

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA LICENCIATURA

LÍS ANDRÉIA JANUÁRIO DE SOUZA

APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA
APLICAÇÃO EM REAÇÕES CATALÍTICAS.

Maceió- AL

2024

LÍS ANDRÉIA JANUÁRIO DE SOUZA

APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA
APLICAÇÃO EM REAÇÕES CATALÍTICAS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Química Licenciatura da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito parcial à
obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. ARACELIS JOSE
PAMPHILE ADRIAN.

Coorientador: Prof. Dr. PEDRO PABLO
FLOREZ RODRIGUEZ.

Maceió- AL

2024

**Catálogo na fonte Universidade
Federal de Alagoas Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

S729a Souza, Lís Andréia Januário de.

Aproveitamento dos resíduos da indústria cerâmica para aplicação em reações catalíticas / Lís Andréia Januário de Souza. - 2024.

47 f. : il. color.

Orientador: Aracelis José Pamphile Adrian.

Coorientador: Pedro Pablo Florez Rodriguez.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 44-47.

1. Resíduos cerâmicos. 2. Aproveitamento de resíduos. 3. Catalisadores suportados. I. Título

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

LÍS ANDRÉIA JANUÁRIO DE SOUZA

Aproveitamento dos resíduos da indústria cerâmica para aplicação em reações catalíticas

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à banca examinadora do curso de QUÍMICA LICENCIATURA da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 04 (quatro) de MARÇO de 2024.

Documento assinado digitalmente
 PEDRO PABLO FLOREZ RODRIGUEZ
Data: 11/03/2024 10:11:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Pedro Pablo Florez Rodriguez, Instituto de Química e Biotecnologia-IQB

Banca examinadora:
Documento assinado digitalmente
 CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA
Data: 06/03/2024 21:35:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa, Instituto de Química e Biotecnologia-IQB

Documento assinado digitalmente
 JULIO COSME SANTOS DA SILVA
Data: 07/03/2024 13:35:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

A Deus, a quem tanto ouviu os meus lamentos e me enviou pessoas tão importantes nesse trajeto, amigos, família, pais científicos e principalmente meus pais que tanto se sacrificaram para realizar os meus sonhos. Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

Sempre acreditei que Deus em sua infinidade bondade age através de pessoas para que saibamos que ele sempre está conosco independente da situação. Os caminhos que me trouxeram até aqui só reafirmam esse pensamento. Nada seria sem o apoio e ajuda de companhias tão especiais. A minha eterna gratidão a Deus, a virgem Maria por todo amor recebido. Aos meus pais, André e Enilda: reconheço os sacrifícios e esforços para a realização desse sonho. Palavras nunca serão o suficiente para agradecer tamanho amor e dedicação. A dona Lecy e família por me acolherem como parte da família. As minhas primas/irmãs Larissa e Bianca por tamanha cumplicidade e confiança. Aos meus irmãos, Henrique e João, por todo amor e cuidado. A minha família por demonstrarem tamanho orgulho para comigo. Aos meus amigos que a universidade presenteou obrigada por compartilharem comigo suas alegrias e medos, com vocês foi tudo mais leve! A família LC4 por me presentear a convivência com pessoas tão incríveis, em que pude confiar meus medos e angústias e amadurecer tanto como pessoa, quanto como profissional. Aos pais científicos, Pedro e Aracelis muito obrigada por toda experiência compartilhada, as broncas, risos e por todo amor oferecido. Por fim, a todas as pessoas que se fazem e fizeram presentes nessa jornada. Muito Obrigada!

RESUMO

A indústria cerâmica é um dos setores que mais cresceu atualmente, levando a uma acumulação considerável de resíduos cerâmicos. Portanto, pode-se encontrar diversas formas de reaproveitamento desses resíduos em diferentes áreas, incluindo a de catálise, membrana cerâmica tubular, etc., tornando-o um material promissor para a área industrial. Assim, a pesquisa a seguir tem como objetivo estudar as características físico-químicas dos resíduos cerâmicos, telhas e tijolos, Bem como sintetizar catalisadores a base dos resíduos e dos metais Cu, Ni e Fe. catalisadores suportados em resíduos cerâmicos para potencial reaproveitamento. Os resíduos de telhas e tijolos foram caracterizados, e em seguida, os catalisadores foram sintetizados por meio da impregnação de 10% em massa de Cu, Ni e Fe nos resíduos, os quais atuaram como suporte, com posterior calcinação a 650 °C. O suporte e os catalisadores foram caracterizados através de TGA/DTA, XRF, XRD, fisissorção de N₂ e H₂-TPR. As caracterizações de TGA/DTA mostraram curvas de perda de massa dos precursores catalíticos (Cu/T; Fe/T; Ni/T) até 400°C. As análises de DRX dos catalisadores preparados quanto do suporte, apresentaram picos característicos de Cu, Ni e Fe nas fases de óxidos, além disso, mostrou a presença do óxido de silício, sendo o mais intenso. O estudo de EDX do resíduo de telhas e tijolos mostrou a presença de Si, Fe, Al, K e Ti, sendo o Si o mais abundante na fase quartzo SiO₂, conforme mostrado na análise de DRX. Os perfis TPR dos catalisadores apresentaram redução em temperaturas inferiores a 600 °C, representando uma vantagem para aplicações industriais, pois teriam menor gasto energético e menor consumo de hidrogênio. O catalisador Ni/TC apresentou consumo único de H₂ em seu perfil TPR, com máximo em 456°C. Dois picos foram encontrados em Cu/T, a 344°C e 454°C, atribuídos à redução de CuO em dois estágios. Para Fe/T também foi observada uma redução em duas etapas, com picos em 333°C e 440°C. Reações modelo e de conversão de glicerol devem ser desenvolvidas para estudar o efeito dessas propriedades na atividade e seletividade dos catalisadores.

Palavras-chave: aproveitamento de resíduos, resíduos cerâmicos, catalisadores suportados.

ABSTRACT

The ceramic industry is one of the fastest growing sectors today, leading to a considerable accumulation of ceramic waste. Therefore, it is possible to find different ways of reusing this waste in different areas, including catalysis, tubular ceramic membrane, etc., making it a promising material for the industrial area. Thus, the following research aims to study the physicochemical characteristics of ceramic waste, tiles and bricks, as well as to synthesize catalysts based on waste and metals Cu, Ni and Fe. catalysts supported on ceramic waste for potential reuse. Tile and brick waste were characterized, and then the catalysts were synthesized through the impregnation of 10% by mass of Cu, Ni and Fe in the waste, which acted as support, with subsequent calcination at 650 °C. The support and catalysts were characterized through TGA/DTA, XRF, XRD, N₂ physisorption and H₂-TPR. TGA/DTA characterizations showed mass loss curves of catalytic precursors (Cu/T; Fe/T; Ni/T) up to 400°C. The XRD analyzes of the catalysts prepared and the support showed characteristic peaks of Cu, Ni and Fe in the oxide phases, in addition, it showed the presence of silicon oxide, being the most intense. The EDX study of tile and brick residue showed the presence of Si, Fe, Al, K and Ti, with Si being the most abundant in the SiO₂ quartz phase, as shown in the XRD analysis. The TPR profiles of the catalysts showed a reduction at temperatures below 600 °C, representing an advantage for industrial applications, as they would have lower energy expenditure and less hydrogen consumption. The Ni/TC catalyst showed a single consumption of H₂ in its TPR profile, with a maximum at 456°C. Two peaks were found in Cu/T, at 344°C and 454°C, attributed to two-stage reduction of CuO. For Fe/T, a two-step reduction was also observed, with peaks at 333°C and 440°C. Model and glycerol conversion reactions must be developed to study the effect of these properties on the activity and selectivity of catalysts.

Keywords: waste utilization, ceramic waste, supported catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Coleta das amostras.....	21
	A- Demolição	21
	B- Tijolos	21
Figura 2	- Equipamento e porta amostra da análise termogravimétrica.....	22
	A- Equipamento DTG 60/60 H da Shimatzu	22
	B- Porta amostra da análise TGA/DTA	22
Figura 3	- Análise de Energia Dispersiva de Raios- X (EDX).....	22
	A- Aparelho 720 Shimatzu	22
	B- Porta amostra de EDX	22
Figura 4	- Difração de Raios- X.....	23
	A- Equipamento DRX- 7000 Shimatzu	23
	B- Amostra de tijolo no porta amostra de DRX	23
Figura 5	- Análise Fisissorção de Nitrogênio (N ₂).....	24
	A- Equipamento ASAP 2020	24
	B- Resíduo de tijolo no porta amostra de B.E.T	24
	C- Amostra em pré- tratamento	24
Figura 6	- Realização do teste de solubilidade.....	25
Figura 7	- Esquema de filtragem e seus respectivos componentes (borracha, funil, bomba de vácuo, kitassato).....	25
Figura 8	- Esquema do teste de lixiviação.....	26
Figura 9	- Síntese do catalisador.....	27
Figura 10	- Redução a temperatura Programada (TPR).....	28
	A- Aparelho de TPR, unidade multipropósito acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD)	28
	B- Reator em que ocorre a redução	28
Figura 11	- Curvas termogravimétricas- termodiferenciais (TGA/DTA).....	28
	A- Suporte (Telha); B- Cu/ T; C- Ni/ T; D- Fe/T	28
Figura 12	- Difrátogramas de Raios- X do suporte e precursores catalíticos.....	31
Figura 13	- Isotermas do suporte e precursores catalíticos.....	31
	A- Suporte (Telha); B- Cu/ T; C- Fe/T; D- Ni/ T	31

Figura 14 - Perfis de TPR do resíduo cerâmico e dos catalisadores33

LISTA DE TABELAS

Tabela1	- Código dos resíduos cerâmicos e sua granulometria.....	21
Tabela2	- Condições experimentais de análises de TPR	27
Tabela3	- Análise de EDX.....	30
Tabela4	- Teste de Solubilidade.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LC4	Laboratório de Captura e Conversão Catalítica do Carbono
ABCERAM	Associação Brasileira de cerâmica
ANICER	Associação Nacional da Indústria cerâmica
DRX	Difração de Raio- X
TGA/ DTA	Termogravimétrica / Termodiferencial
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de Raio- X
B.E.T	Brunauer- Emmet- Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry
TCD	Unidade multipropósito acoplado a um detector de condutividade térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
μm	Micrómetro
h	hora
s	segundo
min	minutos
θ	Theta
$^{\circ}\text{C}$	Grau celsius
u.a.	Unidade arbitrária
Å	Armstrong
d	Diâmetro
<	Menor
>	Maior
mL	Mililitro
β	Beta
PDF	Portable Document Format
N $^{\circ}$	número
cm^3	Centímetro cúbico
g	Gramas

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1.1	<i>Objetivo geral</i>	16
2.1.2	<i>Objetivo específico</i>	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1.1	<i>CATÁLISE</i>	17
3.1.2	<i>CATALISADORES COM MATERIAIS CERÂMICOS EM GERAL</i>	18
3.1.3	<i>TIPOS CERÂMICOS</i>	19
3.1.4	<i>INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA NACIONAL E ALAGOANA</i>	20
3.1.5	<i>PRODUÇÃO DAS CERÂMICAS VERMELHAS</i>	21
3.1.6	<i>REUTILIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA</i>	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1.1	<i>COLETA E PRÉ- TRATAMENTO DOS RESÍDUOS CERÂMICOS</i>	23
4.1.2	<i>PREPARO DAS AMOSTRAS</i>	23
4.1.3	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS CERÂMICOS</i>	24
4.1.4	<i>CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO</i>	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1.1	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA)</i>	33
5.1.2	<i>ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)</i>	35
5.1.3	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS- X</i>	35
5.1.4	<i>ANÁLISE DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂)</i>	36
5.1.5	<i>TESTE DE SOLUBILIDADE</i>	37
5.1.6	<i>TESTE DE LIXIVIAÇÃO</i>	37
5.1.7	<i>ANÁLISE DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)</i>	38
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
7	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial tem como responsabilidade o descarte de diversos tipos de resíduos, os quais são classificados como substâncias aglomeradas que não se configuram como matéria prima para retomar a sua função de princípio. Com o maior número de restrições concedidas através das normas ambientais, encontrar métodos para um descarte adequado desses resíduos torna-se crucial para o crescimento industrial e alinhamento com o desenvolvimento sustentável.

Conforme Santos², o ramo cerâmico fragmenta-se de acordo com suas funções e setores, matéria prima e propriedades. Logo, as cerâmicas classificam-se em: cerâmica vermelha, placas cerâmicas, cerâmica branca, cerâmica avançada e materiais refratários como: isolantes térmicos; fritas e corantes; abrasivos; vidro, cimento e cal.

O segmento da cerâmica vermelha é o ramo dos derivados de minerais não metálicos. Tem como atividade a produção de múltiplos materiais como, blocos de vedação, tijolos, telhas, tubos, entre outros e tem como encargo fornecer insumos a construção civil.³ Cerca de 75% dos resíduos sólidos são gerados através dos resíduos de construção e demolição, sendo 54%, resíduo cerâmico.⁴

Segundo os dados de setor da ANICER (Associação Nacional da Indústria Cerâmica)⁵, o número de empresas entre indústrias de cerâmicas e olarias no Brasil é de aproximadamente 5.600, com produção anual de aproximadamente 6 bilhões de telhas e tijolos, além disso, produção de 6.048 toneladas de tubos cerâmicos. De acordo com o relatório anual da ANICER de 2021⁶, 179 empresas de todas as regiões do Brasil estão associadas sendo Sudeste e Nordeste as regiões que mais cresceram em termos de novas filiações.

Em seguimento, o Estado Alagoano dispõe em sua região cerca de 30 indústrias de cerâmica vermelha ativas na produção de telhas e tijolos com principais localizações da região leste e central do estado.⁷ Além disso, em Alagoas, os principais produtos fabricados são os blocos de vedação, blocos de laje, tijolo maciço e os demais são artefatos de atividade artesanal. As maiores empresas presentes no estado realizam a extração da matéria prima com auxílio tecnológico, entretanto, grande parte da produção de cerâmica vermelha produzida em Alagoas é de grande atividade artesanal, desse modo, a extração de matéria prima é conduzida manualmente, em consequência disso, apresenta uma baixa produtividade.⁵

Diante desse contexto, a indústria de cerâmica vermelha tem buscado alternativas para reutilização desses resíduos sólidos, trazendo consigo uma nova ideia administrativa, criando um novo produto com um menor custo e funcional, sendo uma solução eficaz e econômica.¹

Conforme a literatura, os rejeitos cerâmicos são fontes ricas de Al e Si, contêm uma grande quantidade de óxidos como: Al_2O_3 , FeO_x , SiO_2 , TiO_2 , em conjunto de pequenas quantidades de contaminantes. Sendo assim, os resíduos cerâmicos têm como potencial atuar como matéria prima de baixo custo para síntese de catalisadores de alto custo. ^{4,8,10}

Dessa maneira, de acordo com Dai et al ⁸, estudos foram desenvolvidos a fim de alterar a estrutura dos óxidos metálicos para potencializar suas propriedades catalíticas. Os estudos reacionais mostraram um bom desempenho catalítico com os catalisadores de resíduos cerâmicos, tendo um rendimento de até 99,3% do biodiesel. Além disso, os catalisadores mostraram uma boa resistência mecânica, atuando em quatro ciclos reacionais, sem a ativação. Por conseguinte, estudos mostram que as cerâmicas são materiais de grande aplicabilidade como suporte catalítico, pois possuem área específica mediana e uma alta estabilidade, tendo diferentes funções, como pó, pellets, cilindros e microesferas. ¹¹

Visto que existem poucos trabalhos na literatura sobre resíduos cerâmicos principalmente na área de catálise heterogênea, isso mostra que o presente trabalho é uma idéia inovadora, pois agrega valor e aplicação a um material residual muito oriundo da construção civil que provavelmente tem potencial como suporte catalítico. Dessa forma, o trabalho tem como objetivo a caracterização de resíduos de cerâmica vermelha da indústria alagoana e sua posterior impregnação com Cobre, Níquel e Ferro, a fim de analisar o seu potencial para reações catalíticas de interesse industrial.

2 OBJETIVOS

2.1.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar os resíduos de cerâmica vermelha da indústria Alagoana e sua posterior impregnação com Cobre, Níquel e Ferro, a fim de analisar o seu potencial para reações catalíticas de interesse industrial.

2.1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- . Coleta dos resíduos de indústrias relacionadas com o setor cerâmico.
- . Tratamento dos resíduos sólidos coletados para posterior caracterização.
- . Síntese de catalisadores monometálicos de Ni, Cu e Fe suportados em resíduos de cerâmica vermelha.
- . Estudo da solubilidade dos resíduos coletados em diferentes solventes.
- . Estudo da lixiviação dos resíduos coletados em diferentes solventes.
- . Caracterização dos resíduos sólidos e Precursores Catalíticos
 - Análises Termogravimétrica- Termodiferencial (TGA-DTA)- Analisar o comportamento térmico.
 - Difração de Raios- X (DRX)- Identificar as fases cristalinas a qual pertencem ao material.
 - Espectroscopia de Fluorescência de Raios- X (EDX), Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 CATÁLISE

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) o termo catálise refere-se ao fenômeno ao qual um composto, catalisador, aumenta a velocidade da reação diminuindo a atividade de reação, na qual a presença da substância na reação química possibilita um novo mecanismo reacional, sem ser consumido no processo.

Segundo a obra de Schmal¹², a catálise tem grande importância em cumprimento da grande quantidade de aplicações dos processos catalíticos no ramo industrial tanto da química quanto petroquímica na geração de energia, despoluição de gases e água, além disso, no desenvolvimento de novos materiais.

Na obra de Figueiredo et. al¹³, descreve a importância da catálise e do uso de catalisadores não apenas por acelerar a velocidade da reação, na qual há uma necessidade industrial de uma produção mais rápida, mas também no fato de que os processos catalíticos orientam a formação de produtos ao qual pretende obter. Além disso, os catalisadores cumprem eficiência, possuem menor consumo de energia, matéria prima e produzem menor quantidade de resíduo. A catálise é de grande relevância não apenas para indústria, mas como também para a sociedade em si, pois mais de 80% dos processos industriais necessitam de catalisadores, como também nos setores de energia, transporte, produção de combustíveis, controle da poluição, etc. É nítido a necessidade da catálise para o desenvolvimento sustentável e econômico.

A catálise de modo geral pode dividir-se em duas grandes áreas: a catálise Homogênea e a catálise Heterogênea. Dentro da classificação Homogênea, também nomeada como catálise molecular, ocorre quando um catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes. Mas, na catálise Heterogênea o catalisador difere-se da fase dos reagentes, fazendo com que a reação ocorra na interface entre as diferentes fases, catalisador e reagentes.^{12, 13, 14}

Dentro da catálise heterogênea, os catalisadores são divididos em dois grupos: os catalisadores mássicos, produzidos exclusivamente por substâncias ativas, podendo ser constituído por metais óxidos, óxidos mistos, Zeólitas e materiais nanoestruturados. Os catalisadores suportados, no qual as espécies ativas estão suportadas na superfície de um material termicamente resistente, nomeado como suporte. As espécies ativas nos catalisadores promovem a atividade catalítica e além disso a seletividade do catalisador, geralmente essas espécies são os metais ou os óxidos metálicos e podem ser obtidos através de impregnação, precipitação ou precipitação por deposição, já o suporte, geralmente são usados alumina, sílica, carbono e outros óxidos inertes. Mas além desses dois grupos, dentro da catálise heterogênea

existem também os catalisadores aglomerados, constituído por um suporte e uma massa de fase ativa, que diferente do suportado, as espécies ativas são espalhadas por todo o suporte, não apenas na sua superfície, pode ser obtido através da precipitação por deposição. E os catalisadores nanoestruturados, em que nanopartículas de tamanho médio de 2- 20 nm, são esparsas sobre o suporte, como nanotubos, nanofibras, e óxidos nanoestruturados, pois carregam consigo uma alta atividade, seletividade e possui propriedades específicas.^{12, 13}

A preparação de catalisadores se subdivide em dois ciclos, o primeiro ciclo é onde irá ocorrer os fenômenos químicos, as reações e a cinética. O segundo ciclo envolve os tratamentos térmicos, que irá informar as características e resistência do catalisador. Existem diversos métodos de preparação de catalisadores, precipitação, gelificação, complexação. Mas para criá-lo é necessário o conhecimento sobre quais características físicas e químicas a que se deseja chegar no final. Sabendo dessas propriedades pode-se então escolher qual o melhor método de preparação para produzir o catalisador. Um outro ponto importante a ser adquirido é a escolha do precursor, sendo assim, o precursor tem a necessidade de ter em sua composição contra- iões que se decomponham em produtos voláteis, geralmente são usados nitratos.^{12, 13}

Um outro ponto importante a ser observado na preparação de catalisadores são as variáveis que compõem um catalisador, que são: tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial, fase ativa, interação entre a fase ativa e o suporte, tamanho das partículas, suas propriedades mecânicas e estabilidade térmica.¹²

3.1.2 CATALISADORES COM MATERIAIS CERÂMICOS EM GERAL

É evidente que a capacidade em manipular e medir as estruturas e composições dos materiais, contribuíram para o crescimento do ramo catalítico nos últimos 20 anos.¹⁵ Dessa forma, muitos trabalhos foram desenvolvidos, como: produção de biodiesel¹⁶, redução catalítica de NO com NH₃¹⁷, produção de gás de síntese¹⁸, craqueamento catalítico¹⁹, entre outras reações catalíticas. Do mesmo modo, as propriedades mecânicas das cerâmicas ilustram resultados promissores a alta resistência ao desgaste, corrosão e temperatura⁹.

De acordo com Dai et al, estudos foram desenvolvidos a fim de alterarem a estrutura dos óxidos metálicos para potencializar suas propriedades catalíticas. Dessa forma, os materiais teriam maior vantagem em sua reutilização, facilidade na separação, alta estabilidade, armazenamento.⁸

Os metais de transição, apresentam uma boa atividade catalítica. Sendo assim, metais como Cu são excelentes para aplicações de impregnação em suportes porosos, visto que, possuem propriedades para prover alta seletividade e maior atividade catalítica ¹⁰.

O trabalho sobre redução catalítica seletiva, os catalisadores cerâmicos nanoestruturados de átomo único, apresentaram um bom desempenho na redução de NO, tendo cerca de 90% de redução. Além disso, os catalisadores mostraram boa resistência, podendo ser reutilizado até quatro vezes na reação catalítica, mesmo não estando ativado. ¹⁷

Os catalisadores de Níquel suportados em pó de tijolo vermelho mostraram um desempenho catalítico ponderado quando em relação ao craqueamento do alcatrão de biomassa e na produção de biomassa e na produção de gás de síntese. ¹⁸

Por conseguinte, as cerâmicas são materiais de grande aplicabilidade como suporte catalítico, pois possuem alta estabilidade, tendo diferentes formas de atuação, como pó, pellets, cilindros e microesferas. ²⁰

3.1.3 TIPOS CERÂMICOS

De acordo com o trabalho de Hein et al ²¹, as cerâmicas foram dos primeiros materiais a serem produzidos desde primeiro milênio e até hoje é um dos produtos mais utilizados tendo diversas aplicabilidades. Entretanto, apesar do tempo de criação, o processo de fabricação desse material permanece primordialmente da mesma forma; argila misturada ao pó fino de terra e água, sendo moldados, secos e submetidos a altas temperaturas. Contudo, após alguns estudos sobre a temperatura foi identificado que em determinada temperatura ocorre uma alteração na morfologia das cerâmicas, acarretando na diversidade dos tipos cerâmicos.

De acordo com as informações técnicas da ABCERAM (Associação Brasileira de Cerâmica) ²², o processo de fabricação das cerâmicas é semelhante. De modo geral a produção cerâmica tem por seguimento a preparação da matéria prima, preparação de massa, formação das peças, tratamento térmico e acabamento. Conforme a ABCERAM, a preparação da matéria prima para produção cerâmica é em grande parte sedimentos oriundos da crosta terrestre. Após coleta de material, ele é triturado e nomeado conforme as suas micro dimensões granulométricas. Em seguida, a massa é preparada de acordo com a técnica que irá ser usada para fabricação das diferentes peças. Dessa forma, as massas se classificam de três maneiras: suspensão, massas secas ou semissecas ou massas plásticas. A formação das peças é derivada de diferentes processos como: fundição, prensagem, extrusão, torneamento.

Entretanto, de acordo com o trabalho de Keane ²³ atribuir uma definição para as cerâmicas é complexo, devido à diversidade de materiais que elas abarcam. Por isso, as cerâmicas podem atender como materiais inorgânicos, metálicos e não metálicos, cristalinos ou

amorfos, quando vítreos.

Conforme Franco et al ²⁴, o ramo cerâmico fragmenta-se de acordo com suas funções, setores e propriedades. Logo, as cerâmicas classificam-se em: cerâmica vermelha, placas cerâmicas, cerâmica avançada e materiais refratários como: isolantes térmicos; fritas e corantes;

abrasivos; vidro, cimento e cal. De tal forma, as cerâmicas vermelhas seguem no ramo da construção civil, sendo designada na produção de tijolos, blocos, telhas, lajes, tubo cerâmico. As cerâmicas brancas estão diretamente ligadas a produção de louças sanitárias, louças de mesa, isolantes elétricos, cerâmica artística. Enquanto que as placas cerâmicas são direcionadas a revestimentos de parede, pisos, piscinas etc. Em sequência, as cerâmicas avançadas trabalham buscando alternativas inovadoras no ramo tecnológico. Alguns exemplos das cerâmicas de alta tecnologia é a produção de satélites, naves espaciais, implantes para ser humano, catalisadores etc. Todavia, os materiais refratários, designa-se para produção de materiais que suportam altas temperaturas e condições específicas de processo e operação no maquinário industrial.

3.1.4 INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA NACIONAL E ALAGOANA

O segmento da cerâmica vermelha integra a rede de construção civil, sendo o ramo dos derivados de minerais não metálicos. Tem como atividade a produção de múltiplos materiais como, blocos de vedação, tijolos, telhas, tubos, entre outros e tem como encargo fornecer insumos à construção civil ³. Cerca de 75% dos resíduos sólidos são gerados através dos resíduos de construção e demolição, sendo 54%, resíduos cerâmicos. ⁴

Conforme as informações descritas na pesquisa de Carvalho et al ²⁵, na Paraíba a indústria de cerâmica vermelha produz por volta de 130 milhões de toneladas de produtos por ano, mas parte dessa produção acarreta em aproximadamente 0,5% em resíduos, o equivalente a aproximadamente 65.000 toneladas de rejeitos por ano, provenientes de fissuras durante a queima ou locomoção. De maneira geral, os produtos que mais sofrem essas quebras são os blocos, telhas e tijolos, resultando nos produtos que mais são descartados pela indústria de cerâmica vermelha.

No Brasil, existem aproximadamente 5.600 empresas entre indústrias de cerâmicas e olarias, tendo uma produção anual de aproximadamente 6 bilhões de tijolos e telhas, como também uma produção de 6.048 toneladas de tubos cerâmicos, de acordo com os dados de setor informados pela ANICER. ²⁶ Com base no relatório anual de 2021 da ANICER, Sudeste e Nordeste foram as regiões que mais cresceram em termos de novas filiações, cerca de 179 empresas em todo Brasil estão associadas ²⁷. Em seguida, o território Alagoano possui em sua região aproximadamente 34 indústrias de cerâmica vermelha que são efetivamente ativas na fabricação de telhas e tijolos, localizados principalmente na região leste e central do estado. ⁷

Os principais produtos fabricados em Alagoas são os blocos de vedação, blocos de laje, tijolo maciço e os demais são artefatos de atividade artesanal. A extração da matéria prima é realizada com auxílio tecnológico, quando vem de grandes empresas, entretanto, grande parte da produção de cerâmica vermelha produzida em Alagoas é de grande atividade artesanal, desse modo, a extração de matéria prima é conduzida manualmente, em consequência disso, apresenta uma baixa produtividade.⁵

3.1.5 PRODUÇÃO DAS CERÂMICAS VERMELHAS

As cerâmicas constituem-se de argilominerais, tendo como composição elementar cerca de 94% de silício, alumínio, ferro e cálcio. O processo de fabricação acontece através da matéria prima argilosa desidratada, submetida a altas temperaturas de até 1000°C.⁴

As cerâmicas vermelhas, como são nomeadas, são materiais de coloração avermelhada pois possuem em sua composição compostos ferrosos. Devido a grande quantidade de materiais produzidos são de modo frequente empregadas no ramo da construção civil, como telhas, tijolos, blocos, tubos cerâmicos, argilas expandidas, etc.³²

De acordo com os dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) a cerâmica vermelha representa cerca de 4,8% da indústria da construção civil, faturando cerca de 18 bilhões anualmente. Mensalmente as indústrias de cerâmica vermelha produzem 1,3 bilhões de telhas e 4 bilhões de blocos de vedação tendo como matéria prima a argila comum.³²

3.1.6 REUTILIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA

Conforme a literatura, os rejeitos cerâmicos são fontes ricas em Al e Si, constituem em seu material grande quantidade de óxidos como: Al_2O_3 , FeO_x , SiO_2 , TiO_2 , em conjunto de pequenas quantidades de contaminantes. Sendo assim, os resíduos cerâmicos têm como potencial atuar como matéria prima de baixo custo para sintetização de catalizadores de alto valor agregado.^{8, 4, 9, 29}

Os resíduos de cerâmica vermelha são gerados através das falhas no processo de fabricação das peças. No Brasil os resíduos cerâmicos variam de 5% a 20% da produção industrial, o que varia muito dependendo do controle de produtividade.³³

O trabalho de Ariela da Silva et al.³³ informa que os resíduos cerâmicos apesar de serem usados como substituinte parcial do cimento, tem maior influência nas argamassas e que essas propriedades estão interligadas a composição da argila usada como matéria prima, como também no processo de queima e temperatura.

Apesar de ter poucos trabalhos sobre resíduos cerâmicos atuantes no seguimento da catálise heterogênea, o trabalho apresentado a seguir tem como objetivo realizar a impregnação seca com cobre (Cu), Níquel (Ni) e Ferro (Fe), suportados em rejeitos de tijolos, afim de analisar o desempenho catalítico nos catalisadores monometálicos suportados em resíduos de cerâmica vermelha.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 COLETA E PRÉ- TRATAMENTO DOS RESÍDUOS CERÂMICOS

As amostras de tijolos foram coletadas na indústria cerâmica Ourives, Portode Pedras, Alagoas, Figura 1. Entretanto, as amostras de telhas foram recolhidas na zona urbana da cidade de Maceió, Alagoas, oriundas de demolição, Figura1. B. Em seguimento, no intuito de retirar os dejetos urbanos encrostados nos rejeitos, com auxílio de um pano úmido, foi removido o excesso de impurezas. Após remoção dos rejeitos os resíduos de telhas foram secos em temperatura ambiente e as amostras de tijolos foram secas no forno, com temperatura de aproximadamente 60°C.

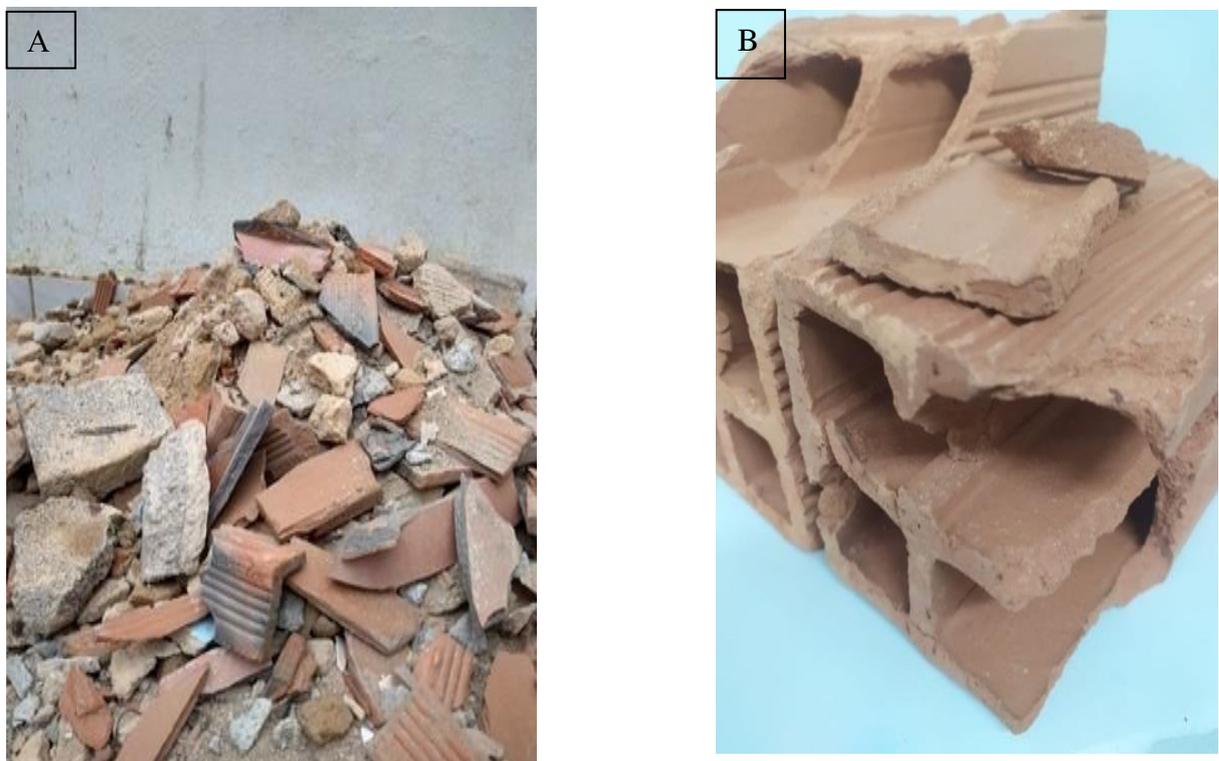


Figura 1. Demolição a qual as telhas foram recolhidas (A) e tijolos recolhidos da indústria cerâmica (B).

4.1.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

A posteriori, os resíduos foram macerados no almofariz de porcelana e em seguida o pó macerado foi passado por quatro peneiras distintas, em diferentes mesh afim de obter um pó na mesma granulometria. A seguir, os pós foram separados e decodificados de acordo com seus respectivos materiais e frações.

Tabela 1. Código dos resíduos cerâmicos e sua granulometria.

Código das amostras (Telhas)						
Código	Mesh	Frações (μm)	Massa tubo (g)	Massa amostra(g)	Massa tubo + amostra (g)	Porcentagem de retenção (%)
T1	48	300 < d < 400	5,10	2,22	7,32	7,93
T2	60	250 < d < 300	5,23	0,17	5,41	0,62
T3	100	150 < d < 250	5,26	3,43	8,69	12,24
T4	—	d < 150	12,03	22,21	34,24	79,21
Código das amostras (Tijolos)						
Código	Mesh	Frações (μm)	Massa do tubo (g)	Massa amostra (g)	Massa tubo + amostra (g)	Porcentagem de retenção (%)
RC-1	35	d > 450	9,06	31,45	40,51	30,51%
RC-2	48	300 < d < 450	8,83	13,95	22,82	13,55%
RC-3	60	250 < d < 300	8,88	8,57	17,45	8,31%
RC-4	100	150 < d < 250	8,80	17,65	26,55	17,18%
RC-5	—	d < 150	8,85	31,38	40,23	30,45%

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS CERÂMICOS

4.1.3.1 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA)

As amostras passaram por análises de termogravimétrica e termodiferencial (TGA/DTA), pois permitem analisar o comportamento dos resíduos em altas temperaturas, além disso, analisa a capacidade de absorção da água. Sendo assim, a perda de massa da amostra pode ser estudada em função do tempo e temperatura programada, ao modo que a temperatura aumenta, ocorre perda de massa da amostra formando um gráfico (termograma ou curva de decomposição térmica) trazendo consigo todas as informações da análise, tempo, temperatura, perda de massa.¹² A realização das análises de TGA/DTA das amostras foram efetuadas no equipamento DTG 60/60H da Shimadzu na faixa de 30°C até 400°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.



Figura 2. Equipamento DTG 60/60H da Shimatzu (A) e porta- amostra da análise TGA/DTA (B)

4.1.3.2 ANÁLISES DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Análises de energia dispersiva de raio-x (EDX) foram estudadas a fim de identificara composição elementar dos materiais. Através de um feixe de elétrons a amostra é excitada. Assim, um elétron é retirado da sua camada de origem, devido ao aumento de energiae passa para uma camada mais externa, de maior energia. Ao voltar para sua camada de origem,esse elétron libera essa diferença de energia entre as camadas em forma de raios- X, conhecidocomo raios- X característicos, pois possui características específicas do átomo de origem, identificando assim, a composição elementar do material. A posição nos picos no espectro identifica o elemento e a intensidade do sinal indica a concentração do elemento de modo semi-quantitativo. ¹² Para execuãoda análise foi necessário o uso do aparelho 720 da Shimatzu.

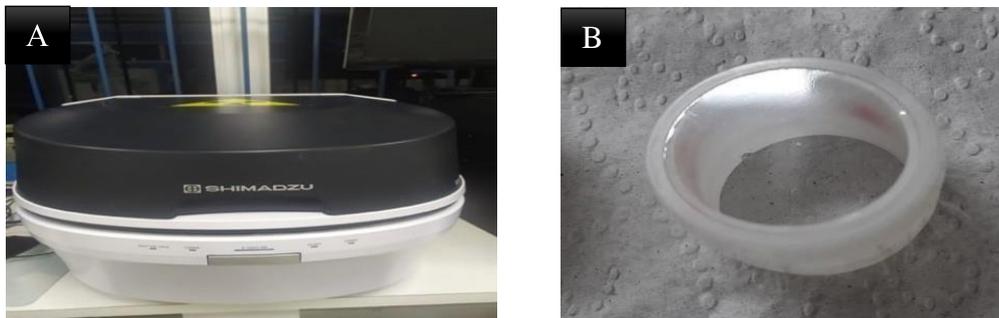


Figura 3. Aparelho 720 da Shimatzu (A) e Porta amostra (B)

4.1.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de DRX consiste no fenômeno de difração de raio-x, é equiparado a impressão digital do material. A difração ocorre devido a incidência de raio-x na amostra, que ao atingir a rede cristalina do material, ocorre a difração desses raios. Após o espalhamento do raio-x nos átomos ocorre um padrão de difração e é nesse padrão que está contido todas as informações do arranjo atômico do cristal analisado. Desse modo, o registro das intensidades dos comprimentos de onda gerados pelo fator de espalhamento, procria um gráfico denominado difratograma, podendo assim,

identificar as fases cristalinas ao qual pertence o material. Contudo, a identificação das fases é realizada por comparação a difratograma realizados experimentalmente com fases puras.¹² Dessa forma, as análises de DRX dos materiais cerâmicos foram realizados no equipamento DRX-7000 Shimatzu utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å) entre $2\theta = 10^\circ$ e 90° com passo de $0,02^\circ$ (1 s/passos).

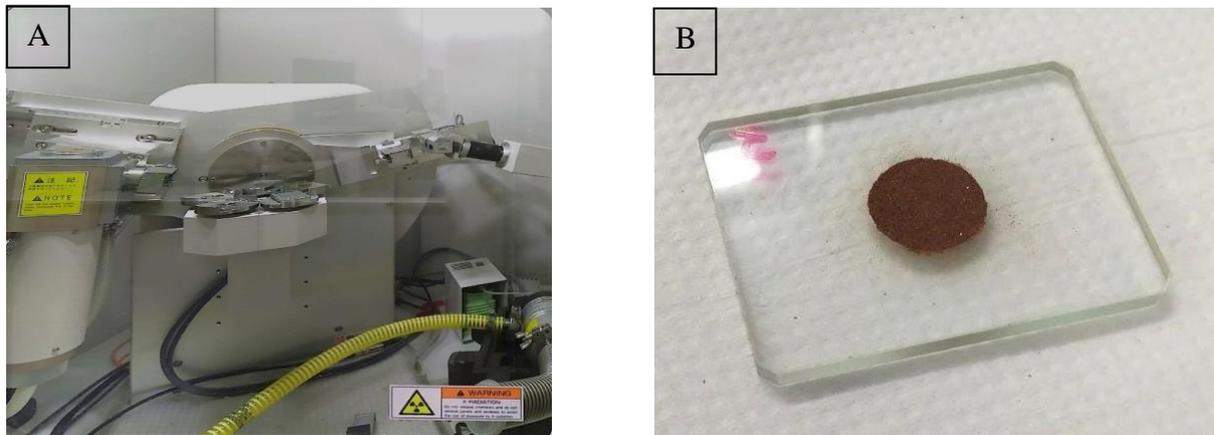


Figura 4. Equipamento DRX-7000 Shimatzu (A) e Amostra de tijolono porta amostra de DRX (B).

4.1.3.4 ANÁLISE DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N_2)

A caracterização consiste em analisar a área superficial específica, áreas metálicas, volume e distribuição de poros dos materiais analisados. O processo de fisissorção ocorre devido ao baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do material analisado. As forças envolvidas nas interações possuem a mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals, podendo formar camadas moleculares sobrepostas. Sendo assim, quanto maior número de camadas menor a força de adsorção. Dessa forma, para determinar área superficial e distribuição de tamanhos de poros é aplicada a fisissorção de gases sobre superfície dos sólidos. Além disso, gráficos são gerados, a fim de representar a quantidade de gás adsorvidos em função da pressão parcial e uma temperatura constante, denominados de isotermas. Existem seis tipos principais de isotermas, são elas que determinam as características do material, se o sólido é microporoso, não poroso, qual tipo de interação ocorre entre o gás e o material analisado.¹² A área específica dos resíduos e dos catalisadores foi determinada pelo método BET, e o volume de poros através do método BJH. As amostras foram pré-tratadas a 250°C sob vácuo até a pressão atingir $10\ \mu\text{mHg}$. As análises foram realizadas num equipamento ASAP 2020, utilizando 40 pontos de adsorção e 40 pontos de dessorção.

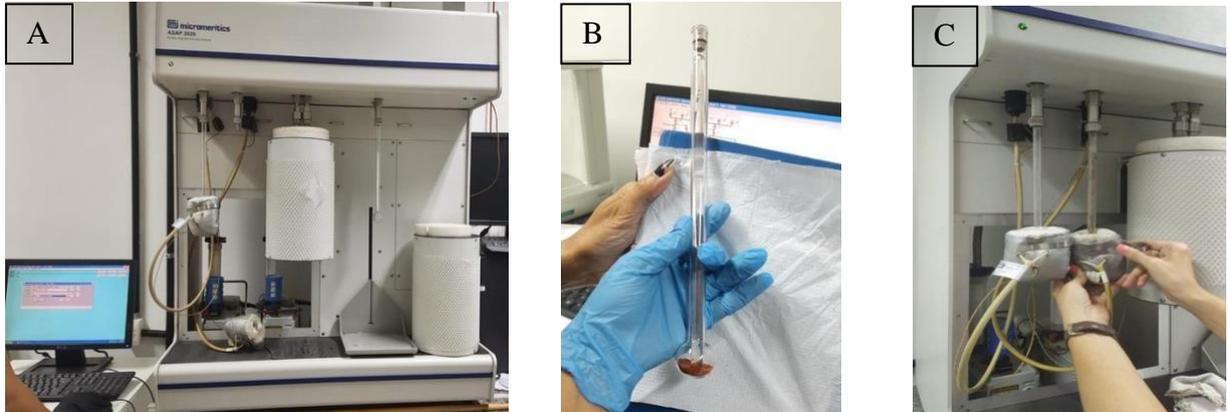


Figura 5. Equipamento ASAP 2020 (A), resíduo de tijolo no porta amostra, (B) e amostras em pré- tratamento (C).

4.1.3.5 TESTES DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade foram realizados para avaliar a solubilidade dos resíduos cerâmicos quando dissolvidos nos solventes, H₂O, MeOH, EtOH. A análise foi realizada em comparativo as amostras de telhas e tijolos, com intuito de observar a solubilidade das mesmas.

Os procedimentos dos testes e o cálculo estão descritos abaixo:

$$\text{Solubilidade} = \frac{\text{Massa de amostra solubilizada}}{\text{volume de solvente}}$$

$$\text{Massa de amostra solubilizada} = \text{massa inicial} - \text{massa final}$$

$$\text{Massa inicial} = \frac{\text{massa direta} + \text{massa indireta da amostra}}{2}$$

$$\text{Volume do solvente} = \frac{\text{massa direta so solvente} + \text{massa indireta do solvente}}{2 \text{ Densidade}}$$

4.1.3.5.1 Calibração do balão volumétrico (100 mL)

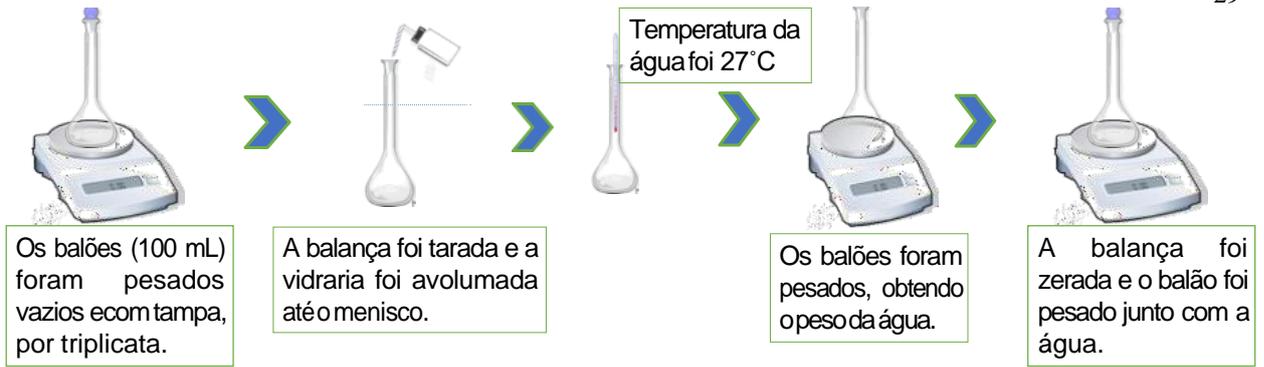


Figura 6. Esquema da calibração dos balões volumétricos.

4.1.3.5.2 Pesagem do balão com a amostra

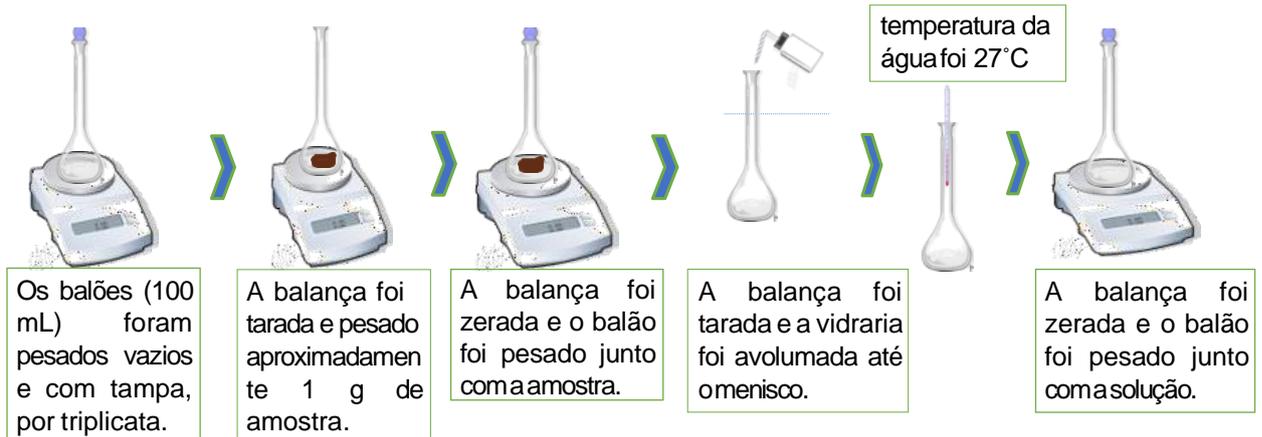


Figura 7. Esquema do preparo da solução.

Com o balão já contendo amostra, foi avolumado, adicionando solvente (H₂O, MeOH, EtOH) até o menisco.

4.1.3.5.3 Realização do teste de solubilidade

Os balões volumétricos já preenchidos com a solução foram colocados sob agitação contínua, adicionando peixinho e tampando a solução por 30 minutos.

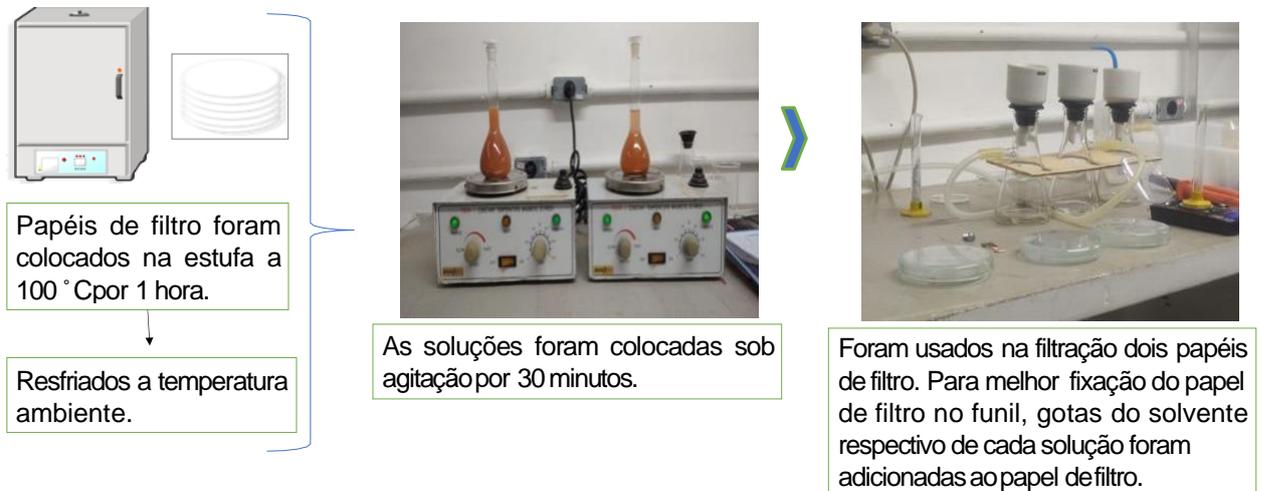


Figura 8. Esquema da realização dos testes de solubilidade.

Foi necessário a ajuda de um bastão de vidro durante as filtrações, com intuito de centralizar o soluto no centro do papel de filtro, evitando que ele escorra pelas paredes do funil e acabasse perdendo material.

Em seguida, vidro de relógio foi pesado, em seguida o papel de filtro foi colocado e submetido a secagem no forno, sob temperatura de 65°C por aproximadamente 24 horas no forno. Após secagem, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e pesada. Podendo observar assim, a quantidade de massa da amostra que foi solubilizada.

4.1.3.5.4 Teste de Lixiviação

A lixiviação é um processo no qual ocorre a dissolução de substâncias químicas do

sólido estudado, havendo assim uma deposição de espécies da fase sólida para a fase líquida. Existem diversos mecanismos ao qual a dissolução pode vir ocorrer: dissolução entre os sais de alto grau de solubilidade, dissolução de espécies adsorvidas na superfície do material, trocas iônicas entre as fases líquida e sólida, etc. ²⁹

Contudo, há fatores que influenciam a transferência de substâncias de uma fase para outra, como: granulometria, baixa porosidade, proporção entre o lixiviante e o sólido, tempo e temperatura. ²⁹

Dessa forma, com intuito de analisar a dissolução de substâncias químicas do material (telhas e tijolos) em água, os testes de lixiviação foram realizados em comparativos com as amostras de telhas e tijolos, sendo realizado da seguinte maneira:

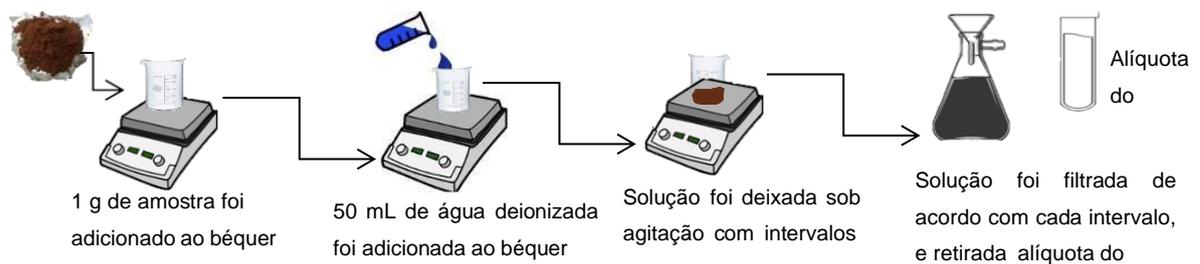


Figura 8. Esquema do teste de lixiviação

As alíquotas foram retiradas a cada intervalo de tempo, em 1 , 4, 16 e 24 horas. Após coleta dos lixiviados de telhas e tijolos, análise de EDX foi realizada a fim de observar a composição elementar dos mesmos.

4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO

Com intuito de preparar um catalisador monometálico, a impregnação a ponto úmido foi realizada para que o metal aderisse ao suporte maximizando a atividade catalítica do catalisador. Mas para que de fato o suporte catalítico (tijolo) tenha apenas o metal em sua superfície é necessário eliminar todo nitrato e óxidos presentes no precursor catalítico. Dessa forma, é necessário após impregnação realizar calcinação, para saber a qual temperatura o nitrato usada na impregnação torne-se óxido e Redução de Temperatura Programada (TPR), para estudar qual temperatura é necessária para reduzir o óxido metálico em metal. Além disso, efetuar análises de caracterizações para analisar as condições do catalisador.

4.1.4.1 VOLUME DE IMPREGNAÇÃO

Antes de realizar a impregnação seca, foi necessário calcular o volume necessário de solução a ser usado. Dessa forma, foi preparado 9 g de suporte catalítico em uma placa Petri e em seguida, foi adicionado em uma bureta de 10 mL, água destilada. Logo em seguida, foi adicionado gota a gota de água destilada no resíduo cerâmico até impregnar todo o suporte. Assim, o volume usado na impregnação foi medido e em seguida preparado a solução de nitrato com os metais correspondentes (Cu, Fe, Ni). Após a impregnação a amostra foi colocada no forno em aproximadamente 80° C até secar.

4.1.4.2 IMPREGNAÇÃO SECA

A impregnação sucedeu com objetivo de impregnar 10% de metal (Ni, Cu, Fe) suportados em 9 g de resíduos cerâmicos, de granulometria $d < 150 \mu\text{m}$ totalizando 10 g do catalisador. Dessa forma, foi

preparada uma solução para cada impregnação, sendo soluções de nitrato hidratadas contendo Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Após preparação da solução, foi pesado 9 g de tijolos. Em seguimento, a solução foi sendo adicionada ao suporte(tijolo) até atingir um aspecto pastoso. Após atingir o ponto de impregnação, foi submetido ao forno até está totalmente seco. O procedimento foi repetido até adicionar toda solução. Assim que toda solução foi adicionada ao suporte e seca, a amostra foi macerada em um almofariz e submetida a calcinação.

4.1.4.3 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO

O precursor catalítico é sintetizado através da calcinação com finalidade de eliminar todo nitrato presente na amostra, oxidando o Nitrato para Óxido. Sendo assim, a cada calcinação realizada nos precursores catalíticos foi obtido: Óxido de Cobre (II) (CuO), Óxido de Níquel (II) (NiO) e Óxido de Ferro (III) (Fe_2O_3).

A calcinação foi realizada através de um forno mufla, submetido a uma temperatura de 650°C com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em ar atmosférico.

Segue abaixo o esquema da síntese do catalisador:

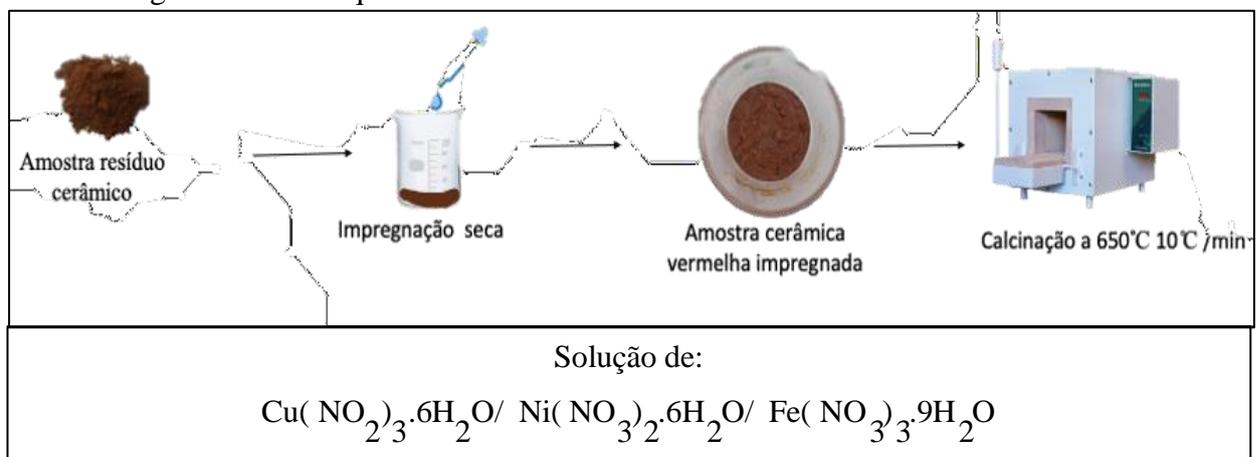


Figura 9. Síntese do catalisador

4.1.4.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A técnica de Redução de Temperatura Programada (TPR) viabiliza informações estruturais internas e externas sobre o material por meio da redutibilidade do catalisador, ou seja, os óxidos existentes na superfície do suporte são reduzidos por meio de fluxo de gás redutor (H_2 ou CO) com passagem de gás inerte (N_2 e Ar) com temperatura em função do tempo, sendo assim, reduzidos à fase metálica.

Desse modo, para realização das análises utilizou-se 10 mg de amostra submetidas a um reator de quartzo na forma de U, submetido a uma temperatura de 800°C, sendo o Hidrogênio como agente redutor com vazão de gás de 32,1mL/min.

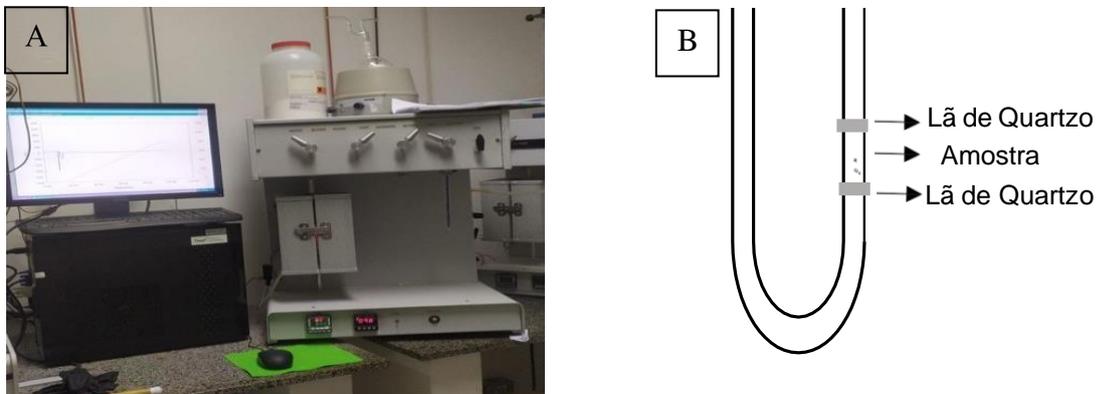


Figura 10. Aparelho de TPR (Unidade multipropósito acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD) (A) e reator em que ocorre a redução (B)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA-TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA)

As figuras abaixo mostram as curvas termogravimétricas e de termodiferenciais do suporte (telha $d < 150 \mu\text{m}$) e seus respectivos catalisadores (Cu/T; Fe/T; Ni/T).

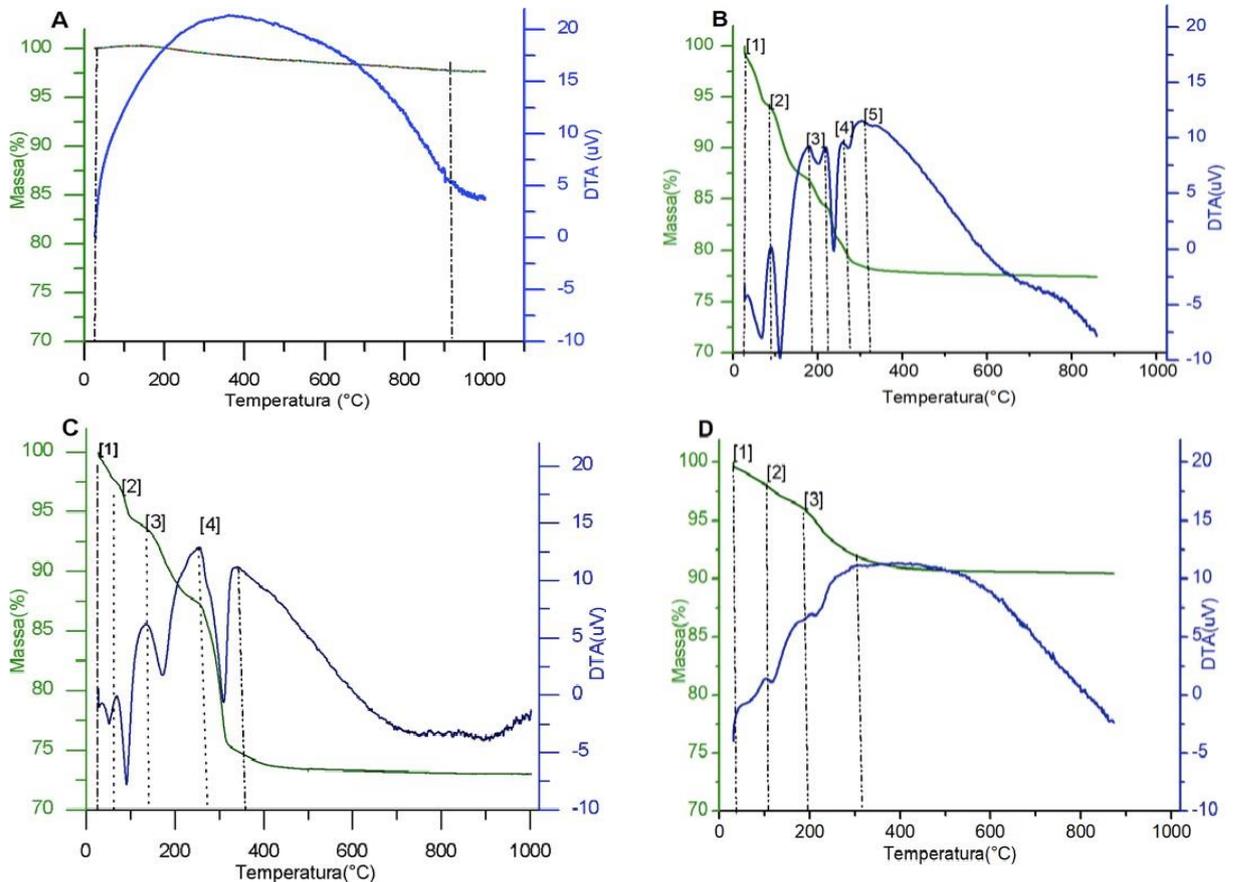


Figura 11. Curvas termogravimétricas e de termodiferenciais. A) suporte (Telha); B) Cu/T; C) Ni/T e D) Fe/T.

A análise de TGA/DTA mostra as fases de decomposição térmica do material. Dessa forma, os gráficos apresentam perdas de massa em suas respectivas temperaturas. O perfil de TGA/DTA do suporte (A) apresenta uma única perda de massa que está associada à desidratação, com perda de massa de 1,164 mg, 0,17% de massa entre 28°C- 98°C. Nenhuma mudança significativa foi mostrada no DTA, o que pode sugerir que a amostra não apresenta mudanças na sua morfologia. De acordo com o artigo de Morozov et al ³⁰, a decomposição térmica no nitrato de cobre ocorre em três estágios. O primeiro estágio está interligado a desidratação do material em duas fases: a primeira ocorre entre 40°C- 80°C, formando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e de 80°C- 100°C formando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. O segundo estágio ocorre a decomposição térmica do

hidroxinitrato que acompanha a sublimação NO_3^- entre 100°C - 150°C , em seguida ocorre a formação de $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ entre $199\text{-}217^\circ\text{C}$ e no último estágio, ocorre a formação do produto final CuO entre 200°C e 250°C . Pode ser observado no gráfico analisado (B) todas as fases de decomposição, sendo as duas primeiras perdas ocorrendo entre 27 e 90°C com perda de massa de $0,7$ mg, $4,7\%$ de massa atribuídas a fusão dos hidratos, a terceira decomposição entre 181°C e 219°C com perda de massa de $1,09$ mg, $7,2\%$ de massa tendo formação de $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ e o último estágio tendo perda entre 220°C e 280°C , com perda de massa de $0,82$ mg, $5,4\%$ de massa decompondo os nitratos e formando o produto final, óxido de cobre. De acordo com a pesquisa de Brockner et al.³¹ a decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado ocorre em três estágios. O primeiro estágio de decomposição ocorre em duas fases, essas primeiras fases representam a perda de massa ocorrida pela perda de água do material, com início em $42,85^\circ\text{C}$ e termina em $79,85^\circ\text{C}$. O segundo estágio da decomposição térmica ocorre uma oxidação e uma parcial condensação, entre 145°C - 190°C . No terceiro estágio ocorre a decomposição do nitrato até a formação do produto, óxido de Níquel (NiO), entre as temperaturas $249\text{-}300^\circ\text{C}$. Observando o gráfico C, pode-se notar as quatro perdas de massa como descritas na literatura.³¹ A primeira perda de massa ocorre entre 28 e 69°C , com perda de massa de $0,274$ mg, $2,5\%$ de massa. A segunda perda de massa apresentada acontece entre 69 e 79°C , com perda de massa equivalente a $3,88\%$, cerca de $0,425$ mg. A terceira decomposição sucede entre 138°C e 266°C , com $6,3\%$ de perda de massa, perdendo $0,691$ mg. O último estágio de decomposição advém da formação do produto final, óxido de níquel (NiO) entre 256°C e 340°C , tendo perda de massa de 12% , perdendo $1,346$ mg. Segundo trabalho de El-Sheikh et al.¹⁴, a decomposição térmica do ferro ocorre em três estágios. A primeira perda de massa está associada a perda de água do material nas temperaturas de $30\text{-}60^\circ\text{C}$, saindo de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A segunda perda de massa ocorre a decomposição do nitrato entre $60\text{-}110^\circ\text{C}$, de acordo com a reação: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. E a terceira fase é referente à formação da fase cristalina do óxido de ferro entre $120\text{-}160^\circ\text{C}$, de acordo com a reação:



Analisando o gráfico D, pode-se notar três perdas de massa assim como descritas na literatura.¹⁴ A primeira perda ocorre entre 31°C e 102°C com $1,76\%$ de perda de massa, equivale a $0,29$ mg. Segunda decomposição ocorre entre 102°C e 207°C , $2,8\%$ de perda de massa, $0,462$ mg e a terceira perda ocorre entre 207°C e 248°C com $1,8\%$ de perda de massa, cerca de $0,31$ mg.

5.1.2 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

As análises de EDX dos resíduos de telhas vermelhas e tijolo apresentaram composição elementar conforme mostra a tabela 3. Os principais elementos presentes foram: Si, Fe, Al, K, Ti, e Ca, provavelmente correspondentes às suas formas oxidadas: SiO₂, Al₂O₃, K₂O, TiO₂, CaO⁽¹⁾. De acordo com as informações descritas na literatura, esses são os óxidos previstos na composição de argila utilizada na fabricação de cerâmica. Outra informação a ser observada é a abundância de silício presente nas amostras, o que era esperado, visto que, a composição de argilas, principal matéria prima da cerâmica vermelha é constituída de quartzo entre outros argilo minerais.

Tabela 3. Análise de EDX dos resíduos cerâmicos.

<i>Elementos</i>	<i>Si (%)</i>	<i>Fe (%)</i>	<i>Al (%)</i>	<i>K (%)</i>	<i>Ti (%)</i>	<i>Ca (%)</i>
<i>Telha (T)</i>	47,3	24,5	17,4	5,8	2,6	1,2
<i>Tijolo (RC)</i>	43,1	26,3	21,8	5,3	2,2	—

5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 12 mostra os difratogramas de Raios-X do suporte e dos catalisadores. Após análise de DRX, foi analisado que o suporte contém uma quantidade significativa de quartzo (SiO₂), com picos observados em $2\theta = 26,63^\circ$, $20,87^\circ$ e $60,00^\circ$ segundo o PDF N° 96-101-1098. A presença desta grande quantidade de SiO₂, com uma cristalinidade elevada, dificulta a identificação de outras possíveis fases cristalinas, devido à baixa intensidade dos picos em relação aos do quartzo.

Como mostrado na figura 12, da mesma forma que o suporte, os catalisadores apresentam picos em $2\theta = 26,63^\circ$, $20,87^\circ$ e $60,00^\circ$, referentes a SiO₂, segundo o PDF N° 96-101-1098. Adicionalmente, para todos os catalisadores são observados picos em $2\theta = 27,54^\circ$, $27,82^\circ$ e $27,92^\circ$, dentre outros ângulos, que podem estar associados a espécies cristalinas da família dos feldspatos, como por exemplo do tipo albita Al (Na ou K)O₈Si₃ (PDF N° 96-900-1258) ou dos silicatos que podem ter sido originados durante o processo de calcinação após a impregnação do suporte. O padrão de difração de DRX para a amostra Fe/T, mostrou picos referentes à fase hematita do óxido de ferro III em $2\theta = 33,19^\circ$, $35,67^\circ$ e $54,14^\circ$ (PDF N° 96-900-9783), mas o material não apresentou uma magnetização. Para o sólido Cu/T, observam-

se picos referentes a óxido de cobre em $2\theta = 35,71^\circ$,

38,84°, 48,94 (PDF N° 96-101- 1149). Finalmente, para o sólido Ni/T foram observados picos referentes à fase do óxido de níquel em $2\theta = 43,16^\circ, 37,13^\circ, 62,66^\circ$ (PDF N° 96-101-0096).

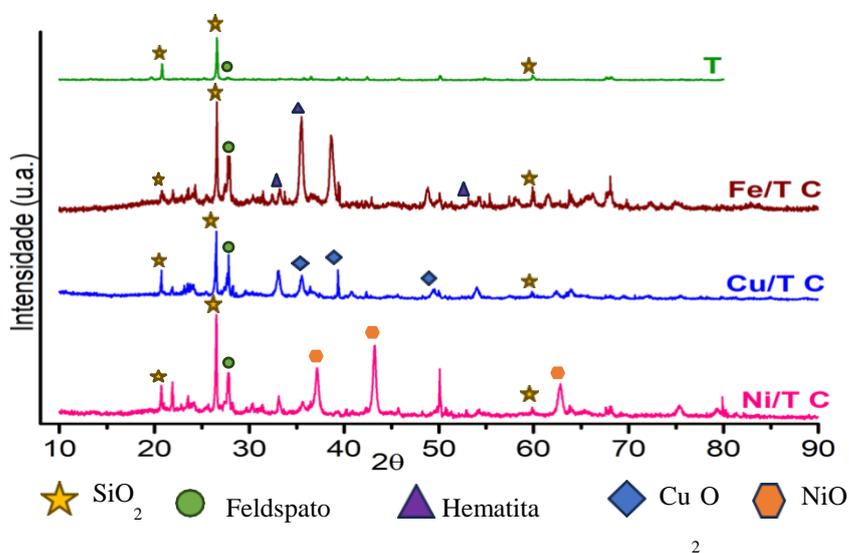


Figura .12 Difratomogramas de raio-x do suporte e precursores catalíticos

5.1.4 ANÁLISE DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂)

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do suporte e dos catalisadores são mostradas nas figuras A-D, assim como a área específica BET destes.

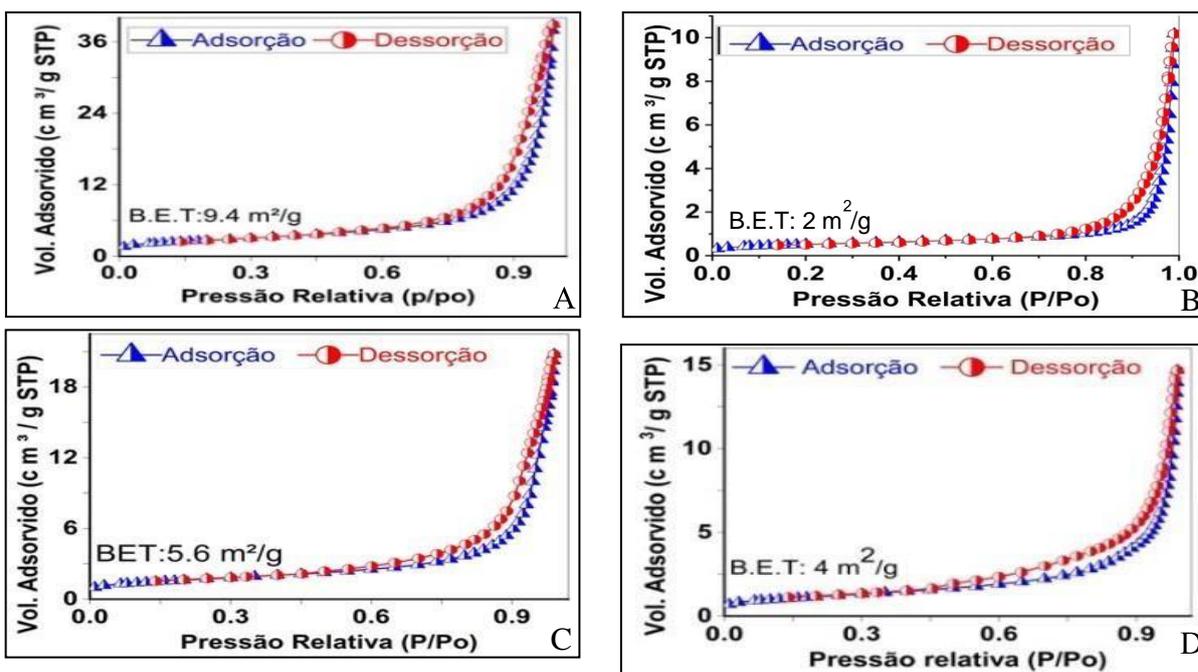


Figura 13. Isotermas do Suporte e precursores catalíticos. A) Suporte (Telha); B) Cu/T; C) Fe/T; D) Ni/T.

Observa-se que tanto o suporte quanto os catalisadores apresentam uma isoterma do tipo III, que tem por característica corresponder à adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas, o que geralmente ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos. O suporte apresentou uma área específica de 9,4 m²/g. Entretanto, os catalisadores apresentaram uma área específica menor que o suporte, um resultado já esperado, visto que, parte dos metais suportados no material pode cobrir os poros do suporte, diminuindo assim, a sua área específica.¹² O catalisador Cu/T apresentou área específica 1,8 m²/g, Fe/T exibe uma área específica de 5,6 m²/g, e o Ni/T apresenta área específica de 4,0 m²/g.

5.1.5 TESTE DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade mostrados na tabela abaixo resultaram em uma perda de massa muito pequena. Sendo assim, as amostras de resíduo cerâmico mostram-se um material muito promissor, visto que possui uma solubilidade muito irrelevante com solubilidade menor que 0,0005 g/mL, podendo então trabalhar em conjunto com diversos solventes. Um outro ponto a ser observado é a solubilidade dos resíduos cerâmicos em etanol, pois mesmo, refazendo os testes os dados analisados deram negativo. Acredita-se que há uma possibilidade do etanol em contato com os resíduos pode estar sofrendo oxidação ou até mesmo em contato com o ar, pois mesmo em sistema fechado, pode ocorrer algum contato com o ar, aumentando a massa final, ocorrendo assim, um valor negativo. Visto que, a solubilidade é calculada através da massa solubilizada dividida pelo volume do solvente.¹³

Tabela 4. Teste de solubilidade

AMOSTRAS	SOLUB. H₂O(g/mL)	PERDA DE MASSA (%) H₂O	SOLUB. MeOH(g/mL)	PERDA DE MASSA (%)MeOH	SOLUB. EtOH(g/mL)	PERDA DE MASSA (%)EtOH
T4	0,0006	6,00	7,22x10 ⁻⁴	7,1	-0,948	19,45
RC5	0,00015	5,1	8,136x10 ⁻⁵	4	1,904	-9,70

5.1.6 TESTE DE LIXIVIAÇÃO

Após realização dos testes de lixiviação, análise qualitativa foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raio-X, identificando traços dos elementos K, encontrado no

lixiviado de T1 e RC-4 e Fe, encontrado no lixiviado de T4. Entretanto, no lixiviado da amostra RC-5 não foi encontrado nenhuma substância.

5.1.7 ANÁLISE DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Os perfis de TPR do suporte e dos catalisadores são mostrados na figura 12. Observa-se que os resíduos de telha, empregados como suportes, apresentaram uma redutibilidade pouco significativa, com um pico pequeno de redução centrado em 600 °C. Esta redução baixa confere ao resíduo um bom potencial para suporte catalítico, visto do ponto de vista industrial, seria vantajoso ter um produto no qual tenha um menor gasto de energia e um menor consumo de hidrogênio durante as reações catalíticas.

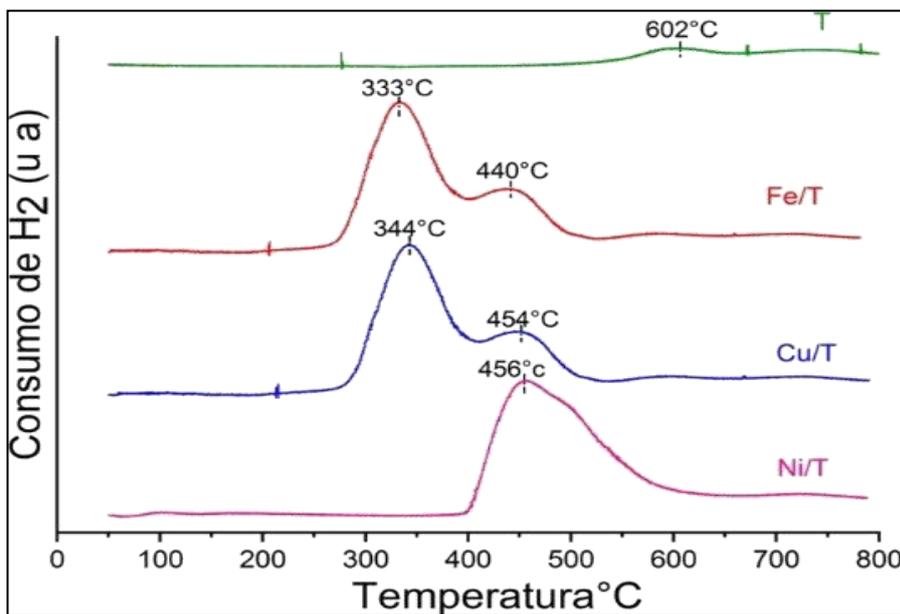


Figura 14. Perfis de TPR do resíduo cerâmico e dos catalisadores.

O catalisador Ni/T C apresentou em seu perfil um único consumo de H₂, referente à redução de NiO para Ni⁰, com máximo em 456°C. O pico é largo, o que pode sugerir a existência de partículas de NiO com diferentes interações com o suporte, levando a uma redução em pelo menos duas etapas.¹⁵ O catalisador de Cu/T apresentou em seu perfil dois picos largos. O primeiro pico sendo mais intenso, com maior consumo, com máximo em 344°C, reduzindo o metal de Cu²⁺ para Cu⁺. O segundo pico mais baixo, centrado em 454°C, corresponde à redução de Cu⁺ para Cu⁰. Esses picos estão associados a redução do Óxido de Cobre (CuO) em duas etapas atribuídas a uma menor interação entre metala suporta²⁰. Por outro lado, o perfil de TPR do catalisador Fe/T apresentou redução em duas etapas. O primeiro pico, com o maior consumo de H₂, pode ser atribuído à redução de Fe²⁺ para Fe⁺, enquanto o segundo pico, centrado em 440°C, pode ser atribuído à redução de Fe⁺ para Fe⁰.¹¹

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados resíduo cerâmico, coletadas em regiões urbanas da cidade de Maceió, estado de Alagoas. As caracterizações mostraram seu potencial como suporte catalítico. A revisão bibliográfica mostrou que apesar da grande quantidade de artigos relacionados, catálise e cerâmica, poucos artigos de fato estavam relacionados aos dois temas, catális e cerâmica, de forma conjunta. Isso é um ponto positivo para a pesquisa, pois mostra o quanto o trabalho é inovador, poucas pesquisas na área.

Análise de TGA-DTA mostrou apenas uma perda de massa referente à umidade do material, não sendo observada nenhuma aparente mudança estrutural na curva de DTA na faixa analisada. Entretanto, os precursores catalíticos mostraram perdas de massa abaixo de 400°C mostrando desde a perda de água do material, até a formação dos óxidos.

Os dados de EDX e DRX mostraram a composição elementar e suas fases cristalinas sendo o quartzo mais abundante, o que já era esperado devido a matéria prima dos resíduos cerâmicos serem compostos por argilo minerais.

No ponto de vista industrial o resíduo cerâmico possivelmente pode desempenhar um bom suporte catalítico, visto que nas análises de TPR houve uma redução nos precursores catalíticos abaixo de 600°C e isso pode ser positivo para indústria, pois haveria um menor gasto de energia e menor consumo de hidrogênio.

Dessa forma, pode-se concluir que os resíduos cerâmicos tendem a torna-se um suporte catalítico promissor, visto que ao decorrer das análises de TPR foi possível observar os perfis de reduções em temperaturas menores que o suporte puro, o que aponta ser uma interação mais fraca entre o suporte e o metal. Podendo assim, ser um catalisador promissor para reações catalíticas. Neste sentido, a avaliação catalítica para reações modelo e reações de conversão de glicerol se encontram em desenvolvimento.

7 PERSPECTIVAS

- . Realizar outras caracterizações, como Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS), para um melhor estudo da estrutura da superfície e sua composição química.
- . Dessorção com Temperatura Programada (TPD), estudar a natureza e morfologia dos sítios metálicos.
- . Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), melhor estudo da superfície do suporte e dos catalisadores.
- . Realizar as reações e observar a funcionalidade dos catalisadores e o potencial dos resíduos como suporte catalítico.

8 REFERÊNCIAS

1. Girondi Delaqua, G. C., Ferreira, M. das N., Amaral, L. F., Sánchez Rodríguez, R. J., Atem de Carvalho, E., & Fontes Vieira, C. M. *Incorporation of sludge from effluent treatment plant of an industrial laundry into heavy clay ceramics*. Journal of Building Engineering, 2022, 47, 103451. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103451>.

2. Santos, Zora Ionara Gama dos; **Tecnologia dos materiais não metálicos: classificação, estrutura, propriedades, processos de fabricação e aplicações**, 1 ed. São Paulo, 2014,

3. Cabral, Marsis; Tanno, Luiz Carlos; Sintoni, Ayrton; Motta, José Francisco Marciano; Coelho, José Mário. **A Indústria de Cerâmica Vermelha e o Suprimento Mineralno Brasil: Desafios para o Aprimoramento da Competitividade**. Cerâmica Industrial, vol. 17, 1 ed, 2012, p. 36–42. Doi:10.4322/cerind.2014.005.

4. Onakunle, Olumuyiwa; Omole, David O; Ogbiye, Adebajji S. *Stabilization of lateritic soil from Agbara Nigeria with ceramic waste dust*. Cogent Engineering, vol. 6, 2019. Doi:10.1080/23311916.2019.1710087.

5. Maria, Eliana; Sá, De Oliveira; Rubem, Reynaldo; Júnior, Ferreira. *Study of The Technological Profile of The Red Ceramic Industry of Alagoas*. 2015, vol. 5, p. 92–105.

6. Maros, Hikmah, e Sarah Juniar. **RELATÓRIO ANUAL 2021**. 2021, p. 1–23, Disponível em: https://www.anicer.com.br/wpcontent/uploads/2022/06/Relatorio_2021.pdf

7. de Souza, José Edmundo A; de A. Paes Filho, Fabio da Silva, Bertony P. C; Tenório, Nereu V. N; de Sousa, Fabiana J; de Almeida, Rusiene M; Meneghetti, Mario R; Barboza, Aline S. R. Meneghetti, Simoni M. P. **Biomass Residues as Fuel for the Ceramic Industry in the State of Alagoas: Brazil**. *Waste and Biomass Valorization*, vol. 3, junho de 2012, p. 191–96, doi:10.1007/s12649-011-9100-8.

8. Dai, Yong-Ming; Lin, Jia Hao; Chen, Hung Chuan; Chen, Chiing Chang. *Potential of using ceramics wastes as a solid catalyst in biodiesel production*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 91, outubro de 2018, p. 427–33, doi:10.1016/j.jtice.2018.06.026.

9. Xu, Fengming; Lin, Xiaoshan; Zhou, Annan; Liu, Qing-feng. *Effects of recycled ceramic aggregates on internal curing of high performance concrete*. *Construction and Building Materials*, vol. 322, março de 2022, p. 126484, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126484.
10. C. Wang; S. Wang; X. Li; Y. Liu; X. Zhang; Q. Chang; Y. Wang, *Phase composition, microstructure, and properties of ceramic tile prepared using ceramic polishing waste as raw material*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2021, 18, 541- 1081.
11. Seynnaeve, Bram; Lauwaert, Jeroen; Vermeir, Pieter; Van Der Voort, Pascal; Verberckmoes, An. *Model-based control of iron- and copper oxide particle distributions in porous γ -Al₂O₃ microspheres through careful tuning of the interactions during impregnation*. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 276, janeiro de 2022, p. 125428, doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125428.
12. Schmal, Martin. **Catálise heterogênia / Martin Schmal**- Rio de Janeiro: Synergia: COPPE/ UFRJ, 2012.
13. FIGUEIREDO, J. L; RIBEIRO, R. F. **Catálise heterogênia**. 3 ed. Braga- Lisboa, 2015.
14. Atkins, P. W. **Físico- Química: fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro, 2003.
15. Bhan, Aditya, e W. Nicholas Delgass. *Best practices in catalysis: A perspective*. *Journal of Catalysis*, vol. 405, janeiro de 2022, p. 419–29, doi:10.1016/j.jcat.2021.12.014.
16. Wang, Shuhua; Yan, Weifu; Zhao, Feng. *Recovery of solid waste as functional heterogeneous catalysts for organic pollutant removal and biodiesel production*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 401, dezembro de 2020, p. 126104, doi:10.1016/j.cej.2020.126104.
17. Gonçalves, Alexandre A. S; Ciesielczyk, Filip; Samojeden, Bogdan; Jaroniec, Mietek. *Toward development of single-atom ceramic catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 401, janeiro de 2021, p. 123413, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123413.

18. Dong, Qing; Zhang, Shuping; Li, Huaju; Li, Xiangqian; Wang, Zhaoyu. ***Catalytic cracking of biomass tar together with syngas production over red brick powder-supported nickel catalysts***. *Fuel Processing Technology*, vol. 194, novembro de 2019, p. 106123, doi:10.1016/j.fuproc.2019.106123.
19. Qiu, Bingbing; Yang, Chenhao; Shao, Qianni; Liu, Ya; Chu, Huaqiang. ***Recent advances on industrial solid waste catalysts for improving the quality of bio-oil from biomass catalytic cracking: A review***. *Fuel*, vol. 315, maio de 2022, p. 123218, doi:10.1016/j.fuel.2022.123218.
20. Mishra, Subhashree; Bal, Rajaram; Dey, R.K. ***Heterogeneous recyclable copper oxide supported on activated red mud as an efficient and stable catalyst for the one pot hydroxylation of benzene to phenol***. *Molecular Catalysis*, vol. 499, janeiro de 2021, p. 111310, doi:10.1016/j.mcat.2020.111310.
21. Hein, A., e V. Kilikoglou. ***Modeling of the microstructure of ancient functional ceramics and assessment of their performance***. *Procedia Structural Integrity*, vol. 10, Elsevier B.V., 2018, p. 219–26, doi:10.1016/j.prostr.2018.09.031.
22. Associação Brasileira de Cerâmica, ABCERAM, processo de fabricação, 2020. Disponível em: <https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>.
23. Keane, M. A. ***Ceramics for catalysis***. *Journal of Materials Science*, vol. 38, 2003, p. 4661–75, doi:10.1023/A:1027406515132.
24. Franco, Celina Margarida de Oliveira Lima; Monteiro Maura Núcia Pinatti, Adriana Amadeu; Barbosa, Francisco Carlos; Carvalho, Rui Barbosa de Sousa Francisco Camelo de. ***Noções Básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha***. Centro de Tecnologia da Cerâmica Wildson Gonçalves, 2007, p. 7 e 9.
25. Carvalho, C. M; Barbosa, N.P; Bezerra, U.T; Simas, T.B. ***Red ceramic industry residues: Used to produce Portland cement***. *Case Studies in Construction Materials*, vol. 13, dezembro de 2020, p. e00449, doi:10.1016/j.cscm.2020.e00449.

26. Associação nacional da Indústria Cerâmica, ANICER, Dados do setor, 2020. Disponível em: <https://www.anicer.com.br/anicer/setor/>.
27. Maros, Hikmah, e Sarah Juniar. RELATÓRIO ANUAL 2021. 2021, p. 1–23, Disponível: https://www.anicer.com.br/wpcontent/uploads/2022/06/Relatorio_2021.pdf.
28. Wang, Chao; Wang, Shaohua; Li, Xiaonv; Liu, Yewei; Zhang, Xiaozhen; Chang, Qibing Wang, Yongqing. *Phase composition, microstructure, and properties of ceramic tile prepared using ceramic polishing waste as raw material*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 18, no 3, maio de 2021, p. 1052–62, doi:10.1111/ijac.13711.
29. Kulakowski, M. P., Brehm, F. A., Kazmierczak, C. de S., Maciel, E. F., & Lunckes, M. **Avaliação Ambiental de Produtos e Sistemas Construtivos Inovadores com Resíduos: Lixiviação e Solubilização**. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/978-85-5953-005-6.2016c003>.
30. Morozov, I. V., Znamenkov, K. O., Korenev, Y. M., & Shlyakhtin, O. A. *Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures*. *Thermochimica Acta*, 2003, 403(2), 173–179. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00057-1).
31. Brockner, W., Ehrhardt, C., & Gjikaj, M. *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . *Thermochimica Acta*, 2007, 456(1), 64–68. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>.
32. SEBRAE. **Cerâmica Vermelha**. Boletim De Inteligência, 2015; 1–5. Disponível em: <http://www.fatecsaocaetano.edu.br/fascitech/index.php/fascitech/article/view/31>.
33. Ariela da Silva, T; Francielli Priebbernow, P; & Charlei Marcelo, P. **Influência Do Resíduo De Cerâmica Vermelha Em Argamassas Na Substituição Parcial Do Agregado Ou Do Cimento**. 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção, 2021, 66–72. Disponível em: <https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108119>.