na resistência ao ataque químico da frita.

Estes resultados somam-se aos ensaios físicos apresentados em trabalho anterior mostrando a viabilidade de incorporação do rejeito de catalisador de FCC estudado em fritas cerâmicas.

Agradecimentos

À FAPESP (Procs. 11-51268-8, 12-21297-9 e 12-24000-7), ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) e a Endeka Ceramics

Referências Bibliográficas

1. 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.
2. PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., SOUZA, J.A.S., SILVA, L.L., Utilização do Refugo de Catalizador Usado nas Unidades Petroquímicas de Craqueamento Catalítico (FCC) na Composição de Fritas Cerâmicas". Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Ipojuca-PE, 2011.
3. PRADO, U.S., MARTINELLI, VIEIRA, H., J.R., SOUZA L.L., V.N.C.Costa, "Características dos Resíduos de Catalisados no Brasil e as Potencialidades do seu Reuso", Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal-RN, 2013
4. Norma ABNT NBR 13818 (1997) - "Determinação da resistência ao ataque químico"
5. Norma ASTM C-1258 (1994) - "Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT)"

Abstract

Effects of the addition of petrochemical residues in the chemical resistance of frits and glazes.

The reuse of catalyst residue from petrochemical units in the composition of ceramic frits is technically and commercially feasible. Frits containing that residue can be obtained with similar composition comparing to frits without the residue, except for the presence of lanthanum, which is an element present in the residue. In this work the chemical resistance of the glazes produced from the frits was evaluated when specific reagents are applied over the surface, as request in the ABNT Standard and the chemical resistance is also evaluated when samples were immersed into water, according to the ASTM Standard. The results determined by both tests were compared between the reference frit and a commercial frit.

Keywords: catalyst residue; FCC; chemical resistance