



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE (CIEEnAm)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE/PGENAM
DOUTORADO EM ENERGIA E AMBIENTE**

KUELSON RÂNDELLO DANTAS MACIEL

**DESENVOLVIMENTO DE APLICAÇÕES EM CERÂMICA E PASTA
DE CIMENTO UTILIZANDO O CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Salvador
2023

KUELSON RÂNDELLO DANTAS MACIEL

**DESENVOLVIMENTO DE APLICAÇÕES EM CERÂMICA E PASTA
DE CIMENTO UTILIZANDO O CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Jardel P. Gonçalves
Prof. Dra. Heloysa M. C. Andrade

Salvador
2023

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dantas Maciel, Kuelson Rândello

Desenvolvimento de aplicações em cerâmica e pasta de cimento utilizando o cascalho de perfuração de poços de petróleo na construção civil / Kuelson Rândello Dantas Maciel. -- Salvador, 2023.
206 f.

Orientador: Jardel Pereira Gonçalves.

Coorientador: Heloysa Martins Carvalho Andrade.

Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE) -- Universidade Federal da Bahia, CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE, 2023.

1. Cascalho de perfuração. 2. Cimento ternários. 3. Pasta de cimento. 4. Coprocessamento. 5. Materiais cerâmicos. I. Pereira Gonçalves, Jardel. II. Martins Carvalho Andrade, Heloysa. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

KUELSON RÂNDELLO DANTAS MACIEL

DESENVOLVIMENTO DE APLICAÇÕES EM CERÂMICA E PASTA DE CIMENTO UTILIZANDO O CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves Orientador 
Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Brasil, 2005.
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Documento assinado digitalmente



HELOYSY MARTINS CARVALHO ANDRADE
Data: 04/02/2024 15:34:00-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade - Orientadora
Doutora em Química pela Universidade de São Paulo - USP, Brasil, 1983.
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Documento assinado digitalmente



NORMANDO PERAZZO BARBOZA
Data: 03/02/2024 15:52:58-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Normando Perazzo Barboza - membro externo
Doutor em Mecânica Aplicada às Estruturas pela Université Pierre Et Marie Curie - UPMC, França,
1983.
Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

Prof. Dr. José Getúlio Gomes de Sousa - Membro externo 
Doutor em Estruturas e Construção Civil (PECC) - UnB, Brasil, 2005.
Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF.

Documento assinado digitalmente



RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR
Data: 03/02/2024 09:39:29-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior - Membro interno
Doutor em Química - UFBA, Brasil, 2016
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Documento assinado digitalmente



ELAINE CHRISTINE DE MAGALHÃES CABRAL ALBUQUERQUE
Data: 04/02/2024 09:22:07-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque - Membro interno
Doutora em Engenharia Química – UNICAMP, Brasil, 2005.
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Salvador/BA, 18 de dezembro de 2023.

Dedico esse trabalho a minha esposa Socorro
Moreira e a minha filha Sofia Dantas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, A DEUS, por estar sempre ao meu lado e por ter concedido o dom da paciência e da persistência em busca deste objetivo.

Ao Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves pela amizade construída, pela orientação, pela paciência, pelos ensinamentos transmitidos para o desenvolvimento da pesquisa e pela confiança.

À Prof.^a Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade pelo apoio, orientação, confiança, sabedoria e ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Raildo Alves Fiúza Junior pelas dúvidas esclarecidas e apoio nos ensaios.

Ao Professores Doutores Valdeilson Braga, Caio Castilho, Sergio Ferreira, Marcelo Strozi e Jailson de Andrade pelo ensino e conhecimento transmitido.

Ao Jefferson pelas dúvidas esclarecidas, apoio nos ensaios e pela amizade.

Aos integrantes do Núcleo de Inovação na Construção (NIC), Samile, Josinorma, Lucas e Ana Rita em especial pela amizade, discussões sobre ensaios, métodos, compartilhamento de conhecimento.

À Valdinei pelo conhecimento e apoio técnico aos ensaios no Laboratório de Nanotecnologia Supercrítica (LNS) no Departamento de Engenharia Química da UFBA. À Maia pelo apoio e ensinamento dos métodos e execução de ensaios no Laboratório Timoshenko da Escola Politécnica / UFBA e amizade. À Romai pelo apoio técnico aos ensaios no Laboratório de Geotecnia da POLI/UFBA. À Paulo do Centro tecnológico de Argamassa (CETA) da escola Politécnica da UFBA pelo suporte técnico e amizade.

Aos amigos do Instituto Federal da Bahia (IFBA) Matheus, Iuri e Ana Rangel pelo apoio e auxílio no ensaio de cerâmica nos laboratórios do IFBA.

A minha família, em especial a minha esposa Socorro Moreira pelo apoio incondicional, por me passar força e confiança e a minha filha Sofia Dantas pelo carinho e amor transmitido, aos meus irmãos Demostenes e Georgeano pelo apoio e pela confiança depositada em seu irmão. Aos meus pais José Ito e Neluse Dantas que já não estão aqui, porém contribuíram para que eu estivesse aqui.

À Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB) pelo apoio no afastamento integral e na utilização dos laboratórios para a realização dessa pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – BRASIL (CAPES) Código 451677/2019-1, pelo apoio financeiro fornecido para a realização dessa pesquisa com qualidade e desenvolvimento técnico e científico.

MACIEL, K. R. D. M. Desenvolvimento de aplicações em cerâmica e pasta de cimento utilizando o cascalho de perfuração de poços de petróleo na construção civil. 206 p. il. 2023. Tese (Doutorado) - Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2023.

RESUMO

A indústria de Exploração e Produção de petróleo (E&P) fornece uma importante fonte de energia para o mundo. No entanto, existe uma preocupação mundial com os impactos ambientais das atividades de E&P. O cascalho de perfuração (CAP) e o fluido de perfuração são alguns dos principais resíduos produzidos durante a perfuração de poços de petróleo. O objetivo dessa pesquisa é desenvolver materiais cerâmicos e materiais cimentícios suplementares (MCS) utilizando o cascalho de perfuração de poços de petróleo na construção civil. Neste trabalho foi utilizado cascalho de perfuração provindo de poço *onshore* (em terra e sonda de perfuração rotativa) do município de Candeias-Ba, coletado cascalho com fluido a base de água (CAP1) e cascalho com fluido a base de n-parafina (CAP2). Realizou-se um estudo de moagem dos cascalhos e da argila variando o tempo (2, 5, 10, 15 e 20 min) e a velocidade de rotação (200 e 300 rpm), nas quais foram realizadas análises física, química e mineralógica por meio de técnicas analíticas de picnometria de gás hélio, análise granulométrica a laser, ensaios de consistência, composição química por fluorescência de raio X (FRX), difração de raios X (DRX)/ Rietveld, análises térmicas por TG/DTA e análise dos riscos ambientais. Foram realizados estudos de coprocessamento em materiais cerâmicos contendo a substituição da argila por CAP1 nos teores de 15, 30 e 45%, sendo confeccionado peças cerâmicas por prensagem uniaxial e sinterizadas com taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 750°C, 850°C e 950 °C mantido durante 90 min. Após a sinterização foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas. As fases formadas nas diferentes temperaturas foram quantificadas utilizando DRX/Rietveld. Foram produzidas pastas de cimento substituindo parcialmente o cimento Portland V (CPV) por CAP1 e CAP2 nos teores de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. A hidratação das pastas foi avaliada por calorimetria isotérmica, difratometria de raios X (DRX) /Rietveld, análises térmicas por TGA/DTA, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), absorção de água, absorção por capilaridade e resistência à compressão axial aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de cura, além disso foi avaliada a influência da moagem na reatividade do CAP1 como material cimentício suplementar em cimentos ternários (CT). A hidratação de pastas CT contendo CAP1 com diferentes distribuições granulométricas foi avaliada por calorimetria isotérmica, XRD/Rietveld aos 3 e 28 dias, resistência à compressão e absorção. O CAP2 não foi avaliado como CT por não ter sido beneficiado com a moagem. Os resultados do coprocessamento utilizando o CAP1 na massa cerâmica mostraram que a temperatura de sinterização e o aumento do teor de CAP influencia diretamente nas propriedades mecânicas da cerâmica vermelha, indicando assim que as formulações estudadas são uma alternativa viável para a fabricação de bloco, tijolos e telhas. A incorporação de CAP1 beneficiado melhorou a cinética de hidratação do CT em comparação com as pastas de referência. Após 28 dias, as pastas CT com diâmetro $D_{50\%}$ menor que 11 μm atingiram pelo menos 70% da resistência da pasta de REFCP. As pastas de cimentos demonstram o potencial de aplicação entre 5% e 25% em substituição do CP por CAP1 e CAP2, além de amenizar um problema ambiental, reduzindo os custos com matérias-primas para fabricação de materiais cimentícios trará benefícios ao meio ambiente preservando recursos minerais (jazidas de argilas e calcário). Nos cenários analisados, os resultados indicaram o CAP1 como uma alternativa de matéria-prima ambientalmente adequada para a fabricação de cerâmica e que o CAP1 e CAP2 pode ser utilizado como material suplementar em matrizes cimentícias para produção de pasta de cimento e cimento ternários.

Palavras chaves: Cascalho de perfuração, Cimento ternários, Pasta de cimento, Coprocessamento, Materiais cerâmicos.

MACIEL, K. R. D. M. Development of applications in ceramics and cement paste using gravel from drilling cuttings in civil construction. 206 p. il. 2023. Qualification of the Thesis (Doctorate) - Interdisciplinary Centre of Energy and Environment, Federal University of Bahia, Salvador 2023.

ABSTRACT

The Oil Exploration and Production (E&P) industry provides an important energy source for the world. However, there is worldwide concern regarding the environmental impacts of E&P activities. Drilling cuttings (DC) and drilling fluid are some of the main residues generated during the drilling of oil wells. This research aims to develop ceramic materials and supplementary cementitious materials (MCS) using the oil well drilling cascade in civil construction. This study used a DC from an onshore well in Candeias (Brazil), cuttings collected with water-based (DC1) and cuttings n-paraffin-based (DC2) fluid. A milling study of the gravel and clay was performed, varying the time (2, 5, 10, 15, and 20 min) and the rotation speed (200 and 300 rpm), in which physical, chemical, and mineralogical analyses were carried out by through analytical techniques of helium gas pycnometry, particle size analysis, consistency tests, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffractometry (XRD)/Rietveld, thermogravimetric analysis (TG/DTA) and environmental risk analysis. Co-processing studies were performed on ceramic materials replacement natural clay by CAP1 at levels of 15, 30, and 45%, with ceramic pieces being made by uniaxial pressing and sintered at a heating rate of 5 °C/min with a threshold of 750 °C, 850 °C and 950 °C held for 90 min. After sintering, the physical and mechanical properties were evaluated. The phases formed for the different temperatures were quantified using XRD/Rietveld. Cement pastes were produced by partially replacing early-strength Portland cement (CPV) with CAP1 and CAP2 in 0, 5, 10, 15, 20, 25, and 30%. The hydration of the pastes was evaluated by isothermal calorimetry, XRD/Rietveld, TGA/DTA, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), water absorption, capillary absorption, and axial compressive strength after 1, 3, 7, 28 and 91 days of curing. In addition, it was evaluated the influence of milling on the CAP1 reactivity used as a supplementary cementitious material in ternary cement (TC). The hydration of TC pastes containing DC1 with different granulometric distributions was evaluated by isothermal calorimetry, XRD/Rietveld at 3 and 28 days, compressive strength, and absorption. DC2 was not evaluated as CT because it did not benefit from milling. The co-processing results using DC1 in the ceramic mass showed that the sintering temperature and the increase in the DC content directly influence the mechanical properties of the red ceramic, in this sense, the studied formulations are a feasible alternative for manufacturing bricks and tiles. The incorporation of benefited DC1 improved the hydration kinetics of TC compared to the reference pastes. After 28 days, TC pastes with a D50% diameter smaller than 11 µm reached at least 70% of the reference strength. Cement pastes demonstrate the potential for application between 5% and 25% in substitution of PC for DC1 and DC2. Besides mitigating an environmental problem, reducing costs with raw materials for manufacturing cementitious materials will benefit the environment by preserving mineral resources (clay and limestone deposits). In the analyzed scenarios, the results indicated DC1 as an alternative environmentally appropriate raw material for the manufacture of ceramics, and DC1 and DC2 can be used as SCM to produce cement paste and ternary cement.

Keywords: drilling cuttings, ternary cement, cement paste, co-processing, ceramic materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Redes bibliométricas sobre CAP. Conexões entre as palavras chaves definidas pelos autores (Base - Scopus).	28
Figura 2 - Redes bibliométricas sobre CAP. Conexões entre os países definidas pelos autores (Base - Scopus).	29
Figura 3 - Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões barris) - 2018	33
Figura 4 - Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) – 2018....	34
Figura 5 - Consumo de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) - 2018	35
Figura 6 - Esquema de plataformas offshore.....	37
Figura 7 - Esquema de sonda rotativa em uma plataforma onshore.....	37
Figura 8 - Fluxograma do sistema de circulação de FPBA, indicando os pontos de coleta de amostras de fluidos de perfuração e cascalhos de perfuração.	38
Figura 9 - Fluxograma do sistema de circulação de FPBNA, indicando os pontos de coleta de amostras de fluidos de perfuração e cascalhos	39
Figura 10 - Sistema de circulação do fluido de perfuração	39
Figura 11 - Fluxograma do programa experimental.....	76
Figura 12 - Britador de mandíbulas.....	78
Figura 13 - Evolução do destorroamento do Cascalho de perfuração (CAP1).	78
Figura 14 - Evolução do Cascalho de perfuração da segunda camada (CAP2).	79
Figura 15 - Evolução do destorroamento da Argila	79
Figura 16 - Moinho planetário de bolas Retsch.....	80
Figura 17 - Jarra de moagem com amostra (a) e esferas metálicas (b).	80
Figura 18 - Analisador de tamanho de partículas da Malven, modelo Mastersizer 3000	82
Figura 19 - Distribuição das partículas passantes da Argila, CAP1 e CAP2 (a) distribuição de frequência e (b) frequência cumulativa.	82
Figura 20 - Distribuição das partículas passante da CP, RM e FG (a) distribuição de frequência e (b) frequência cumulativa.	83
Figura 21 – Preparação das amostras para a análise de plasticidade.....	84
Figura 22 – Equipamento S8 Tiger(a) Prensa para produção das pastilhas.	86
Figura 23 - Goniômetro do equipamento para análise por difração de raios x.	86
Figura 24 - Equipamento para as análises térmicas.....	88
Figura 25 - Procedimento para o Ensaio de lixiviação.....	89

Figura 26 - Fluxograma do programa experimental da produção de material cerâmico.....	90
Figura 27 - Acondicionamento das massas cerâmicas	92
Figura 28 - Forno tubular da marca Fortelab (a) e Ciclo térmico de queima contento rampa de aquecimento e temperatura máxima (b).	92
Figura 29 - Fluxograma do programa experimental da produção da pasta de cimento	95
Figura 30 – Preparação das pastas de cimento	97
Figura 31 - Equipamento para ensaio de calorimetria isotérmica	98
Figura 32 - Distribuição de partículas passante do estudo de moagem do CAP1 com beneficiamento.....	102
Figura 33- Distribuição de partículas no estudo de moagem do CAP2.	103
Figura 34 - Distribuição de partículas no estudo de moagem da Argila	104
Figura 35 - Distribuição de partículas no estudo de moagem dos cascalhos e argila.....	105
Figura 36 – Curvas de análise termogravimétrica e de análise termogravimétrica derivada da (a) argila, (b) cimento Portland (CP), (c) CAP 1 e (d) CAP 2.....	107
Figura 37- Difractometria de raios x do CPV	109
Figura 38 - Difractometria de raios x da argila	110
Figura 39 - Difractometria de raios x do CAP1	111
Figura 40 - Difractometria de raios x do CAP2	112
Figura 41 - Espectros de FTIR para ao materiais cerâmico de REF, CAP115, CAP130 e CAP145 sinterizadas a 750, 850 e 950 °C. Atribuições de banda: Al-O-H (3480 cm^{-1}), Al-Si-O (1165 cm^{-1}), SiO ($1093, 1032\text{ e }695\text{ cm}^{-1}$), Si-O-Al (800 cm^{-1}), Fe-O (538 cm^{-1}) e Si-O-Si (472 cm^{-1})......	118
Figura 42 - Difractometria de raios x das formulações (a) REF , (b) CAP115, (c) CAP130 e (d) CAP145 (Fichas cristalográficas: C - Caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5).(\text{OH})_4$ – ICSD 63192), S - Espinélio (MgAl_2O_4 – ICSD 5000120), F - Feldspato ($\text{K}_{0,5}(\text{AlNa}_{0,5}\text{O}_8\text{Si}_3)$ – ICSD 4354) H - Hematita (Fe_2O_3 – ICSD 9015964), I-Ilita $2\text{M1}(\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ - ICSD 90144), Q - Quartzo (SiO_2 ICSD 34644) e M-Mulita Primária (Al_2SiO_5 - ICSD 9001621).	119
Figura 43 - Composição de óxidos das frações cristalina e amorfa de materiais cerâmicos pós-queima.	122
Figura 44 - Curvas termogravimétricas (TG) para os materiais cerâmicos REF, CAP115, CAP130 e CAP145 sinterizados a 750 °C, 850 °C e 950 °C.	123
Figura 45 - Retração Linear de Queima (RLQ) dos materiais cerâmicos.	123
Figura 46 - Absorção de água e massa específica aparente dos materiais cerâmicos.	125
Figura 47 - Resistência à flexão obtida para REF, CAP115, CAP130 e CAP145	126

Figura 48 - Diagrama de Munsell e amostras das formulações de referência, CAP115, CAP130 e CAP145.....	127
Figura 49 - Dados de lixiviação dos materiais cerâmicos (REF, CAP115, CAP130 e CAP145).	128
Figura 50 - Fluxo de calor nas primeiras 72 horas de pastas de cimento (20 °C) (a) pastas com CAP1 e (b) pastas com CAP2.	134
Figura 51 - Fluxo de calor inicial (30 min) e máximo de pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2	136
Figura 52 - Calor acumulado de 72 h durante a calorimetria isotérmica das pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2 (20°C).....	137
Figura 53 - Evolução do calor de hidratação após 24, 48 e 72 horas de pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2 (20°C).	138
Figura 54 - Espectros FTIR de amostras de pasta de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2. Atribuições de banda: O-H, Ca(OH) ₂ (3638 cm ⁻¹), O-H, H ₂ O(3446 e 1642 cm ⁻¹), ν ³ CO ₃ ⁻² (1430, 1437 cm ⁻¹), ν ₃ S-O, SO ₄ ⁻² (1114 cm ⁻¹), Si-O, SiO ₄ ⁻² (974 cm ⁻¹), ν ₂ O-C-O(874 cm ⁻¹), ν ₄ S-O, SO ₄ ⁻² (611 cm ⁻¹) e Al-O-Si, ν ₄ O-Si-O(485 cm ⁻¹).	139
Figura 55 - Difractograma de raios-X das pastas de cimento contendo CAP1 aos 28 dias (Et: Etringita; CH: Portlandita; CC: Calcita; Q: Quartzo; C ₂ S β: Belita β; C ₃ S: Alita; C ₄ AF: Ferrita.	141
Figura 56 - Difractograma de raios-X das pastas de cimento contendo CAP2 aos 28 dias (Et: Etringita; CH: Portlandita; CC: Calcita; Q: Quartzo; C ₂ S β: Belita b; C ₃ S β: Alita; C ₄ AF: Ferrita.	141
Figura 57 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG/DTA) de amostras de pasta de cimento contendo CAP1 e CAP2.	144
Figura 58 - Resistência à compressão de pastas de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2.	147
Figura 59 - Absorção capilar de água de pastas de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2.	148
Figura 60 - Diâmetro CAP1 D _{50%} (a), índice de moagem (b) e energia específica de moagem (c) em relação ao tempo de moagem.....	151
Figura 61 - Fluxo de calor nas primeiras 72 horas de hidratação das pastas(20 °C).....	152
Figura 62 - Fluxo de calor inicial (30 min) e máximo do cimento ternário (CT) em relação ao diâmetro (D _{50%}), energia específica de moagem(EEM) e índice de moabilidade (IM).	154

Figura 63 - Inclinação do período de aceleração das pastas do cimento ternário (CT) contendo CAP1.	155
Figura 64 - Calor de hidratação (calor cumulativo) durante 72 horas de calorimetria isotérmica de pastas de cimento (20 °C).	155
Figura 65 - Evolução do calor de hidratação após 24, 48 e 72 horas em relação ao diâmetro ($D_{50\%}$), energia de moagem e índice de moabilidade (IM).	156
Figura 66 - Difratometria de raios X de REF CP, REF Q e CT 8 μ m CC: Calcita; Q: Quartzo; Et: Etringita; CH: Portlandita; I: Ilita 2M1; $C_2S \beta$: Belita β' ; CMC_2 : Dolomita; M: Periclásio; C-S-H: Jennita; C_4AF : Ferrita; $C_3S M3$: Alita M3, e $C_2S \alpha'$: Belita α'	157
Figura 67 - Resistência à compressão e absorção de pastas REF CP, REF Q e CT com CAP1	159
Figura 68 - Documentos publicados por ano.	185
Figura 69 - Documentos por áreas de conhecimento.	185
Figura 70 - Lista dos 15 autores que mais tem documentos sobre o CAP como primeiro autor.	186
Figura 71 - Principais periódicos que publicam sobre o tema.	186
Figura 72 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CAP1	193
Figura 73 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CAP2	193
Figura 74 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do Argila.	194
Figura 75 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CPV	194
Figura 76 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 750 °C..	195
Figura 77 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 850 °C) ..	195
Figura 78 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 950 °C..	196
Figura 79 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 750 °C). ..	196
Figura 80 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 850 °C ..	197
Figura 81 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 950 °C ..	197
Figura 82 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 750 °C ..	198
Figura 83 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 850 °C ..	198
Figura 84 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 950 °C ..	199
Figura 85 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 750 °C ..	199
Figura 86 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 850 °C ..	200
Figura 87 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 950 °C ..	200

Figura 88 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP15 aos 28dias	201
Figura 89 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP110 aos 28dias	201
Figura 90 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP115 aos 28dias	202
Figura 91 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP120 aos 28dias	202
Figura 92 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP125 aos 28dias	203
Figura 93 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP130 aos 28dias	203
Figura 94 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP25 aos 28dias	204
Figura 95 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP210 aos 28dias	204
Figura 96 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP215 aos 28dias	205
Figura 97 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP220 aos 28dias	205
Figura 98 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP225 aos 28dias	206
Figura 99 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP230 aos 28dias	206

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Requisitos regulatórios para o descarte de fluidos e cascalho offshore em Angola, Austrália, Estados Unidos, Mar do Norte/Reino Unido e Brasil.....	52
Quadro 2 – Transformações nos argilominerais por faixa de temperatura.....	63
Quadro 3 – Informações das fases identificadas no CPV.....	109
Quadro 4 - Informações das fases identificadas na argila	110
Quadro 5 - Informações das fases identificadas do CAP1	111
Quadro 6 - Informações das fases identificadas do CAP2	112
Quadro 7 - Teste ANOVA dos resultados Retração linear de queima da cerâmica.....	188
Quadro 8 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Retração linear de queima da cerâmica.....	188
Quadro 9 - Teste de Tukey da Retração linear de queima referente a temperatura de sinterização	188
Quadro 10 - Teste ANOVA dos resultados Absorção de água da cerâmica	188
Quadro 11 - Teste de Tukey da Absorção da cerâmica referente ao teor de substituição.....	188
Quadro 12 - Teste de Tukey da Absorção da cerâmica referente a temperatura de sinterização	189
Quadro 13 - Teste ANOVA dos resultados Massa específica aparente da cerâmica	189
Quadro 14 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Massa específica aparente da cerâmica.....	189
Quadro 15 - Teste de Tukey da Massa específica aparente referente a temperatura de sinterização	189
Quadro 16 - Teste ANOVA dos resultados Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) da cerâmica	189
Quadro 17 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) da cerâmica.....	189
Quadro 18 - Teste de Tukey da Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) referente a temperatura de sinterização	190
Quadro 19 - Teste ANOVA dos resultados Absorção de água das pastas com CAP1 e CAP2	191
Quadro 20 - Teste de Tukey da Absorção das pastas com CAP1 e CAP2.....	191
Quadro 21 - Teste ANOVA dos resultados Resistência à compressão das pastas com CAP1 e CAP2.	191

Quadro 22 - Teste de Tukey referente a Resistência à compressão aos 28 dias das pastas com CAP1 e CAP2.....	192
Quadro 23 - Teste ANOVA dos resultados Absorção por capilaridade das pastas com CAP1 e CAP2.	192
Quadro 24 - Teste de Tukey da Absorção por capilaridade das pastas com CAP1 e CAP2..	192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição granulométrica de cascalhos de perfuração em diversas regiões.	44
Tabela 2 - Composição química de cascalhos de perfuração	45
Tabela 3 - Parâmetros fixados para o estudo de moagem	81
Tabela 4 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras da argila, CAP1 e CAP2 sem beneficiamento.	83
Tabela 5 – Propriedades físicas do CP, RM e FG.	83
Tabela 6 - Distribuição das frações granulométrica passante por peneiramento e limites de Atterberg.....	84
Tabela 7 – Classificação dos Solos pelo método SUCS.....	85
Tabela 8 - Formulações das massas cerâmicas.....	91
Tabela 9 - Formulações das pastas de cimentos	96
Tabela 10 - Composição das pastas de cimento ternário (CT).	100
Tabela 11- D_{10} , D_{50} e D_{90} das amostras do CAP1 antes e depois da moagem.	101
Tabela 12 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras do CAP 2C com beneficiamento.....	103
Tabela 13 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras da argila.....	104
Tabela 14 - D_{10} , D_{50} e D_{90} das matérias-primas	105
Tabela 15 - Composição química das matérias-primas (%).	106
Tabela 16 - Composição mineralógica do CPV	109
Tabela 17 - Composição mineralógica da argila	110
Tabela 18 - Composição mineralógica do CAP1C.....	111
Tabela 19 - Composição mineralógica do CAP2C.....	112
Tabela 20 - Dados de lixiviação e solubilização do CAP1, CAP2 e argila.....	113
Tabela 21 - Composição de óxidos dos materiais cerâmicos de Referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145.....	116
Tabela 22 - Atribuições referentes às vibrações nos espectros dos material cerâmico	117
Tabela 23 - Composição mineralógica dos materiais cerâmicos obtida por Difração de Raios-X e refinamento Rietveld (wt%).	121
Tabela 24 - Dados de solubilização dos materiais cerâmicos de REF, CAP115, CAP130 e CAP145.	129
Tabela 25 - Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) dos materiais cerâmicos antes e após o procedimento de lixiviação.....	130
Tabela 26 - Parâmetros de hidratação de CAP1 e pastas de cimento de referência obtidos por calorimetria isotérmica.	135

Tabela 27 - Parâmetros de hidratação de CAP2 e pastas de cimento de referência obtidos por calorimetria isotérmica.	136
Tabela 28 - Atribuições referentes às vibrações nos espectros dos cimentos hidratados.....	139
Tabela 29 - Composição mineralógica das pastas de cimento REF PC e CAP1 aos 28 dias de hidratação (%).	143
Tabela 30 - Composição mineralógica das pastas de cimento REF PC e CAP2 aos 28 dias de hidratação (%).	143
Tabela 31 – Faixas de temperatura de decomposição das fases nas pastas de cimento.	144
Tabela 32 - Perdas de massa na análise termogravimétrica das pastas de cimento aos 28 dias.	145
Tabela 33 - Quantificação do teor de portlandita (CH) pela análise termogravimétrica das pastas de cimento REF PC e contendo CAP1 e CAP2 aos 28 dias de hidratação.	146
Tabela 34 - Parâmetros de hidratação de pastas de cimento ternárias e de referência obtidas por calorimetria isotérmica.	153
Tabela 35 - Composição mineralógica das pastas REF CP, REF Q e CT 8µm aos 3 e 28 dias de hidratação (% em peso).	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
C ₂ S	Silicato dicálcico ou Belita.
C ₃ A	Aluminato tricálcico ou Celita.
C ₃ S	Silicato tricálcico ou Alita
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico ou Ferrita.
CAP	Cascalho de perfuração
CAP1	Cascalho de perfuração de 1ª camada
CAP2	Cascalho de perfuração de 2ª camada
CIF	Crystallographic Information File.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Cimento Portland
CPV	Cimento Portland V
CT	Cimento Ternário
D ₁₀	Diâmetro 10% acumulado
D ₅₀	Diâmetro 50% acumulado
D ₉₀	Diâmetro 90% acumulado
D _{médio}	Diâmetro médio
DRX	Difração de raio x
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EEM	Energia Específica de Moagem
FG	Fosfogesso
FPBA	Fluido de Perfuração a Base Aquosa
FPBNA	Fluido de Perfuração a Base Não Aquosa
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
Gof	Goodness of fit
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICSD	Banco de dados de estruturas inorgânicas (Inorganic Crystallography Structure Database)
IEA	International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)
IFBA	Instituto Federal da Bahia
IM	Índice de Moabilidade
IOGP	International Association of Oil & Gas Producers (Associação Internacional de produção de Óleo e Gás)
IP	Índice de plasticidade
LabCim	Laboratório de Cimentação
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
MCS	Materiais Cimentícios Suplementares
MEA	Massa específica aparente

MO	Microscopia Ótica
NBR	Norma Brasileira
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PF	Perda ao fogo
PGRS	Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos
PNMA	Política Nacional de Meio Ambiente
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
Rexp	Valor estatisticamente esperado para o Rpw
RLQ	Retração linear de queima
Rpw	Índice estatístico que indica a convergência do refinamento
RM	Resíduo de Mármore
STLC	Soluble Threshold Limit Concentration
S/E	Solidificação/Estabilização
TG	Termogravimetria
TRF	Tensão de ruptura à flexão
TS	Temperatura de sinterização
U, V e W	Parâmetro da função H
χ^2	chi-quadrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1.	JUSTIFICATIVA.....	27
1.2.	HIPÓTESE.....	29
1.2.1.	Hipótese geral.....	29
1.2.2.	Hipóteses específicas	30
1.3.	OBJETIVO.....	30
1.3.1	Objetivo geral.....	30
1.3.2	Objetivos específicos	30
1.4.	DELIMITAÇÕES DA PESQUISA	30
1.5.	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	31
2	INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E A IMPLANTAÇÃO DE POLÍTICAS SUSTENTÁVEIS.....	32
2.1.	ATIVIDADE DE PERFURAÇÃO	36
2.2.	RESÍDUOS GERADOS NA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	40
2.3.1.	Fluido de perfuração	41
2.3.2.	Cascalho de Perfuração	42
2.3.2.1.	Geração do Cascalho de Perfuração	43
2.3.2.2.	Características físico-químicas do cascalho de perfuração	43
2.3.	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	45
2.4.	TÉCNICAS E DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUO INDUSTRIAL.....	53
3	APROVEITAMENTO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	64
3.1.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM ARGAMASSA	64
3.2.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CONCRETO	66
3.3.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM BLOCO DE CONCRETO	68
3.4.	ESTUDO DO USO DO CASCALHO EM PAVIMENTAÇÃO	68
3.5.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CLÍNQUER	70
3.6.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CERÂMICA VERMELHA	71
3.7.	ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM PASTAS.....	73
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	76
4.1.	MATERIAIS	77

4.2. ETAPA 1 - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS-PRIMAS DE PARTIDAS	78
4.2.1. Destorroamento do Cascalho e da Argila.....	78
4.2.2. Estudo de moagem	79
4.2.3. Distribuição de partículas das matérias primas	82
4.2.4. Análise de plasticidade.....	84
4.2.5. Composição Química	85
4.2.6. Difractometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld	86
4.2.7. Análise Térmica (TG/DTG e DTA).....	87
4.2.8. Análise dos Riscos Ambiental	88
4.3. ETAPA 2 - PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM A INCORPORAÇÃO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP).....	90
4.3.1 Formulação.....	91
4.3.2 Mistura e homogeneização.....	91
4.3.3 Prensagem	91
4.3.4 Secagem e sinterização dos corpos de prova	92
4.3.5 Espectroscopia por fluorescência de raios x (frx).....	93
4.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (ftir).....	93
4.3.7 Difractometria de raios x (drx) e análise quantitativa pelo método de rietveld.....	93
4.3.8 Análise térmica (tg/dtg e dta).....	93
4.3.9 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS	93
4.4. ETAPA 3 - PRODUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO COM SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)	95
4.4.1 Formulação e preparação das pastas de cimento.....	95
4.4.2 Estudo de hidratação das pastas de cimentos	97
4.5. ETAPA 4 - PRODUÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS COM CAP1	99
4.5.1 Formulação das pastas de cimentos ternários	99
4.5.2 Estudo de hidratação das pastas de cimentos ternários.....	100
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1 ETAPA 1 - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS-PRIMAS DE PARTIDAS	101
5.1.1 Granulometria por difração a laser.....	101
5.1.2 Composição Química	105
5.1.3 Análise térmica.....	107

5.1.4 Difractometria de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld	108
5.1.5 Análise dos Riscos Ambiental dos materiais de partida	113
5.1.6 Conclusões parciais do beneficiamento e caracterização das matérias-primas de partidas	114
5.2 ETAPA 2 - PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM A INCORPORAÇÃO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP).....	114
5.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) de materiais cerâmicos	114
5.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	117
5.2.3. Difractometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld	119
5.2.4. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada (TG e DTG).....	122
5.2.5. Propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos.....	123
5.2.6. Análise de risco ambiental do material cerâmico	128
5.2.7. Conclusões parciais da produção dos materiais cerâmicos.....	132
5.3 ETAPA 3 - PRODUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO COM SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)	133
5.4 ETAPA 4 - PRODUÇÃO DE CIMENTO TERNÁRIO COM CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)	150
5.4.1 Energia específica de moagem (EEM) e índice de moagem (IM)	151
5.4.2 Influência da moagem na reatividade do cascalho residual aplicado em cimentos ternários	152
5.4.3 Conclusões parciais da produção cimentos ternários com o CAP1	160
6 CONCLUSÕES	161
6.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	162
7 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO.....	163
7.1. ARTIGOS DA TESE DE DOUTORADO	163
7.2. OUTRAS PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)	163
7.3. CAPÍTULOS DE LIVROS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023).....	163
7.4. PUBLICAÇÕES EM EVENTOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023).....	164
7.5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)	164
7.6. CURSOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023).....	165
REFERÊNCIAS	167
APÊNDICE A – DADOS DO ESTUDO BIBLIOMÉTRICO UTILIZANDO A BASE DE DADOS DO SCOPUS.	185

APÊNDICE B – DADOS REFERENTES AS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS COM CAP1.....	187
APÊNDICE C - TESTES ANOVA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS COM CAP1.	188
APÊNDICE D - TESTES ANOVA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA DAS PASTAS DE CIMENTO COM CAP1 E CAP2.....	191
APÊNDICE E - RESULTADOS DE REFINAMENTO RIETVELD MATÉRIAS PRIMAS, MATERIAIS CERÂMICOS E PASTAS DE CIMENTO.	193

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta os tópicos introdutórios da tese, incluindo a justificativa que motivaram essa pesquisa, as hipóteses, os objetivos, as limitações da pesquisa e por fim, a indicação de como a tese está estruturada.

Os resíduos industriais têm despertado grande interesse no cenário ambiental, na indústria e na comunidade acadêmica, uma vez que são gerados por vários tipos de processos produtivos diferentes tipos de resíduos, resultando em enormes quantidades no Brasil e no mundo (PINHEIRO; HOLANDA, 2010a; RIPA et al., 2017). Isto tem motivado a busca de soluções que sejam tecnologicamente viáveis e capazes de minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente, mas também como um passo adiante rumo ao desenvolvimento sustentável.

Segundo Ripa et al., (2017), os processos de produção realizados em escala industrial geralmente resultam na geração de diferentes tipos de resíduos, que devem ser gerenciados adequadamente para evitar ou mitigar problemas ambientais associados. A gestão adequada desses resíduos é uma questão crucial, não apenas por causa das preocupações ambientais e de saúde humana, mas também como um passo adiante rumo ao desenvolvimento sustentável.

A indústria do petróleo tem um papel importante na matriz energética global, com a contabilidade de petróleo e gás, respectivamente, para 36,1% e 26,1% do consumo total mundial de energia (IEA, 2017). O consumo total de energia mais que dobrou em todo o mundo desde os anos 70, principalmente a parcela suprida por combustíveis fósseis, que representa mais de 50% das fontes de energia e não apresenta tendência de redução significativa no curto prazo. Apesar de sua relevância na matriz energética mundial, as fontes de energia não renováveis estão associadas a atividades que podem resultar em impactos ambientais em toda a sua cadeia de exploração e fornecimento (DE ALMEIDA et al., 2017).

As operações na indústria de petróleo e gás podem impactar o meio ambiente e o maior impacto vem do descarte de resíduos do campo de petróleo. Nas indústrias de petróleo, os resíduos são produzidos em diferentes estágios da perfuração. Nos últimos anos, os processos de exploração, produção, transporte e refino de óleo; extração de gás natural; produção de biocombustíveis, além da geração de energia, geram resíduos que compõem uma parcela dos impactos negativos ao meio ambiente. De acordo com o Relatório de Sustentabilidade da Petrobras (PETROBRAS S.A., 2021), foram transportadas, em 2021, mais de 278 mil toneladas de resíduos independentemente da classificação. Estima-se que a produção nacional do CAP e

fluidos de perfuração esteja em cerca de 15,2 mil ton/ano, sendo grande parte direcionada a separação multifásica, incineração e recuperação, reciclagem e reuso.

De acordo com Calmon et al., (2017) o volume de cascalho gerado na perfuração é função da profundidade e diâmetro do poço e das características geológicas das formações rochosas perfuradas. Teoricamente é possível determinar o volume de cascalho produzido, que será igual ao valor do volume geométrico do poço perfurado. No entanto, no cálculo de volume de cascalho produzido é utilizado um coeficiente de segurança em torno de 20% devido a eventuais desabamentos das formações para a parte interna do poço, recorrentes durante a perfuração. Para se ter uma noção do volume médio gerado em perfurações terrestres, a execução de um poço com 20 cm de diâmetro implicará na produção de cerca de 15 m³ a cada 100 m de avanço da perfuração, considerando o coeficiente de segurança.

Diversos tipos de subprodutos industriais perigosos e não perigosos ainda não são destinados à recuperação, reciclagem e reuso. O cascalho de perfuração (CAP) com fluido à base de água e à base de óleo são exemplos desses materiais (AL-ANSARY; AL-TABBAA, 2007, LEONARD; STEGEMANN, 2010, WANG et al., 2017a, FOROUTAN et al., 2018, AL DHAMRI et al., 2020, YANG et al., 2022). Atualmente, a geração de resíduos segue crescendo e os meios de disposição final desses materiais são onerosos e possuem capacidade limitada. Diversos processos de tratamento para a destinação final desses resíduos estão sendo estudados, como solidificação e estabilização (ABBAS et al., 2022) tratamentos térmicos (QUINA et al., 2014), tratamentos biológicos (BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012) e disposição em aterros de resíduos sólidos (ABBE; GRIMES; FOWLER, 2011). Os tratamentos térmicos dos resíduos sólidos contendo metais pesados são baseados na sinterização ou fusão em alta temperatura (RANI et al., 2008). Após isso, os resíduos são transformados em resíduos ambientalmente estáveis, como vidro e cerâmica (QUINA; BORDADO; QUINTA-FERREIRA, 2008). Como resultado, os metais pesados são solidificados e sua lixiviação é mitigada (GUO et al., 2017). A reutilização surge então como uma alternativa economicamente viável para a indústria do petróleo e ambientalmente adequada (BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

De acordo com Tocchetto, (2005) o coprocessamento de resíduos é uma atividade que visa à reutilização de matérias residuais sem alterar a qualidade final do produto, ou como fonte de energia, ou tanto para recursos minerais naturais (reciclagem de materiais) quanto combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás (recuperação de energia) processos industriais, principalmente em indústrias intensivas em energia como cimento, cal, aço, cerâmica, vidro e geração de energia.

A indústria cerâmica apresenta-se como potencial receptor de resíduos industriais sólidos para a fabricação de produtos cerâmicos na construção civil. As elevadas temperaturas aplicadas na produção de cerâmicas permitem imobilizar e estabilizar os constituintes perigosos como os metais pesados e substâncias tóxicas que podem ser encapsuladas na matriz vitrificada dos produtos cerâmicos sinterizados. Além disso, há uma redução dos custos com matérias-primas (argila natural) e o produto resultante é um material sólido, resistente e inerte bastante utilizado na construção civil (ABOUTABIKH; SOLIMAN; EL NAGGAR, 2016; AL DHAMRI et al., 2020; FOROUTAN et al., 2018; WANG et al., 2017a). Diversas pesquisas abordaram a incorporação de resíduos industriais na produção de cerâmicas, tais como escória de soldagem (MORETE; PARANHOS; DE HOLANDA, 2007), lodo de estação de tratamento (AREIAS et al., 2017; BENLALLA et al., 2015; DA SILVA; CHINELATTO; CHINELATTO, 2015; SANTOS; FILHO; MANZATO, 2018; TEIXEIRA c 2011), resíduos de rochas ornamentais (AMARAL et al., 2019; MOREIRA; MANHÃES; HOLANDA, 2008; TAGUCHI et al., 2014), cinza de resíduos (COUTINHO; VIEIRA, 2016; ELICHE-QUESADA et al., 2017; LITTLE et al., 2008), casca de semente de girassol (ALZUKAIMI; JABRAH, 2020; QUARANTA et al., 2011), resíduo basáltico (MENDES et al., 2016; SANAD et al., 2021), vidro (BOHN et al., 2021; MYMRIN et al., 2015), processo Kraft (dregs) (RODRIGUES et al., 2019), sulfato de bário (SILVA et al., 2006), alumina eletro fundida (MENEZES et al., 2010), coque de petróleo (DE FREITAS; MONTEIRO; VIEIRA, 2011; XAVIER et al., 2014), borra de óleo (SANTOS; SOUZA; HOLANDA, 2002; SOUZA; HOLANDA, 2003; SILVA et al., 2006).

Poucas pesquisas avaliaram o uso do CAP como matéria-prima alternativa na produção de materiais cerâmicos (VAQUEIRO; ARARUNA; PIRES, 2006, MEDEIROS et al., 2014; BARROS et al., 2017; LIU et al., 2022). Estes trabalhos não apresentam informações sobre a influência do CAP na composição mineralógica do material cerâmico e sobre o risco ambiental através de ensaios de lixiviação/solubilização. Desta forma, devido a elevada geração anual desse resíduo e sua composição, o CAP se apresenta como uma alternativa a fontes naturais de argila para produção de materiais cerâmicos com menor impacto ambiental. E, para tal há necessidade de novos estudos visando uma maior compreensão das novas fases cerâmicas formadas sem apresentar risco a saúde e ao meio ambiente.

Outra possibilidade de pesquisa sugere a substituição parcial do cimento Portland (CP) por adições, conhecidos como materiais cimentícios suplementares (MCS). Investigações recentes e projetos existentes validam uma importante redução do uso de CP pela incorporação de MCS em misturas de cimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018) e as melhorias nas

propriedades dos produtos em contraste com as deteriorações prejudiciais do concreto convencional de natureza estética, funcional ou estrutural (FARNAM; ZHANG; WEISS, 2017; THAPA; WALDMANN; SIMON, 2019). O MCS pode substituir CP principalmente porque os componentes ativos altamente pozolânicos do MCS podem produzir mais produtos de hidratação durante as reações de hidratação (JUENGER; SIDDIQUE, 2015; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018; SURANENI; WEISS, 2017). As misturas de cimento incorporadas com MCS podem atender a vários requisitos mecânicos enquanto reduzem significativamente o uso de CP, reduzindo indiretamente as emissões de CO₂. De acordo com a literatura temos poucos estudos com o uso de CAP com MCS em cimentos ternários e pasta de cimento.

O aproveitamento do cascalho na construção civil tem sido muito explorado, uma vez já comprovada a viabilidade técnica de seu uso na obtenção de diversos produtos como pavimentação (DHIR et al., 2010; SHON; ESTAKHRI, 2018; TUNCAN et al., 2000; VAISMAN et al., 2020; CUI et al., 2023; GÓMEZ; SANTOS; MARTINEZ, 2023; LIU et al., 2023), concreto (MOSTAVI et al., 2015; WANG et al., 2017; FOROUTAN et al., 2018), argamassa (ABOUSNINA et al., 2020; ALMABROK et al., 2015; LEDESMA et al., 2016, LIU et al., 2022; YANG et al., 2023), bloco de concreto (HAGO et al., 2007), produção de clínquer (MONTANI, 2016; IKOTUN et al., 2019); LAI et al., 2020; AL DHAMRI et al., 2020; XIONG et al., 2022), cerâmicos (SANTOS et al., 2002; SOUZA et al., 2003; SILVA et al., 2006; VAQUEIRO et al., 2006; MEDEIROS et al., 2014; (BARROS et al., 2017); SPÍNOLA et al., 2019) e produção de pastas de cimento (Thapa et al., 2019; Liu et al., 2022).

1.1. JUSTIFICATIVA

O surgimento de pesquisas relacionadas à melhoria nas propriedades dos materiais de construção vem crescendo em todo mundo com a incorporação de resíduos da indústria petrolífera na produção de novos materiais como concreto, pastas de cimentos, argamassa, pavimentos, cerâmica vermelha, blocos de concreto e entre outros, devido as suas características e natureza heterogêneas, com diversas composições, permitindo assim a presença de materiais residuais de diversos tipos, mesmo em elevados percentuais. Com isso, a indústria petrolífera tem um papel relevante como receptora desses resíduos sólidos provenientes da perfuração de poços de petróleo buscando dessa forma soluções viáveis e ambientalmente corretas para a sua disposição final.

A incorporação do resíduo, se feita de maneira criteriosa e espelhada na legislação ambiental, irá permitir um destino ambientalmente correto para o resíduo de perfuração de poços de petróleo e gás, já que as indústrias petrolíferas produzem anualmente milhões de

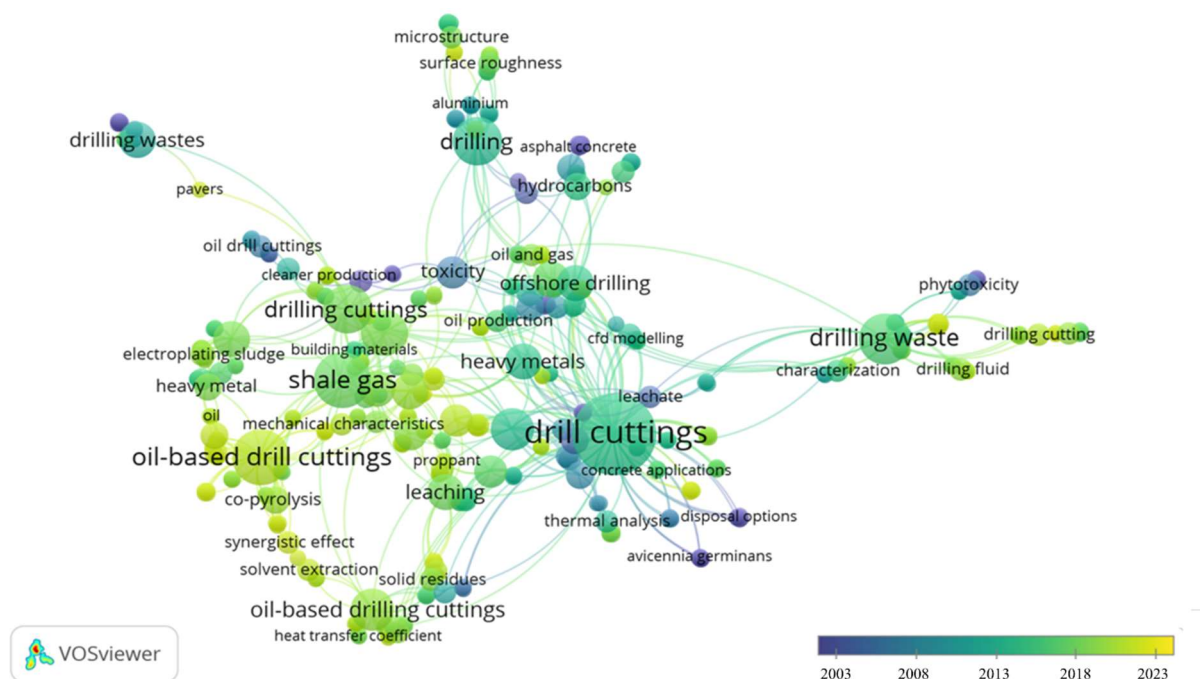
toneladas de resíduos que por sua natureza nem sempre conseguem realizar o seu reaproveitamento e reuso ou têm seu destino final adequado.

A proposta de ampliar a utilização de resíduos atende perfeitamente às demandas por uma sociedade mais sustentável com aplicação dos resíduos na construção civil.

Sendo assim, a relevância para as companhias de petróleo, para o meio ambiente e para a saúde da população em gerenciar os resíduos obtidos pelo processo de perfuração dos poços de petróleo é de suma importância, isso devido aos prejuízos financeiros, aos impactos ambientais e as doenças que podem causar pela ausência de controle. A presente pesquisa se dá pela ideia de que a utilização do CAP para a produção de materiais de construção não é apenas uma nova ou rentável saída para o aproveitamento desses, mas também uma forma efetiva de reduzir o impacto dos resíduos gerados durante o processo de perfuração de poços de petróleo. A proposta de ampliar a utilização de resíduos atende perfeitamente às demandas por uma sociedade mais sustentável com aplicação dos resíduos na construção civil.

O estudo bibliométrico permitiu notar que a curva temporal dos trabalhos sobre CAP está em ascensão desde meados da década 1970, com destaque para o recorde de publicações no ano de 2023. Foram identificados os principais autores, países e periódicos que publicam sobre o CAP (Apêndice A). Na Figura 1 podemos evidenciar as principais palavras chaves destacadas pelo autor.

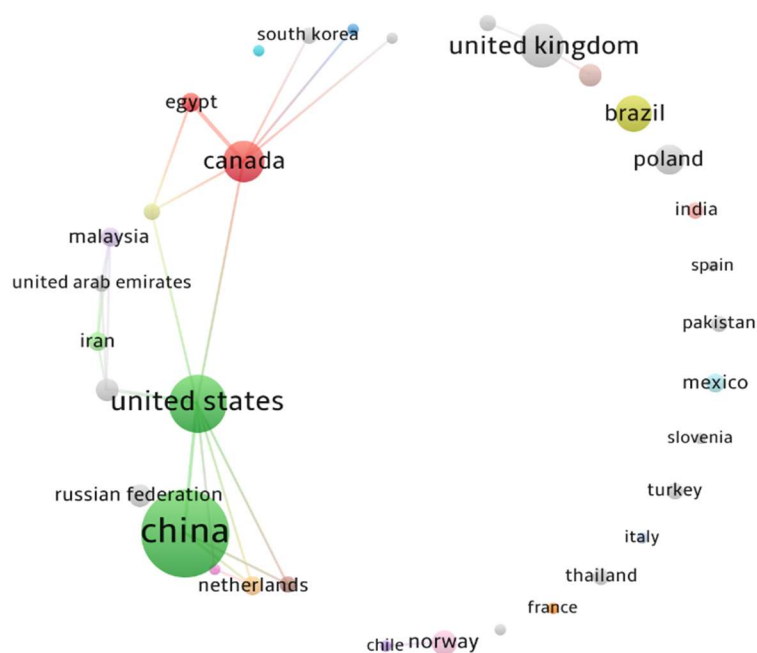
Figura 1 - Redes bibliométricas sobre CAP. Conexões entre as palavras chaves definidas pelos autores (Base - Scopus).



Fonte: Autor (2023)

Ao mesmo tempo no estudo bibliométrico verificou-se que ainda inexistia uma ligação entre grupos de estudos pelos países (Figura 2). Os quatro países que possuem maiores colaborações nas pesquisas sobre o CAP são China, Estados Unidos, Canadá e Egito e outros como Reino Unido, Brasil, Polônia, México, Holanda e Índia com muitas pesquisas, porém sem ligações entre os Países.

Figura 2 - Redes bibliométricas sobre CAP. Conexões entre os países definidas pelos autores (Base - Scopus).



Fonte: Autor (2023)

Por fim, a bibliometria permitiu evidenciar lacunas de pesquisas a serem estudadas acerca do coprocessamento do CAP como material cerâmico e como materiais cimentícios suplementares na produção de cimento ternários e pastas de cimento.

1.2. HIPÓTESE

1.2.1. Hipótese geral

É possível produzir materiais cerâmicos e materiais cimentícios suplementar (MCS) incorporando cascalho de perfuração (CAP) para serem utilizados na construção civil.

1.2.2. Hipóteses específicas

O teor de CAP em substituição da argila na produção de material cerâmico incrementa as propriedades mecânicas em diferentes temperaturas de sinterização.

O cascalho de perfuração em substituição do cimento na pasta irá afetar a cinética das reações de hidratação e as propriedades físicas e mecânicas das pastas de cimento.

O cascalho de perfuração em produção de cimentos ternários (CT) irá afetar a cinética das reações de hidratação e as propriedades físicas e mecânicas dos CT.

A utilização do cascalho de perfuração irá trazer riscos ambientais.

1.3. OBJETIVO

1.3.1 Objetivo geral

Desenvolver materiais cerâmicos e materiais cimentícios suplementar (MCS) utilizando o cascalho de perfuração de poços de petróleo na construção civil.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da incorporação do cascalho de perfuração de poços na produção de materiais cerâmicos;
- Analisar a substituição do cimento por cascalho de perfuração em pasta de cimento;
- Avaliar a utilização do cascalho de perfuração em cimentos ternários;
- Verificar os riscos ambientais das matérias primas e os materiais cerâmicos incorporado com cascalho de perfuração.

1.4. DELIMITAÇÕES DA PESQUISA

O programa experimental desta pesquisa foi delimitado visando investigar os fatores limitantes relativos à infraestrutura para produção de materiais cerâmicos, pastas de cimento e cimento ternário. Assim, o presente trabalho possui as seguintes delimitações.

- Foi utilizado cascalho de perfuração (CAP) de duas profundidades e com Fluidos de Perfuração a Base Água (FPBA) e Fluido de Perfuração a Base Não Aquosa (n-parafina) (FPBNA) proveniente de uma sonda de uma refinaria na Bahia.
- Foi beneficiado por moagem o CAP e a argila;

- Foram produzidos materiais cerâmicos por prensagem axial, substituindo a argila por CAP1 nos teores de 0, 15, 30 e 45%;
- Foi avaliada três temperatura de sintetização nos materiais cerâmicos;
- Foi analisada as propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos;
- Foi realizado teste de lixiviação e solubilização das materiais primas e dos materiais cerâmicos para avaliação de risco ambiental;

Como forma de contornar alguns dos fatores limitantes à execução da pesquisa, o programa experimental foi executado na Universidade Federal da Bahia (UFBA), no Instituto Federal da Bahia (IFBA) e na Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB). A caracterização das matérias-primas por técnicas analíticas foi realizada na UFBA. A sinterização do material cerâmico foi realizada no IFBA. A caracterização dos materiais cerâmicos, pastas de cimentos e cimento ternário foram executados nos laboratórios da UFBA e da UFOB.

1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento está estruturado em seis capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre a indústria do petróleo, a atividade de perfuração, os principais resíduos gerados na perfuração de poços de petróleo, as características físicas, químicas e mineralógica do cascalho de perfuração, legislação ambiental, técnicas e destinação final de resíduos industrial e hidratação do cimento Portland.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão de literatura sobre os estudos realizados sobre o aproveitamento do CAP como novos materiais na construção civil.

No capítulo 4 é feita a descrição do programa experimental aplicado na pesquisa, como os materiais, beneficiamento e métodos aplicados para a caracterização física, química, térmica e mineralogia dos materiais e produção e análise dos materiais cerâmicos, cimento ternário e pasta de cimento.

No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão da caracterização dos materiais de partidas beneficiados e avaliação da produção dos materiais cerâmicos, pasta de cimentos e cimento ternário.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Por fim as atividades desenvolvidas durante o doutorado, Referências e os Apêndices.

2 INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E A IMPLANTAÇÃO DE POLÍTICAS SUSTENTÁVEIS

Os registros da história da utilização do petróleo remontam a tempos bíblicos. Os povos da Mesopotâmia, do Egito, da Pérsia e da Judéia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas, calafetação de grandes construções, aquecimento e iluminação de casas, lubrificação entre outros.

O petróleo é um óleo de origem fóssil que se encontra na natureza ocupando os vazios em rochas sedimentares que leva milhões de anos para ser formado, em áreas marítimas e terrestres. O tempo e a pressão do sedimento sobre o material depositado no fundo do mar transformaram-no em massas homogêneas viscosas de coloração negra, denominadas jazidas de petróleo. (PETROBRAS, 2017)

De acordo com Thomas (2004) o petróleo é constituinte, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão. Ao mesmo tempo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível.

Em meados do século XIX observa-se o início da indústria petrolífera moderna, com a construção das primeiras refinarias comerciais e a perfuração de poços com uso de equipamentos específicos. A exploração comercial nos Estados Unidos impulsionou uma corrida pelo óleo, mesmo com vários riscos associados à sua exploração e alto custo de armazenagem e transporte. Essa primeira fase da indústria petrolífera apresentou oscilações importantes em relação ao preço do recurso natural (DE ALMEIDA et al., 2017).

No século XX, foram descobertas diversas jazidas ao redor do mundo. A década de 60 registrou uma abundância de petróleo disponível no mundo, reduzindo assim o preço e incentivando um consumo desenfreado, nessa mesma década no Oriente Médio e na então União Soviética revelaram grande sucesso na exploração de petróleo. Nos anos 70, os preços do petróleo subiram permitindo a exploração em novas áreas, como no Mar do Norte e no México. Entre os anos 80 e 90 os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e produção criando um ciclo econômico para a indústria petrolífera (THOMAS, 2004).

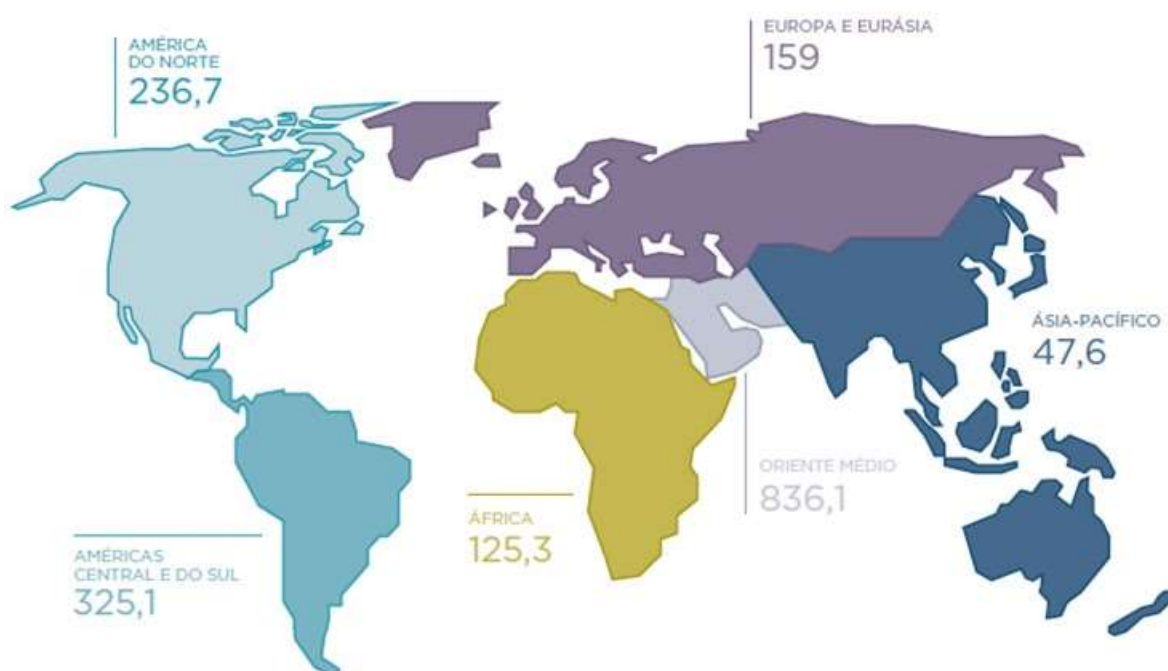
O histórico da exploração de O&G no Brasil pode ser dividido pelas seguintes fases: o período pré-Petrobras (atividades pioneiras de reconhecimento); as etapas de exclusividade da Petrobras em suas etapas terrestre (onshore) e marítimas (offshore) em águas rasas e,

posteriormente, em águas profundas, responsáveis por sucessivos incrementos na reserva petrolífera do País; a fase atual, sob a vigência da nova Lei do Petróleo, caracterizada por intensa atividade, em que várias companhias nacionais e estrangeiras com atuação e interesse tanto na área já conhecidas e consideradas maduras como nas desafiadoras bacias recentemente ofertadas pela agência reguladora; e a fase do novo marco do pré-sal, as chamadas novas fronteiras exploratórias. (ARARUNA JÚNIOR, JOSÉ; BURLINI, 2014).

Atualmente, o petróleo se estabeleceu como importante fonte energética mundial. Em paralelo, houve o desenvolvimento da indústria petroquímica, com a produção de uma grande variedade de compostos, como plásticos, borrachas, corantes, cosméticos e produtos farmacêuticos. Dessa forma, este recurso natural não renovável se tornou fundamental para o modo de vida da sociedade atual.

Em 2018, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhão de barris, mantendo-se no patamar de 2017, com um pequeno crescimento de 0,01%. Entre os Países a Venezuela seguiu como detentora do maior volume de reservas petrolíferas, com 303,3 bilhões de barris (17,5% do total mundial), a Arábia Saudita estáveis, totalizando 297,7 bilhões de barris (17,2% do total mundial), O Brasil ficou na 15ª posição no ranking mundial de reservas provadas de petróleo, com um volume de 13,4 bilhões de barris (ANP, 2019). Na Figura 3 observamos as reservas de petróleo por regiões geográficas.

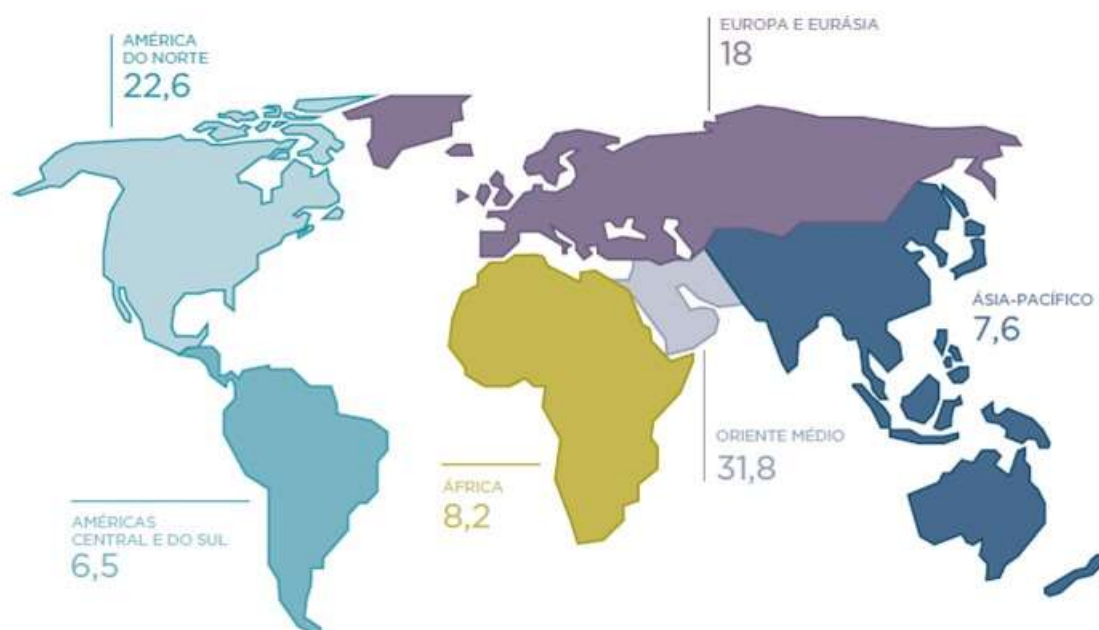
Figura 3 - Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões barris) - 2018



Fonte: ANP (2019)

De acordo com a Figura 4 observamos a produção de petróleo pelas regiões geográficas. Sendo o Oriente médio (33,5% do total mundial) com a maior produção de petróleo no mundo seguindo da América do Norte (23,8% do total mundial), da Europa e Eurásia (19% do total mundial), da África (8,6% do total mundial), da Ásia-Pacífico (8,1% do total mundial) e as Américas Central e do Sul (6,9% do total mundial).

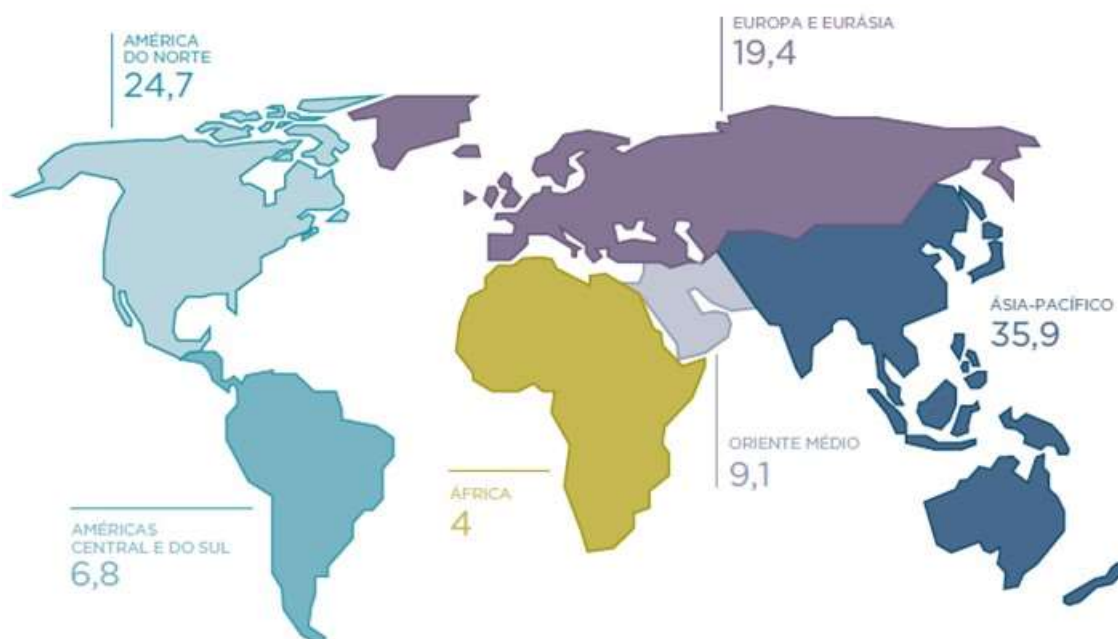
Figura 4 - Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) – 2018.



Fonte: ANP (2019)

De acordo com a ANP (2019) em 2017, o consumo mundial de petróleo totalizou 98,2 milhões de barris/dia, após aumento de 1,8% (1,7 milhão de barris/dia) em comparação a 2016. No ranking de países que mais consumiram petróleo em 2017, os Estados Unidos se mantiveram na primeira posição, com 19,9 milhões de barris/dia (20,2% do total mundial). A China veio em seguida, com consumo médio de 12,8 milhões de barris/dia de petróleo (13% do total mundial). Na terceira colocação ficou a Índia, com 4,7 milhões de barris/dia (4,8% do total mundial). O Brasil alcançou o sétimo lugar, com consumo de cerca de 3 milhões de barris/dia (3,1% do total mundial). Na Figura 5 observamos as reservas de petróleo por regiões geográficas.

Figura 5 - Consumo de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) - 2018



Fonte: ANP (2019)

De acordo com De Almeida et al (2017) quando se trata da indústria do petróleo, faz-se necessário citar as etapas envolvidas no processo de exploração e produção de hidrocarbonetos. A primeira etapa exploratória consiste em pesquisas e estudos que envolvem levantamentos geológicos e geofísicos em bacias sedimentares, os quais buscam identificar áreas com alta probabilidade de acumulação de hidrocarbonetos. Essa fase é denominada “prospecção” e abrange métodos geológicos, potenciais e sísmicos. Posteriormente, inicia-se a fase de “perfuração” de poços, incluindo a avaliação das formações, com o objetivo de validar ou não os resultados da fase anterior e estimar o potencial econômico de uma possível descoberta. Por fim, uma vez que a acumulação de petróleo seja considerada comercialmente viável, inicia-se a fase de desenvolvimento dos poços e “produção”, com a instalação de sistemas que permitem a extração e o processamento primário de óleo e gás.

O presente estudo focou no resíduo (cascalho de perfuração) proveniente da perfuração de poços petrolíferos, por isso, as etapas de prospecção, produção, transporte, refino e comercialização não serão abordadas.

2.1. ATIVIDADE DE PERFURAÇÃO

A atividade de perfuração de poços de petróleo é imprescindível para a confirmação da existência de hidrocarbonetos no reservatório com viabilidade econômica de produção, bem como para propiciar a sua produção, uma vez que após a perfuração do poço, este é equipado para produção, confirmada sua economicidade.

A perfuração, após a exploração, é a segunda etapa na busca por petróleo. Ela ocorre em locais previamente determinados pelas pesquisas geológicas e geofísicas e estabelecidos de forma a minimizar os danos ambientais e atender às condições técnicas de modo que seja possível atingir, a partir da superfície, a provável jazida (PEREIRA, 2010)

Na fase de perfuração de poços de petróleo vários tipos de rochas são identificados. A primeira fase é por rochas menos compactas e menos duras ou mais macias. Conforme a perfuração no poço vai evoluindo, a estrutura da rocha fica mais dura e a taxa de penetração diminui. Como última etapa da perfuração encontra-se a rocha reservatório, que é composta por uma certa quantidade de óleo. Essa rocha é trazida à superfície por meio do fluido de perfuração, sendo necessária sua remediação para descarte no meio ambiente (AYATI et al., 2019).

Segundo Thomas (2004) durante a perfuração de um poço de petróleo, a rocha é perfurada pela ação de rotação e peso aplicados a uma broca existente na extremidade de uma coluna de perfuração. A torre de perfuração fica apoiada sobre uma superestrutura, onde se localiza a mesa rotativa. Esta mesa sustenta e comunica um torque à coluna de perfuração, formada por diversos tubos conectados entre si com uma broca em sua extremidade, que vai perfurando as rochas em direção aos potenciais reservatórios. Quanto mais a broca se aprofunda, mais tubos de perfuração vão sendo encaixados em sua parte superior na superfície.

A exploração e produção de petróleo podem ser realizadas em uma plataforma petrolífera (sonda), a qual pode ser em terra firme recebendo o nome de plataforma "onshore" e no mar recebe o nome de plataforma "offshore".

De acordo com Thomas (2004) na exploração e produção de petróleo em terra (onshore) existem dois tipos de perfuração: a percussão, limitado a profundidades entre 200 e 250 metros e a rotativa, no qual as rochas são perfuradas pela ação da rotação e peso aplicados na broca existente na extremidade da coluna de perfuração, a qual consiste em tubos de paredes espessas e finas, sendo este o método mais utilizado.

Na exploração e produção de petróleo em mar (offshore) o sistema utilizado é o rotativo sendo uma grande estrutura usada na perfuração em alto mar para abrigar trabalhadores e as

máquinas em plataformas que podem ser fixadas ao solo marinho, pode consistir de uma ilha artificial ou pode flutuar, conforme Figura 6. Existe a necessidade de realizar a circulação do fluido utilizado na perfuração, assim como realizar o armazenamento e transporte do cascalho aderido ao fluido em navio, até a terra, se necessário.

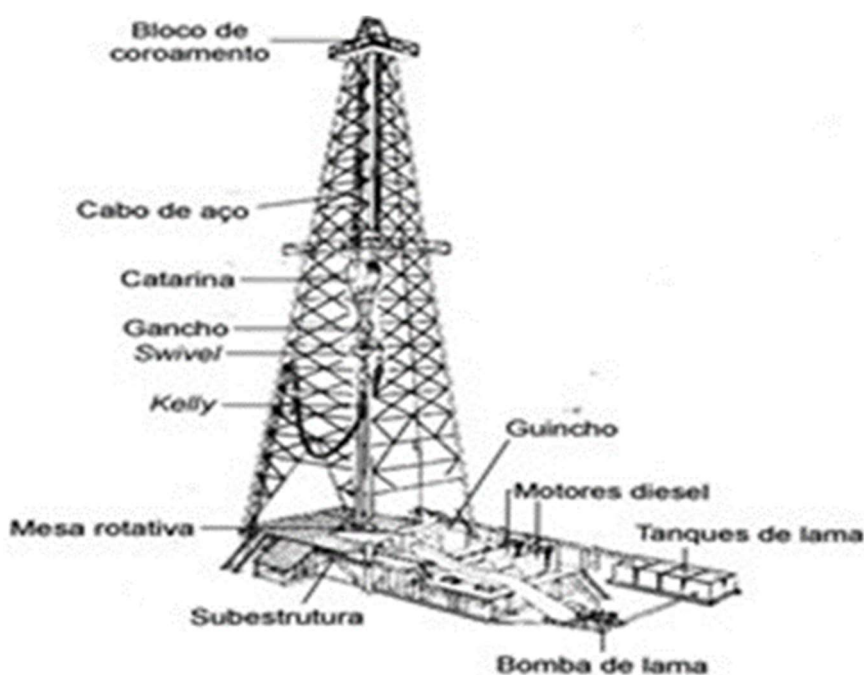
Figura 6 - Esquema de plataformas offshore



Fonte: IOGP (2003).

A perfuração rotativa é realizada por meio de uma sonda de perfuração agrupado a sistema de sustentação de cargas, de geração e transmissão de energia, de movimentação de carga, de rotação, de circulação, de segurança do poço, de monitoração e o sistema de sub superfície, seja exploração onshore ou offshore, conforme Figura 7.

Figura 7 - Esquema de sonda rotativa em uma plataforma onshore



Fonte: Thomas, 2004.

O sistema de sustentação de cargas é constituído do mastro ou torre, da subestrutura e da fundação. A carga corresponde ao peso da coluna de perfuração ou revestimento que está no

poço, é transmitida para o mastro ou torre, que, por sua vez, a descarrega para a subestrutura e está para a fundação ou base.

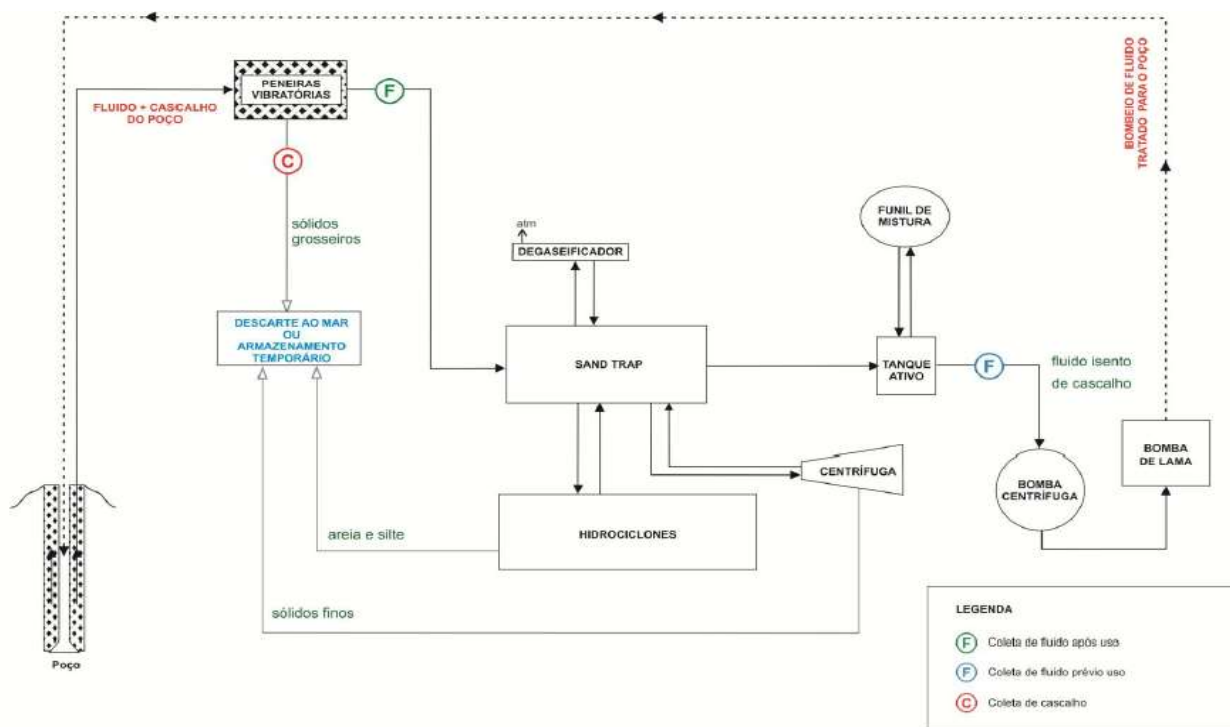
No sistema de geração e transmissão de energia a energia necessária para acionamento dos equipamentos de uma sonda de perfuração é normalmente fornecida por motores a diesel. Nas sondas marítimas em que existe a produção de gás é comum e econômica a utilização de turbinas a gás para geração de energia para toda a plataforma.

O sistema de movimentação de carga permite movimentar as colunas de perfuração, de revestimento e outros equipamentos. Os principais componentes são guincho, bloco de coroamento, catarina, cabo de perfuração, gancho e elevador.

O sistema rotativo é responsável pelo torque aplicado na haste de perfuração. Sendo composto pela mesa rotativa, a haste quadrada (*kelly*) e a cabeça de injeção (*swivel*). A haste quadrada *kelly* é a parte da coluna de perfuração que fica permanentemente acima da superfície. A cabeça de injeção serve de junção entre o sistema móvel e o fixo na haste rotativa.

Os sistemas de circulação para Fluido de Perfuração a Base Aquosa (FPBA) e Fluido de Perfuração a Base Não Aquosa (FPBNA) diferem entre si pela necessidade do sistema de secador de cascalhos em operações de perfuração com FPBNA. Conforme Figura 8 e Figura 9.

Figura 8 - Fluxograma do sistema de circulação de FPBA, indicando os pontos de coleta de amostras de fluidos de perfuração e cascalhos de perfuração.



Fonte: AECOM (2015)

Na fase de injeção o fluido de perfuração é succionado dos tanques pelas bombas de lama em paralelo e injetado na coluna de perfuração até passar para o espaço anular entre o poço e a coluna por orifícios na broca conhecidos como jatos da broca. Sendo as bombas associadas em paralelo na fase inicial quando são requeridas grandes vazões com o prosseguimento da perfuração, quando são exigidas altas pressões mais baixas vazões, usa-se apenas uma bomba.

Na fase de retorno tem início com a saída do fluido de perfuração, seja FPBA ou FPBNA, irá circular pelo interior da coluna de perfuração, saindo pela broca, promovendo a retirada dos cascalhos cortados do fundo do poço e transportando-os para a superfície pelo espaço anular, espaço entre a coluna de perfuração e a parede do poço ou revestimento. O fluido com o cascalho irá passar primeiro pela peneira vibratória, que tem a função de separar os sólidos mais grosseiros do fluido de perfuração, tais como cascalhos e grãos maiores que a areia. Em seguida, o fluido passa por um conjunto de dois a quatro hidrociclones de 8" a 20" conhecidos como desareiaadores, que são responsáveis por separar a areia do fluido (THOMAS, 2004).

Saindo do desareizador, o fluido passa pelo dessiltador, um conjunto de 8 a 12 hidrociclones de 4" a 5", cuja função é descartar partículas de dimensões equivalentes ao silte. O equipamento seguinte o *mud cleaner*, nada mais é que um destilador com uma peneira que permite recuperar partículas. Parte deste material é descartado e parte retorna ao fluido, reduzindo os gastos com aditivos. Algumas sondas utilizam ainda uma centrifuga que retira partículas ainda menores que não tenham sido descartadas pelos hidrociclones(THOMAS, 2004).

Um equipamento sempre presente na sonda é o desgaseificador, que elimina o gás do fluido de perfuração. Durante a perfuração de uma formação com gás, ou quando da ocorrência de um influxo de gás contido na formação para dentro do poço, as partículas de gás se incorporam ao fluido de perfuração e a sua recirculação no poço é perigosa.

2.2. RESÍDUOS GERADOS NA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

O cascalho e o fluido de perfuração são os principais resíduos gerados na atividade de perfuração de petróleo e gás. Existem outros resíduos que podem ser gerados na atividade de perfuração como: resíduos de cimentação, efluentes da perfuração, efluentes da cimentação, sólidos sedimentados nos tanques das embarcações, lubrificantes, água e areias oleosas, embalagens de produtos químicos e entre outros.

No presente trabalho realizamos estudos sobre o resíduo gerado na etapa de perfuração de poços em especial aos resíduos gerados de cascalho compostos por argilominerais (argilas, areias e cascalhos) e fluido a base de água e óleo, gerado durante as etapas de perfuração em poços onshore.

2.3.1. Fluido de perfuração

Segundo Fialho (2012), o fluido de perfuração é um fluido especial, composto basicamente de uma base aquosa, ou não aquosa, e viscosantes e adensantes (agentes utilizados para conferir peso) injetado no poço a fim de manter a pressão ideal, impedindo que as paredes do poço desmoronem. O fluido de perfuração serve, também, para lubrificar e resfriar a broca e deter a subida do gás e do petróleo, em caso de descoberta. Para manter as condições hidrostáticas ideais para a perfuração em cada formação geológica, profundidade e ângulo são utilizados fluidos com diversos aditivos químicos apresentando assim algumas características e funções, como:

- Transportar os cascalhos de perfuração e permitir sua separação na superfície;
- Resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca;
- Estabilizar as paredes do poço mecânica e quimicamente;
- Facilitar interpretações geológicas do material retirado do poço;
- Manter a pressão ideal no poço evitando a entrada de fluidos indesejáveis;
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície;
- Apresentar custo compatível com a operação;

Os fluidos de perfuração são formulações químicas constituídas por uma base, ou fase contínua, na qual são adicionados diferentes produtos químicos e materiais sólidos a fim de se alcançar uma composição com propriedades específicas, necessárias para as operações de perfuração de poços petrolíferos, tais como densidade, parâmetros reológicos, viscosidade, salinidade e troca iônica (THOMAS, 2004).

A classificação do fluido de perfuração é feita em função do tipo de fase líquida, existindo dois tipos principais na indústria: Fluidos de Perfuração a Base Água (FPBA) e Fluido de Perfuração a Base Não Aquosa (FPBNA) também conhecidos como fluidos base óleo. Apesar de menos tóxicos, os fluidos sintéticos também são de base óleo.

Fluidos à base de água são compostos por 90% de água como fase contínua, podendo ser doce, salobra ou salgada, mais argila e aditivos poliméricos. Sua principal função é promover o meio de dispersão para os materiais coloidais (principalmente argilas e polímeros)

que controlam a viscosidade, limite de escoamento, dentre outros, conferindo ao fluido uma boa taxa de remoção de sólidos perfurados e capacidade para estabilizar as paredes do poço e ao mesmo tempo poluindo menos (IOGP - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS, 2016).

Em geral, os FPBA podem ser menos tóxicos e mais biodegradáveis do que FBNA, podendo assim ser descartados diretamente no mar ou em terra. Além disso, possuem custo baixo e têm preparação mais simples quando comparados aos Fluidos de Perfuração a Base Não Aquosa (FPBNA), podendo ser preparados na própria sonda de perfuração. Entretanto, não são adequados para perfurações mais complexas, como em poços direcionais e em determinados ambientes de águas do mar (offshore), além de gerarem um volume maior de cascalhos podem apresentar problemas em áreas com argilas reativas, havendo risco de prisão de coluna e perda do poço (IOGP - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS, 2016).

Fluidos de Perfuração a Base Não Aquosa (FPBNA) apresentam uma fase óleo em sua fase contínua ou dispersante, possui teor de água variando de 10 a 45%. Esse tipo de fluido possui algumas vantagens em relação ao fluido à base de água, porém são empregados com menor frequência devido ao seu elevado custo e grau de poluição.

2.3.2. Cascalho de Perfuração

Um dos principais resíduos da atividade de perfuração de poços de petróleo e gás são os cascalhos de perfuração, caracterizados por fragmentos de rocha gerados durante a perfuração dos poços e aos quais está aderido fluido de perfuração e fragmentos de cimento curado a depender da fase da perfuração. O gerenciamento dos cascalhos de perfuração representa um problema na indústria petrolífera, tanto por causa das quantidades geradas, quanto pela presença de contaminantes (LEONARD; STEGEMANN, 2010).

Os cascalhos de perfuração constituem fragmentos obtidos durante a perfuração, que são extraídos na superfície junto com o fluido de perfuração. A variabilidade das composições dos resíduos de perfuração dificulta a avaliação de seus efeitos no meio ambiente bem como selecionar um método ótimo de sua gestão (BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012). As características físicas e químicas do CAP são variáveis, uma vez que dependem da geologia das formações rochosas locais, do tipo de fluido de perfuração utilizado, da técnica de perfuração empregada e do tipo de broca usado na perfuração (AL-ANSARY; AL-TABBAA, 2007; COSTA et al., 2023), bem como as propriedades da água de formação (ABBE et al., 2009). Portanto, o gerenciamento do CAP representa um problema na indústria petrolífera, tanto por causa das quantidades geradas, quanto pela presença de contaminantes (LEONARD;

STEGEMANN, 2010). O método de tratamento utilizado para CAP é solidificá-los em aterros nos primeiros dias (STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012; AYATI et al., 2019; BALL; KUJAWSKA; PAWŁOWSKA, 2022; XIONG et al., 2022; COSTA et al., 2023). No entanto, o custo de solidificação em aterros sanitários é alto e ocupa uma grande área de terra. Uma série de alterações também ocorrerá nos materiais enterrados por muito tempo solidificado por processos químicos, biológicos e físicos, com risco potencial de poluição secundária (BEYER et al., 2020). A variabilidade das composições dos resíduos de perfuração dificulta a avaliação de seus efeitos no meio ambiente bem como selecionar um método ótimo de sua gestão (BALL; STEWART; SCHLIEPHAKE, 2012).

2.3.2.1. *Geração do Cascalho de Perfuração*

A quantidade gerada de resíduo varia muito de local para local, já que tal quantidade depende também de resíduos gerados através de inúmeras operações, inclusive acidentes, e não só do volume de petróleo produzido. Além disto, a composição físico-química varia de acordo com a sua origem e consiste basicamente em hidrocarbonetos, metais, água e sólidos. Esses resíduos contêm entre outros componentes, óleo, sódio, cálcio, magnésio, cloro, sulfato e bromo. Na armazenagem podem também ser encontrados ácidos, gás sulfuroso, sais inorgânicos, cloro, magnésio, cálcio, enxofre, emulsões e gás sulfídrico (CORDEIRO, 2007)

De acordo com Fialho (2012) o volume de cascalhos gerados na perfuração de um poço de petróleo é função da profundidade do poço, do diâmetro do poço e das características geológicas das formações rochosas perfuradas. Teoricamente é possível determinar o volume de cascalho produzido, que será igual ao valor do volume geométrico do poço perfurado, sendo corrigido por um coeficiente de segurança em torno de 20% devido a eventuais desabamentos das formações para dentro do poço, normais durante a perfuração. O volume médio gerado em perfurações terrestres é de 13m³ para cada 100 m de avanço da perfuração, dependendo do diâmetro do poço. Atualmente, a China produz cerca de 600 toneladas de CAP oleoso a partir de um único poço durante o processo de perfuração (LUO et al., 2022). De acordo com o plano de desenvolvimento de gás de xisto da China National Petroleum Corporation (CNPC), a acumulação anual de CAP pode chegar a $4,5 \times 10^5 \sim 7,8 \times 10^5$ toneladas nos próximos 15 anos (LIU et al., 2021, 2022b).

2.3.2.2. *Características físico-químicas do cascalho de perfuração*

Dados relacionados às características físicas e composição química dos cascalhos são limitados, especialmente para os resíduos de atividades *offshore*. Dentre os estudos disponíveis, boa parte utiliza dados obtidos a partir de amostras pontuais, na porção superficial ou a pequenas profundidades em pilhas formadas pelo descarte de cascalho no mar (De Almeida, 2017).

De acordo com De Almeida, (2017) os fatores que influenciam as características do cascalho, pode-se destacar: velocidade de perfuração, diâmetro e profundidade do poço, tipo de formação perfurada e o fluido. A variação desses parâmetros influencia características físicas como granulometria e densidade, com impacto sobre a eficiência dos equipamentos do sistema de controle de sólidos e do sistema secador de cascalhos. Por exemplo, poços em fases de maior diâmetro geram cascalhos de maior granulometria e, em geral, utilizam fluidos com menor peso específico, favorecendo o processo de centrifugação.

Calmon et al., (2017) apresentaram um estudo detalhado das características dos cascalhos perfuração durante a primeira etapa de perfuração de poços de petróleo termicamente pré-tratados a 100 °C. Os autores obtiveram um valor médio para a densidade específica aparente dos cascalhos de 2,58 g/cm³ sendo esse valor próximo das areias utilizadas na pesquisa de 2,64 e 2,65g/cm³, respectivamente. Foroutan et al., (2018) realizaram um estudo de caracterização do cascalho em dois Estados Americanos e obtiveram a densidade específica aparente média das amostras de cascalhos no Estado de Louisiana de 2,84 g/cm³ e no Texas de 2,41 g/cm³. Shon e Estakhri (2018) realizaram um estudo do cascalho para ser aproveitado em pavimento reportaram um valor de 2,10 g/cm³ para a densidade de cascalhos.

De modo geral, os cascalhos de perfuração tendem a ter forma angular e granulometria variando de cascalhos (britas) a argilas, conforme as condições de operação. De acordo com a Tabela 1 podemos verificar algumas distribuições granulométricas reportadas em estudos sobre cascalho de perfuração de poços de petróleo.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica de cascalhos de perfuração em diversas regiões.

Classe	Granulometria do Cascalho (%)					
	Al-Ansary e Al-Tabbaa (2007)	Pires, 2009	Medeiros et al., 2014	Fialho, 2012	Ferreira, 2013	Toledo, 2014
Argila	40,0	25,50	6,78	30	10	17,82
Silte	50,0	45,20	40,87	40	64	39,99
Areia	10,0	27,20	52,35	30	25	37,87
Brita	-	2,20	-	-	1	4,32

Fonte: (O AUTOR, 2019).

De acordo com a Tabela 2 podemos visualizar alguns estudos que analisaram a composição química dos cascalhos de perfuração em diferentes países, destacando-se os principais óxidos encontrados.

Tabela 2 - Composição química de cascalhos de perfuração

Local	Referência	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Perda (PF)
Brasil	Pires (2009)	49,0	24,3	6,1	-	6,3	0,2	7,7	-	3,0	-	2,8
	Cândido et al., (2015)	58,4	17,1	7,0	2,2	5,7	2,5	3,3	-	1,8	1,6	0,3
	Calmon et al., (2017)	80,6	12,5	0,8	-	1,3	0,4	-	-	4,3	0,2	0,0
Egito	Aboutabikh et al., (2016)	61,2	8,7	3,0	0,9	5,6	3,0	-	0,9	1,6	0,5	14,5
China	Wang et al., (2018)	60,4	7,9	2,1	1,6	7,1	3,2	-	-	-	-	17,7
	Liu et al., (2022)	33,4	13,5	3,4	2,3	21,6	5,3	2,2	1,4	-	-	16,9
	Deming; Chaoqiang, (2021)	44,2	6,1	3,0	1,4	7,0	7,1	9,5	1,5	1,8	0,4	17,7
Luxemburgo	Thapa et al., (2019)	52,3	15,7	7,5	1,3	0,3	0,1	-	0,2	2,2	0,7	19,7
Canadá	Mneina et al., (2018)	61,2	8,7	3,0	0,6	5,6	3,0	-	0,9	1,6	0,5	14,8

Fonte: (O AUTOR, 2022).

Este levantamento indica que o local de onde o CAP foi gerado influência na sua composição química. Nota-se que os CAP da China apresentam maiores variações entre os óxidos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e maiores teores de sulfato (SO₃), quando comparados com os estudados em outros Países. Mostrando assim, que a composição química e o tamanho das partículas do CAP variam de acordo com a região.

2.3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Como ainda não existe no Brasil regulamentação específica para o gerenciamento e descarte de fluidos e cascalhos de perfuração, esses resíduos são atualmente controlados no âmbito do licenciamento ambiental de atividades de exploração de petróleo e gás onshore e offshore por meio de medidas e procedimentos previstos nos Termos de Referência para elaboração dos respectivos estudos ambientais e pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

A Lei nº 12.305/10, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi regulamentada por meio do decreto nº 7404/10 e representa um marco sobre o tema. A PNRS tem como objetivo o estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens

de serviço, ou seja, incentivar a redução da geração de resíduos, bem como, a reciclagem e a correta destinação dos resíduos gerados. É uma Lei geral voltada para a proteção ambiental que deverá contribuir ativamente para a mitigação dos danos oriundos de disposição final inadequada de resíduos sólidos em todo o Brasil.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) de acordo com a Lei nº 12.305/10 conceitua resíduos sólidos industriais como aqueles gerados nos processos produtivos e nas instalações das industriais. Entre os resíduos industriais, existe grande quantidade de material perigoso e não perigosos, que necessita de tratamento específico devido ao seu alto potencial de impacto ambiental e na saúde pública. Segundo a Resolução CONAMA nº 313/02, resíduo sólido industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido e gasoso, quando incluso e líquido cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto.

A Lei nº 12305/10 é parte integrante da Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA) devendo ser implementada de forma articulada com a Política Nacional de Educação Ambiental (Lei nº 9759/1999) e a Política Federal de Saneamento Básico (Lei nº 11.107/05), dentre outras (ARARUNA JÚNIOR, JOSÉ; BURLINI, 2014).

De acordo com Lei nº 12.305/10 podemos citar os seguintes instrumentos disponíveis para a gestão dos resíduos:

- Plano de resíduos sólidos;
- Inventários e sistema declaratório anual de resíduos sólidos;
- Coleta seletiva;
- Logística reserva;
- Sistema nacional de informações sobre gestão de resíduos sólidos;
- Monitoramento e fiscalização ambiental;
- Cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o

desenvolvimento de pesquisa de métodos, processos, tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos.

Nos últimos anos, além da geração de energia, a indústria de petróleo se destaca por produzir elevadas quantidades de resíduos nos processos de exploração, produção, transporte, refino de óleo, gás natural, produção de biocombustíveis. No Brasil, os dados da Petrobrás revelam que, graças a busca por sustentabilidade, as emissões de GEE tem reduzido nos últimos anos. Ainda assim, as taxas de emissões são muito altas. Só em 2018, as etapas de transporte, refino e exploração de petróleo e gás, foram responsáveis pela emissão de 61,3 milhões de toneladas de CO₂, sendo a etapa de refino a mais poluente e posteriormente a de exploração e

produção (PETROBRAS S.A., 2021). Com relação aos resíduos, por conta do grande volume gerado anualmente, tem sido adotadas medidas como recuperação, reuso e reciclagem para mitigação dos impactos. No ano de 2018 foram geradas 120 mil toneladas de resíduos classificados como perigosos, destes, aproximadamente 42% foram gerados no processo de exploração e produção (PETROBRAS S.A., 2021).

No caso da indústria de óleo e gás, a PNRS deve ser analisada em conjunto com a Lei nº 9.966/00, que dispõe sobre o lançamento de óleo e outras substâncias perigosas em águas brasileiras.

A Lei nº 9.966/00 define que a descarga de resíduos sólidos das operações de perfuração de poços petrolíferos deve ser objeto de regulamentação específica pelo órgão federal de meio ambiente, não sendo, portanto, específica quanto aos critérios de descarte do cascalho de perfuração e dos fluidos de perfuração.

A Instrução Normativa nº 01 publicada em 02 de janeiro 2018 está baseada na gestão responsável do Operador da concessão e em práticas de auto regulação em todas as fases do processo de perfuração offshore, estando fundamentado no controle das substâncias autorizadas para uso, controle da qualidade do estoque (e.g., baritina e bases orgânicas), restrições de descarte de efluentes baseada em toxicidade e presença de contaminantes a partir de avaliação feita no momento da operação e projeto de monitoramento de fluidos e cascalhos. Ao mesmo tempo deverão ser observadas proibições pela legislação para a utilização e o transporte de produtos e substâncias químicas na formulação de fluidos de perfuração, complementares e pastas de cimento. No entanto um fato relevante foi a publicação da Instrução Normativa nº 11/2019 (IN 11/2019), que entrou em vigor dia 14 de março de 2019, em seu artigo 1º suspende o início da Instrução Normativa nº 1/2018 até a manifestação definitiva da Advocacia Geral da União (AGU) para a resolução da divergência jurídica entre os órgãos de assessoramento jurídico do Ibama e da ANP. Tal divergência residia na aplicabilidade da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei no 12.305/2010, no que se refere ao descarte de fluidos e cascalho de perfuração. De tal forma, se fará necessário a revisão da Instrução Normativa no 1/2018 para adequação, sendo está suspensa temporariamente deste 25 de junho de 2018.

As atividades petrolíferas onshore são licenciadas através do sistema estadual de licenciamento ambiental, ficando os estados produtores responsáveis por regulamentar os procedimentos licenciatórios de bacias situadas em campos terrestres, sintonizados com suas características espaciais e institucionais próprias, respeitando a compatibilidade legal de seus instrumentos de gestão ambiental com as normas gerais da União. Em regra, o descarte do CAP

no ambiente não é permitido, sendo necessária a identificação de locais e de técnicas adequadas para o tratamento e disposição final desses resíduos.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP), (2023) podemos citar algumas implicações ambientais e socioeconômica no descarte do fluido e do cascalho de perfuração onshore e offshore, sendo :

- Alteração da qualidade da água devido ao descarte de cascalho e fluido de perfuração;
- Alteração da qualidade das águas superficiais devido ao tratamento e destinação de resíduos em terra;
- Interferência com mamíferos marinhos e quelônios devido à geração de ruídos em empreendimentos localizados em águas rasas;
- Alteração da qualidade do solo devido a destinação de resíduos em terra;
- Alteração da qualidade da água subterrânea devido a destinação de resíduos em terra;
- Variação da qualidade dos sedimentos marinhos devido ao descarte de cascalho e fluido de perfuração;
- Interferência nas comunidades bentônicas devido ao descarte de cascalho e fluido de perfuração;
- interferências nas atividades pesqueiras artesanais devido ao trânsito de embarcações em empreendimentos localizados em águas rasas;
- Aumento da demanda por infraestrutura de disposição final e resíduos sólidos e efluentes;
- Geração e manutenção de empregos diretos e indiretos devido à demanda de bens e serviços;
- Aumento da demanda por infraestrutura de disposição final e resíduos sólidos e efluentes;
- Reaproveitamento de produtos e resíduos (fluido e cascalho);
- Desenvolvimento técnico e científico e de oportunidades de melhoria para a indústria de óleo e gás.

No Brasil, o descarte de cascalho de perfuração aderido à fluido de base aquosa e não aquosa consiste em ser levados para aterros de resíduos industriais ou incinerados, após ser avaliado e classificados segundo as normas NBR 10004 Resíduos sólidos – Classificação (ABNT, 2004), NBR 10005 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (ABNT, 2004) e NBR 10006 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de

resíduos sólidos (ABNT, 2004). De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004) para promover a classificação dos resíduos, diversos fatores são levados em consideração, tais como a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, e de que esse resíduo é constituído e caracterizado. Tendo isso em mãos, comparam-se estes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto ao meio ambiente e à saúde são conhecidos.

A determinação de concentrações de metais deve ser limitada a concentrações estabelecidas pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Após identificação dos impactos, o resíduo é classificado em dois grupos - perigosos e não perigosos, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte.

a) Resíduos classe I - Perigosos;

Sendo aqueles que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente. E, quando submetidos a teste de lixiviação, conforme NBR 10005 (ABNT, 2004), apresentam constituintes lixiviados a concentrações superiores aos padrões de portabilidade da água.

b) Resíduos classe II – Não perigosos;

– Resíduos classe II a – Não inertes.

– Resíduos classe II b – Inertes.

Resíduos Classe II A – não inertes podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água e quando submetidos a teste de solubilidade, conforme NBR 10006 (ABNT, 2004), apresentam constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de portabilidade da água. Resíduos de Classe II B – Inertes são aqueles que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas significativas a ponto de acarretar risco à saúde e ao meio ambiente, como por exemplo, restos de construção, vidros, certos plásticos e borrachas de difícil decomposição, e ao serem submetidos a teste de solubilização, de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004), e não apresentam constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de portabilidade da água. Podendo os resíduos serem classificados de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências traz em seu anexo I a lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis.

Para classificar o cascalho de perfuração (CAP) quanto aos riscos ambientais, muitas pesquisas realizam o teste de lixiviação e solubilização. Em alguns estudos com o CAP apontaram que a lixiviação do CAP não causou liberação de metais contaminantes e foram classificados como não perigosos (VAQUEIRO et al., 2006, MEDEIROS et al., 2014, BARROS et al., 2017, CALMON et al., 2017, WANG et al., 2018, SPÍNOLA et al., 2019, THAPA et al., 2019, LIU et al., 2021; XIONG et al., 2022; YANG et al., 2023; LIU et al., 2023) e em outros perigosos (LV et al., 2022; CUI et al., 2023; SOARES; DA COSTA MARQUES; DA CUNHA COSTA, 2023).

O uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento deverá seguir as "Diretrizes para o uso e descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos complementares e pastas de cimento nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos de perfuração marítima de poços de exploração e produção de petróleo e gás nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo o gás" (SEI 5533803) adotadas pela Presidência do IBAMA, conforme Despacho nº 5540547/2019-GABIN.

Nos Estados Unidos, o Clean Water Act proíbe o descarte de poluentes em águas norte-americanas a partir de atividades petrolíferas ou de outras fontes, a menos que estejam em conformidade com regulamentos específicos. Essa legislação também autoriza a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA) a regular as descargas das indústrias por meio de licenças emitidas no âmbito do National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) através da Environmental Protection Agency (EPA) - Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for Synthetic Based and Other Non- Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category (USEPA, 2000). Os resíduos gerados na indústria de E&P são classificados como “resíduos especiais” e estão isentos das regulamentações aplicáveis aos resíduos perigosos. Logo, seguem as orientações específicas definidas pela USEPA. Os ensaio de lixiviação e solubilização são baseados na TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (USEPA, 1992).

As atividades de E&P de países como Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido, membros da Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic – OSPAR, suas atividades de E&P seguem as condições gerais firmadas em 1994 por esta Comissão, que definem parâmetros para o uso e descarte de fluidos de perfuração. O descarte de CPs associados a FBNA dos Grupos I e II foi proibido no final da década de 90. Posteriormente, a decisão OSPAR 2000/3 proibiu a utilização de fluidos com

base de óleo diesel e o descarte de CPs contaminados com FBNA em concentrações acima de 1% em peso o que, na prática, eliminou o descarte de CPs, uma vez que poucas tecnologias atingem o limite fixado (OSPAR, 2000).

Na Austrália, o órgão responsável por regular as atividades de perfuração é o Departamento de Minas e Petróleo, e o faz por meio das diretrizes apresentadas no Petroleum and geothermal energy resources (resource management and administration) regulations 2015. Para tratar especificamente do tema de fluidos de perfuração e cascalho, o governo australiano elaborou o guia Petroleum guidelines - drilling fluids management (IBP, 2021).

Na Angola, o Decreto Executivo 97/2014, é o instrumento legal que estabeleceu regras e procedimentos sobre a gestão de descartes operacionais gerados no decorrer das operações de petróleo, tanto em terra como no mar, no qual estão inclusas as orientações referentes aos descartes relacionados a fluidos e cascalho. Durante a operação de perfuração com fluido de base aquosa, o descarte tanto do fluido como do cascalho associado é permitido sem prévio tratamento, impondo-se apenas limite ao fluxo de descarte em 1000 barris por hora. Em comparação com outros Países a Angola é a que possui abordagem menos restritiva no gerenciamento dessa corrente de resíduo (IBP, 2021).

O quadro 01 a seguir apresenta o sumário comparativo entre os requisitos regulatórios dos Países e regiões abordadas. O foco da comparação foi exclusivamente avaliar os requisitos técnicos para uso e descarte de fluidos e cascalho durante operações de perfuração.

Quadro 1 – Requisitos regulatórios para o descarte de fluidos e cascalho offshore em Angola, Austrália, Estados Unidos, Mar do Norte/Reino Unido e Brasil.

Países	Principais instrumentos regulatórios	Escopo do regulamento	Condições para descarte de FPBA	Condições para descarte de FPBNA	Condições para descarte de cascalho com FPBA aderido	Condições para descarte de cascalho com FPBNA aderido
Angola	Decreto Executivo no 97/14 - 8 de abril de 2014.	Gestão de descartes operacionais para atividades de óleo e gás, em mar e terra.	Fluxo máximo de descarte < 1.000 bbl/h	Proibido o descarte	Descarte permitido sem nenhuma restrição	Proibido o descarte, é considerado resíduo perigoso. Deve ser transportado para a terra para tratamento e disposição final, com exceção do cascalho resultante de perfuração de zonas salinas que devem possuir teor de base orgânica aderido ao cascalho de < 1%
Austrália	Petroleum and Geothermal Energy Resources Regulations 2015; Petroleum Guidelines – Drilling Fluids Management	Diretrizes para gerenciamento de fluidos de perfuração e cascalho	Descarte permitido sem nenhuma restrição	Proibido o descarte	Descarte permitido sem nenhuma restrição	Teor de base orgânica aderido ao cascalho de < 10%
Estados Unidos	40 CFR 435	Diretrizes para limitações de efluentes e padrões para uso de fluidos	Descarte permitido desde que se confirme ausência de óleo livre determinado por <i>sheen test</i> - metodologia EPA 1617	Proibido o descarte	Descarte permitido desde que: • Se confirme ausência de óleo livre determinado por <i>sheen test</i> - metodologia EPA 1617	Descarte permitido desde que: a) Se confirme ausência de óleo da formação determinado por RPE - metodologia EPA 1670, que pode ser confirmado por GC/MS - metodologia EPA 1655 b) Teor de base orgânica aderido ao cascalho de <6,9% (IO C1618) ou <9,4% (éster), metodologia EPA 1674
Mar do Norte/Reino Unido	OSPAR Decision 2000/3; 1992 OSPAR Convention; Reino Unido: Offshore Chemical Regulations 2002, and (Amendment) 2011 Offshore Petroleum Activities 2005 (Amendment 2011)	Uso e descarte de químicos, incluindo fluidos de perfuração	Descarte permitido sem nenhuma restrição	Proibido o descarte	Durante a perfuração de fases contendo reservatório de óleo, deve-se coletar ao menos cinco amostras diárias para análise de conteúdo de óleo usando retorta. Apesar de exigir monitoramento, não há um limite estabelecido para conteúdo de óleo	Teor de base orgânica aderido ao cascalho de < 1%
Brasil	SEI Ibama 5533803	Diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalho e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços de petróleo e gás	Proibido o descarte de fluidos utilizados na fase de reservatório (ou zona produtora) Nas demais fases, o descarte é permitido desde que: a) Se confirme ausência de óleo livre; b) Valor de HPA < 10 ppm em amostra coletada no momento pré-descarte determinada por <i>sheen test</i> - metodologia EPA 1617 ; c) Valor de toxicidade > 30.000 ppm em amostra coletada no momento pré-descarte	Proibido o descarte	Descarte permitido desde que: a) Se confirme ausência de óleo livre determinado por <i>sheen test</i> - metodologia EPA 1617 b) Valor de HPA < 10 ppm em amostra coletada no momento pré-descarte	Proibido o descarte de cascalho gerado durante perfuração da fase de reservatório (ou zona produtora). Descarte permitido desde que: a) Se confirme ausência de óleo livre determinado por <i>sheen test</i> - metodologia EPA 1617 b) Valor de HPA < 10 ppm em amostra coletada no momento pré-descarte c) Valor de toxicidade > 30.000 ppm em amostra de fluido coletada no momento pré-descarte d) Atenda ao critério de toxicidade (96h) em sedimento em amostra de fluido coletada no momento pré-descarte e) Teor de base orgânica aderido ao cascalho <5,9% (IO, LAO e PAO ou <7,9% (éster, éteres e acetais) e, a partir de 2 anos da publicação, os limites caem para 4,5% ou 6,1%, metodologia EPA 1674.

Fonte: Adaptado IBP (2021)

2.4. TÉCNICAS E DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUO INDUSTRIAL

A Lei no 9.966, de 28 de abril de 2000, que fala sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo, determina, em seu artigo 20, que a descarga de resíduos sólidos das operações de perfuração de poços de petróleo será objeto de regulamentação específica pelo órgão federal de meio ambiente. Assim, é de suma importância o conhecimento das alternativas tecnológicas disponíveis para tratamento e destinação final de resíduos das atividades de perfuração e os desafios e impactos para gestão deles.

As principais técnicas de tratamento e destinação final de resíduos podem ser divididas em grupos como: solidificação e estabilização, tratamentos térmicos, tratamentos biológicos e disposição final em aterro de resíduos sólidos.

A solidificação e estabilização (S/E) é uma forma de realizar o tratamento de resíduos e, para tanto, necessita do conhecimento das respostas ambientais e estruturais, em função da destinação preconizada. Tais respostas são obtidas basicamente pelo estudo de avaliação física, por exemplo, medições de densidade aparente, porosidade e teor de umidade, são usados para determinar as propriedades de engenharia e o fator de mudança de volume para um processo de solidificação e pela avaliação química, incluindo testes de lixiviação e medições da capacidade de neutralização ácida, abordam a solubilidade e reatividade de contaminantes quando expostos a diferentes reagentes e ambientes do resíduo e por fim pela simulação e modelagem, visando à extrapolação dos dados para longo prazo (BRITO; SOARES, 2009; Abbas et al., 2022).

A estabilização e solidificação são aplicados em tratamentos de materiais cimentícios que estabilizam os resíduos sólidos contendo metais pesados, misturando-os com materiais cimentícios que solidificam e ligam as partículas dos resíduos sólidos contaminados. Após o endurecimento da mistura, são produzidas formas de resíduos monolíticas com integridade estrutural e estabilidade a longo prazo (SULLIVAN et al., 2010). Como resultado, a lixiviação de metais pesados é inibida e os riscos ambientais são reduzidos. Sendo os S/E a base Cimento, S/E Cimento ativado por álcalis e S/E Cerâmica fosfática quimicamente ligada os tratamentos mais utilizados nas últimas décadas para imobilização dos metais contidos nos resíduos sólidos (GUO et al., 2017).

O mecanismo de solidificação/estabilização (S/E) baseada em cimento é uma opção atraente para o gerenciamento de resíduos de metais pesados, a fim de facilitar o manuseio antes do descarte final e reduzir a liberação de contaminantes no meio ambiente. A eficácia da S/E à base de cimento pode ser melhorada modificando as composições da fase de cimento e controlando a temperatura, as relações água/sólido, tamanho de partícula, e outros fatores que

afetam o desenvolvimento da fixação e da resistência, da permeabilidade e da durabilidade a longo prazo das formas de resíduos solidificados (CHEN et al., 2009). Pode ainda envolver a formação de hidratos, tais como silicatos de cálcio hidratado (CSH), monossulfato (AFm), cálcio aluminato hidratado (CAH), hidróxido de cálcio (CH) e etringita (AFt) não só aumentando a resistência do resíduo, mas também a imobilização dos contaminantes (CHEN et al., 2009; LIU et al., 2019). Com isso, o procedimento de solidificação/estabilização (S/E) também é regido pelos fatores que influenciam na reação de hidratação da matriz.

Para entender a hidratação do cimento Portland, é necessário antes conhecer a sua composição. O cimento é composto pelo silicato tricálcico, também chamado de alita (C_3S), hidrata rapidamente, e é responsável pela pega inicial e resistência inicial do cimento. O C_3S é constituído por cerca de 50 a 70% da composição do cimento Portland. O silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) geralmente encontra-se modificado na composição e na estrutura cristalina por incorporação de íons minoritários, especialmente Mg^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} , S^{+6} , Na^+ , K^+ e P^{+5} . Reage rapidamente com água sendo a fase constituinte em cimentos Portland que mais contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica, especialmente até os 28 dias (TAYLOR, 1998).

O silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), conhecido como belita (C_2S), hidrata e endurece mais lentamente do que C_3S e contribui pouco com a resistência nos primeiros 28 dias, pois a sua reação com a água é mais lenta, mas contribui substancialmente com a resistência em idades avançadas. Sendo a fase que constitui cerca de 15 a 20% do cimento Portland (TAYLOR, 1998).

O aluminato tricálcico (C_3A), hidrata e endurece mais rapidamente, com uma reação altamente exotérmica que libera uma grande quantidade de calor e, portanto, contribui para a resistência inicial do cimento; é a adição da gipsita que controla essa rápida hidratação do aluminato tricálcico, pois sem o sulfato de cálcio, o cimento endureceria quase imediatamente. O ferroaluminato tetracálcico (Ca_2AlFeO_5) ou simplesmente ferrita para a indústria do cimento, correspondendo a aproximadamente 5 a 15% nos cimentos Portland. A ferrita é formada em temperaturas superiores a $950^\circ C$ e corresponde a um ponto da solução sólida compreendida entre os extremos C_2F ($Ca_2Fe_2O_5$) e C_2A ($Ca_2Al_2O_5$) devido ao seu teor de óxido de ferro, fornece a cor cinza ao cimento (TAYLOR, 1998, HARRISSON, 2019; CARDARELLI, 2018).

A formação de outras fases cristalinas poderá ocorrer também, como cal livre, periclásio, sulfatos alcalinos, entre outras. A presença destas fases em menores proporções dependerá da temperatura de queima, da taxa de resfriamento e da composição química da farinha (TAYLOR, 1998, COURTIAL et al., 2003).

Durante o processo de hidratação ocorre importantes mudanças microestruturais e mineralógicas, a maioria dos compostos se dissolvem parcialmente e a solução se torna alcalina. Quando o cimento entra em contato com água, em minutos várias reações químicas começam a acontecer e continuam por algum tempo. Essas reações de hidratação são responsáveis pela pega e endurecimento do cimento e acontecem por meio do processo de dissolução e precipitação, onde a fase anidra primeiro sofre dissolução e depois as fases hidratadas precipitam (FERREIRA et al., 2019)

Dentro de alguns minutos, cristais de etringita (Et) se formam. Eventualmente transforma-se em monossulfato hidratado (placas hexagonais), e ocupa cerca de 15 a 20% do volume de pasta (FERREIRA et al., 2019). Também aparecem grandes cristais de portlandita (Ca(OH)_2) constituindo cerca de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta. Tem contribuição à resistência limitada, uma vez que sua área superficial é consideravelmente baixa. Em seguida, uma fina camada de gel se desenvolve em cada partícula de cimento. O gel consiste principalmente em aluminatos de cálcio hidratados e hidróxido de cálcio. (CARDARELLI, 2018). A hidratação do ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) possui taxa de hidratação relativamente mais baixa em relação ao C_3A , na presença da gipsita, produz Etringita (Et), óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e portlandita Ca(OH)_2 .

As fases de C_3S e C_2S se combinam para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H, o gel coloidal amorfo de estequiometria indefinida) que une coesivamente às partículas de cimento e ao hidróxido de cálcio (cristalino) e precipita. O C-S-H fornece a principal fonte de resistência do concreto. A reação de hidratação começa lentamente a se depositar na periferia externa do núcleo do cimento hidratado. Assim, os produtos da hidratação preenchem gradativamente o espaço originalmente ocupado pela água (SINGH, 2016; NAQI; JANG, 2019)

Esses compostos citados acima representam as principais fases do cimento hidratado, sabe-se também, que suas composições podem variar dependendo das condições durante a sua formação na hidratação do cimento. Além das fases já citadas, também é possível observar a formação da fase do aluminato de cálcio hidratado C_3AH_6 e a do ferroaluminato de cálcio hidratado $\text{C}_6\text{AFS}1.5\text{H}_9$, formado pela hidratação de C_4AF na presença de C_3S e Ca(OH)_2 (FERREIRA et al., 2019; BEAUDOIN; ODLER, 2019).

O processo de hidratação do cimento pode ser dividido em quatro estágios: Período de pré-indução (I), período de indução ou dormência (II), período de aceleração (III) e período de pós-aceleração ou desaceleração (IV). Estes estágios são associados à processos de liberação de calor das pastas durante

No período de pré-inicial (I) ou pré-indução, tem duração de minutos, ocorre após a mistura com a água, por conta da dissolução dos aluminatos (C_3A) provocando uma rápida evolução de calor. Um pico exotérmico intenso surge devido a rápida dissolução de sulfatos alcalinos (liberam K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e Ca^{+2}). Além disso, ocorre também a hidratação do C_3S , em que as partículas de C-S-H formadas precipitam sobre as superfícies das partículas de cimento. No entanto, a taxa de hidratação do C_3S neste período é baixa, cerca de 2 a 10%. Ao mesmo tempo que estas reações ocorrem, uma pequena parcela de C_3A (5 a 25%) reage com sulfato de cálcio ($CaSO_4$), forma-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt). Após este estágio, inicia-se um período de indução ou dormência (II) período de baixa reatividade com grande importância para as operações de transporte e moldagem da pasta até seu enrijecimento. Observa-se que neste estágio as concentrações dos íons Ca^{+2} e OH^- na fase líquida alcança seu máximo e, posteriormente, declinam. A concentração de SO_4^{2-} mantém-se constante, pois conforme este íon é disponibilizado pela dissolução do sulfato de cálcio sendo consumido pela formação de etringita. Nesta etapa a hidratação do C_2S é bastante pequena. O terceiro período chamado de aceleração (III) associado ao surgimento de um pico exotérmico retomada vigorosa das reações da água com os silicatos, principalmente com o C_3S , formando uma camada adicional de C-S-H. Neste período, os fluxos de calor aumentam em relação ao período de indução. Isto ocorre principalmente devido a hidratação do C_3S , onde se forma o C-S-H. Além disso ocorrem a hidratação do C_2S , precipitação do hidróxido de cálcio (CH), dissolução completa do sulfato de cálcio e formação da etringita. O período de desaceleração (IV) onde ocorre a continuidade da hidratação de modo mais lento, correspondente a reações no estado sólido. Continua a formar-se C-S-H interior, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (SCRIVENER et al., 2015; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2021).

Existem muitas pesquisas publicadas sobre a aplicação de S/E no tratamento de cascalho de perfuração. Nos estudos Tuncan, Tuncan e Koyuncu, (2000), os resíduos de perfuração de petróleo foram tratados com cimento Portland, cal e PFA e o monólito resultante foi submetido a lixiviação dinâmica usando água da chuva. Foi relatado que a lixiviação de metais foi satisfatória; no entanto, a lixiviação de hidrocarbonetos e cloretos não foi investigada. Em outros estudos Al- Al-Ansary; Al-Tabbaa (2007) também trabalharam com S/E de cascalho de perfuração sintético usando diferentes ligantes e relatou que os produtos de algumas formulações estavam em conformidade com os critérios de aceitação de aterros de resíduos não perigosos do Reino Unido, com base no teste de lixiviação em lote BS EN 12457. Eles não

investigaram a lixiviação de metais, porém avaliaram as propriedades dos produtos S/E preparados a partir do CAP sintético podem variar consideravelmente daquelas preparadas com os resíduos naturais. Leonard e Stegemann (2010) exploraram a eficácia do cimento Portland, com a adição de cinzas volantes de alto carbono, como um novo aglutinante, para a melhoria das propriedades relacionadas à capacidade de lixiviação de cascalho de perfuração de petróleo na solidificação/estabilização (S/E). Foram investigados os efeitos da relação resíduos /ligante, adição de cinzas volantes de alto carbono e tempo de cura no pH do lixiviado, capacidade de neutralização ácida (ANC) e lixiviação de metais, cloretos e hidrocarbonetos. Os resultados mostraram que as cinzas volantes de alto carbono melhoraram a imobilização de contaminantes orgânicos e pode representar um aglutinante barato para S/E de resíduos orgânicos. A comparação da razão de miligrama de contaminante lixiviado por quilograma de cascalho de perfuração dos produtos S/E não tratadas forneceu evidências claras da imobilização de hidrocarbonetos e cloretos. Kogbara et al., (2013) estudaram a combinação da técnica de solidificação/estabilização (S/E) com a bioaumentação (monólitos S/E e monólitos S/E granulados) para o desenvolvimento de uma tecnologia de tratamento que possa lidar simultaneamente com hidrocarbonetos e constituintes metálicos de cascalhos de perfuração. Os resultados sugeriram que, com uma melhor otimização da mistura, a combinação S/E e bioaumentação poderia gerar um tratamento mais sustentável dos cascalhos de perfuração. Bellache et al., (2019) estudaram a influência das condições de lixiviação na liberação de metais pesados, especificamente chumbo, zinco, ferro e cobre, de um material cimentício obtido pela solidificação de resíduos de lamas de petróleo incorporados a quatro tipos de argamassas à base de CEM-I-42.5 N. Testes de lixiviação, de capacidade de neutralização de ácido, água de poro e o teste de lixiviação de monólito mostraram uma baixa lixiviação do metal, sendo no teste lixiviação de monólito observada a menor quantidade liberada. Abbas et al., (2022) investigaram os fatores que afetam o tratamento de solidificação/estabilização dos cascalhos de perfuração obtidos do campo de petróleo de Hassi Messaoud (Argélia) e otimização de processos. A solidificação/estabilização é realizada utilizando o cimento como ligante, e areia, silicato, argila organofílica e carvão ativado como aditivos. Os resultados de muitos testes, tais como permeabilidade, resistência à compressão e taxa de metais pesados antes e depois do processo S/E foram investigados antes do aterro. Com isso os resultados alcançados no estudo do cascalho de perfuração podem ser utilizados em um novo material que ajudará a reduzir poluição ao meio ambiente.

O tratamento biológico consiste na utilização do processo de Landfarming, que incide em uma tecnologia de biorremediação que visa reduzir a concentração de resíduos orgânicos

sólidos dispostos no solo, para transformar os contaminantes em substâncias inertes. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA), esse método consiste em dispor o resíduo na camada reativa do solo, de forma que a microbiota autóctone atue como agente de biodegradação de hidrocarbonetos (TOMASONI, 2017). As refinarias e indústrias petroquímicas de vários países, inclusive o Brasil, utilizam o Landfarming para o tratamento dos seus resíduos sólidos (JACQUES et al., 2007). Segundo Ball; Stewart; Schliephake (2012) as principais tecnologias de biorremediação in situ mais comumente usadas para o tratamento de fluido de perfuração e cascalhos são a compostagem e a remediação baseada em biopilhas. Consistem em aplicar resíduos de perfuração e solos contaminados à terra, biodegradação em um biorreator, a utilização de minhocas para a decomposição de resíduos orgânicos (vermicultura) entre outros.

O aterro de resíduos sólidos industriais é um processo de disposição controlada no solo de resíduos gerados nos processos produtivos e instalações industriais, baseado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, de modo a permitir a proteção do meio ambiente, a minimização dos impactos ambientais e dos riscos à saúde pública. Esses aterros devem ser projetados, operados e monitorados em conformidade com a regulamentação legal e técnicas aplicáveis. Em geral, são construídos em áreas que apresentem baixa permeabilidade, obedecendo a normas que garantam o confinamento dos resíduos, um sistema de drenagem adequado, o tratamento de efluentes e o monitoramento do lençol freático (DE ALMEIDA et al., 2017). Trata-se de uma alternativa tecnicamente simples, mas que envolve uma grande quantidade de equipamentos, etapas e custos. As principais etapas de destinação do CAP tanto em onshore ou offshore são:

- Direcionamento e armazenamento dos CAP oriundos do sistema de controle de sólidos em contêineres.
- Carregamento dos CAP em caminhões para transporte rodoviário;
- Tratamento térmico do CAP
- Transporte dos cascalhos para instalações de tratamento ou disposição final;
- Transporte dos CAP para disposição em aterro de resíduos conforme sua classificação de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004);
- Caso sigam para centrais de resíduos, equipamentos nas instalações descarregam os cascalhos dos caminhões, podendo ser utilizado maquinário para o manuseio dos resíduos, como tratores e moedores.

Os tratamentos térmicos dos resíduos sólidos contendo metais pesados são baseados na sinterização ou fusão em alta temperatura do resíduo contendo metais pesados. Depois disso,

os resíduos são transformados em formas de resíduos ambientalmente estáveis, como exemplo vidros e cerâmicas. Como resultado, os metais pesados são isolados e sua lixiviação é inibida.

Dentre as destinações alternativas, os tratamentos térmicos são os mais usuais, podendo ser classificados em duas categorias: destruição do contaminante (incineração); e remoção/recuperação do contaminante (dessorção). Nesse grupo, destacam-se a dessorção térmica, dessorção termomecânica, micro-ondas, incineração e coprocessamento (BALL et al., 2012) e pirólise (MA et al., 2023).

A incineração é um processo de queima, na presença de excesso de oxigênio, no qual os materiais à base de carbono são decompostos, desprendendo calor e gerando um resíduo de cinzas. Normalmente, o excesso de oxigênio empregado na incineração é de 10 a 25% acima das necessidades de queima dos resíduos. Em grandes linhas, um incinerador é um equipamento composto por duas câmaras de combustão onde, na primeira câmara, os resíduos, sólidos e líquidos, são queimados a temperatura variando entre 800 e 1.000°C, com excesso de oxigênio, e transformados em gases, cinzas e escória. Na segunda câmara, os gases provenientes da combustão inicial são queimados a temperaturas da ordem de 1.200 a 1.400°C (CARVALHO, 2012).

A pirólise consiste no aquecimento da matéria orgânica em atmosfera inerte, de forma a promover, neste caso, a decomposição do óleo pesado. Nesse processo são formados componentes mais leves e uma fração mais pesada, chamado coque ou resíduo carbonoso (MA et al., 2023). O tratamento de pirólise pode não apenas completar o tratamento de resíduos sólidos, mas também ajudara na recuperação de recursos naturais. E os produtos obtidos ainda possuem alto valor tecnológico. Vários estudos vem sendo realizados com a técnica de pirólise com o CAP (LI et al., 2023; LV et al., 2023; MA et al., 2023). Com isso, o tratamento de pirólise sobre cascalhos de perfuração à base de petróleo tornou-se uma pesquisa em áreas de conservação natural em todo mundo.

O coprocessamento de resíduos é uma tecnologia regulamentada de destinação final de resíduos em fornos de cimento que não gera novos resíduos e contribui para a preservação de recursos naturais, sendo considerada uma das mais eficientes (DE SOUSA; MENDES, 2013). A destruição desses resíduos nos fornos de cimento evita que sejam descartados no ambiente e, ao mesmo tempo, reduz a necessidade de recursos energéticos não renováveis pela indústria (ABCP - ASSOCIASSÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2019). Trata-se de uma medida relevante para a sustentabilidade e para o equilíbrio ambiental, sem representar riscos para a saúde dos trabalhadores e da comunidade.

As atividades de coprocessamento de resíduos industriais tiveram início no Brasil na década de 90, com pioneirismo no estado de São Paulo, estendendo-se para os Estados do Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e, em seguida, para Minas Gerais. A indústria cimenteira foi pioneira na utilização do coprocessamento e vem ao longo dos anos buscando alternativas que visem à otimização do consumo energético, aliada a sistemas de controle ambiental, uma vez que a maior parte dos resíduos industriais produzidos no Brasil possuem como destino final os aterros sanitários (MARINGOLO, 2001)

De acordo com a ABCP (2019) o coprocessamento ainda é a técnica e destinação final do resíduo que reúne os melhores benefícios ambientais, sociais, econômicos como:

- ✓ Preservação de recursos naturais, já que parte dos resíduos substitui a matéria-prima;
- ✓ Ferramenta para gestão de resíduos industriais ambientalmente sustentável;
- ✓ Reduz emissões dos gases que causam efeito estufa, como exemplo o CO₂;
- ✓ Possibilita o crescimento de outras tecnologias adequadas de destinação;
- ✓ Geração de empregos diretos e indiretos.
- ✓ Contribui para a erradicação dos lixões e melhoria da saúde;
- ✓ Contribuição à saúde pública pela destruição total dos resíduos e no combate a focos de doença, como, por exemplo, aos mosquitos da dengue hospedados nos pneus velhos;
- ✓ Substituição de recursos energéticos não renováveis por fontes alternativas de energia;
- ✓ Aumenta a vida útil de aterros sanitários;
- ✓ Diminui custos de energia térmica;

De acordo com ABCP (2019) destacam-se como resíduos passíveis de coprocessamento areia e terra contaminada com óleo, petroquímicos, químicos e destilações, substâncias oleosas, torta de filtração, polipropileno, poliestireno, PVC, poliéster, acrílico, corantes, tintas e vernizes, catalisadores usados, produtos fotográficos, materiais de refino, látex, colas, madeira contaminadas, embalagens de produtos químicos, lodo de esgoto, polietileno, pneus entre outros. A reutilização desses resíduos tem aplicação na substituição de insumos que são incorporados no processo para a produção de materiais e na substituição de combustíveis tradicionais. No Brasil, assim como em outros países, aproximadamente 80% dos resíduos entram como substituto de combustíveis fósseis e 20% como matéria-prima (MARINGOLO, 2001).

Segundo as legislações aplicáveis para a realização do coprocessamento existe um sistema de órgãos federais, destinado a atribuir eficácia à legislação ambiental. O Sistema

Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) compreende o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, órgão normativo, consultivo e deliberativo), o Ministério do Meio Ambiente (órgão central com atribuições de coordenação, supervisão e controle da Política Nacional de Meio Ambiente), e o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, o órgão executivo).

O coprocessamento de resíduos em argila substituindo parte da matéria-prima usada na produção de materiais inorgânicos não-metálicos pode estabilizá-los em relação aos ácidos, a água, a oxidação e a agentes atmosféricos em geral. Esses materiais produzidos podem ser utilizados na construção civil como materiais cerâmicos, vidros, ligantes ou materiais aglomerados, desde que submetidos e enquadrados aos testes e às normas pertinentes (DE AMORIM, 2007).

A indústria cerâmica apresenta-se como potencial receptora de resíduos industriais sólidos para a fabricação de produtos cerâmicos na construção civil. O coprocessamento de resíduos a elevadas temperaturas aplicadas na produção de cerâmicas permite inertizar ou eliminar os constituintes perigosos como os metais e pesados substâncias tóxicas que podem ser encapsuladas na matriz vitrificada dos produtos cerâmicos sinterizadas. Além disso, há uma redução dos custos com matérias-primas (argila natural) e o produto resultante é um material sólido, resistente e inerte bastante utilizado na construção civil (PIRES, 2009; MEDEIROS et al., 2014; BARROS et al., 2017).

O processo de fabricação de cerâmica é complexo e necessita ser analisado sempre de forma global, envolvendo todas as etapas do processo. No geral, o processamento é composto por uma sequência de etapas integradas que vai desde a escolha da matéria-prima até a queima da peça, porém, sendo quatro as etapas principais: a preparação da massa, conformação, secagem e queima, respectivamente (RACANELLI et al., 2020). Segundo VIEIRA; HOLANDA; PINATTI (2000) todas essas etapas devem ou pelo menos deveriam ser analisadas e otimizadas de forma conjunta, para se obter a microestrutura necessária e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas desejadas.

De acordo com Santos (1989) e a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas, e a conformação irá depender fundamentalmente de fatores econômicos, da geometria e das características do produto. Os métodos mais utilizados para a conformação de corpos de provas compreendem: colagem, prensagem de massas semi-secas ou semiplásticas e extrusão.

Colagem: esse processo de conformação consiste em verter uma suspensão (barbotina) num molde de gesso, onde permanece durante um certo tempo até que a água contida na

suspensão seja absorvida pelo gesso; enquanto isso, as partículas sólidas vão se acomodando na superfície do molde, formando a parede da peça. O produto assim formado apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso.

Prensagem: neste processo utilizam-se, sempre que possíveis massas granuladas e com baixo teor de umidade. Diversos são os tipos de prensa utilizados, como fricção, hidráulica e hidráulica-mecânica, podendo ser de mono ou dupla ação e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento. A massa granulada com 0% de umidade ou um certo percentual de umidade, dependendo da argila e do resíduo utilizado, é colocada em formas metálicas com formato de prisma retangular. O princípio da prensagem é utilizar uma prensa mecânica, no qual se aplica uma determinada carga de modo uniforme sobre toda a superfície para que ocorra a melhor conformação da massa cerâmica. Geralmente se utiliza formas metálicas com formato retangular para a prensagem das formulações cerâmicas.

Extrusão: a massa cerâmica é colocada numa extrusora, onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de bocal com determinado formato. Como resultado obtém-se uma amostra extrusada, com seção transversal com o formato e dimensões desejados. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se desse modo peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular.

Após a conformação, as peças cerâmicas são submetidas ao processo de secagem, a fim de se eliminar a água adicionada. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual, em secadores intermitentes ou contínuos, a temperaturas variáveis entre 50 °C e 150 °C.

De acordo com Medeiros et al., (2014) no processo de queima as peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se em 800°C a 1700°C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- Patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- Resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C.

O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Para compreender esse processo, o Quadro 2 apresenta essas transformações por faixa de temperaturas nos principais argilominerais.

Quadro 2 – Transformações nos argilominerais por faixa de temperatura.

Argilomineral	Temperatura	Descrição	REF
Caulinita	100 °C	Ocorre a perda de água de umidade e adsorvida (endotérmica)	Lira (1997), Santos (1989)
	450 °C a 700 °C	Ocorre a reação de desidroxilação, onde a caulinita, por perda dos grupos OH forma a Metacaulinita amorfa - $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010), Snellings et al., (2012)
	850 °C a 950 °C	Metacaulinita $\rightarrow$ Espinélio + Sílica amorfa $(2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2)$	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010)
	1000 °C a 1400 °C	Ocorre a vitrificação e formação da mulita e da cristobalita.	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010)
Ilita/Mica	100 °C e 200 °C	Ocorre a perda de água intercalada nas camadas (endotérmica)	Lira (1997), Santos (1989),
	200 °C e 400 °C	Ocorre a combustão da matéria orgânica.	Lira (1997), Santos (1989),
	450 °C a 600 °C	Ocorre a reação de desidroxilação da Ilita, onde as ilitas trioctaédricas têm sua estrutura destruída, enquanto as dioctaédricas permanecem intactas (endotérmica).	Lira (1997), Santos (1989), Snellings et al., (2012)
	600 °C a 850 °C	Não ocorre transformações em sua fase cristalina.	Lira (1997), Santos (1989)
	850 °C a 950 °C	Um pico endotérmico indica a perda da estrutura cristalina das ilitas dioctaédricas e o pico seguinte, exotérmico, indica a formação da mulita.	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Snellings et al., (2012)
	1300 °C	Ponto de fusão da ilita	Lira (1997), Santos (1989),
Feldspato	1000 °C a 1550 °C	Ponto de fusão do feldspato. Formação do ortoclásio a 1150 °C e anortita a 1550 °C.	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010)
Quartzo	573 °C	Transformação do Quartzo- α para o Quartzo- β .	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010)
	750 °C a 950 °C	Não ocorre transformações em sua fase cristalina. A fusão ocorre acima de 1700 °C formando a cristobalita.	Lira (1997), Santos (1989), Souza e Holanda (2003), Ptáček et al., (2010)

Fonte: Autor (2021)

3 APROVEITAMENTO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Muitas pesquisas científicas em todo o mundo têm estudado as potencialidades do cascalho de perfuração em matrizes cimentícias de pastas, argamassas, blocos de concreto, concreto, pavimentação, materiais cerâmicos e cimento, com o intuito de viabilizá-lo como matéria-prima na construção civil e assim resolver o problema do seu descarte na indústria do petróleo. Nesse capítulo iremos mostrar alguns estudos relacionado ao uso do CAP em novos materiais.

3.1. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM ARGAMASSA

Almabrok et al., (2013) estudaram a incorporação de 10% de óleo mineral na massa agregada das argamassas para vários usos finais. Os resultados indicaram que o aumento do teor de óleo na argamassa de cimento aumenta o tempo de endurecimento e diminui o teor de ar, além disso, a resistência à compressão da argamassa diminuiu em 78% em relação à de referência aos 28 dias de idade. Concluíram que, como a resistência à compressão cobriu uma ampla faixa de valores, existem vários cenários possíveis de uso final para argamassa contaminada com óleo.

Almabrok et al., (2015) realizaram um estudo variando a proporção de óleo em 0,2,4,6,8 e 10%. Os resultados deste estudo mostram que o teor de óleo teve relativamente pouco impacto sobre o comportamento das misturas de argamassa nos estados fresco e endurecido. Além disso, o estudo revela que a fração de óleo em argamassa desempenhou um papel mais importante em termos de inibição da hidratação do cimento do que o método de mistura. Com teor de óleo menor ($\leq 4\%$), o impacto é baixo, mas com maior teor de óleo (6% - 10%), a hidratação é fortemente impactada. Mais pesquisa é necessário usando materiais oleosos mais complexos e realistas para a indústria do petróleo, pois isso ajudará a identificar se o conhecimento fundamental gerado é aplicável a esses materiais.

Visando analisar a influência do resíduo oleoso no desencadeamento e intensidade de reação, Lira et al., (2015) estudaram a reação álcali-agregado em argamassas produzidas utilizando brita granítica como resíduo agregado e oleoso, substituindo 10% em massa de cimento. Os materiais foram submetidos a testes de caracterização e foram realizados ensaios utilizando o método de barra de argamassa acelerada para determinar a reatividade do granito britado. Observou-se que a adição do resíduo oleoso não intensificou a reação.

Abousnina et al., (2016) investigaram o efeito da contaminação na areia com óleo cru sobre as propriedades físicas e mecânicas da argamassa de cimento variando entre 0 a 10% de substituição da areia. Os resultados mostraram que com o aumento das percentagens de contaminação na areia de 0.5% até 10% aumentaram a trabalhabilidade da argamassa 150 ± 10 mm, o que indica que o óleo cru funciona como um agente plastificante. As propriedades de resistência à compressão da argamassa de cimento com areia contaminada com óleo até 10% são adequadas para aterro em camada e produção de tijolos, indicando seu alto potencial e uso benéfico em engenharia e construção.

Abousnina et al., (2020) investigaram as características mecânicas, desenvolvimento de resistência, hidratação e microestrutura de argamassa de cimento contendo areia contaminada com óleo variando em 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20% de substituição em massa de areia e variando o fator a/c 0,4, 0,5 e 0,6. Os resultados mostraram que a presença de óleo em até 4% pode melhorar as propriedades da argamassa comparadas às amostras não contaminadas. A mistura de água e cimento antes de adicionar areia contaminada com óleo é um método eficaz de mistura, enquanto a resistência à compressão ótima é obtida na relação a/c de 0,5. Observaram ainda que a microestrutura da argamassa contendo areia fina contaminada com até 2% de óleo parecia ser bastante densa e tem uma estrutura de poros menos porosa.

Huang et al., (2022) estudaram a substituição do cimento pelo CAP(0, 10%, 30% e 50%) na preparação de argamassas. Avaliaram as propriedades físicas e mecânica e a lixiviação das argamassas. As propriedades mecânicas das argamassas diminuíram e a sua absorção de água aumentou com o aumento do percentual de substituição do CAP nas argamassas.

Liu et al., (2022) investigaram quatro variáveis (tempo de calcinação, temperatura de calcinação, taxa de substituição e finura) quanto aos seus efeitos na resposta (resistência à compressão). Os resultados da otimização sugerem que o melhor produto que atende aos critérios mecânicos e economiza energia pode ser obtido substituindo 10% em peso de cimento Portland comum ao controlar a temperatura de calcinação de 830–870 °C, tempo de calcinação de 28–32 min e finura da peneiração na malha de 1600 do CAP. A resistência à compressão foi de 47,00 MPa aos 28 dias e 52,00 MPa aos 90 dias.

Yang et al., (2023) investigaram os efeitos da temperatura de calcinação e resíduos de vidro na resistência à compressão de argamassas. Os resultados indicaram que a melhor mistura para produção de argamassa foi obtida misturando 20% em peso de resíduos de vidro e 80% em peso de cascalhos de perfuração à base de água, calcinando a 1000 °C e depois peneirando em malha 1600. A resistência à compressão aos 90 dias da amostra foi de 57,12MPa, melhor que a de 51,19MPa do que a de referência. A espectroscopia de fluorescência de raios X e a

microscopia eletrônica de varredura mostraram que o resíduo de vidro fundido derreteu acima de 800 °C, o que aumentou a fase vítrea do produto e melhorou sua estrutura interna. A análise de calorímetro isotérmica e a espectroscopia de difração de raios X indicaram que o processo de hidratação possui uma taxa de hidratação avançada.

3.2. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CONCRETO

Fialho (2012) avaliou o comportamento de dois tipos de cascalho de perfuração (CAP I e CAPIII) em substituição e adição ao concreto não armado, respectivamente. Realizou ensaios para caracterização dos materiais utilizados na produção dos concretos e em especial no cascalho de perfuração, além dos ensaios de controle tecnológico nos concretos. Variou os percentuais de substituição em 0, 20, 50 e 100% de cascalho (CAP I) em substituição ao agregado miúdo utilizando um fator de a/agl. de 0,53 e aditivo superplastificante. A resistência à compressão axial do concreto foi avaliada nas idades de 3, 7 e 28 dias. Os resultados mostraram que a resistência à compressão axial do concreto com substituição do CAP I contendo 20, 50 e 100% de cascalho foi estatisticamente significativa ao nível de 95% em relação ao valor da referência em relação às idades, ficando mais evidente aos 28 dias de cura. Pode-se então concluir que é possível a substituição de cascalhos de perfuração em concretos nos teores testados.

Cândido et al., (2015) avaliaram o efeito da substituição do agregado fino (areia) por 5% de cascalho no concreto, utilizando uma dosagem experimental de 1:5 com uma relação de a/agl. de 0,56 e de argamassa de 0,55. Analisaram as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do cascalho, resistência a compressão axial e a resistência à tração pelo ensaio diametral. Os resultados mostraram que o concreto com 5% de substituição do cascalho de perfuração apresentou aos 28 dias resistência à compressão de 26,10 MPa e resistência à tração de 2,55 MPa, apresentando assim potencial para seu uso comercial.

Mostavi et al., (2015) investigaram o potencial do cascalho de perfuração no concreto como uma substituição parcial do cimento nas proporções de 10, 15 e 20%. Realizaram um estudo laboratorial para determinar a resistência à compressão e a composição química do cascalho estudado. Os resultados mostraram que a substituição de 5% de cimento por cascalho de perfuração reduz a resistência à compressão do concreto em 10%. Contudo, a resistência compressiva das amostras estudadas diminuiu em 20% ao substituir 10, 15 e 20% de cimento por cascalho. Além disso, estudaram o efeito de alguns aditivos como cinza volante e sílica ativa na resistência à compressão das amostras de concreto contendo cascalho de perfuração.

Os autores concluíram que a adição desses aditivos tem influência significativa na resistência à compressão das amostras de concreto contendo 20% de cascalho de perfuração.

Wang et al., (2017) avaliaram a viabilidade da incorporação de resíduos de pirólise à base de óleo e cinzas volantes de perfuração à base de óleo como substitutos para agregados finos e materiais cimentícios no concreto na proporção de 0, 10, 20, 35 e 45%. Os resultados indicaram que o resíduo de pirolise à base de óleo não é perigoso, apresentou características pozolânicas específicas, queda na resistência à compressão do concreto, melhor trabalhabilidade e ótima resistência à compressão foram alcançadas com a substituição de 35% do resíduo.

Calmon et al., (2017) caracterizaram e avaliaram o comportamento do cascalho decorrentes de atividades de perfuração de poços com substituição parcial do agregado fino na produção de concreto na proporção de 0, 25, 50 e 100%. Os resultados mostraram nas análises de difração de raios X e petrográficas a presença de quartzo e feldspato como seus principais minerais. As proporções testadas reduzem significativamente a resistência à compressão. No entanto, eles não comprometem o módulo de resistência. O estudo comprovou que o concreto poderá ser utilizado comercialmente com a substituição parcial do cascalho pelo agregado miúdo.

Foroutan et al., (2018) testaram a hipótese de que os cascalhos podem ser incorporados como agregados finos naturais na produção de concreto, adequadas para uso em concreto de baixa resistência e aplicações não estruturais. Com relação à resistência à compressão e aos diferentes tipos de cascalho de perfuração, as amostras bem graduadas apresentaram melhor desempenho que as amostras mal graduadas no mesmo nível de substituição. Quando comparado com as amostras controle, não foi observada redução significativa da resistência à compressão para misturas de concreto preparadas com cascalho de perfuração em alvos de alta resistência (2800, 1200 e 300 psi). Nesses alvos de alta resistência, é possível substituir os agregados finos em até 20% de maneira significativa sem reduzir a resistência à compressão desejada.

Wang et al., (2018) investigaram a viabilidade da incorporação de resíduos de pirólise (ODPR) e cinza volante para a preparação de concreto aerado não autoclavado. Os resultados mostraram que a proporção ótima de mistura ideal para a preparação de concreto aerado não autoclavado é cerca de 600kg/m^3 , ou seja, 25–30% para cinzas volantes; 15–20% para cascalho de perfuração; 20–30% para cimento; 15–20% para cal viva e 4% para gesso com relação a/agl. de 0,61. De acordo com os autores os resultados indicam que o cascalho de perfuração serve

como agregado reciclado e para a preparação de concreto aerado não autoclavado e que ele não teria substância de contaminação ambiental.

3.3. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM BLOCO DE CONCRETO

A utilização do cascalho de perfuração em blocos de concreto oco com tamanho de 400 x 200 x 200 mm foi investigada por Hago et al., (2007), em substituição do agregado miúdo por cascalho em 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% e 80%, utilizando uma dosagem de traço de 1: 2: 4: 0,8 para cimento, agregado graúdo, areia e água, respectivamente. Foram realizados ensaios de densidade, resistência à compressão, absorção, resistência à compressão de uma coluna de alvenaria e condutividade térmica. A resistência à compressão foi analisada nas idades 14 e 28 dias. Os resultados indicaram que o cascalho de perfuração pode ser usado com uma porcentagem de substituição de até 60% para produzir blocos de concreto que atendam às especificações do Padrão Omani.

3.4. ESTUDO DO USO DO CASCALHO EM PAVIMENTAÇÃO

Tuncan et al., (2000) estudaram o cascalho de perfuração estabilizado pela mistura de cinzas volantes pozolânicas, cal e cimento, para que pudessem ser usados como materiais de sub-base para a construção de estradas. A parte experimental consistiu em determinar a resistência à compressão, permeabilidade, índice de suporte Califórnia e lixiviação em amostras estabilizadas compactadas, pH, condutividade elétrica, capacidade de troca de cátions e teores totais de metais em misturas estabilizadas. O resultado mais representativo foi com o cascalho estabilizado em 20% de cal, 10% de cinza volante e 5% de cimento. Concluíram que esses percentuais podem ser utilizada de forma eficaz e segura como material de sub-base.

Misra et al., (2011) analisaram seis amostras de cascalho de perfuração para ser utilizado como material de construção para estradas secundárias sem causar efeitos tóxicos em solos naturais. Foram realizados ensaios de análise granulométrica, limite de liquidez(LL) e plasticidade(LP), resistência à compressão não confinada, compactação e índice de suporte Califórnia. Os resultados mostraram que o cascalho tem um potencial muito bom para ser utilizado em sub-bases e base para estradas, a quantidade de metais pesados/tóxicos é insignificante e, portanto, pode ser usada com segurança na construção de estradas.

Shon e Estakhri (2018) realizaram um estudo para avaliação *in situ* e em laboratório de cascalho de perfuração modificado com cimento aplicado na construção de estrada de baixo tráfego. Os resultados dos testes *in situ* foram medidos pela queda do peso do deflectômetro e

mostraram que as forças *in situ* foram aceitáveis de acordo com as normas e na seção estudada tinha valores de rigidez semelhantes àqueles tipicamente observados para bases flexíveis recém-construídas. As amostras removidas do campo também tiveram valores de resistência significativamente maiores do que as amostras moldadas em laboratório. A partir destas considerações, os autores concluíram que este material apresenta propriedades de capacidade de ganhar resistência com o tempo, embora inicialmente fraco e potencializada para ser aplicada em estrada de baixo tráfego.

Khodadadi et al., (2020) investigaram a aplicação do cascalho de perfuração à base de óleo como substituição de agregados finos em vez de fontes naturais no desempenho mecânico da mistura de asfalto, utilizando os resíduos lavados e não lavados. Os resultados sugerem que a viabilidade da aplicação de cascalho de perfuração lavados na construção de estradas não só poderia melhorar as propriedades físicas e mecânicas da mistura de asfalto, mas também aliviar as preocupações ambientais relacionadas ao aterro desses resíduos. Na pesquisa os resultados da fluência dinâmica mostraram que as misturas não lavadas e de controle têm a mesma resistência contra a deformação permanente, enquanto o uso do cascalho lavados aumentou a resistência da mistura asfáltica.

Vaisman et al., (2020) estudaram métodos de aproveitamento do cascalho de perfuração como pó mineral na mistura asfáltica. Foram selecionadas amostras de cascalho de diferentes localidades da Rússia. Foram realizados estudos laboratoriais de amostras de cascalho de perfuração para determinar o teor de metais pesados e os indicadores físicos e mecânicos das amostras de concreto asfáltico. Os resultados do teor de metais pesados não excederam às normas estabelecidas e os indicadores físicos das amostras de concreto asfáltico atendem aos requisitos das normas regulamentares. Os autores concluíram que o descarte do cascalho pode ser usado como pó mineral na mistura asfáltica.

Cui et al., 2023 estudaram seis diferentes proporções de mistura de Cascalho de perfuração na preparação da superfície do pavimento asfáltico e a lixiviação de metais pesados da superfície do pavimento. Os resultados indicaram que com a proporção máxima de mistura de Cascalho de perfuração alcançada em 4,8% (peso/peso) a estabilidade Marshall, a máxima deformação flexural e a estabilidade dinâmica atenderam aos requisitos da especificação técnica para construção de pavimentos asfálticos rodoviários.

Gómez; Santos; Martinez, (2023) propõem-se a tratar os cortes de perfuração para serem utilizados como matéria-prima para construção de pavimentação em pedras na construção civil, com material em plataformas e fachadas de edifícios ou casas, sendo uma alternativa de disposição inovadora e de alto impacto. Realizou-se o tratamento usual de controle de sólidos,

passando por shakers, desander, desilter e mud cleaner, logo após, o cascalho foi secos em estufa entre 110 e 150 °C por 24 horas. Em seguida, passou pela peneira de 45 microns; onde foi finalmente utilizado como material para a construção do pavimento em pedra, à qual foram realizados os ensaios de resistência estabelecidos pela norma. Os resultados mostram que o uso dos cascalhos de perfuração na indústria da construção é viável.

Liu et al., 2023 estudaram o uso do cimento, cinza volante, aditivo e cascalho de perfuração para uso em materiais de subleito. A resistência à compressão não confinada do subleito e a interação entre as matérias-primas foram exploradas, assim como a hidratação foi analisado por difração de raios X e microscópio eletrônico de varredura. Além disso o Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) foi utilizado para técnica de lixiviação no cascalho de perfuração. Os resultados mostraram que resistência à compressão não confinada do subleito preparado com 10,64% de cimento, 14,97% de cinza volante e 3,74% de LG atingiu 4,61 MPa, sendo o mesmo atendido aos requisitos da resistência à compressão não confinada para atingir 3–5 MPa, além disso, a toxicidade de lixiviação do cascalho de perfuração atendeu ao padrão das normas na China.

3.5. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CLÍNQUER

Ikotun et al., (2019) avaliaram as caracterizações físico-químicas e mineralógicas de cascalhos de perfuração de petróleo (CAP) tratados em comparação com outros tipos de cimento, para uma visão da adequação para substituição parcial de cimento no concreto. Os resultados encontrados a partir dos dados físico-químicos e mineralógicos foram úteis para aprofundar as pesquisas sobre a adequação do CAP, como substituto parcial de cimento no concreto.

Al Dhamri et al., (2020) sugerem que o cascalho com fluido à base de óleo gerado durante a perfuração de poços de petróleo pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de cimento, em virtude da sua composição química rica em óxido de cálcio, sílica e óxido de alumínio. Nesta pesquisa, o cascalho com fluido à base de óleo é usado como constituinte da farinha para a produção de clínquer de cimento Portland. O clínquer preparado com teores de cascalho com fluido variando em 55% a 100% apresentaram propriedades muito semelhantes às do clínquer preparado a partir de calcário normalmente utilizado, o que evidenciou a aplicabilidade do cascalho com fluido no processo de fabricação do clínquer de cimento Portland.

Lai et al., (2020) estudaram a viabilidade do Cascalho de Perfuração (CAP) à base de óleo para produzir clínquer de cimento. Os resultados mostraram que, a uma temperatura de

calcinação relativamente baixa, a adição de uma certa quantidade de CAP pode produzir clínquer de cimento com sucesso e reduzir o consumo de combustível. A resistência à compressão, o desempenho da hidratação e as características físicas do clínquer com CAP a 0, 3, 6 e 9% foram investigadas por métodos de análise química, difração de raios X, calorimetria isotérmica, intrusão de mercúrio e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados mostraram que o cimento formulado apresenta bom desempenho de hidratação e a resistência à compressão também atende aos padrões relevantes.

Xiong et al., (2022) estudaram o descarte seguro e ecologicamente correto e a utilização do corpo solidificado de cascalhos de perfuração à base de petróleo com aplicação em clínquer. A composição química, composição mineral, análise térmica, radionuclídeos e outras características físicas básicas da solidificação do cascalho de perfuração foram analisadas. Além disso, as características de entrada no forno da solidificação foram estudadas minuciosamente e a fórmula de calcinação da farinha crua foi razoavelmente projetada. O clínquer de cimento obtido é quase igual ao produzido por uma grande fábrica de cimento e o gás residual no processo de calcinação também atende aos requisitos da norma Chinesa. Os resultados mostram que a resistência à compressão, o tempo de pega, a necessidade de água de consistência padrão, a composição mineral e a microestrutura do cimento com cascalho de perfuração são basicamente as mesmas do cimento produzido de um cimento comum produzido na China, portando, a solidificação do cascalho é uma forma eficaz de descarte e utilização segura e ecologicamente correta.

3.6. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM CERÂMICA VERMELHA

Santos et al., (2002) caracterizaram e avaliaram o comportamento de massas argilosas contendo borra de petróleo visando sua aplicação em cerâmica estrutural. Estudaram formulações com percentuais de borra de petróleo: 0, 5, 10, 15 e 20% em massa. A sinterização foi realizada em temperaturas de 850 até 1100 °C. Os resultados revelaram que a adição do resíduo altera as características físico-química-mineralógicas e propriedades da formulação de referência, podendo ser utilizada as massas contendo borra em cerâmica estrutural.

Souza e Holanda (2003) estudaram o comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo borra de petróleo. Foram preparadas misturas contendo 0, 5, 10, 15 e 20% em massa de resíduo, sinterizados em nove diferentes temperaturas entre 750 °C e 1150 °C. A evolução na formação de fases cristalinas nos corpos cerâmicos durante a sinterização foi realizada por DRX. Os resultados mostraram que a sinterização dos corpos cerâmicos pode ser conduzida por diferentes mecanismos, dependendo da faixa de temperatura de sinterização

utilizada. Transformações de fases significantes ocorreram durante a sinterização, visto que o resíduo é composto por materiais não plásticos (quartzo e barita), sendo o responsável pela diminuição da retração linear e da resistência mecânica dos corpos sinterizados.

Silva et al., (2006), avaliaram a microestrutura de um material cerâmico contendo 0, 10, 15 e 20% em peso de borra de petróleo encapsulada, queimado em temperaturas variando de 850 a 1100 °C. A microanálise do material foi realizada através de espectrometria por dispersão de energia (EDS) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para possibilitar a identificação dos elementos químicos presentes, bem como partículas de segunda fase. Os resultados demonstraram que a adição desta borra de petróleo encapsulada provoca alterações tanto na composição química quanto na morfologia do material cerâmico.

Vaqueiro et al., (2006) avaliaram a capacidade de três diferentes solos argilosos do Recôncavo Baiano em encapsular cascalhos de perfuração para a produção de tijolo ou telha para a construção civil. As formulações utilizadas foram de 0, 10%, 20% e 30% de massa do cascalho de perfuração. As matéria-prima para tijolos foram extrusadas, secas e queimadas até 700 °C. Os resultados mostraram que a mistura de cascalhos de perfuração com pederva pode ser usada para a produção de tijolo.

Pires (2009) avaliou a incorporação de cascalho de perfuração na massa argilosa para produção de cerâmica vermelha. A metodologia consistiu no processamento industrial, realizado a elevadas temperaturas, a fim de se obter um material sólido, resistente e inerte. A incorporação de até 30% de cascalho de perfuração não teve influência significativa na variação das propriedades tecnológicas das peças cerâmicas produzidas. O cascalho de perfuração apresentou-se como um material de fácil utilização pela indústria cerâmica. A incorporação de cascalho de perfuração na produção de cerâmica vermelha apresentou-se como uma alternativa economicamente viável e tecnicamente segura para o tratamento e destinação final deste resíduo.

El-Mahllawy; Osman, (2010) avaliaram a incorporação de resíduo de perfuração de poço de petróleo à base de óleo, do Egito, na fabricação de tijolos. Foram incorporados nos percentuais de 0, 10, 20 e 30% substituídos na massa cerâmica. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do material com incorporação desse resíduo cumpriram os limites aceitáveis na norma egípcia, mostrando que a utilização desses resíduos na indústria de materiais cerâmicos irá contribuir para a proteção do ambiente.

Da Silva, (2012) estudou a incorporação combinada do resíduo de cascalho de perfuração de poço petrolífero e do resíduo do polimento do porcelanato, gerado na fase de acabamento do produto, numa matriz argilosa, para a produção de cerâmica vermelha,

especificamente tijolos, blocos cerâmicos e telhas. Nas formulações, os dois resíduos foram incorporados com um percentual mínimo de 2,5 % e máximo de 12,5 %, variando-se em 2,5% cada um, em cada formulação, de modo que a soma dos resíduos fosse no máximo 15 %. Avaliaram a sinterização das peças a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, com ciclo de queima de 3 h, 3 h e 30 min e 3 h e 50 min, respectivamente, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e patamar de 30 min. Os resultados mostraram a viabilidade da incorporação pretendida, adequando-se a temperatura a cada produto e cada formulação, e as temperaturas de 850 °C e 950 °C foram as que atenderam ao maior número de formulações.

Medeiros et.al, (2014) realizaram estudos avaliando o efeito do teor de cascalho de perfuração nas propriedades tecnológicas de cerâmicas sintetizadas, com diferentes proporções de 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100% em massa de cascalho de perfuração na matriz de argila, obtendo amostras cerâmicas queimadas em temperaturas variando de 850 °C, 950 e 1050 °C . As amostras foram caracterizadas por absorção de água, queima retração linear, resistência a flexão de três pontos e análise por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que a incorporação de cascalho de perfuração é uma alternativa viável para a fabricação de diversos produtos cerâmicos, como tijolos maciços e blocos cerâmicos, em determinadas concentrações e temperaturas de queima.

Barros et al., (2017) estudaram a incorporação do cascalho de perfuração de poços de petróleo na massa cerâmica para fabricação de cerâmica vermelha. As matérias-primas utilizadas foram coletadas e caracterizadas, sendo formuladas com os percentuais de 0, 20 e 40% em substituição da argila pelo cascalho e sinterizadas nas temperaturas de 900, 1010 e 1120 °C utilizando patamares de queima de 30min, 1h30min e 2h30min. Os resultados mostraram que é possível a utilização do cascalho para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha como telhas, tijolos maciços e tijolos furados substituindo-se a argila em até 40%, atendendo aos requisitos exigidos pela norma e pela literatura para as propriedades tecnológicas da cerâmica vermelha.

Liu et al., (2021) mostraram que é tecnicamente viável a utilização do CAP em substituição à argila natural na fabricação de tijolos sinterizados, no entanto, o desempenho físico-mecânico diminui com o aumento da taxa de substituição do CAP devido à presença de menos sílica e excesso de cálcio.

3.7. ESTUDOS DO USO DO CASCALHO EM PASTAS

Dantas (2014) incorporou o cascalho de perfuração em pastas de cimento utilizadas durante as operações de cimentação de poços de petróleo. O cascalho foi beneficiado por

moagem e separado o material passante na peneira de 100 mesh e caracterizado por granulometria a laser, DRX, FRX. Foram formuladas e preparadas pastas de cimento, com densidade 13 lb/gal, contendo diferentes concentrações de cascalho, e realizados ensaios de caracterização conforme a API 10 A e RP 10 B. Os resultados de resistência à compressão (10,3 MPa) e estabilidade ($Dr < 0,5$ lb/gal), apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos para procedimentos operacionais. Assim sendo, o cascalho oriundo da perfuração pode ser utilizado em pastas de cimento Portland para poços petrolíferos, como forma de reaproveitamento deste resíduo e redução do custo da pasta de cimento.

Sousa Junior et al., (2015) estudaram a formulação e caracterização de uma pasta para cimentação primária de um poço onshore. Para tanto, foram necessários planejar e executar os processos de formulação, mistura e homogeneização, ensaios reológico e de filtrado da pasta de cimento, bem como os testes de espessamento, água livre, estabilidade e resistência à compressão pelo método ultrassônico. Os autores concluíram que a formulação estudadas variando a pressão atenderam às condições operacionais e às exigências de substituição de fluido de perfuração de modo que, quando em estado sólido, apresenta baixa permeabilidade e resistência às condições de pressão e temperatura do fundo do poço.

Almeida Neto (2017) analisou a viabilidade técnica da adição dos resíduos de cascalhos de perfuração na pasta de cimento utilizada em poços de petróleo. As propriedades físico-químicas e mecânica das pastas de cimento com cascalhos retratadas neste estudo foram executados em laboratório como massa específica, reologia, filtrado, água livre, tempo de espessamento, estabilidade e resistência compressiva da pasta. Foram obtidos alguns resultados relevantes como o aumento de 8% no rendimento das pastas de cimento com cascalhos examinadas, com relação às pastas de cimento convencionais, para uma dada massa específica. A resistência compressiva destas pastas, nas condições de poço investigadas, atinge, no mínimo, 2600 psi em até 29 horas. O autor concluiu que as técnicas utilizadas são socialmente justas, em virtude de conceber uma oportunidade de investimento para a realização do beneficiamento dos cascalhos pela sociedade, por meio de associações ou cooperativas, viabilizando a geração de emprego e renda; e ambientalmente sustentável, em razão da redução do descarte de cascalhos para o ambiente, quer seja pela disposição em aterros industriais ou injeção no subsolo.

Thapa et al., (2019) avaliaram o CAP calcinado em pastas e argamassas. Substituindo entre 5 e 25% do CP, obtiveram maior potencial de resistência à compressão com substituição até 20% de CAP, caracterizando-o como um material muito promissor para a substituição do CP.

Liu et al., (2022) utilizaram o CAP após a calcinação e moagem como MCS na produção de pastas de cimento, avaliando o desempenho do produto obtido. Os autores observaram que poderiam substituir até 10% de CAP no CP. Em relação à resistência mecânica, as amostras com CAP atenderam aos requisitos de resistência especificado pela norma ASTM C618-19 (2019).

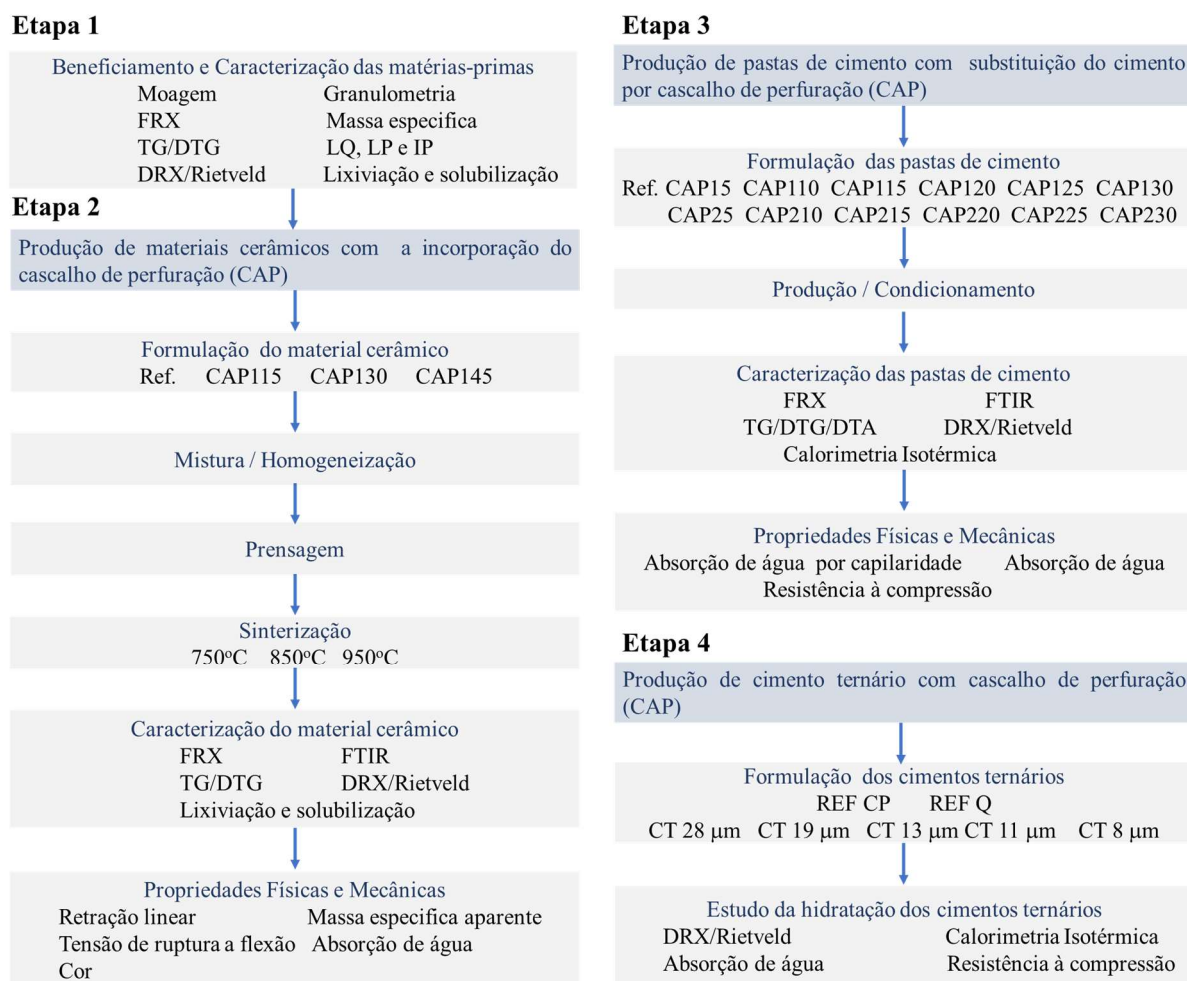
Yang et al., 2023 utilizaram resíduo de vidro e CAP calcinados em substituição do CP. Observaram que com o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a resistência a compressão das pastas indicando uma maior integração do resíduo de vidro e CAP.

Com todos esses estudos apresentados ainda confirmar lacunas de pesquisas acerca do coprocessamento do CAP como material cerâmico e como materiais cimentícios suplementares na produção de cimento ternários e pastas de cimento, ficando evidente a relevância da contribuição científica e tecnológica do trabalho proposto.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados conforme as etapas desenvolvidas na pesquisa. O programa experimental (Figura 11) investigou o uso do cascalho de perfuração (CAP) na produção de material cerâmico, pasta de cimento e cimento ternário.

Figura 11 - Fluxograma do programa experimental.



Fonte: (O AUTOR, 2022).

O programa experimental foi dividido em quatro etapas. Na etapa 1 consistiu em realizar o beneficiamento das matérias-primas (CAP1, CAP2 e argila) e a caracterização física, química e mineralogicamente dos materiais de partida, além dos riscos ambientais do CAP1, CAP2 e argila. A etapa 2 envolveu a produção de material cerâmico com a incorporação do CAP1(0, 15, 30 e 45%), sendo realizada a sinterização do material cerâmico em três temperaturas (750, 850 e 950°C), caracterizando o material cerâmico fisicamente quimicamente e mineralogicamente, além de avaliar as propriedades físicas, química, mineralógica e

mecânica. Na etapa seguinte, foram realizadas a produção e a avaliação das pastas de cimento e por fim na etapa 4 analisou a produção de cimentos ternários com a incorporação do CAP1.

4.1. MATERIAIS

O cascalho de perfuração foi coletado na Sonda SC-109 7CGL-5D-BA localizada no município de Candeias-Ba, a qual foi ensacada, identificada e levada para o Laboratório de Cimentação - LabCim do CIENAM/UFBA. Para a coleta do cascalho adotaram-se os procedimentos das Normas NBR 10004(ABNT, 2004) e NBR 10007(ABNT, 2004) para Resíduos Sólidos e realizaram-se os procedimentos de secagem, destorroamento, beneficiamento e caracterização. Sendo o mesmo coletado em duas camadas: O Cascalho de Perfuração da Primeira Camada (CAP1) até uma profundidade de 1000m com fluido a base aquosa e o Cascalho de Perfuração da Segunda Camada (CAP2) com profundidade entre 1000 e 3170m com fluido a base não aquosa com n-parafina. O CAP1 foi seco ao ar e destorroadado em um britador enquanto o CAP2 foi seco em estufa a 110 °C por 24h e não precisou ser destorroadado.

A argila utilizada nesse trabalho foi cedida pela TECNOGRES, localizada no município de Dias d'Ávila/BA. A argila foi coletada em forma de torrões, foi ensacada, identificada e levada para o Laboratório de Cimentação - LabCim do CIENAM/UFBA, onde foi submetida ao processo de secagem em estufa à temperatura de 105°C por 24 horas. Posteriormente a argila foi destorroadada manualmente com o auxílio de pistilo e almofariz.

O Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial (CP) foi aplicado em todas as misturas das pastas de cimentos e no cimento ternário. A escolha do CP foi realizada em função da disponibilidade local, por apresentar baixo teor de substituição de clínquer por material carbonato (contendo: $95\% \leq \text{clínquer} + \text{gesso} \leq 100\%$; e $0\% < \text{carga} < 5\%$, em massa), altos teores de silicatos de cálcio e maior finura do que outros tipos de cimento. Tais propriedades permitem avaliar um resíduo como pozolânico, cimentício ou não reativo, sem interferência dos materiais constituintes do cimento.

Foi utilizado resíduo de mármore (RM) moído e fosfogesso (FG) em substituição da gipsita para a produção do cimento ternário com CAP1. Em um conjunto de referência também foi adicionado quartzo como material inerte em teor igual ao dos materiais cimentícios suplementares dos cimentos ternários, a fim de avaliar a contribuição do efeito filler.

4.2. ETAPA 1 - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS-PRIMAS DE PARTIDAS

4.2.1. Destorroamento do Cascalho e da Argila

Cascalho de perfuração da primeira camada (CAP1) foi submetido ao processo de destorroamento em um britador de mandíbulas (Figura 12) do modelo I-4198 da Pavitest /Contenco localizado no Laboratório de Estruturas Timoshenko da Escola Politécnica / UFBA.

Figura 12 - Britador de mandíbulas



Fonte: (O AUTOR, 2019).

O procedimento foi realizado em duas diferentes configurações. A primeira (Destorroamento 1) com abertura de cerca de 30mm entre as mandíbulas e a segunda (Destorroamento 2) com abertura de aproximadamente 5 mm. Após o Destorroamento 2 o CAP1 foi separado na peneira 16 mesh com abertura de 1,18 mm, a fim de delimitar o diâmetro adequado para o procedimento de moagem. O peneiramento foi realizado de forma mecânica e durante 15 min para obter o CAP1 passante na peneira de 100 mesh com abertura de 0,149 mm. De acordo com a Figura 13 pode-se perceber o material antes e depois do destorroamento.

Figura 13 - Evolução do destorroamento do Cascalho de perfuração (CAP1).

(a) CAP1 com fluido (b) CAP 1 Seco (c) Destorroamento 1 (d) Destorroamento 2



Fonte: (O AUTOR, 2019).

O Cascalho de Perfuração da Segunda Camada (CAP2) não foi preciso destorroar. Na Figura 14 observamos a evolução no processo de secagem e peneiramento na peneira de 100 mesh com abertura de 0,149 mm.

Figura 14 - Evolução do Cascalho de perfuração da segunda camada (CAP2).

(a) CAP2 com fluido (b) Após secagem em estufa (c) Passante na peneira de 100mesh



Fonte: (O AUTOR, 2019).

A argila foi destorroada com auxílio de um almofariz e um pistilo. Na Figura 15 percebesse o material antes e depois do destorroamento.

Figura 15 - Evolução do destorroamento da Argila

a) Argila original seca (b) Argila destorroada



Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.2.2. Estudo de moagem

A redução do tamanho das partículas visa melhorar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e estéticas do produto (ALVES; ZAUBERAS; BOSCHI, 2010). Esta etapa de processamento usa diferentes tipos de moinhos, incluindo bola, martelo, pendular, rolo ou tubular (ZHANG; OUCHTERLONY, 2022). Para realização desta etapa do beneficiamento da argila, CAP1 e CAP2 foram peneirados em partículas menores que 1,18 mm e submetidos ao processo de moagem no moinho planetário de bolas modelo PM 100 da Retsch (Figura 16) localizado no Laboratório de Cimentação - LabCim do CIENAM/UFBA.

Figura 16 - Moinho planetário de bolas Retsch



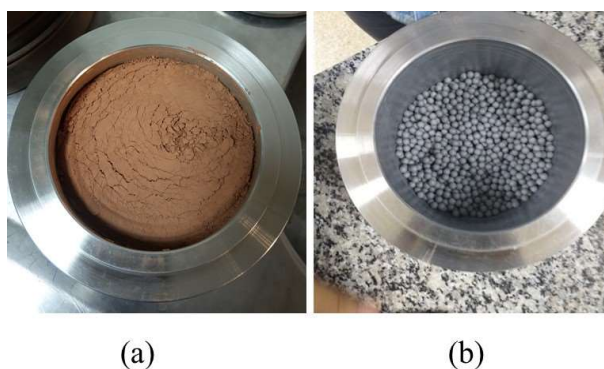
Fonte: (O AUTOR, 2019).

Os moinhos de bolas planetários são reconhecidos por aplicar alta energia de moagem, sendo mais eficazes na redução do tamanho das partículas para o mesmo consumo de energia (LV; WANG; MA, 2020). Nesse sentido, a velocidade e o tempo de moagem foram limitados a 100, 200 e 300 rpm e tempos 2, 5, 10 e 20 minutos para que a energia específica de moagem consumida fosse compatível com a aplicada em infraestrutura industrial e evitando dificultar aplicações práticas no futuro.

Uma segunda razão para limitar os parâmetros de moagem foi evitar mudanças químicas na estrutura dos minerais de argila. O moinho de bolas planetário foi utilizado em investigações anteriores para promover a desidroxilação de argilas (ONDRUŠKA et al., 2018; ABUBAKAR; MOHD NOOR; AHMAD, 2019). No entanto, essa ativação mecanoquímica utiliza velocidades entre 400 e 900 rpm, variando o tempo entre 1 e 20 horas (HAMZAOUI et al., 2015; BECKER et al., 2017; JITEN; SINGH, 2018). Assim, as condições de moagem do presente estudo não aplicariam a energia necessária para essa ativação.

O moinho possui uma jarra com volume útil de 500 ml e esferas metálicas de aço inoxidável. As amostras e esferas são acondicionadas na jarra, conforme representado na Figura 17.

Figura 17 - Jarra de moagem com amostra (a) e esferas metálicas (b).



(a)

(b)

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Os parâmetros fixados para o estudo de moagem são apresentados na Tabela 3. O volume da amostra foi fixado e as massas calculadas a partir da massa específica. A cada moagem, 1.600 esferas de aço com 5 mm de diâmetro e 75 cm³ de amostra foram colocadas na jarra deixando um terço do volume livre seguindo as recomendações do fabricante (RETSCH, 2021). A massa específica foi determinado por picnometria a gás hélio, no aparelho de modelo AccuPyc II 340 da Micromeritics no Laboratório de Catálise e Materiais. Apesar de não passar pelo processo de moagem, a massa específica do cimento Portland também foi determinada e definida em 3,27 g/cm³. A massa específica do CAP1 ficou bem próxima à da argila e está de acordo com Thomas (2004), Pereira (2010) e MEDEIROS et al., (2014).

Tabela 3 - Parâmetros fixados para o estudo de moagem

Parâmetros	CAP1	CAP2	ARGILA
Volume (cm ³)	75	75	75
Massa específica (g/cm ³)	2,7062	2,6594	2,7840
Massa da amostra (g)	202,97	199,46	208,80
Quantidade de esferas	1600	1600	1600
Diâmetro das esferas (mm)	5	5	5
Volume total das esferas (cm ³)	179,67	179,67	179,67

Fonte: (O AUTOR, 2019).

A Energia Específica de Moagem (EEM) é definida como a energia consumida por unidade de produto e é utilizada para definir o consumo de energia (de petróleo, gás natural e eletricidade) por tonelada de produto processado (matérias-primas, clínquer, cimento). Geralmente, as fábricas de cimento usam energia elétrica para moer as matérias-primas usando moinhos de bolas. Por tanto, o EEM é expresso pela Equação 1 (KONG et al., 2013), onde EEM é a energia específica de moagem das matérias-primas expressa em kWh/t de matéria-prima.

$$EEM = \text{Consumo de energia (kWh)} / \text{Massa de material moído (ton)} \quad (01)$$

O Índice de Moabilidade (IM) reflete o potencial de pulverização de um material (DAMINELI et al., 2016). Este parâmetro está associado à quantidade de nova superfície produzida durante a moagem e pode ser determinado pela relação entre a área superficial específica do material moído e a energia consumida pelo equipamento de moagem (SEMIZ, 2017). A área superficial específica estimada do CAP1 após cada ciclo de moagem foi estimada com base na curva de distribuição granulométrica.

A alternativa aplicada para as variáveis do estudo de moagem foi a análise da distribuição de partículas dos materiais após cada ciclo de moagem. Sendo quantificada por granulometria por difração a laser.

4.2.3. Distribuição de partículas das matérias primas

A análise granulométrica a laser quantifica as distribuições de tamanho das partículas através da medida da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser é direcionado às partículas dispersas da amostra. Partículas pequenas dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao laser e o inverso acontece para partículas grandes. A frequência do tamanho das partículas é então calculada em função da intensidade da dispersão angular.

A distribuição de tamanho de partículas do CAP1, CAP2 e argila foi determinada através de medidas de difração a laser em Mastersizer 3000 (Malvern), com acessório AERO S (Figura 18) localizado no Laboratório de Nano materiais do CIENAM/UFBA.

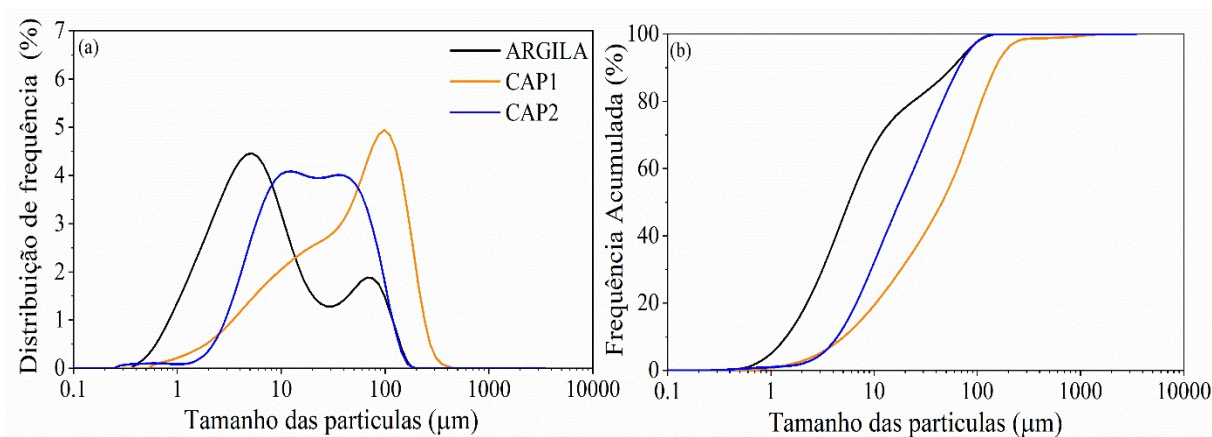
Figura 18 - Analisador de tamanho de partículas da Malvern, modelo Mastersizer 3000



Fonte: (O AUTOR, 2019).

As curvas de distribuição de partículas CAP1, CAP2 e argila estão apresentados na Figura 19 e os diâmetros característicos na Tabela 4.

Figura 19 - Distribuição das partículas passantes da Argila, CAP1 e CAP2 (a) distribuição de frequência e (b) frequência cumulativa.



Fonte: (O AUTOR, 2019).

Tabela 4 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras da argila, CAP1 e CAP2 sem beneficiamento.

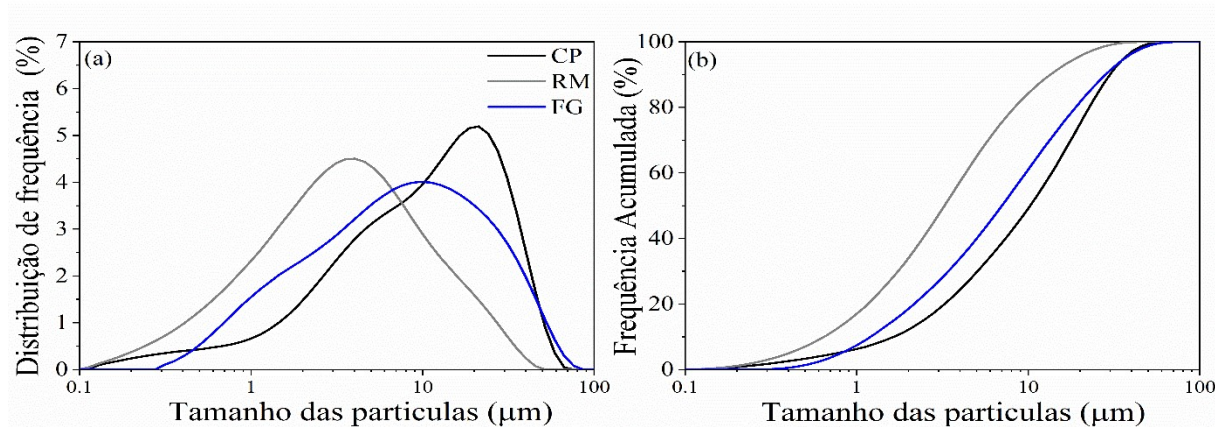
Diâmetros	Argila	CAP1	CAP2
$D_{10\%}$ (μm)	1,60	5,68	4,99
$D_{50\%}$ (μm)	6,46	49,60	19,93
$D_{90\%}$ (μm)	64,73	160,50	74,85
SPAN	9,77	3,12	3,55

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Os materiais passaram na peneira de 100 mesh com abertura de 0,149 mm para a realização da granulometria. As curvas de distribuição de partículas dos materiais (Figura 19) demonstra menores dimensões da argila em relação aos cascalhos de perfuração pelo deslocamento da curva para esquerda, assim como pelos menores valores de diâmetro característico na Tabela 4. O CAP2 apresentou menores dimensões e diâmetros em relação ao CAP1 devido principalmente à pressão exercida pela broca de perfuração e pela profundidade do poço.

As curvas de distribuição de partículas CP, Fosfogesso, Resíduo de mármore(RM) estão apresentadas na Figura 20 e as propriedades físicas na Tabela 5.

Figura 20 - Distribuição das partículas passante da CP, RM e FG (a) distribuição de frequência e (b) frequência cumulativa.



Fonte: (O AUTOR, 2020).

Tabela 5 – Propriedades físicas do CP, RM e FG.

Propriedades	CP	FG	RM
Massa específica (g.cm^{-3})	$3,27 \pm 0,02$	$2,44 \pm 0,01$	$2,78 \pm 0,02$
$D_{10\%}$ (μm)	2,47	1,37	0,73
$D_{50\%}$ (μm)	13,36	7,98	3,69
$D_{90\%}$ (μm)	34,64	32,05	15,33
SPAN	2,41	3,84	3,96

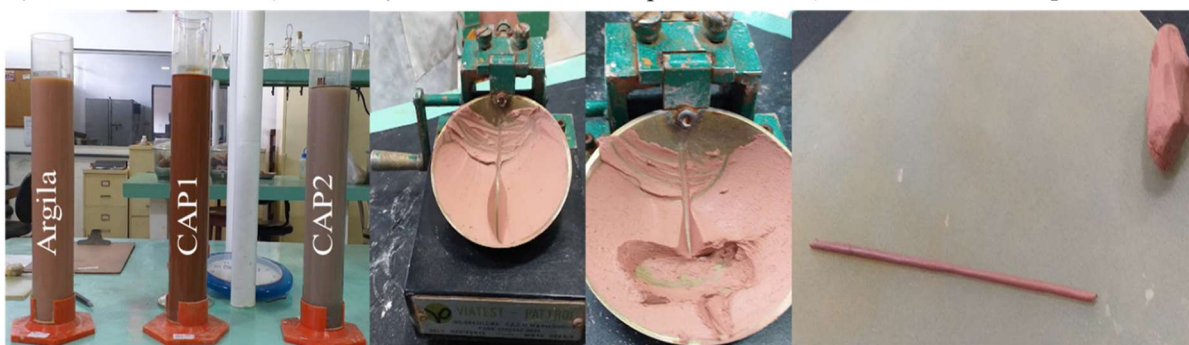
Fonte: (O AUTOR, 2020).

4.2.4. Análise de plasticidade

A análise da plasticidade da argila, CAP1 e CAP2 foi realizada por meio do método de Atterberg, com base D4318-05 Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils, (ASTM, 2017) Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia da Escola Politécnica/UFBA (Figura 21). O ensaio de sedimentação foi utilizado para determinar a granulometria.

Figura 21 – Preparação das amostras para a análise de plasticidade

a) Ensaio de sedimentação b) Ensaio de limite de liquidez c) Ensaio de limite de plasticidade



Fonte: (O AUTOR, 2020).

Os valores obtidos para argila e CAP1 (Tabela 6) estão dentro das faixas de materiais cerâmicos (cerâmica vermelha para blocos e telhas), 30 a 60% para LL, 15 a 30% para LP e 10 a 30% para IP e foram classificados como altamente plásticos ($IP > 15$) (SANTOS, 1992; VIEIRA; SOARES; MONTEIRO, 2003). O menor teor de finos ($< D_{50\%}$) promoveu maior índice de plasticidade para a argila quando comparada ao CAP 1 (Tabela 6). Esses valores de plasticidade são adequados para as argilas utilizadas no procedimento de prensagem e secagem na produção de cerâmica (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014; MAHMOUDI et al., 2017).

Tabela 6 - Distribuição das frações granulométrica passante por peneiramento e limites de Atterberg

Material	Areia (%)			Silte (%)	Argila (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)
	Grossa	Média	Fina					
Argila	1	-	1	42	56	50	23	27
CAP1	1	4	11	41	43	41	22	19
CAP2	3	3	9	71	13	NL	NP	NP

Fonte: (O AUTOR, 2020).

O CAP2 foi classificado como um material não plástico, dada a impossibilidade de realização dos ensaios de limite de liquidez e plasticidade. De acordo com Pires (2009) a parafina presente no fluido do CAP2 inviabiliza a realização desse ensaio. Observou-se ainda que a argila apresentou maior plasticidade em relação ao CAP1, o que está de acordo com o observado na distribuição granulométrica, já que esta apresentou maiores frações finos (silte e argila), conforme Tabela 6.

A partir da distribuição granulométrica e de seus limites de consistência foi possível classificar, de acordo com o Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS), a argila e o CAP1 e CAP2, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação dos Solos pelo método SUCS

Material	Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS)	
Argila	Argila de alta plasticidade	CH
CAP1	Resíduo de Alta plasticidade	CH
CAP2	Não plástico	NP

Fonte: (O AUTOR, 2020).

4.2.5. Composição Química

A composição química foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raio X (FRX), utilizando um equipamento S8 Tiger da Bruker localizado no Laboratório Multitarefa (Labmulti) do CIENAM/UFBA.

A análise por FRX baseia-se na medição do comprimento de onda e energia dos fótons de raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra quando excitada pela fonte de radiação do analisador.

A técnica permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra e suas respectivas concentrações. A composição química elementar final é corrigida a partir do cálculo do índice de perda ao fogo (PF) após submeter as amostras à análise termogravimétrica em ambiente oxidante (ar sintético) até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Esta correção é realizada para considerar os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio que não são determinados pelo FRX.

As pastilhas para execução da análise por FRX foram produzidas através da compactação de aproximadamente 8g dos materiais e aplicação de carga de 150 N com auxílio de prensa mecânica (Figura 22).

Figura 22 – Equipamento S8 Tiger(a) Prensa para produção das pastilhas.

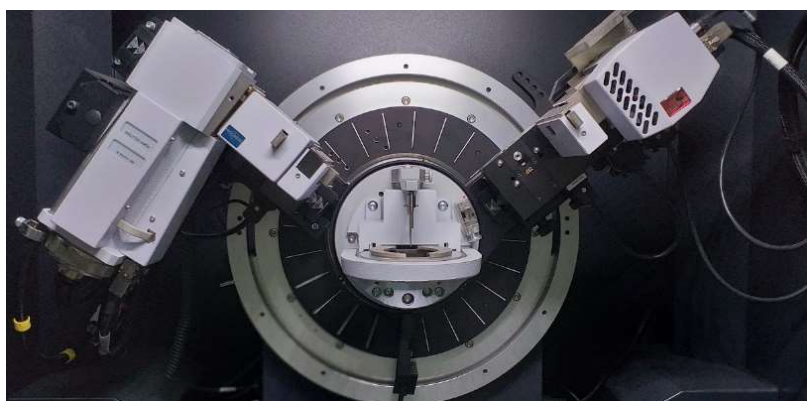


Fonte: (O AUTOR, 2020).

4.2.6. Difractometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

Para identificação da composição mineralógica das matérias-primas, foi aplicado a técnica de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi o difratômetro da BRUKER, modelo D8 ADVANCE (Figura 23) disponível no Laboratório LABMULTI do CIENAM/UFBA, as configurações do difratômetro foram as seguintes: radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) a 21 °C com passo de 0,02° por segundo, na faixa de 5 a 80° (2 θ); o tubo de raios X foi operado a 40 kV e 40 mA. As fases cristalinas em cada difratograma foram interpretadas a partir de planilhas cristalográficas existentes no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) do software Highscore plus 3.0.5. As fases foram quantificadas por meio do software GSAS II versão 3913 (TOBY; VON DREELE, 2013).

Figura 23 - Goniômetro do equipamento para análise por difração de raios x.



Fonte: (O AUTOR, 2020).

O Refinamento pelo Método de Rietveld baseou-se nas fases cristalinas identificadas na análise qualitativa da difratometria de raios X. Procedeu-se a caracterização da composição mineralógica das matérias-primas. As fases quantificadas com o auxílio do software GSAS II versão 3913 (TOBY; VON DREELE, 2013), que utiliza o método de Rietveld e arquivos CIF (Crystallographic Information File).

O refinamento pelo método de Rietveld consistiu em otimizar diversos parâmetros para obter a melhor concordância possível entre os padrões do difratograma experimental e calculado. No software GSAS II os parâmetros refinados foram a fração de fase das fases identificadas, a curva de *Background* (polinômio de Chebyshev), o deslocamento da amostra (erro de altura), os parâmetros das células unitárias e, por fim, os parâmetros instrumentais (W, X, V, U, SH/L).

O resultado do refinamento corresponde à fração de peso de cada fase cristalina identificada. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo fator chi-quadrado (χ^2), que corresponde a raiz quadrada do *Goodness of Fit* (GOF). No GSAS II, χ^2 corresponde à soma dos desvios quadrados entre os valores observados e calculados para cada ponto de dados. Geralmente, o resultado do GOF deve estar na faixa de 1,0 a 2,0 (ABU; MOHAMED; AHMAD, 2014).

O método do grau de cristalinidade foi utilizado para determinar o teor de amorfo e cristalino não quantificado (ACn) nas amostras. Esta abordagem consiste na estimativa do percentual de cristalinidade através da aplicação do cálculo das áreas referentes às fases cristalinas (picos de DRX) e não cristalinas (abaixo da linha de base) em um intervalo de difração (CALLIGARIS et al., 2018). O teor de ACn foi ajustado por um único pico obtido pela aplicação da função pseudo-voigt nas linhas de base do difratograma. O teor de fases não cristalinas foi calculado como a razão entre a área associada ao Acn (a área sob a função pseudo-voigt) e a área total abaixo do difratograma (MADSEN; SCARLETT; KERN, 2011).

O conteúdo de ACn foi ajustado por um único pico Pseudo-Voigt inserido nas linhas de base dos difratogramas e foi determinado pela Equação 02 (MADSEN; SCARLETT; KERN, 2011). A área ACn compreende a área sob a função Pseudo-Voigt, enquanto a área cristalina é o oposto.

$$ACn(\%) = 100 * \left(1 - \frac{\text{Área Cristalina}}{\text{Área Cristalina} + \text{Área Amorfa}} \right) \quad (02)$$

4.2.7. Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

As análises de TG, DTG, DTA das matérias-primas foram realizadas em um aparelho de análise simultânea DTG 60H da Shimadzu (Figura 24), localizado na Central Analítica da

UFOB e no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), no Instituto de Química da UFBA. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com isoterma em 35 °C por 1h para remoção da água livre, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de platina. A perda ao fogo foi realizada na atmosfera de ar sintético.

Figura 24 - Equipamento para as análises térmicas.



Fonte: (O AUTOR, 2022).

4.2.8. Análise dos Riscos Ambiental

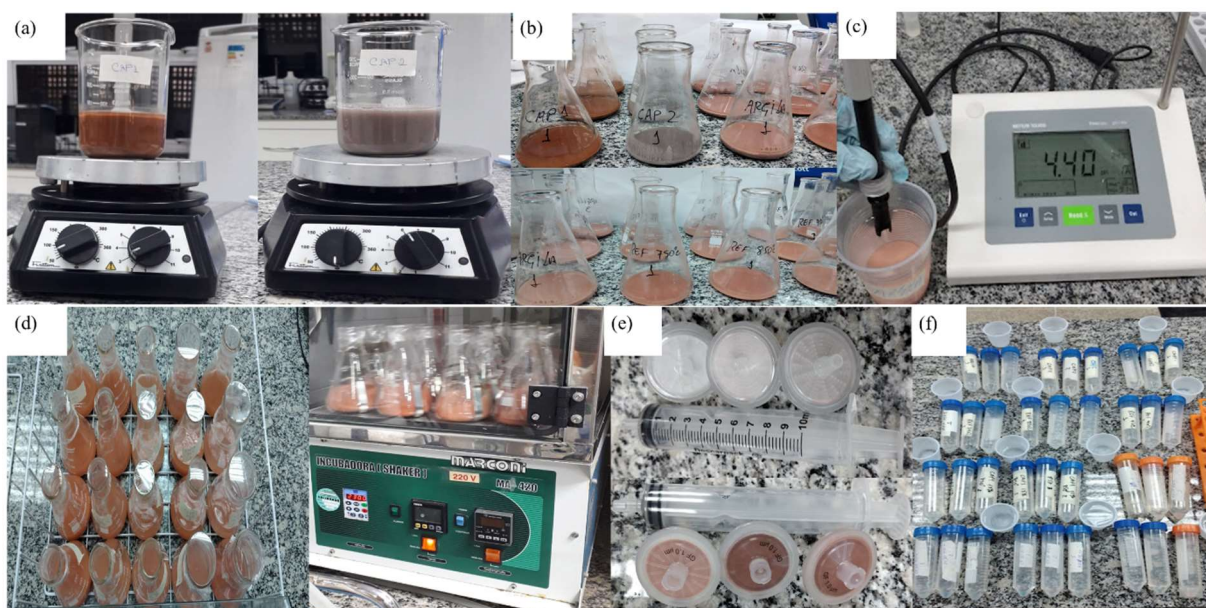
O ensaio de lixiviação para a argila, CAP1, CAP2 e para o material cerâmico foi uma adaptação das normas NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (ABNT, 2004) e TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (USEPA, 1992). Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. Água ultrapura, obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) foi empregada para preparar todas as soluções e padrões. As vidrarias e os plásticos foram limpos por imersão em solução de ácido nítrico a 10% e enxaguado com água ultrapura antes do uso (DOS SANTOS et al., 2021; FELIX et al., 2018).

A determinação da solução de extração (Figura 25a) utilizou 5 g da argila, CAP1 e CAP2 que foram colocadas em béquer com 96,5 ml de água destilada, utilizando vidro relógio como tampa. A mistura foi agitada vigorosamente por 5 min através de um agitador termomagnético. Logo após, 5 g das amostras foram macerados e peneirados (abertura padrão de 9,5 mm) e colocados em frascos Erlenmeyer de 250 mL (Figura 25b) com uma solução extratora (5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH e 930 mL de água ultrapura) na proporção de 20/1 (líquido/sólido). O pH das suspensões das amostras permaneceu próximo de 5 (Figura 25c). Os erlenmeyer foram colocados em câmara incubadora com agitação orbital (Shaker) as misturas foram agitadas mecanicamente 230 ± 2 rpm a 25 ± 2 °C, por 22 ± 2 h (Figura 25d). Os

experimentos foram realizados em triplicata. Após a agitação, os lixiviados foram filtrados em filtro de seringa de fibra de vidro (isento de resinas e com porosidade de 1 μm)(Figura 25e) e condicionadas em tubos tipo Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10 % por 24 h (Figura 25f). As soluções filtradas constituem a amostra do lixiviado, cujo pH é medido. As amostras foram mantidas refrigeradas para conservar suas características. Os elementos Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn foram estudados por serem classificados como perigosos (USEPA, 1992). As concentrações lixiviadas de Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn foram medidas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (9800 Série, Shimadzu). Foram preparadas curvas de calibração com concentrações entre 10 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos: Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn. Foi realizado o cálculo de retenção de óxidos conforme a Equação 03 através das composições química por FRX antes e depois do material lixiviado.

$$R = (\% \text{Óxidos após lixiviação} \times 100) / (\% \text{Óxidos antes lixiviação}) \quad (03)$$

Figura 25 - Procedimento para o Ensaio de lixiviação



Fonte: (O AUTOR, 2021).

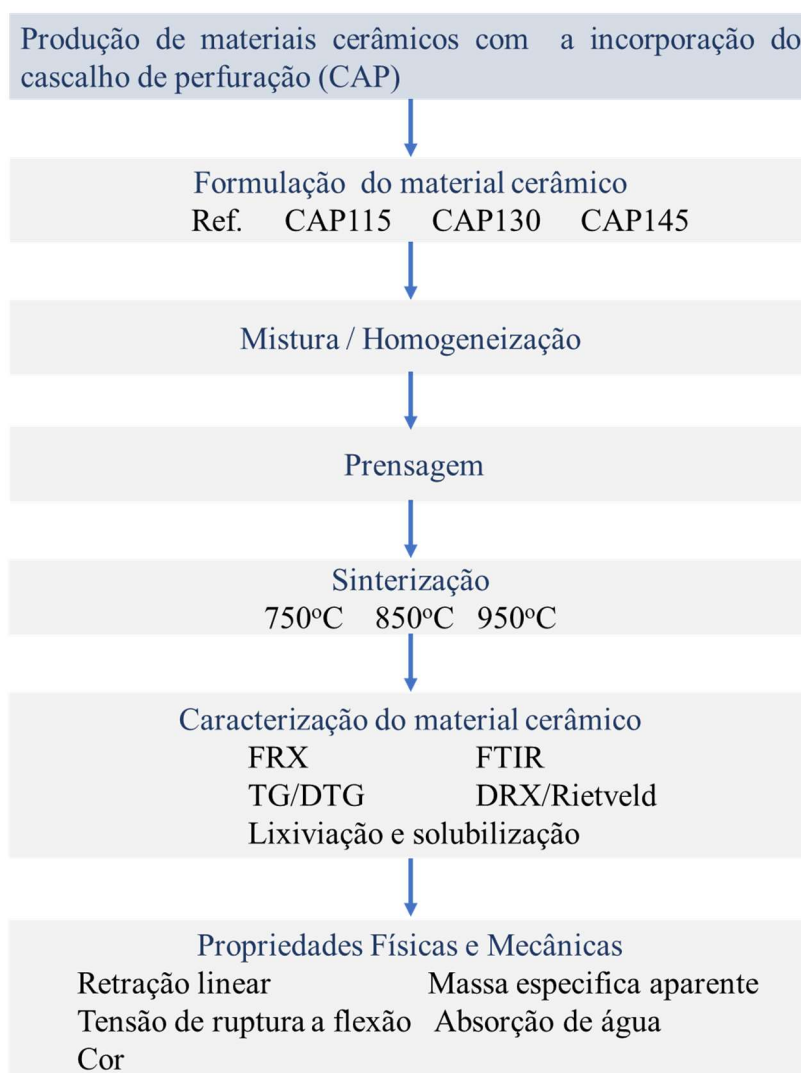
O extrato solubilizado das amostras da argila, CAP1, CAP2 e do material cerâmico foi adaptação das normas NBR 10006 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT, 2004) e STLC – Soluble Threshold Limit Concentration (USEPA, 1992). As amostras foram combinadas com água ultrapura (20 vezes a massa da amostra) e mantida em repouso por 7 dias sem agitação. A mistura foi então filtrada em filtro de seringa de fibra de vidro (isento de resinas e com porosidade de 1 μm) e condicionadas em tubos tipo

Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10% por 24 h. As soluções filtradas constituem a amostra do extrato solubilizado, cujo pH é medido. As amostras foram mantidas refrigeradas de forma a conservar suas características para que fossem posteriormente submetidas às análises químicas para determinação e quantificação dos elementos solubilizados por ICP OES. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.3. ETAPA 2 - PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM A INCORPORAÇÃO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP).

De acordo com a Figura 26 podemos observar o fluxograma do programa experimental para a produção de material cerâmico.

Figura 26 - Fluxograma do programa experimental da produção de material cerâmico



Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.3.1 Formulação

Após o beneficiamento, conforme descrito no item 4.2, foram definidas as formulações das massas cerâmicas para a moldagem dos corpos de prova visando aos diversos ensaios tecnológicos, variando as proporções de 0, 15, 30 e 45% do CAP1 em substituição da argila, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Formulações das massas cerâmicas

Massa cerâmicas	% em massa das matérias-primas	
	Argila	CAP1
REF	100	-
CAP115	85	15
CAP130	70	30
CAP145	55	45

Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.3.2 Mistura e Homogeneização

As matérias primas foram misturadas e homogeneizadas manualmente em recipiente de porcelana durante 20 min. Para as formulações de referência (argila) e CAP1 foi adicionada a umidade de 10% para conformação e acondicionados em sacos plásticos fechados para manter a umidade por 24 h.

4.3.3 Prensagem

Após a mistura e homogeneização foram confeccionados os corpos-de-prova de cada formulação pesando 13 gramas da massa cerâmica e acondicionados em sacos plásticos fechados para manter a umidade (Figura 27). Tomou-se a quantidade necessária de material para moldar 5 CPs para cada uma das três temperaturas de queima (750 °C, 850 °C e 950 °C), em um total de 15 CPs por temperatura. Em seguida as amostras foram conformadas por prensagem axial utilizando-se uma matriz com cavidade retangular em aço SAE 1045, com medidas internas de 60x20x5 mm e prensada com carga de prensagem de aproximadamente 3,6 tonelada, durante um intervalo de 20 segundos para acomodação das partículas, resultando em uma pressão de compactação de aproximadamente 30 MPa. O processo de prensagem das massas cerâmicas formuladas foi realizado em uma prensa hidráulica manual, com capacidade de 15 toneladas, do Laboratório de Moagem de Alta Energia – MAE do IFBA (Campus Salvador).

Figura 27 - Acondicionamento das massas cerâmicas



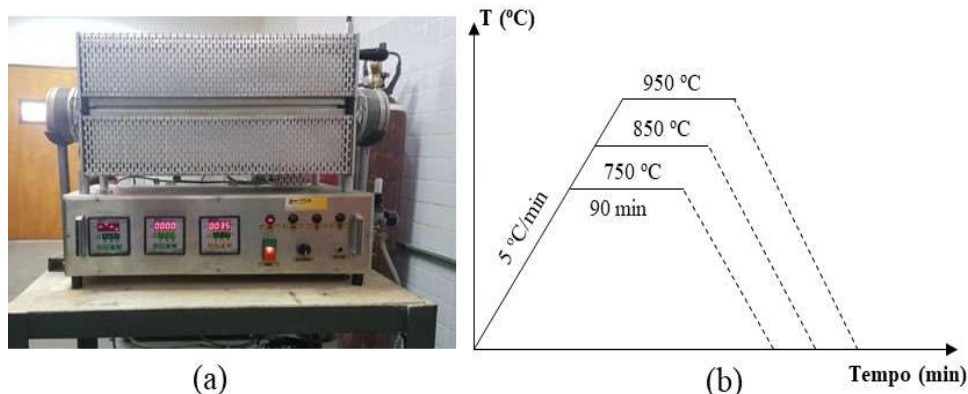
Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.3.4 Secagem e sinterização dos corpos de prova

Os corpos de provas foram colocados em uma estufa a 110°C por 24 horas, localizado no Laboratório de Cimentação - LabCim do CIENAM/UFBA, até obter massa constante. Em seguida os corpos de prova foram pesados e medidos com paquímetro Starret, com resolução de 0,05 mm, em suas três dimensões: altura, comprimento e largura. Foram pesados para determinar a massa específica aparente e o comprimento inicial longitudinal (L_0) para posterior determinação da retração linear de queima (RLQ).

A sinterização dos corpos de prova foi realizada em um forno elétrico (Figura 28a) com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nas temperaturas de 750, 850 e 950°C mantendo 90min, em cada temperatura estudada. O resfriamento foi feito por convecção natural. O forno foi desligado e deixado fechado até atingir a temperatura ambiente Figura 28b. O forno tem um regulador de temperatura que pode variar $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Figura 28 - Forno tubular da marca Fortelab (a) e Ciclo térmico de queima contento rampa de aquecimento e temperatura máxima (b).



Fonte: (O AUTOR, 2019).

Após a sinterização os corpos de prova foram pesados e medidos com paquímetro em suas três dimensões: altura, comprimento e largura.

4.3.5 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX)

A análise de FRX dos materiais cerâmicos foi determinado utilizando o método descrito no item 4.2.5.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 MIR-NIR. As amostras foram trituradas em almofariz de porcelana e peneiradas na peneira de abertura 75 μm (200 mesh). Em seguida, foram misturadas 40mg de KBr e 0,4mg das amostras e prensadas como uma pastilha em uma prensa manual. Os espectros das amostras foram registrados na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.3.7 Difratometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

A identificação da composição mineralógica e quantificação por refinamento Rietveld dos materiais cerâmicos foram realizadas utilizando o método descrito no item 4.2.6.

4.3.8 Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

As análises de TG, DTG, DTA dos materiais cerâmicos foram realizados utilizando o método descrito no item 4.2.6.7.

4.3.9 Propriedades físicas e mecânica dos materiais cerâmicos

4.3.9.1 Retração Linear de Queima (RLQ)

A retração linear foi determinada através da Equação 04 (Santos, 1989). As dimensões dos corpos-de- prova, após secagem a 110 °C por 24 horas e após a queima, foram realizadas através de paquímetro digital.

$$\text{RLQ (\%)} = (\text{Li} - \text{Lf}) \times 100 / \text{Li} \quad (04)$$

Onde: RLQ - Retração linear de queima (%); Li = Comprimento do corpo de prova após secagem (cm); Lf = Comprimento do corpo de prova após queima (cm).

4.3.9.2 Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente foi determinada seguindo os procedimentos descritos de acordo com a NBR 15270 Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos, (ABNT, 2017). A massa específica aparente foi calculada empregando a equação 05 apresentada por Santos (1989).

$$MEA(g/cm^3) = (M / V_{ap.}) \times 100 \quad (05)$$

Onde M.E.A. - massa específica aparente da peça cerâmica (g/cm^3), M - massa da peça cerâmica queimada ou seca (g) e $V_{ap.}$ - volume aparente da peça cerâmica queimada ou seca (cm^3).

4.3.9.3 Absorção de água (AA)

A determinação da absorção de água dos corpos-de-prova seguiu de acordo com a ASTM C128, (2015). Para tal, as amostras foram secas em estufas a 110 °C até atingirem massa constante e pesada para determinar a massa seca. As amostras foram colocadas em banho termostático à temperatura de 100 °C. Após 2 horas as amostras foram colocadas sob circulação de água à temperatura ambiente para ser atingido o equilíbrio da temperatura. Removeu-se o excesso de água superficial e em seguida foram pesadas para a determinação da massa úmida. O valor da absorção de água (AA) em percentagem (%) foi obtido segundo a Equação 06.

$$AA = (P_u - P_s) \times 100 / P_s \quad (06)$$

Onde: AA - absorção de água (%); P_u - massa do corpo de prova saturado de água (g); P_s - massa do corpo de prova seco (g).

4.3.9.4 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A tensão de ruptura à flexão foi realizada através do teste de flexão em três pontos conforme procedimento da ASTM D790-03, (2015), utilizando uma prensa Multi teste i5 com capacidade de 5000 kN e com velocidade de 1,0 mm/min até a ruptura do material cerâmico. O valor de ruptura à flexão foi obtido segundo a Equação 07.

$$TRF = 3PL / (2 bd^2) \quad (07)$$

Onde: TRF - tensão de ruptura à flexão (MPa), P - carga atingida no momento da ruptura (N), L - distância entre os apoios do corpo de prova (mm), b - largura do corpo de prova no local da ruptura (mm) e d = altura do corpo de prova no local da ruptura (mm)

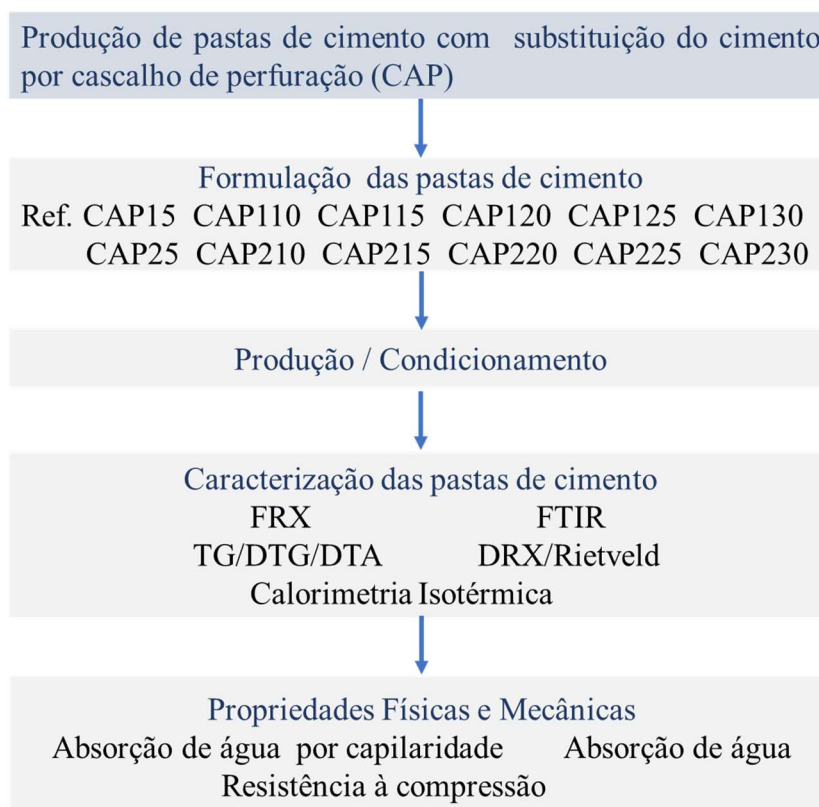
4.3.9.5 Cor

A cor foi determinada utilizando os diagramas de Munsell, (2009), sobre um fundo branco, nos corpos de prova de 0, 15, 30 e 45% de cascalho de perfuração queimados à temperatura de 750, 850 e 950 °C.

4.4. ETAPA 3 - PRODUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO COM SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)

De acordo com a Figura 29 podemos observar o fluxograma do programa experimental para a produção da pasta de cimento.

Figura 29 - Fluxograma do programa experimental da produção da pasta de cimento



Fonte: (O AUTOR, 2021).

4.4.1 Formulação e preparação das pastas de cimento

A produção das pastas de cimento consistiu na pesagem das matérias-primas e mistura manual dos componentes anidros por agitação em um saco fechado durante 60 segundos,

empregando-se 100 g de material anidro (Figura 30a). Foram produzidas pastas com teores de CAP1 e CAP2 com 5, 10, 15, 20, 25 e 30% do peso do cimento e duas pastas de referência. A primeira sendo puramente o cimento Portland tipo V ARI (REF CP) e a segunda (REF Q) com a adição de 30% de quartzo como material inerte. Utilizou o fator de água/sólidos de 0,50. A composição das pastas é apresentada na Tabela 9.

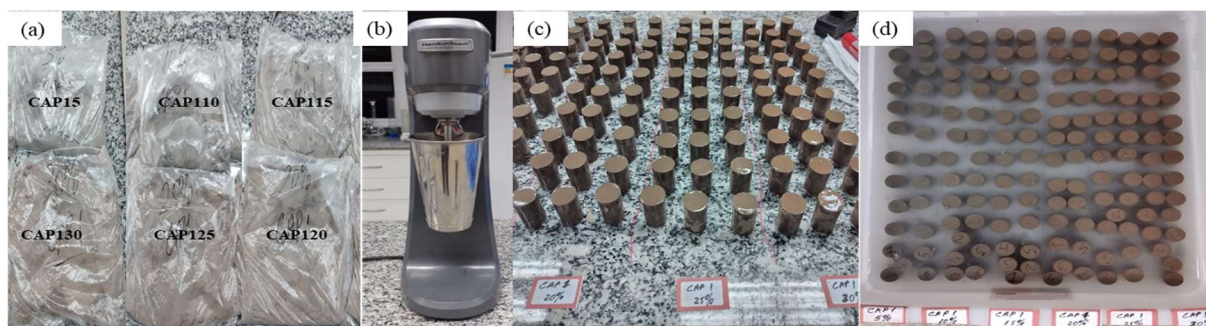
Tabela 9 - Formulações das pastas de cimentos

Pasta de cimento	% em massa das matérias-primas			
	CP	CAP1	CAP2	Q
REF CP	100	-	-	
REF Q	70	-	-	30
CAP15	95	05	-	-
CAP110	90	10	-	-
CAP115	85	15	-	-
CAP120	80	20	-	-
CAP125	75	25	-	-
CAP130	70	30	-	-
CAP25	95	-	05	-
CAP210	90	-	10	-
CAP215	85	-	15	-
CAP220	80	-	20	-
CAP225	75	-	25	-
CAP230	70	-	30	-

Fonte: (O AUTOR, 2021).

O procedimento de mistura foi realizado em um misturador modelo Hamilton HMD 200 (FANN) (Figura 30b), de acordo com os seguintes passos: a) adicionar a água; b) adição do material anidro já homogeneizado; c) mistura durante 2 min a 21000 rpm; d) pausa de 1 min para mistura manual, a fim de soltar o material aderido nas paredes do recipiente e quebra de possíveis grânulos de material seco; e) mistura durante 2 min a 14000 rpm. As pastas foram moldadas em moldes cilíndricos com diâmetro de 1,84 cm e 2,76 cm de altura e desmoldadas (Figura 30c) após 24 h da produção e em seguida submetidas à cura submersa em água sem aditivos em ambiente com temperatura de 20 °C e curadas com idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias (Figura 30d).

Figura 30 – Preparação das pastas de cimento



Fonte: (O AUTOR, 2021).

4.4.2 Estudo de hidratação das pastas de cimentos

Aos 28 dias foi preciso parar a hidratação das pastas conforme procedimentos definidos pela RILEM TC-238 (SNELLINGS et al., 2018). Para isso, a pasta de cimento foi triturada dentro de um saco, com o auxílio de um pistilo. Em seguida, 3g da amostra foi imerso em 100 ml de isopropanol (> 95% de pureza), a mistura foi agitada e permaneceu imersa por 15 min. Após esse tempo, a solução foi despejada em filtro Buchner (poro < 2 μm) em Erlenmeyer para filtração à baixo vácuo (bomba de vácuo). Após a filtração da suspensão, o resíduo foi lavado uma vez com 20 ml de isopropanol e mais duas vezes com 20 ml de Éter dietílico, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, (> 99% de pureza). Por fim, o resíduo e o papel filtro foram colocados em um vidro de relógio e permaneceram por 8 minutos $\pm$ 30 segundos em estufa a 40 ± 5 °C. As pastas foram caracterizadas pelas técnicas de análise térmica (DG/DTA), difração de raios-X (DRX)/Rietveld e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), conforme métodos citados no item 4.2. e a calorimetria isotérmica as propriedades físicas e mecânicas de acordo com os métodos a seguir:

4.4.2.1 Calorimetria Isotérmica

A calorimetria isotérmica foi realizada para avaliar a cinética de hidratação das pastas de cimento. Para esse fim, um calorímetro isotérmico TAM Air (Figura 31), disponível no Laboratório de Cimentação (LabCim) do CIENAM/UFBA, com precisão de 20 μW e com oito canais foi empregado para determinar o calor cumulativo e o calor diferencial das amostras. O fluxo de calor foi avaliado durante as primeiras 72 h de hidratação e à temperatura de 20 °C. Foram misturados 100 g de aglutinante (CPV) e 50 g de água deionizada em um béquer plástico por 2 minutos a 12000 rpm. Aproximadamente 6 g da amostra foram transferidos para uma ampola de vidro de 20 mL, que foi selada e depois colocada no instrumento. Foi utilizada uma

ampola com 14,84 g de areia natural quartzosa como referência. O ensaio foi realizado de acordo com as normas ASTM C1679-17 (2017) e ASTM C1702-17 (2017).

Figura 31 - Equipamento para ensaio de calorimetria isotérmica



Fonte: (O AUTOR, 2022).

4.4.2.2 Resistência à compressão axial

O ensaio de resistência à compressão axial das pastas de referências e com CAP1 e CAP2, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, foi realizado conforme a ASTM C39-18, (2018) utilizando uma máquina de ensaios universal da marca INSTRON, modelo 1000HDX com capacidade de carga de 1000 kN e velocidade de carregamento de 0,5 MPa/s localizado no Laboratório de Estruturas (Timoshenko) na Escola Politécnica da UFBA . Foram produzidos cinco corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 1,84 cm e 2,76 cm de altura para cada formulação, que foram submetidos por 24 h à cura úmida, desmoldados e depois curados em água até as idades dos testes de 1,3,7,28 e 91 dias. A resistência foi determinada conforme Equação 8

$$F_c = F / (\pi r^2) \quad (08)$$

Onde: F_c é a resistência à compressão axial em MPa; F a média das forças máximas obtidas por ensaio em N e r o raio do corpo de prova em mm.

4.4.2.3 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado no Laboratório de Cimentação (LABCIM) da UFBA de acordo com a ASTM C1585, (2020).

Após o tempo de cura, determina-se a massa do corpo-de-prova ao ar e após secagem em estufa à temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um tempo suficiente para obter constância de massa.

Em seguida, os corpos de prova serão parcialmente imersos em um recipiente contendo um nível d'água de 5 ± 1 mm acima de sua face inferior, evitando a molhagem de outras superfícies. A partir de então, determinará a massa dos corpos-de-prova após 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 6; 24; 48 e 72 h de imersão parcial, sendo as amostras previamente enxutas com pano úmido para remoção da água superficial.

A absorção de água por capilaridade foi calculada dividindo-se o aumento de massa pela área da seção transversal da superfície do corpo-de-prova em contato com a água, para os diferentes tempos de ensaio, de acordo com a Equação 9.

$$C = (A - B) / S \quad (09)$$

Onde C é a absorção de água por capilaridade para cada tempo específico (g/cm^2); A é a massa do corpo-de-prova que permaneceu com uma das faces em contato com a água para cada tempo específico (g); B a massa do corpo-de-prova seco (g) e S a área da seção transversal (cm^2).

4.4.2.4 Absorção de água

O ensaio de absorção de água das pastas endurecidas foi realizado no Laboratório de Cimentação (LABCIM) da UFBA, de acordo com a ASTM C642-13, (2013) em cinco repetições, para cada formulação, sendo a absorção calculada após 28 dias de cura através da Equação 10.

$$AA (\%) = (M_{\text{sat}} - M_s) / (M_s) \quad (10)$$

Onde AA é a absorção de água após 28 dias de cura úmida (%); M_{sat} a massa do corpo de prova saturado de água (g) e M_s a massa do corpo de prova seco em estufa de 110°C (g)

4.5. ETAPA 4 - PRODUÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS COM CAP1

4.5.1 Formulação das pastas de cimentos ternários

A produção dos cimentos ternários consistiu na pesagem das matérias-primas e mistura manual dos componentes anidros por agitação de um recipiente fechado durante 60 segundos, empregando-se 100 g de material anidro. Foi produzido um cimento ternário com o cascalho residual (CT) e duas composições de referência. A primeira sendo puramente o cimento Portland tipo V ARI (REF CP), e a segunda (REF Q) com a adição de quartzo como material inerte em teor igual à soma da fonte de argila (CAP1) e de resíduo de mármore (RM). Contudo, visto que o cimento Portland utilizado já apresenta a incorporação de 0,94% de anidrita para estabilizar o tempo de pega, uma correção do valor foi aplicada para manter o teor das fases de

sulfato de cálcio em 5% utilizando o fosfogesso (FG). A composição das pastas é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição das pastas de cimento ternário (CT).

Materiais (%m)	REF.CP	REF.Q	CT
CP	100,00	50,85	50,85
CAP1	0,00	0,00	30,00
RM	0,00	0,00	15,00
Q	0,00	45,00	0,00
FG	0,00	4,15	4,15
Água/sólidos	0,55	0,55	0,55

Fonte: (O AUTOR, 2021).

O procedimento de mistura foi realizado em um misturador modelo Hamilton HMD 200 (FANN), de acordo com os seguintes passos: a) adicionar a água; b) adição do material anidro já homogeneizado; c) mistura durante 2 min a 21000 rpm; d) pausa de 1 min para mistura manual, a fim de soltar o material aderido nas paredes do recipiente e quebra de possíveis grânulos de material seco; e) mistura durante 2 min a 14000 rpm. As amostras foram desmoldadas após 24 h da produção e em seguida submetidas à cura submersa em água sem aditivos em ambiente com temperatura de 20 °C e curadas com idades de 1, 3, 28 dias.

4.5.2 Estudo de hidratação das pastas de cimentos ternários

A hidratação das pastas de cimentos ternários contendo o CAP1 com diferentes granulometrias foi avaliada por calorimetria isotérmica durante as primeiras 72 horas e a composição mineralógica foi quantificada por DRX/Rietveld nas idades de 3 e 28 dias, conforme método citado no item 4.2.6, calorimetria isotérmica-72 h, conforme método citado no item 4.4.2.1 e as propriedades mecânicas, conforme método citado nos itens 4.4.2.2 e 4.4.2.4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1 - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAIS-PRIMAS DE PARTIDAS

5.1.1 Granulometria por difração a laser

Na Tabela 11 são apresentados os diâmetros com velocidades de 200 rpm e 300rpm com as variações de tempo de beneficiamento 2,5,10,15 e 20 min do CAP1 e a área de superfície específica estimada.

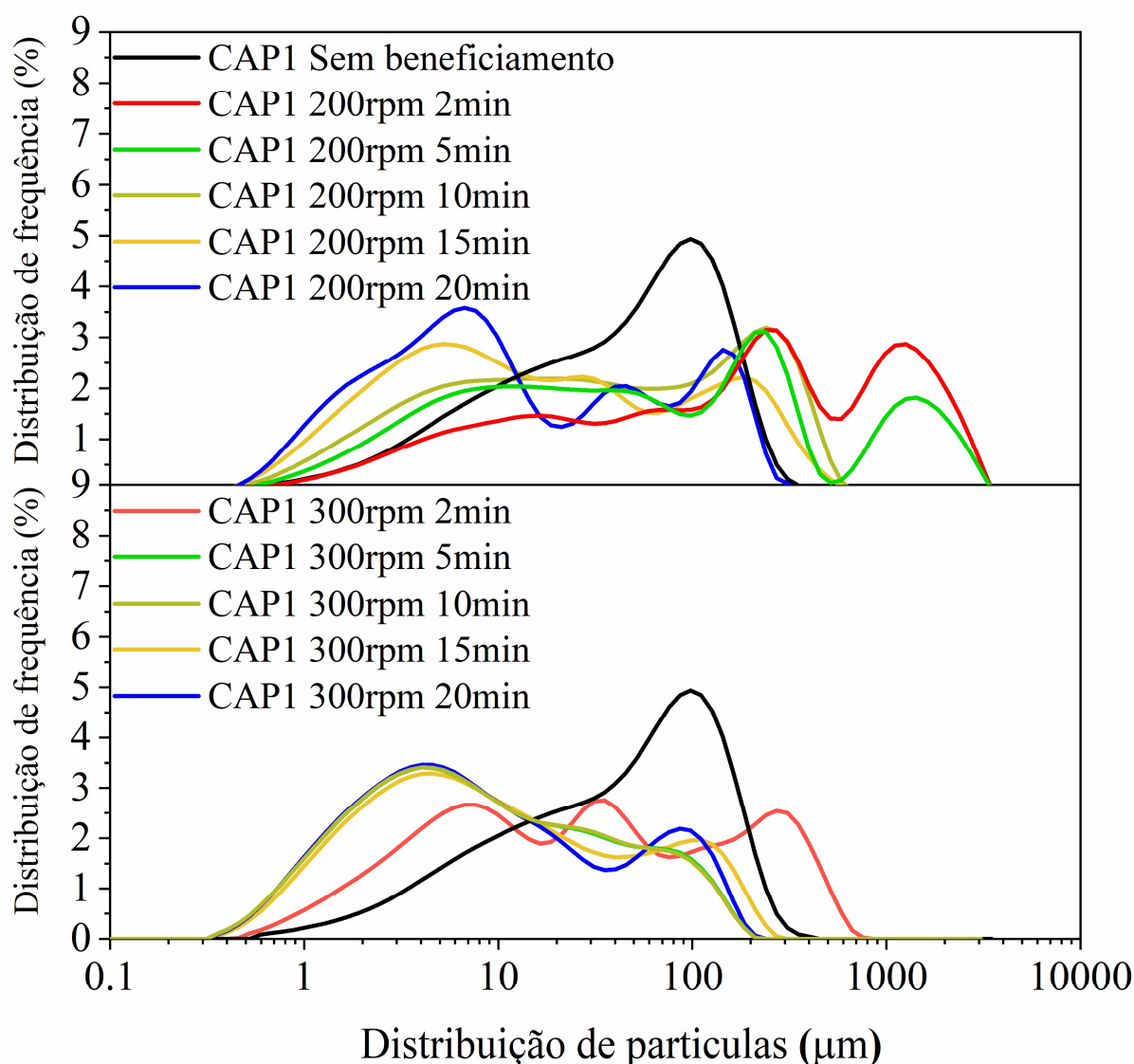
Tabela 11- D₁₀, D₅₀ e D₉₀ das amostras do CAP1 antes e depois da moagem.

Tempo (min)	Velocidade (rpm)	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	SPAN	Área de superfície específica estimada (m ² /kg)
0	0	150,00	2075,66	4581,20	2,10	-
2	200	6,53	272,31	1524,13	5,60	129,88
5		4,02	89,44	1056,83	11,80	215,66
10		2,27	18,89	253,50	13,30	371,69
15		1,91	12,65	230,67	18,10	453,65
20		1,73	10,22	146,60	14,20	492,88
2	300	2,88	27,95	304,50	10,80	298,82
5		1,60	8,58	81,97	9,40	632,11
10		1,60	8,55	80,70	9,30	633,24
15		1,52	8,54	81,87	9,40	701,11
20		1,40	7,64	86,06	11,10	774,91

Fonte: (O AUTOR, 2019).

A distribuição de tamanho de partícula do CAP1 antes e depois da moagem é mostrada na Tabela 11- D₁₀, D₅₀ e D₉₀ das amostras do CAP1 antes e depois da moagem. (Tabela 11 e Figura 32). O tamanho de partícula (Tabela 11) indica que a moagem em um moinho de bolas planetário entre 200 e 300 rpm por 2 a 20 min reduziu a quantidade de partículas dimensionar com eficiência.

Figura 32 - Distribuição de partículas passante do estudo de moagem do CAP1 com beneficiamento.



Fonte: (O AUTOR, 2019).

A moagem reduziu o tamanho das partículas CAP1(>100 μm) in natura e aumentou as frações de 1 a 10 μm conforme indicado pelo deslocamento da curva de frequência para a esquerda (Figura 32). A distribuição granulométrica foi semelhante para a moagem a 300 rpm e os tempos de moagem de 5, 10, 15 e 20 min (Figura 32). De acordo com D₅₀%, a moagem a 200 e 300 rpm por 10, 15 e 20 min reduziu o tamanho de partícula de CAP1 de forma mais eficaz (Tabela 11).

O efeito da moagem na área de superfície específica estimada do material é inversamente correlacionado com o tamanho da partícula. À medida que o tamanho de partícula do CAP1 moído diminui, a área de superfície específica estimada aumenta. O processo de moagem possibilitou a diminuição do tamanho do grão do CAP1 com o aumento do tempo de moagem (2 a 20 min) e velocidade (200 a 300 rpm)(Tabela 11), podendo se efetivo na

desaglomeração das partículas e/ou na maior uniformidade grãos no CAP1, o que possibilitou o aumento da área superficial específica estimada.

O $D_{50\%}$ das amostras moídas a 200 rpm por 2 e 5 min foi significativamente maior do que as amostras moídas a 300 rpm por 5, 10 e 15 min, com distribuição granulométrica semelhante à obtida por 20 min (Tabela 11).

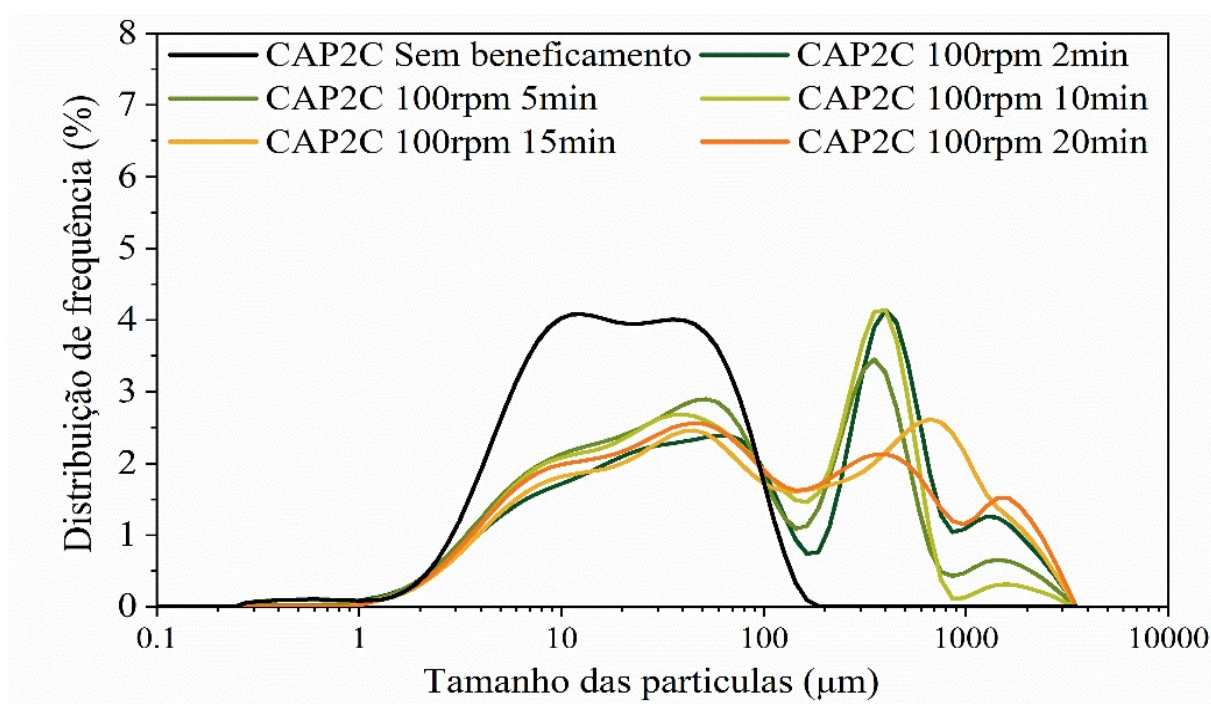
O estudo de moagem do CAP2 foi realizado com velocidade de 100 rpm, 200rpm e 300rpm e variando o tempo de beneficiamento. Com as velocidades de 200rpm e 300rpm o material aglomerou mesmo utilizando dispersante. Os resultados dos diâmetros são apresentados na Tabela 12 e a distribuição de partículas na Figura 33.

Tabela 12 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras do CAP 2C com beneficiamento.

Tempo (min)	Velocidade (rpm)	$D_{10\%}$ (μm)	$D_{50\%}$ (μm)	$D_{90\%}$ (μm)	SPAN
2	100	6,24	95,33	1470,00	15,40
5	100	6,23	44,96	453,00	9,90
10	100	4,71	39,50	396,33	9,90
15	100	11,95	548,20	2034,00	3,70
20	100	7,94	223,80	2008,00	8,90

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Figura 33- Distribuição de partículas no estudo de moagem do CAP2.



Fonte: (O AUTOR, 2019).

Verificou-se que os valores do D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ após o beneficiamento os grãos tendem a aglomerar devido ao fluido de n-parafina, conforme dados da Tabela 12. Pode-se concluir que a moagem influenciou na redução do tamanho dos grãos do CAP2 conforme a Figura 33, porém não sendo inferior ao CAP2 sem beneficiamento.

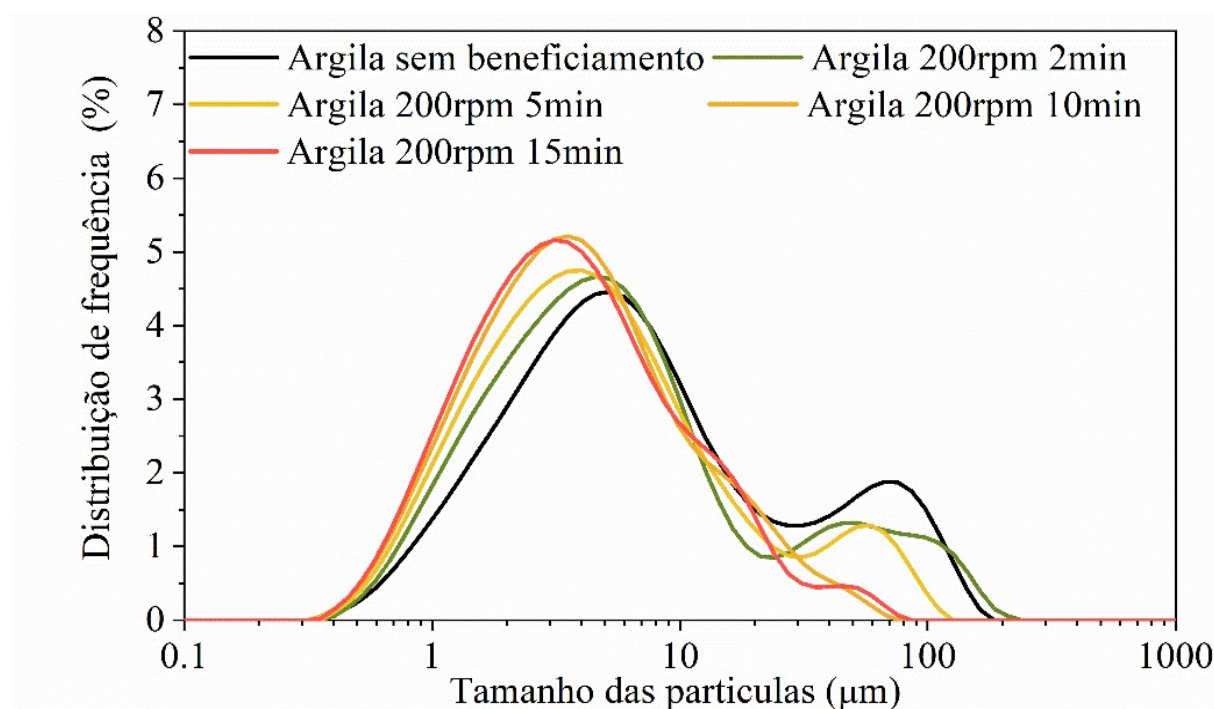
O estudo de moagem da argila foi realizado com duas velocidades de 200 e 300 rpm variando o tempo de beneficiamento em 2, 5, 10, 15 e 20 min. No tempo de 20 min de beneficiamento e com as velocidades de 200 rpm e 300 rpm o material aglomerou. Os resultados dos diâmetros D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ são apresentados na Tabela 13 e a distribuição de partículas na Figura 34.

Tabela 13 - D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ das amostras da argila.

Tempo (min)	Velocidade (rpm)	$D_{10\%}$ (μm)	$D_{50\%}$ (μm)	$D_{90\%}$ (μm)	SPAN
2	200	1,39	5,23	54,20	10,1
5	200	1,28	4,54	30,58	6,5
10	200	1,20	3,93	16,73	4,0
15	200	1,17	3,76	15,95	3,9

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Figura 34 - Distribuição de partículas no estudo de moagem da Argila

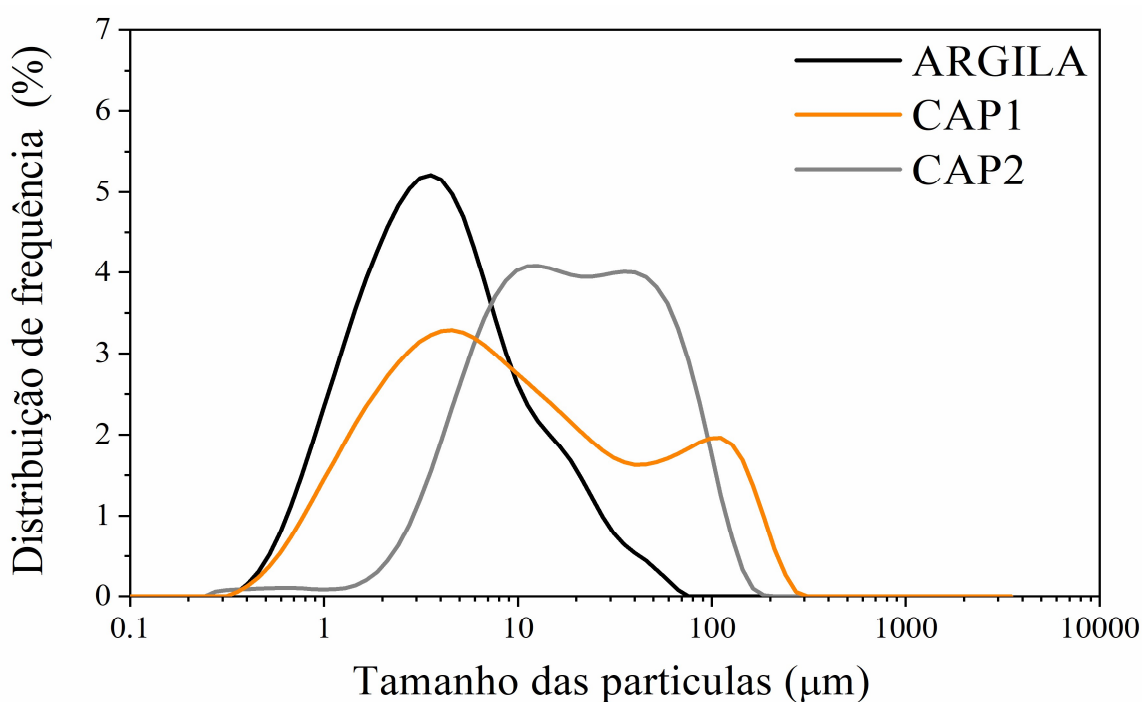


Fonte: (O AUTOR, 2019).

De acordo com Tabela 13, observou-se que todas as amostras beneficiadas apresentaram $D_{10\%}$, $D_{50\%}$, $D_{90\%}$ e $D_{\text{médio}}$ menores em relação a argila sem o beneficiamento (Tabela 4). Pode-se concluir que a partir de 10 minutos o tempo de moagem pouco influencia na redução do tamanho dos grãos da argila, conforme a Figura 34. Com isso, a condição selecionada para o processo definitivo de moagem foi de 10min com velocidade de 200rpm.

Os diâmetros para as amostras escolhidas como matérias-primas para o desenvolvimento da pesquisa estão apresentados na Tabela 14 e Figura 35.

Figura 35 - Distribuição de partículas no estudo de moagem dos cascalhos e argila



Fonte: (O AUTOR, 2019).

Tabela 14 - D_{10} , D_{50} e D_{90} das matérias-primas

Diâmetros	CAP1C	CAP2C	Argila
$D_{10\%}$ (μm)	1,60	0,78	1,20
$D_{50\%}$ (μm)	8,55	7,61	3,93
$D_{90\%}$ (μm)	81,87	113,80	16,73
SPAN	9,40	14,90	4,00

Fonte: (O AUTOR, 2019).

5.1.2 Composição Química

Os resultados das análises de composição química das matérias-primas argila, CP, CAP1 e CAP2 estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição química das matérias-primas (%).

Óxidos	Argila	CP	CAP1	CAP2
SiO ₂	54,29 ± 0,13	16,29 ± 0,27	52,72 ± 0,13	27,62 ± 1,30
Al ₂ O ₃	24,47 ± 0,17	3,35 ± 0,43	18,59 ± 0,21	5,66 ± 0,85
Fe ₂ O ₃	4,14 ± 0,12	2,96 ± 0,27	7,66 ± 0,09	4,79 ± 0,40
MgO	0,49 ± 1,39	3,27 ± 0,41	3,30 ± 0,46	1,64 ± 0,86
K ₂ O	1,69 ± 0,42	0,86 ± 0,35	2,85 ± 0,33	0,84 ± 0,33
CaO	0,06 ± 2,50	61,61 ± 0,13	2,21 ± 0,39	10,22 ± 2,10
Na ₂ O	0,07 ± 7,75	0,21 ± 0,60	1,23 ± 1,17	6,44 ± 0,86
TiO ₂	1,10 ± 0,50	0,25 ± 0,18	0,92 ± 0,58	0,26 ± 0,67
P ₂ O ₅	0,16 ± 2,60	0,18 ± 0,26	0,16 ± 2,59	0,10 ± 2,13
SO ₃	0,08 ± 3,22	4,21 ± 0,13	0,16 ± 2,00	6,55 ± 2,45
MnO	0,06 ± 1,29	0,03 ± 0,22	0,07 ± 1,30	0,03 ± 1,83
BaO	0,10 ± 2,69	-	0,06 ± 3,81	14,21 ± 0,30
Cl	-	0,02 ± 0,13	0,04 ± 3,71	6,02 ± 2,78
V ₂ O ₅	0,03 ± 0,59	0,04 ± 0,17	0,03 ± 3,81	-
SrO	0,03 ± 0,71	0,08 ± 0,24	0,03 ± 0,84	0,27 ± 0,60
ZrO ₂	0,03 ± 0,59	0,02 ± 1,70	0,03 ± 0,73	-
Cr ₂ O ₃	0,03 ± 0,95	0,01 ± 0,18	0,02 ± 1,74	0,07 ± 1,94
Rb ₂ O	-	-	0,01 ± 1,44	-
ZnO	-	0,04 ± 0,48	0,01 ± 2,58	0,02 ± 1,70
La ₂ O ₃	0,01 ± 0,84	-	-	0,01 ± 2,59
NiO	-	-	-	0,01 ± 5,68
CuO	-	0,05 ± 0,01	-	0,01 ± 1,49
MoO ₃	-	0,02 ± 0,18	-	-
CeO ₂	-	0,02 ± 0,27	-	-
PF*	13,20	6,50	9,90	15,30

*: Perda ao fogo (1000 °C), conforme determinado por análise térmica com atmosfera de ar sintético.

Fonte: (O AUTOR, 2020).

O cimento Portland tipo V ARI (CP) é fundamentalmente composto de óxidos de cálcio e silício. No CAP 1 e argila os óxidos de silício, alumínio e ferro representam aproximadamente 83% e 78%, respectivamente. No CAP 2, observa-se, além dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, a ocorrência de alto teor de CaO (10,22%), que pode ser proveniente das rochas carbonáceas dos reservatórios petrolíferos (MEDEIROS et al., 2014, BARROS et al., 2017). A presença de um alto teor de BaO (14,20%) é justificado pela presença da baritina (BaSO₄) no fluido de perfuração que é acrescentado à composição para aumentar a sua densidade. Os teores de MgO, Na₂O, SO₃ e Fe₂O₃ são maiores no CAP1 do que na argila devido ao fluido de base aquosa e às características geológicas das formações rochosas perfuradas. Investigações anteriores relataram maiores quantidades de SO₃ e Na₂O (2~9%) em CAP de perfuração de poços offshore devido à interação com a água do mar ou ao usar fluido de perfuração à base de óleo (ABBE et al., 2009; ABDUL-WAHAB et al., 2020; LIU et al., 2022c; XIONG et al., 2022).

Os fundentes (Fe₂O₃, CaO, Na₂O, MgO e K₂O) também estiveram presentes na argila, CAP1 e CAP2 nas porcentagens de 6,45%, 17,25% e 23,93%, respectivamente. Cada óxido nas matérias-primas tem um efeito característico nas fases cerâmicas. O Fe₂O₃ contribui para

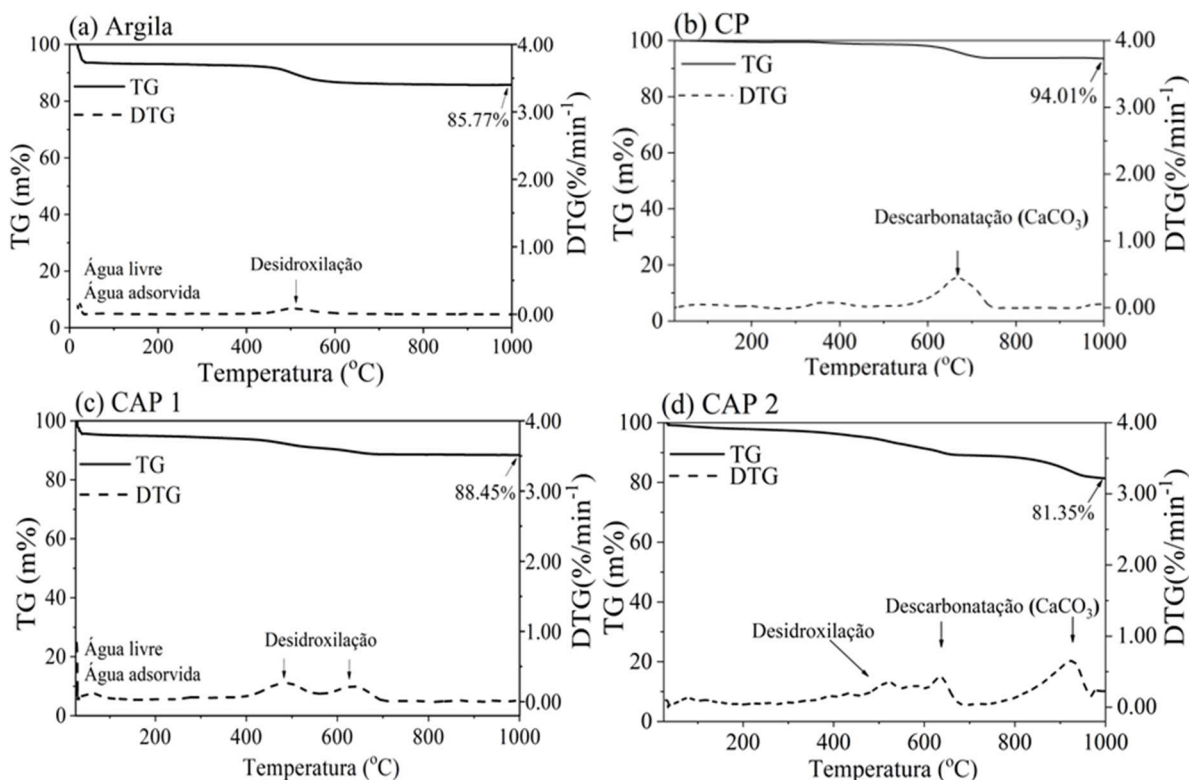
diminuir a refratariedade e a coloração avermelhada, o CaO diminui a temperatura de fusão, e tanto o Na₂O quanto o K₂O favorecem o processo de vitrificação, enquanto o MgO garante baixos pontos de fusão e tende a diminuir a refratariedade da massa cerâmica (DAMAZIO et al., 2017, MEDEIROS et al., 2014). A presença de óxidos fundentes acelera as reações de queima e auxilia na formação da fase líquida, preenchendo os vazios, favorecendo o adensamento do corpo cerâmico e, portanto, reduzindo a absorção de água e melhorando a resistência à flexão (DAMAZIO et al., 2017, MEDEIROS et al., 2014). Traços de TiO₂ também foram detectados geralmente indicando origem sedimentar.

Em relação à perda ao fogo (PF) a 1000°C, as matérias-primas tiveram perdas de massa de 13,20%, 6,50%, 9,90% e 15,30% para argila, CPV, CAP1 e CAP2, respectivamente. As perdas ao fogo observados estão relacionados à água adsorvida ou combinada, desidroxilação de argilominerais e decomposição de matéria orgânica, carbonatos e hidróxidos (SEMIZ, 2017).

5.1.3 Análise térmica

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG) da argila, CP, CAP1 e CAP2 são apresentados na Figura 36. A Perda de massa (1000 °C) foi determinado por análise térmica com atmosfera de nitrogênio (N₂).

Figura 36 – Curvas de análise termogravimétrica e de análise termogravimétrica derivada da (a) argila, (b) cimento Portland (CP), (c) CAP 1 e (d) CAP 2



Fonte: (O AUTOR, 2019).

A argila teve perda de massa total de 14,23% (Figura 36a) e o CAP1 de 11,55% (Figura 36c), valores que estão próximos ao limite máximo do intervalo de 6,0% a 15,7% para argilas caulínicas (SANTOS, 1992). Analisando a curva DTG da argila, identificamos uma perda de massa de 6,25 % relativa à perda de água livre. A segunda perda entre 35 °C a 450 °C de 1,76% pode ser atribuída à perda de matéria orgânica, bem como de água adsorvida. Entre as temperaturas de 400 e 600 °C, uma perda de 5,52%, pode ser atribuída ao estágio de reações de desidroxilação da caulinita (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003).

O CP apresentou uma perda de massa total de 5,99% (Figura 36b). A perda associada à presença de hidróxido de cálcio é decorrente da hidratação pelo contato com a umidade do meio ambiente. A perda de massa entre 500 °C e 800 °C devida à reação de descarbonatação (OLIVEIRA et al., 2020).

Na curva de DTG do CAP1(Figura 36c) verificamos uma perda de massa de 5,82% relativa à perda de água livre e à água adsorvida. Outra perda de massa de 4,85%, na faixa de 400 a 600 °C e de 600 a 700 °C pode ser atribuído ao estágio de desidroxilação da caulinita e da illita, respectivamente (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003); RODRIGUES et al., 2015).

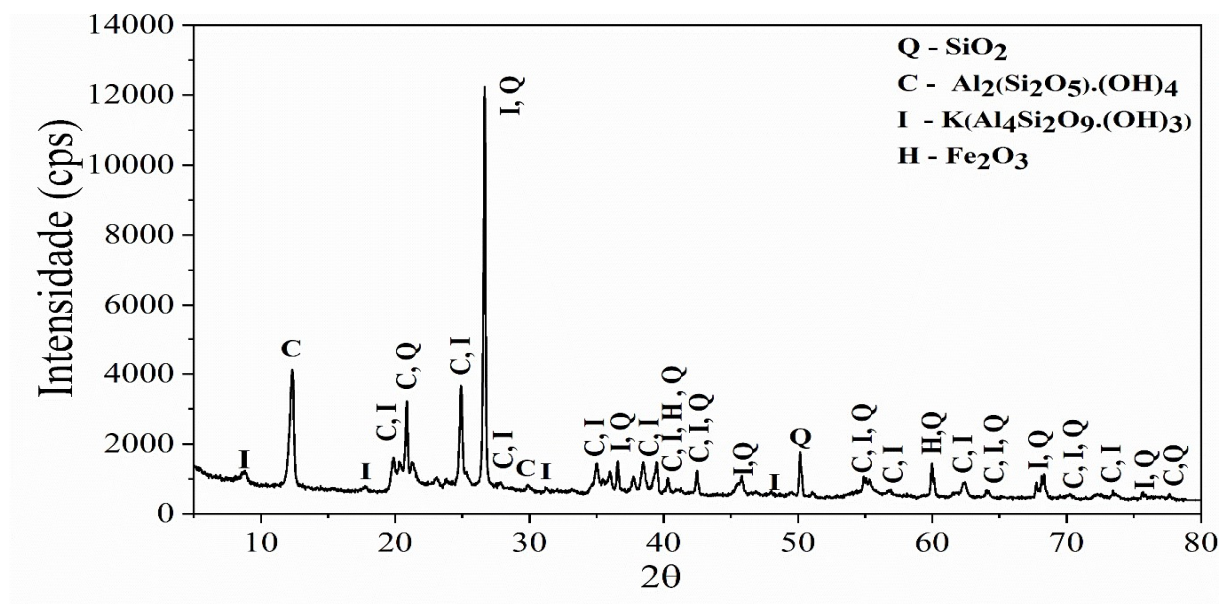
Na curva do DTG do CAP2 (Figura 36d), a perda de massa de 3,82% corresponde à decomposição de água livre e água adsorvida (BARRETO; DA COSTA, 2018; RODRIGUES et al., 2015). Nas faixas de 400 a 600 °C, a perda de massa de 4,98% pode ser atribuída ao estágio de desidroxilação da caulinita (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003). De 600 a 950 °C a perda de massa de 9,85% pode ser atribuída à descarbonatação (OLIVEIRA et al., 2020). Totalizando uma perda de massa total de 18,65%.

5.1.4 Difractometria de Raios X (DRX) e Refinamento pelo Método de Rietveld

A Figura 37 mostra a composição mineralógica do cimento Portland tipo V ARI (CPV). A fração cristalina do CPV apresenta o teor de carbonato de cálcio como calcita e as fases normalmente encontradas do cimento estão presentes como silicato de cálcio, aluminato de cálcio e ferrita.

As fases cristalinas identificadas na argila estão apresentadas na Figura 38. A fração cristalina do material é basicamente composta pelos argilominerais caulinita e ilita. Foi também identificada a presença de quartzo e hematita.

Figura 38 - Difratometria de raios x da argila



Fonte: (O AUTOR, 2020).

O Quadro 4 apresenta as informações das fichas utilizadas na análise qualitativa dos dados de difratometria.

Quadro 4 - Informações das fases identificadas na argila

Fases	Composição	Notação	ICSD
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5).(\text{OH})_4$	C	9016125
Quartzo	SiO_2	Q	34644
Ilita 2M1	$\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9 (\text{OH})_3)$	I	90144
Hematita	Fe_2O_3	H	15840

Fonte: (O AUTOR, 2020).

O refinamento de fases pelo método de Rietveld e aplicação do teor de fases não cristalinas teve como resultado a Tabela 17.

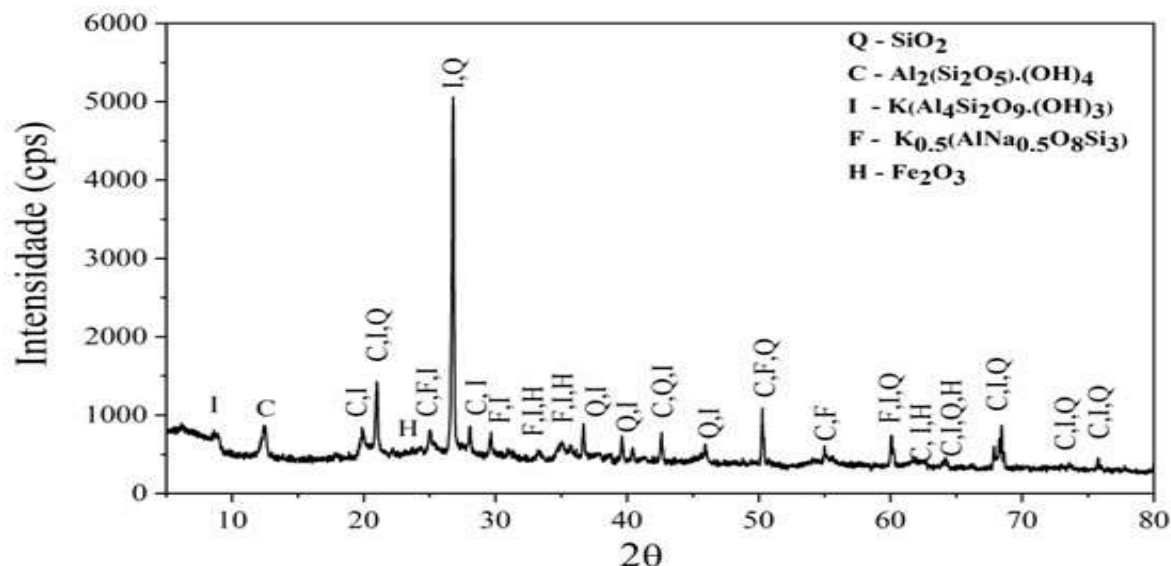
Tabela 17 - Composição mineralógica da argila

Fases	Composição	Teor (%)	Erro (%)	ACn(%)	GOF	χ^2
Caulinita	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5).(\text{OH})_4$	27,30	0,76			
Quartzo	SiO_2	25,00	0,52			
Ilita 2M1	$\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9 (\text{OH})_3)$	9,70	0,67	37,60	3,58	1,89
Hematita	Fe_2O_3	0,50	0,15			

Fonte: (O AUTOR, 2020).

As fases cristalinas identificadas no CAP1 são apresentadas na Figura 39. A fração cristalina do CAP1C é composta pelas fases quartzo, ilita, caulinita, hematita e feldspato.

Figura 39 - Difratomia de raios x do CAP1



Fonte: (O AUTOR, 2020).

O Quadro 5 apresenta as informações das fichas utilizadas na análise qualitativa dos dados de difratometria.

Quadro 5 - Informações das fases identificadas do CAP1

Fases	Composição	Notação	ICSD
Quartzo	SiO ₂	Q	34644
Ilita 2M1	KAl ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃	I	90144
Caulinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	C	9016125
Feldspato	K _{0.5} (AlNa _{0.5} O ₈ Si ₃)	F	4354
Hematita	Fe ₂ O ₃	H	15840

Fonte: (O AUTOR, 2020).

Os resultados do refinamento de fases pelo método de Rietveld e aplicação do teor de fases não cristalinas do CAP1 estão reunidos na Tabela 18.

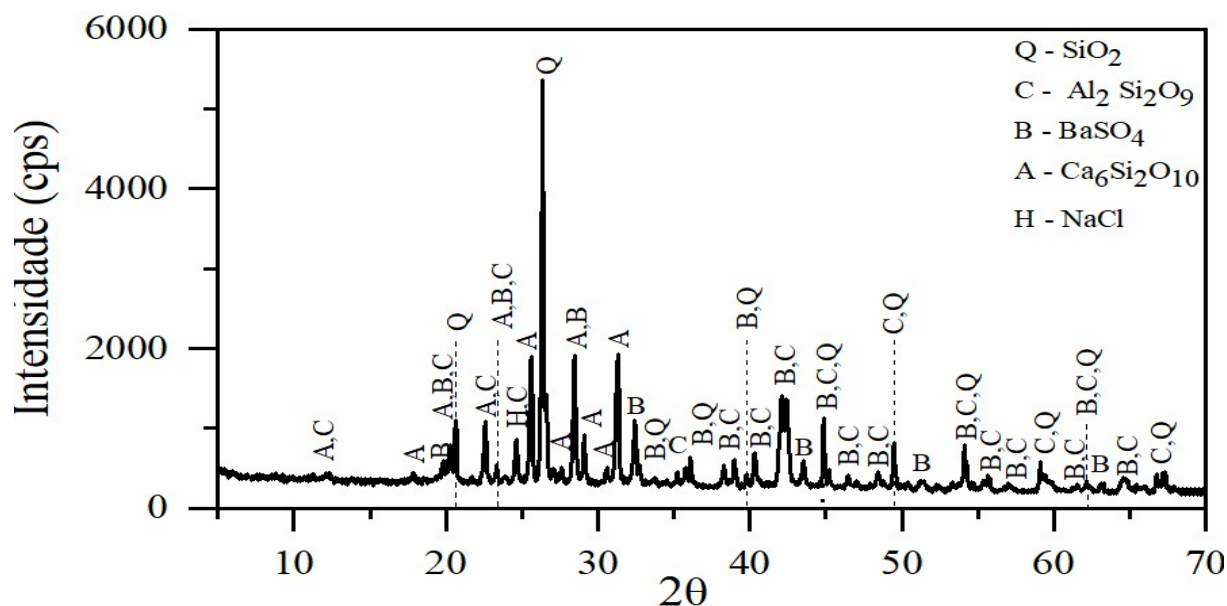
Tabela 18 - Composição mineralógica do CAP1C

Fases	Composição	Teor (%)	Erro (%)	ACn(%)	GOF	χ^2
Quartzo	SiO ₂	30,90	0,52			
Ilita 2M1	KAl ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃	13,70	0,07			
Caulinita	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	10,30	0,59	41,30	1,62	1,27
Feldspato	K _{0.5} (AlNa _{0.5} O ₈ Si ₃)	2,40	0,55			
Hematita	Fe ₂ O ₃	1,40	0,17			

Fonte: (O AUTOR, 2020).

As fases cristalinas identificadas no CAP2 são apresentadas na Figura 40. A fração cristalina do CAP2 é basicamente composta pelas fases quartzo, caulinita, barita, alita e halita.

Figura 40 - Difratometria de raios x do CAP2



Fonte: (O AUTOR, 2020).

O Quadro 6 apresenta as informações das fichas utilizadas na análise qualitativa dos dados de difratometria.

Quadro 6 - Informações das fases identificadas do CAP2

Fases	Composição	Notação	ICSD
Quartzo	SiO ₂	Q	34644
Barita	BaSO ₄	B	63192
Alita	Ca ₃ SiO ₅	A	9004485
Caulinita	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	C	9016125
Halita	NaCl	H	9006384

Fonte: (O AUTOR, 2020).

Os resultados do refinamento de fases pelo método de Rietveld e aplicação do teor de fases não cristalinas do CAP2C estão reunidos na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição mineralógica do CAP2C

Fases	Composição	Teor (%)	Erro (%)	ACn (%)	GOF	χ^2
Quartzo	SiO ₂	26,42	0,62			
Barita	BaSO ₄	17,08	0,34			
Alita	Ca ₃ SiO ₅	11,19	0,85	42,31	2,35	1,53
Caulinita	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	2,12	0,62			
Halita	NaCl	0,88	0,18			

Fonte: (O AUTOR, 2020).

5.1.5 Análise dos Riscos Ambiental dos materiais de partida

A Tabela 20 apresenta os resultados dos testes de lixiviação e solubilização do CAP1, CAP2 e argila. As amostras foram preparadas com a solução extratora 1 (pH < 5,0). Para a quantificação dos elementos estudados (Al, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn) foram realizadas curvas de calibração. Os limites estabelecidos pela NBR 10004 (ABNT, 2004) são similares aos valores máximos no lixiviado extraídos da TCLP (USEPA, 1992).

Tabela 20 - Dados de lixiviação e solubilização do CAP1, CAP2 e argila.

Elementos		Argila	CAP1	CAP2	TCLP (USEPA, 1992)
Lixiviação de ácido acético (mg/L)	Ba	0,187 ± 0,0880	0,271 ± 0,0540	0,150 ± 0,010	0,700
	Cr	0,001 ± 0,0002	0,003 ± 0,0010	0,020 ± 0,001	0,050
	Cu	0,046 ± 0,0033	0,019 ± 0,0010	0,060 ± 0,004	2,000
	Mn	0,019 ± 0,0040	0,342 ± 0,0660	<0,001 ± 0,004	0,400
	Ni	0,011 ± 0,0007	0,018 ± 0,0010	0,010 ± 0,0003	0,020
	V	0,001 ± 0,0004	0,001 ± 0,0001	0,090 ± 0,003	0,050
	Zn	0,022 ± 0,0020	0,026 ± 0,0060	<0,001 ± 0,001	5,000
Solubilização com água (mg/L)	Al	0,048 ± 0,0026	0,148 ± 0,0030	0,170 ± 0,0335	0,200
	Ba	<0,001 ± 0,0002	<0,01 ± 0,0001	0,040 ± 0,0008	0,700
	Cr	0,002 ± 0,0001	0,003 ± 0,0001	0,040 ± 0,0011	0,050
	Cu	0,013 ± 0,0002	0,016 ± 0,0005	0,100 ± 0,0030	2,000
	Mn	0,006 ± 0,0001	0,014 ± 0,0014	0,0032 ± 0,0001	0,100
	Ni	0,006 ± 0,0007	0,008 ± 0,0004	0,020 ± 0,0006	2,000
	V	<0,001 ± 0,0006	0,012 ± 0,0005	0,0051 ± 0,0003	0,050
	Zn	<0,001 ± 0,0007	<0,01 ± 0,0001	<0,001 ± 0,0001	5,000

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Nenhum elemento tóxico foi lixiviado de argila, CAP1 e CAP2. Os teores médios de Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn lixiviados nos materiais de partida ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios NBR 10004 (ABNT, 2004) e da TCLP (USEPA, 1992), corroborando os resultados de FRX. Os resultados obtidos na solubilização das amostras da argila, CAP1 e CAP2 (Tabela 20) em comparação com o limite máximo permitido pelo TCLP (USEPA, 1992) dos elementos Al, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn ficaram todos abaixo do valor estabelecido.(USEPA, 1992). Portanto, os materiais de partida foram classificados como materiais não perigosos (classe II) enquanto suas características físicas, químicas e biológicas não forem significativamente alteradas a ponto de representar uma ameaça à saúde e ao meio ambiente.

5.1.6 Conclusões parciais do beneficiamento e caracterização das matérias-primas de partidas

O beneficiamento através da moagem do CAP1 e da argila reduziu o tamanho de partícula para as velocidades estudadas de 200 e 300 rpm durante 2 e 20 min, respectivamente, promovendo assim um aumento da energia de moagem (SME) e diminuição da moabilidade índice (GI). A moagem não influenciou na redução do tamanho dos grãos do CAP2.

O CAP1 e argila são altamente plásticos ($IP > 15$) e tecnicamente adequados para substituir a argila como matéria-prima em cerâmica, enquanto o CAP2 foi classificado como não plástico.

A avaliação da composição mineralógica por DRX/Rietveld identificou que as fases dos argilominerais caulinita e illita estão predominantes na argila. O CAP1 consiste essencialmente em sílica e alumina, principalmente quartzo, caulinita, illita, feldspato e hematita. O CAP2 apresentou em sua composição além de sílica e alumina um alto teor de óxido de cálcio, apresentando em sua composição mineralógica o quartzo, caulinita, barita, alita e halita e o CPV apresentou em sua composição os silicatos de cálcio, aluminato de cálcio e ferrita, indicando como majoritário as fases de C_3S e C_2S β com outros minerais em porcentagens menores.

Os teores médios de Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn lixiviados nos materiais de partida ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios TCLP (USEPA, 1992), corroborando os resultados de FRX. O CAP1, CAP2 e a argila foram classificados como materiais não perigosos e inertes de acordo com os testes de solubilização podendo assim ser utilizado em aplicações de novos materiais na construção civil.

5.2 ETAPA 2 - PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS COM A INCORPORAÇÃO DO CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)

Os resultados dessa parte experimental foram publicados no artigo “*Valorization of oil well drilling cuttings as a raw material in ceramic manufacturing*” (MACIEL et al., 2023a) e serão discutidos a seguir.

5.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) de materiais cerâmicos

Os resultados das análises de composição química das amostras de referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145 são apresentados na Tabela 21. Os materiais cerâmicos estudados consistiam em sua maioria ($> 82\%$) de óxidos de silício e alumínio com menores concentrações

de K_2O (2.45 – 3.11%) e CaO (0.09 – 1.17%). À medida que a argila é substituída por CAP1 e a temperatura de sinterização aumenta, os teores de Fe_2O_3 , CaO e K_2O também aumentam.

Em comparação com a REF, o teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) na amostra CAP145 aumentou em 29, 48 e 57%, para as temperaturas de sinterização de 750, 850 e 950 °C, respectivamente (Tabela 21). Devido ao alto teor de Fe_2O_3 , uma cor avermelhada característica da cerâmica vermelha foi observada após a queima (BARROS et al., 2017, Chalouati et al., 2020). As concentrações de outros óxidos não mudaram nas amostras CAP115 e CAP130 em comparação com REF (Tabela 21). Assim, a adição de CAP1 à massa cerâmica não alterou significativamente a composição química dos materiais cerâmicos (Tabela 21).

Além disso, a porcentagem de fundentes MgO , K_2O , CaO e Fe_2O_3 aumentou com o aumento da substituição CAP1 e temperatura. Esses óxidos controlam a densificação e podem acelerar as reações de sinterização para formar novas fases acompanhadas por uma nova fase vítrea formada a baixas temperaturas, que preenche os poros e pode contribuir para diminuir a capacidade de absorção de água e aumentar a resistência à flexão dos materiais cerâmicos (CHALOUATI et al., 2020).

A perda ao fogo (PF) foi determinada por análise termogravimétrica usando um analisador térmico DTG-60H (Shimadzu). O PF diminuiu com o aumento da temperatura das amostras cerâmicas REF, CAP115, CAP130 e CAP145, devido à ausência de caulinita.

Os baixos teores de SO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , BaO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , ZnO e CuO (Tabela 15) podem indicar baixo risco ambiental do material cerâmico, pois esses compostos são classificados como perigosos (USEPA, 1992).

Tabela 21 - Composição de óxidos dos materiais cerâmicos de Referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145.

	Referência (REF)			CAP115			CAP130			CAP145		
	750 °C	850 °C	950 °C	750 °C	850 °C	950 °C	750 °C	850 °C	950 °C	750 °C	850 °C	950 °C
SiO ₂	64,57± 0,31	64,85± 0,18	66,01± 0,31	65,02± 0,30	64,73± 0,32	64,42± 0,31	64,35± 0,31	62,28± 0,32	64,15± 0,31	63,68± 0,31	62,61± 0,32	63,42± 0,31
Al ₂ O ₃	21,94± 0,47	21,06± 0,28	20,06± 0,49	21,25± 0,47	21,14± 0,49	21,13± 0,50	20,14± 0,49	21,51± 0,49	20,26± 0,51	20,78± 0,50	19,77± 0,53	18,71± 0,52
Fe ₂ O ₃	5,59 ± 0,25	6,15 ± 0,14	6,02 ± 0,24	6,59 ± 0,23	7,14 ± 0,23	7,51 ± 0,23	7,68 ± 0,22	8,33 ± 0,22	8,22 ± 0,22	7,51 ± 0,21	9,19 ± 0,21	9,39 ± 0,21
K ₂ O	2,45 ± 0,85	2,51 ± 0,48	2,52 ± 0,84	2,47 ± 0,83	2,75 ± 0,82	2,75 ± 0,82	2,62 ± 0,81	2,83 ± 0,80	2,90 ± 0,79	2,72 ± 0,78	3,11 ± 0,78	2,92 ± 0,77
TiO ₂	1,75 ± 0,98	1,71 ± 0,58	1,62 ± 1,01	1,61 ± 1,00	1,75 ± 1,00	1,73 ± 1,01	1,61 ± 1,01	1,67 ± 1,03	1,63 ± 1,04	1,71 ± 1,03	1,61 ± 1,07	1,48 ± 1,08
MgO	0,34 ± 1,47	0,37 ± 1,27	0,37 ± 1,48	0,46 ± 1,56	0,51 ± 1,82	0,54 ± 1,75	0,65 ± 1,13	0,67 ± 1,23	0,71 ± 1,43	0,53 ± 1,44	0,95 ± 1,56	0,97 ± 1,46
P ₂ O ₅	0,18 ± 1,62	0,15 ± 1,42	0,16 ± 1,48	0,18 ± 0,97	0,19 ± 1,05	0,16 ± 1,28	0,15 ± 1,48	0,18 ± 1,62	0,14 ± 1,57	0,16 ± 1,61	0,18 ± 1,62	0,17 ± 1,58
BaO	0,12 ± 1,63	0,12 ± 1,51	0,11 ± 1,45	0,12 ± 1,64	0,16 ± 1,48	0,14 ± 1,61	0,09 ± 1,71	0,15 ± 1,67	0,14 ± 1,75	0,14 ± 1,68	0,12 ± 1,54	0,11 ± 1,45
CaO	0,11 ± 0,95	0,12 ± 0,76	0,14 ± 0,84	0,31 ± 1,25	0,41 ± 1,24	0,44 ± 1,15	0,51 ± 1,38	0,76 ± 1,63	0,77 ± 1,60	0,44 ± 1,43	1,07 ± 1,38	1,17 ± 1,22
ZrO ₂	0,07 ± 1,18	0,07 ± 1,17	0,07 ± 1,12	0,06 ± 1,13	0,07 ± 1,17	0,07 ± 1,15	0,06 ± 1,19	0,07 ± 1,20	0,07 ± 1,19	0,07 ± 1,23	0,08 ± 1,24	0,06 ± 1,29
SO ₃	0,07 ± 1,85	0,08 ± 1,42	0,07 ± 1,83	0,05 ± 1,89	0,13 ± 1,84	0,07 ± 1,59	0,09 ± 1,69	0,19 ± 1,57	0,10 ± 1,59	0,06 ± 1,53	0,17 ± 1,52	0,51 ± 1,59
Cr ₂ O ₃	0,03 ± 1,75	0,03 ± 1,44	0,03 ± 1,45	0,02 ± 1,41	0,03 ± 1,42	0,03 ± 1,52	0,03 ± 1,21	0,03 ± 1,31	0,04 ± 1,18	0,03 ± 1,12	0,04 ± 1,25	0,03 ± 1,48
ZnO	0,01 ± 1,69	0,01 ± 1,55	0,01 ± 1,86	0,01 ± 1,56	0,01 ± 1,51	0,01 ± 1,48	0,01 ± 1,67	0,01 ± 1,41	0,01 ± 1,59	0,01 ± 1,56	0,01 ± 1,51	0,01 ± 1,57
CuO	0,01 ± 1,66	0,01 ± 1,69	0,01 ± 1,68	0,01 ± 1,61	0,01 ± 1,81	0,01 ± 1,68	0,01 ± 1,66	0,01 ± 1,37	0,01 ± 1,68	0,01 ± 1,62	0,01 ± 1,67	0,01 ± 1,63
Outros	0,10	0,14	0,14	0,17	0,21	0,21	0,23	0,30	0,33	0,21	0,38	0,40
Fundentes (%)	10,13	10,74	10,53	11,13	12,15	12,53	12,56	13,50	13,46	12,47	14,86	14,76
PF (%)	2,66	2,02	1,40	1,64	0,73	0,75	1,76	0,99	0,51	1,95	0,65	0,59

5.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As principais frequências responsáveis pelo espectro de absorção dos argilominerais são: as ligações do hidrogênio dos grupos estruturais OH, as vibrações Si-O e Al-O nas subcamadas tetraédricas e octaédricas e outros óxidos minerais associados.

Os espectros de FTIR dos materiais cerâmicos de Referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145 e as atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 22.

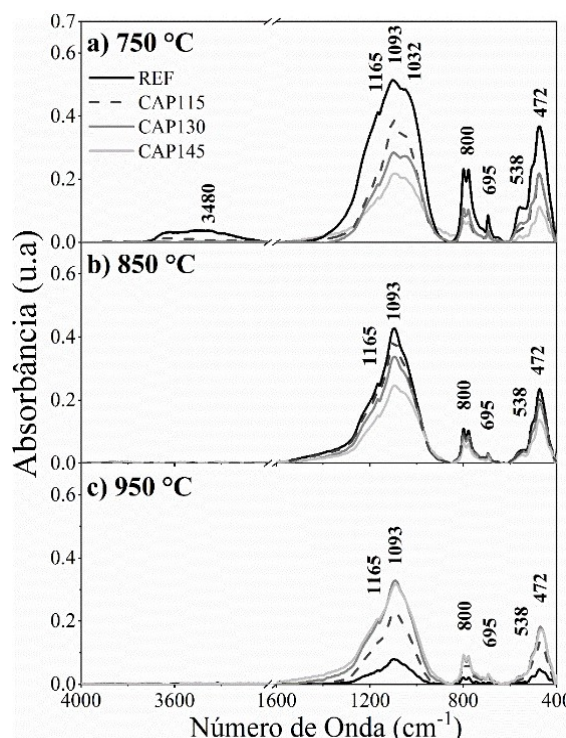
Tabela 22 - Atribuições referentes às vibrações nos espectros dos material cerâmico

Efeitos	Bandas (cm ⁻¹)	Referencias
Estiramento Si-O-Si	429	3,4
Estiramento Si-O-Si	469	3,4
Estiramento Si-O-Si	508	3,4
Deformação angular Fe-O (Hematita)	538	3,4,6
Estiramento Si-O (quartzo)	695	8,9
Deformação Si-O-Al (Feldspato)	800	4,6
Deformação superfície do grupo Al-O-H, O-H	912	5
Deformação superfície do grupo O-H	937	5
Estiramento Si-O	1007	3,4,5
Estiramento Si-O	1032	3,4,5
Estiramento Si-O	1093	3,4,5
Estiramento Si-O	1114	3,4,5
Estiramento Al-Si-O (Mulita)	1165	1,9
Estiramento Al-O-H (caulinita)	3480	2,3,5,7
Estiramento Al-O-H (caulinita)	3619	2,3,5,7
Estiramento Al-O-H (caulinita)	3651	2,3,5,7
Estiramento Al-O-H (caulinita)	3695	2,3,5,7

Fonte: ¹ PADMAJA et al., (2001), ² TIRONI et al., (2012), ³ VIJAYARAGAVAN et al., (2013), ⁴ AARÃO e SCHOLZ (2016), ⁵ OYEBANJO et al., (2018), ⁶ VIJAYARAGAVAN et al., (2018), ⁷ ASGHARI et al., (2019), ⁸ MADEJOVÁ; KOMADEL (2001), ⁹ ZHANG et al., (2012))

O espectro FTIR (Figura 41a) mostra as bandas de absorção características da caulinita na amostra de REF. De acordo com Madejová (2003), as bandas de absorção da caulinita estão entre 3500 e 3750 cm⁻¹, correspondendo às frequências de estiramento dos grupos OH.

Figura 41 - Espectros de FTIR para os materiais cerâmico de REF, CAP115, CAP130 e CAP145 sinterizadas a 750, 850 e 950 °C. Atribuições de banda: Al-O-H (3480 cm^{-1}), Al-Si-O (1165 cm^{-1}), SiO (1093 , 1032 e 695 cm^{-1}), Si-O-Al (800 cm^{-1}), Fe-O (538 cm^{-1}) e Si-O-Si (472 cm^{-1}).



Fonte: (O AUTOR, 2021).

A estrutura da caulinita é ordenada quando as três bandas características (3619 , 3651 e 3695 cm^{-1}) estão bem definidas. Em REF 750 °C , a estrutura é levemente desordenada, pois a banda da caulinita em 3480 cm^{-1} se desloca para a direita depois desaparece para temperaturas acima de 750 °C (Figura 41). Esse comportamento está relacionado ao processo de desidroxilação que começa a 450 °C e termina em cerca de 600 °C . Este resultado corrobora com as análises DRX/Rietveld e TG, que também indicaram o completo desaparecimento das fases hidratadas nas amostras sinterizadas acima de 750 °C . No caso da caulinita, forma-se metacaulinita de baixa cristalização (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003).

As bandas de absorvância em 1093 , 1032 , 800 , 695 e 472 cm^{-1} (Figura 41a) correspondem ao alongamento da ligação Si-O presente na cerâmica e referem-se ao quartzo (VIJAYARAGAVAN et al., 2013; AARÃO; SCHOLZ, 2016; OYEBANJO; EKOSSE; ODIYO, 2018). Em cerâmica, a banda em 538 cm^{-1} pode ser atribuída ao Fe-O na hematita Fe_2O_3 (VIJAYARAGAVAN et al., 2013; AARÃO; SCHOLZ, 2016; OYEBANJO; EKOSSE; ODIYO, 2018).

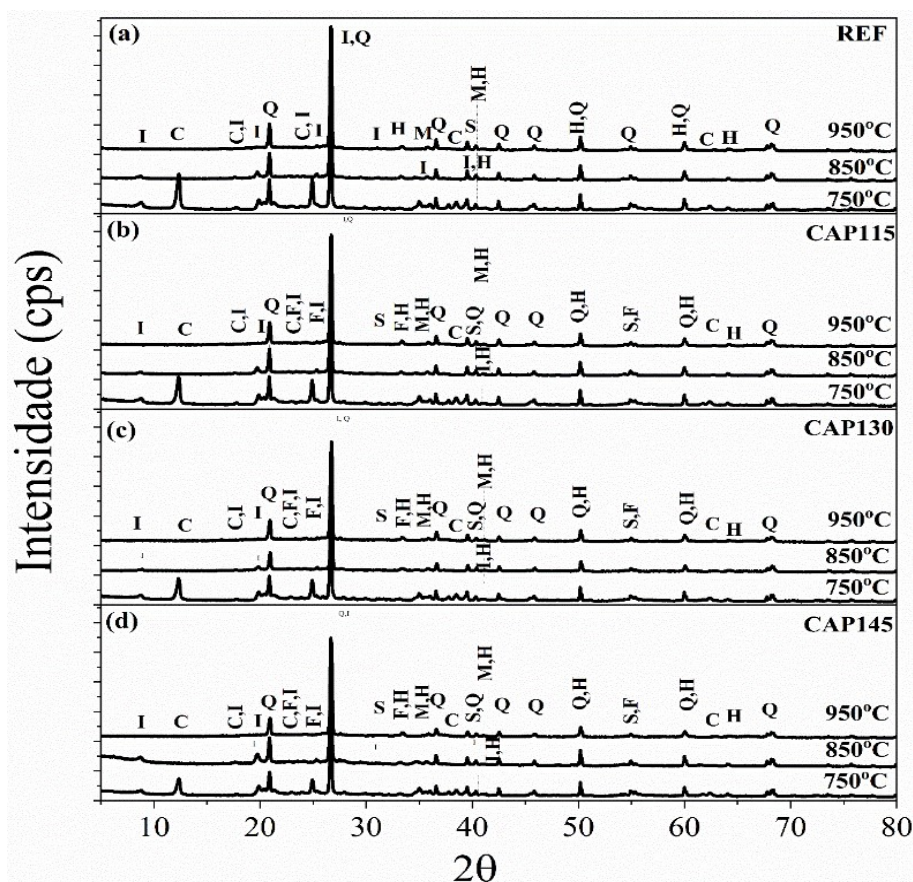
A banda em 800 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação Si-O-Al no feldspato (AARÃO; SCHOLZ, 2016; VIJAYARAGAVAN et al., 2013, 2018). A banda observada em 1165 cm^{-1} (Figura 41) é atribuída à vibração da ligação Al-Si-O da mulita primária (PADMAJA et al., 2001), como visto nos resultados de DRX/Rietveld.

Além disso, a intensidade de todas as bandas identificadas diminuiu com o aumento do conteúdo CAP1 em 750 e 850 °C (Figura 41a e Figura 41b). Por outro lado, a intensidade das bandas aumentou com o aumento do teor de CAP1 a 950 °C, o que pode ser atribuído ao processo de recristalização devido à temperatura (SANTOS, 1992) (Figura 41c).

5.2.3. Difratometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

Os difratogramas de raios X do material cerâmico de referência (REF), do CAP115, CAP130 e CAP145 sinterizada de 750 °C a 950 °C são mostrados na Figura 42.

Figura 42 - Difratometria de raios x das formulações (a) REF , (b) CAP115, (c) CAP130 e (d) CAP145 (Fichas cristalográficas: C - Caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – ICSD 63192), S - Espinélio (MgAl_2O_4 – ICSD 5000120), F - Feldspato ($\text{K}_{0,5}(\text{AlNa}_{0,5}\text{O}_8\text{Si}_3)$ – ICSD 4354) H - Hematita (Fe_2O_3 – ICSD 9015964), I-Ilita $2\text{M1}(\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ - ICSD 90144), Q - Quartzo (SiO_2 ICSD 34644) e M-Mulita Primária (Al_2SiO_5 - ICSD 9001621).



Fonte: Autor (2021)

As amostras de REF sinterizados a 750 °C exibem picos de difração característicos de quartzo, ilita, caulinita e hematita (Figura 42). No entanto, a falta de picos característicos da caulinita nessas amostras confirma a conversão de fase para metacaulinita com baixa cristalinidade (SOUZA; HOLANDA, 2003; PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012). A 950 °C, os picos característicos da mulita primária e do espinélio γ -Al₂O₃ são evidentes. Estas fases são principalmente cristalizadas a partir de ilita e metacaulinita. (JIANG et al., 2017; RODRIGUES et al., 2015; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012).

Os difratogramas de raios X das amostras do CAP115, CAP130 e CAP145 apresentaram comportamento semelhante (Figura 42) em relação a referência. A caulinita transforma-se em metacaulinita acima de 750 °C e, entre 850 e 950 °C, em espinélio e sílica amorfa, daí o aparecimento de picos de espinélio γ -Al₂O₃ de pequena intensidade. A 850 e 950 °C, a ilita se transforma em mulita primária em baixa intensidade (SOUZA; HOLANDA, 2003; PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012). O quartzo muda de quartzo- α para quartzo- β a 573 °C, não sendo verificado mudança de fase para tridimita a 950 °C, sendo o ponto de fusão a 1700 °C (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003). Os cristais de feldspato não mudam, pois o ponto de fusão está na faixa de 1150 a 1550 °C (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003). Os resultados do DRX indicaram uma tendência semelhante à análise qualitativa do FTIR, com banda com tendência as fases do quartzo, caulinita, feldspato, hematita e mulita primária.

A composição mineralógica dos materiais cerâmicos é apresentada na Tabela 23. Os ajustes das fases após o refinamento pelo método de Rietveld dos materiais cerâmicos estão apresentados no APÊNDICE E. As fases quartzo, caulinita, ilita 2M1, hematita, feldspato, mulita primária e espinélio foram observadas nos corpos de prova cerâmicos. O maior teor de quartzo pode fornecer maior resistência à flexão da cerâmica, enquanto a caulinita contribui para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas até 750 °C (SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012). Acima dessa temperatura, a caulinita se transforma em metacaulinita amorfa, que então se transforma em espinélio mais sílica não cristalina a 850 e 950 °C (PTÁČEK et al., 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; Rodrigues et al., 2015; Jiang et al., 2017).

O teor de ilita nas amostras de REF diminuiu com o aumento da temperatura e foi completamente transformado em mulita primária nas amostras de CAP1 a 950 °C (Tabela 23), conforme determinado por difratometria de raios-x (Figura 42). A baixa cristalinidade no DRX indica que a caulinita está quase totalmente transformada em metacaulinita amorfa acima de 750 °C (Tabela 23), aumentando assim de 7 a 10% o material não cristalino já contido nas amostras de REF in natura (antes da queima).

Tabela 23 - Composição mineralógica dos materiais cerâmicos obtida por Difração de Raios-X e refinamento Rietveld (wt%).

Fases	Referência			CAP115			CAP130			CAP145		
	750°C	850°C	950°C	750°C	850°C	950°C	750°C	850°C	950°C	750°C	850°C	950°C
Quartzo	27,4	45,6	45,7	26,7	44,3	45,9	27,5	43,8	45,8	29,4	41,3	46,9
Caulinita	21,5	-	-	19,3	-	-	18,1	-	-	16,4	-	-
Ilita 2M1	8,9	7,2	2,5	9,4	6,8	-	8,7	6,5	-	10,2	9,8	-
Hematita	0,5	1,3	1,7	0,6	1,6	1,8	0,8	1,9	2,0	0,8	1,3	2,4
Feldsparto	-	-	-	1,0	1,2	1,4	1,1	1,2	1,3	1,3	1,2	0,9
Primary mulita	-	-	3,9	-	-	4,3	-	-	4,5	-	-	4,8
Espinélio	-	-	<0,1	-	-	0,1	-	-	<0,1	-	-	0,1
ACn	41,7	45,9	46,2	43,0	46,1	46,5	43,8	46,6	46,4	41,8	46,4	44,9
χ^2	2,2	1,5	1,4	2,0	1,4	1,4	1,9	1,3	1,3	1,8	1,6	1,3
GOF	4,9	2,4	2,2	4,2	2,1	1,9	3,8	1,9	1,8	3,3	2,6	1,7

Fonte: Autor (2021)

A composição química da matéria amorfa pode ser calculada como a diferença entre a composição química total (FRX) (Tabela 21) e o conteúdo conhecido de óxidos individuais nas fases cristalinas determinado por DRX (Tabela 23), conforme Equação 11. O teor de matéria amorfa foi calculado como uma fração em peso de óxidos equivalentes (Williams e Van Riessen, 2010; Keppert et al., 2018).

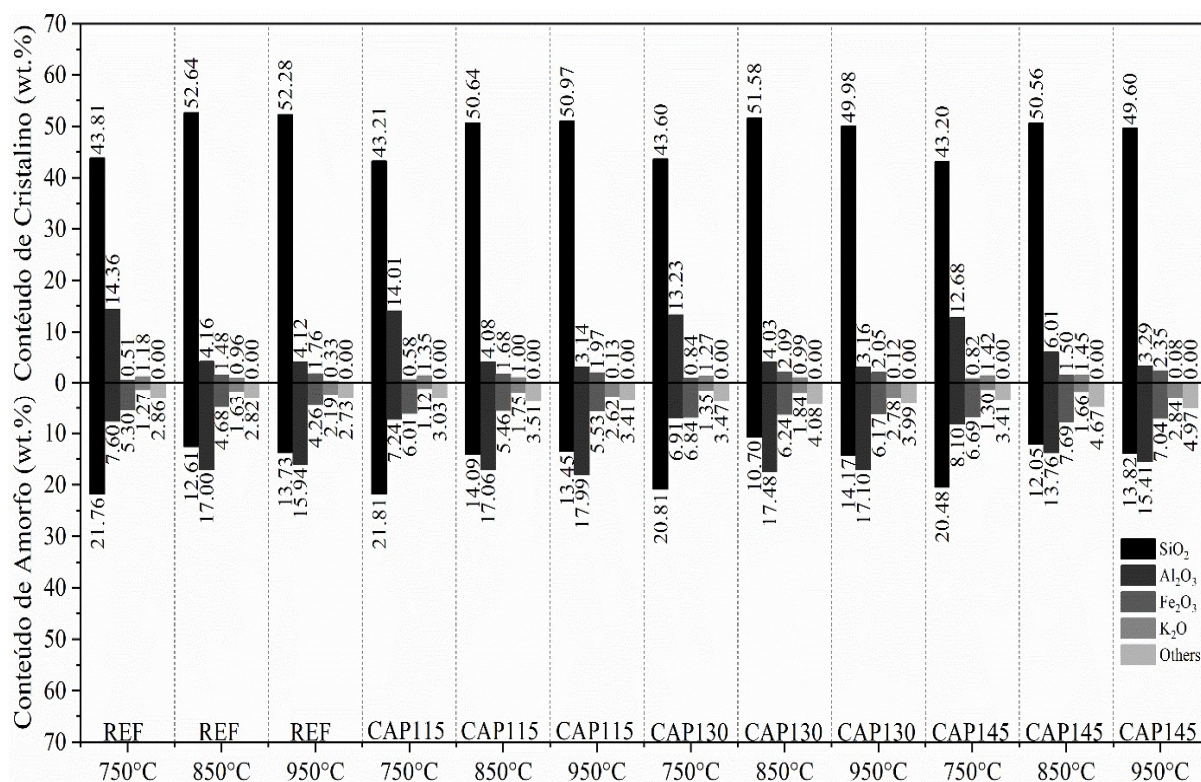
$$\% \text{óxido}_{\text{cristalino}} = \sum \frac{\% \text{DRX}(\text{Cristalino})(n * \text{massa molecular do óxido})}{\text{massa molecular da fase}} \quad (11)$$

Onde: n - o número de óxido nas fases encontradas no DRX.

A Figura 43 apresenta essas contribuições para a composição química total dos “cristalinos” e “amorfo”.

O alto teor de fases não cristalinas (ACn) determinado nas amostras de REF e CAP1 pode ser atribuído à desordem estrutural nas fases, causada pelas altas temperaturas de sinterização. A fração ACn entre 10 e 60% está de acordo com os valores observados para referências de materiais cerâmicos sinterizadas (GARCIA et al., 2014; AVET; LI; SCRIVENER, 2018; HOLLANDERS et al., 2016).

Figura 43 - Composição de óxidos das frações cristalina e amorfa de materiais cerâmicos pós-queima.



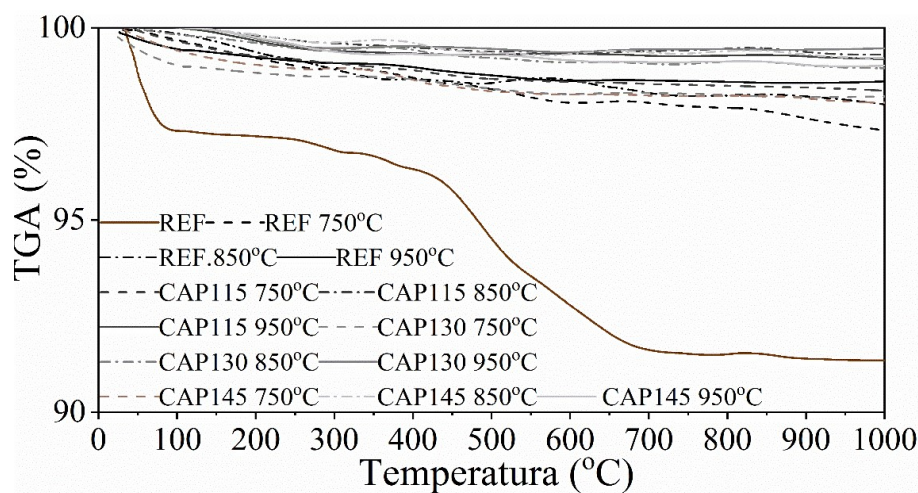
Fonte: Autor (2021)

5.2.4. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada (TG e DTG)

A Figura 44 mostra os resultados de TG para as amostras de referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145. O procedimento de queima foi eficiente e a perda de massa confirmou a completa desidroxilação da caulinita e da ilita acima de 750 °C (Figura 44). A caulinita transformou-se em metacaulinita amorfa acima de 750 °C e depois em espinélio γ -Al₂O₃ em intensidades menores (Figura 44). A ilita e caulinita em material cerâmico se decompõem em mulita primária em pequena extensão a 950 °C (SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012; SOUZA; HOLANDA, 2003).

A perda de massa cerâmica diminuiu devido ao aumento de percentual dos fundentes (Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O e K₂O) que resultaram do aumento do teor de CAP1 e da temperatura (Figura 44 e Tabela 21).

Figura 44 - Curvas termogravimétricas (TG) para os materiais cerâmicos REF, CAP115, CAP130 e CAP145 sinterizados a 750 °C, 850 °C e 950 °C.



Fonte: Autor (2021)

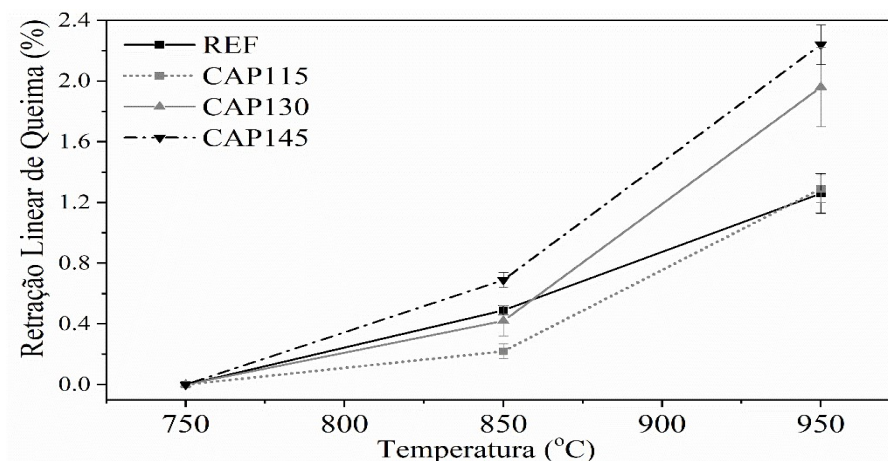
5.2.5. Propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos

As propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos avaliadas foram Retração Linear de Queima (RQL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Massa Específica Aparente (MEA), e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) e cor. A partir dos resultados foram feitas análises estatísticas (Análise de Variância - ANOVA e testes de Tukey) com o auxílio do programa Statistica.

5.2.5.1. Retração Linear de Queima (RLQ)

A Figura 45 mostra a retração linear de queima (RLQ) determinada para as amostras de referência (REF), CAP115, CAP130 e CAP145 após queima a 750, 850 e 950 °C.

Figura 45 - Retração Linear de Queima (RLQ) dos materiais cerâmicos.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Os valores de retração linear de queima (RLQ) encontrados nos materiais cerâmicos são baixos de um mínimo de 0% a um máximo de 2,24% (Figura 45). A análise de variância (ANOVA) encontram-se no Quadro 7 e o testes *Tukey* no Quadro 8 e Quadro 9 (Apêndice C) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e da temperatura.

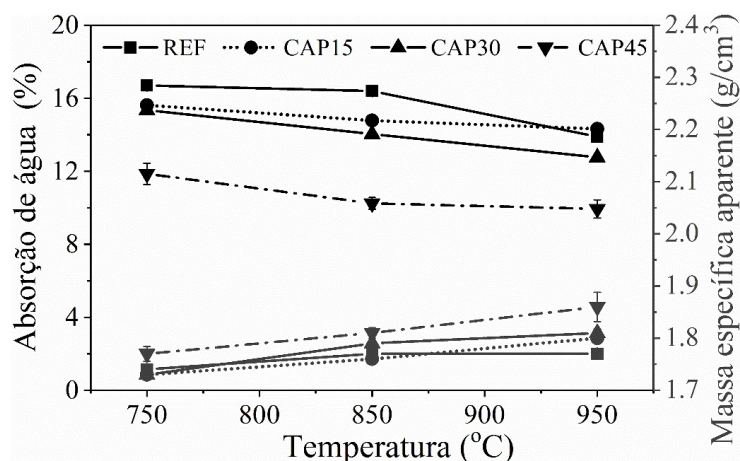
Os materiais cerâmicos não apresentaram retração linear a 750 °C (Figura 45) enquanto a 850 °C é observada retração linear entre 0,22% (CAP130) e 0,69% (CAP145). A 950 °C, a retração foi significativamente (teste t, $p < 0,05$) maior e variou de 1,26% (REF) a 2,24% (CAP145). Estes resultados indicam que acima desta temperatura ocorre a vitrificação das peças, reduzindo assim a porosidade e promovendo a aproximação das partículas (BARROS et al., 2017). A retração linear aumenta (Figura 45) com o aumento da temperatura de queima, atingindo o valor mais alto a 950 °C. Este efeito se deve à formação da fase líquida, de forma que a tensão superficial e a capilaridade regulam a aproximação das partículas reduzindo assim a porosidade (MONTEIRO; VIEIRA, 2004)

De acordo com a NBR 15310 Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaio (ABNT, 2009) para produção de telhas o valor poderá chegar a 6% de massa seca. Uma variação ótima, na retração de queima para tijolos e telhas, é menor que 1,5 %, sendo aceitável de 1,5 % a 3,0 % (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014). Com isso, pode-se concluir que, para as temperaturas de queimas utilizadas nesse estudo, todas as formulações satisfazem a essas recomendações, observando que para maiores teores de substituição do CAP1 e maiores temperaturas os valores do RLQ terão uma tendência a aumentar.

5.2.5.2. Absorção de água (AA) e Massa específica aparente (MEA)

A Figura 46 mostra os resultados de absorção de água e massa específica aparente de REF, CAP115, CAP130 e CAP145 após queima a 750, 850 e 950 °C. A análise de variância (ANOVA) encontram-se no Quadro 10 e o testes *Tukey* no Quadro 11 e Quadro 12 (Apêndice C) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e da temperatura. A absorção de água das amostras variou entre 9 e 17%, dentro dos limites especificados de $8 < AA < 25\%$ para produção de blocos e tijolos cerâmicos (ABNT, 2023) e para telhas $AA < 20\%$ (ABNT, 2005).

Figura 46 - Absorção de água e massa específica aparente dos materiais cerâmicos.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Os valores de absorção de água foram maiores para os materiais cerâmicos de REF, mas conforme o teor de CAP1 e a temperatura aumentaram, a absorção de água diminuiu (teste t, $p < 0,05$) (Figura 46). Para queima a 950 °C, valores de absorção de 14,32, 12,76 e 9,94% foram determinados para CAP115, CAP130 e CAP145, respectivamente, e 13,90% para a REF. A diferença (teste t, $p < 0,05$) observada para os materiais cerâmicos CAP130 e CAP145 se deve aos fundentes presentes nas matérias-primas que contribuem para o refinamento dos poros, reduzindo assim a absorção de água (SANTOS et al., 2002, PINHEIRO; HOLANDA, 2010, MEDEIROS et al., 2014). Os materiais cerâmicos do CAP145 tiveram a menor absorção de água (teste t, $p < 0,05$) em comparação com os outros (Figura 46).

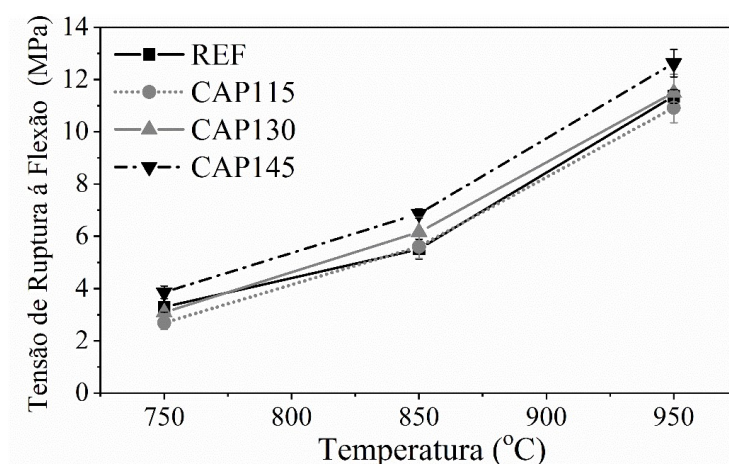
Nas temperaturas de queima estudadas, a massa específica aparente dos materiais cerâmicos variou entre 1,70 e 1,90 g/cm³. Esse resultado indica que, com o aumento da temperatura, a substituição da argila por CAP1 não alterou (teste t, $p < 0,05$) a densificação das amostras de cerâmica em relação à referência. A análise de variância (ANOVA) encontram-se no Quadro 13 e o testes Tukey no Quadro 14 e Quadro 15 (Apêndice C) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e da temperatura.

De acordo com Santos, (1992), a massa específica aparente da cerâmica vermelha deve ser inferior a 2,7 g/cm³. Portanto, os dados obtidos (Figura 46) mostram que todas as amostras estavam dentro da faixa estabelecida. No CAP145, a densificação mudou significativamente de 1,77 para 1,86 g/cm³ (teste t, $p < 0,05$) quando a temperatura de queima aumentou de 750 para 950 °C. Este efeito é explicado pelo preenchimento dos poros e pela formação substancial da fase vítrea, uma vez que contém grandes quantidades de óxidos fundentes presentes na argila e no CAP1.

5.2.5.3. Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A Figura 47 apresenta os dados de tensão de ruptura à flexão obtidos para CAP115, CAP130 e CAP145 após queima a 750, 850 e 950 °C. A resistência à flexão aumentou significativamente (teste t, $p < 0,05$) com a variação da temperatura e do teor de CAP dos materiais cerâmicos. A análise de variância (ANOVA) encontra-se no Quadro 16 e o testes *Tukey* no Quadro 17 e Quadro 18 (Apêndice C).

Figura 47 - Resistência à flexão obtida para REF, CAP115, CAP130 e CAP145



Fonte: (O AUTOR, 2021).

A 950 °C, em comparação com REF, a resistência à flexão de CAP115 atingiu 96%, enquanto CAP130 e CAP145 teve um acréscimo de 1% e 11%, respectivamente, em relação a cerâmica de REF.

O aumento da temperatura na produção dos materiais cerâmicos melhorou as propriedades mecânicas, reduzindo a absorção de água e aumentando a resistência à flexão e densidade (Figura 47). Essas características foram associadas à redução do encolhimento das peças após a queima (PINHEIRO; HOLANDA, 2010; SANTOS; SOUZA; HOLANDA, 2002; MEDEIROS et al., 2014). A densificação da cerâmica é influenciada por fontes fundentes como K_2O , CaO , MgO e Fe_2O_3 , que favorecem a formação da fase vítrea. O rearranjo de minerais argilosos liberam materiais fundentes, o que pode ter contribuído para a rápida vitrificação (BOUSSEN et al., 2016). A densificação também resulta da formação de mulita e espinélio, como mostra o DRX, que, em fases com porosidade reduzida, substituem a metacaulinita porosa em altas temperaturas (BACCOUR et al., 2008; MILHEIRO et al., 2005).

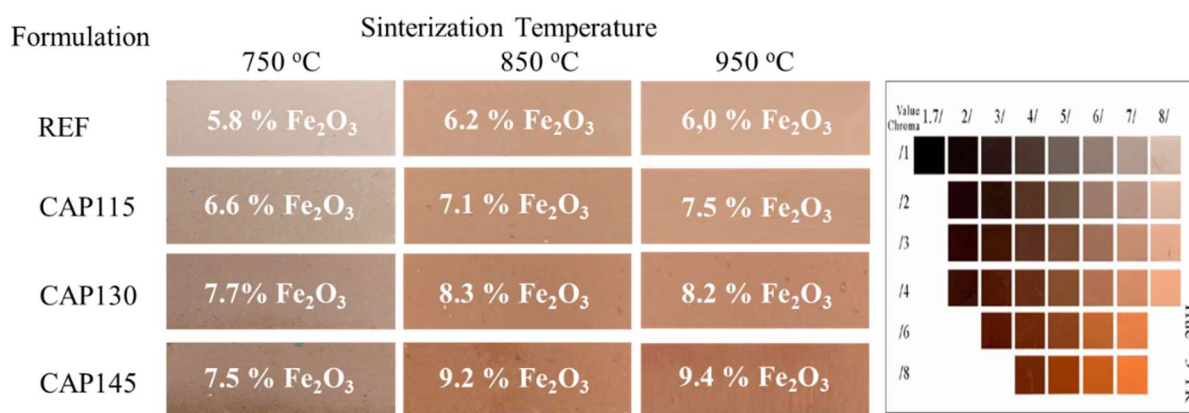
A resistência mínima à flexão de 2,0 MPa para tijolos cerâmicos, 5,5 MPa para blocos e acima de 6,5 MPa para telhas são recomendados por Santos (1992) e Kazmierczak (2010). De

acordo com estes critério, todas os materiais cerâmicos deste estudo podem ser utilizados para a produção de blocos e tijolos cerâmicos, embora apenas aquelas sinterizadas a 950 °C seriam adequadas para a fabricação de telhas. Este comportamento foi semelhante ao observado em outras investigações que coprocessaram até 40% em peso de CAP1 em materiais cerâmicos (BARROS et al., 2017; SANTOS; SOUZA; HOLANDA, 2002), embora a porosidade e a taxa de absorção fossem fatores limitantes nas cerâmicas produzidas por SANTOS et al., (2002). O desempenho foi superior às amostras produzidas a 950 °C em estudos anteriores, que encontraram um teor ideal de CAP de 15% em massa (MEDEIROS et al., 2014). Ao ultrapassar esse limite, os materiais cerâmicos apresentaram diminuição das propriedades mecânicas relacionadas à formação de poros decorrentes da descarbonatação dos compostos CAP.

5.2.5.4. Cor

A análise de cor foi realizada usando os diagramas de Munsell mostrados na Figura 48. A tonalidade da cor da cerâmica mudou significativamente com o aumento da temperatura. A 750 °C, a cerâmica foi classificada como 5YR 6/2 (cinza rosado) característica do tipo de argila utilizada, enquanto a 850 °C e 950 °C, a cor foi classificada como 5YR 6/4 (marrom avermelhado claro) (Figura 48). À medida que a substituição CAP1 aumenta, as peças cerâmicas apresentam uma tonalidade mais avermelhada a 850 e 950 °C devido à presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) nas amostras REF e CAP1 (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2014), como identificado no FRX de materiais cerâmicos.

Figura 48 - Diagrama de Munsell e amostras das formulações de referência, CAP115, CAP130 e CAP145.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

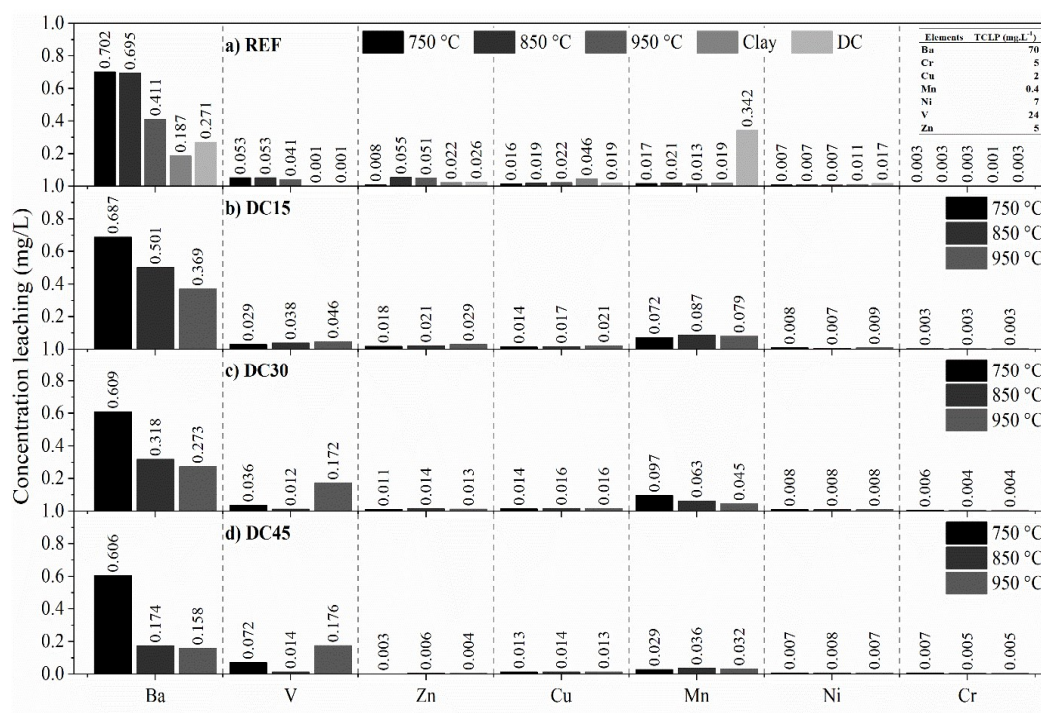
5.2.6. Análise de risco ambiental do material cerâmico

Amostras dos materiais cerâmicos foram preparadas usando a solução extratora 1 (pH < 5,0). Curvas de calibração foram determinadas para quantificação dos metais perigosos estudados (Al, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn).

A Figura 49 mostra os resultados dos testes de lixiviação dos materiais cerâmicos de REF, CAP115, CAP130 e CAP145.

Nenhum elemento tóxico foi lixiviado da argila e CAP1. Os teores médios de Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn lixiviados das matérias-primas ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios NBR 10004 (ABNT, 2004) e TCLP (USEPA, 1992), corroborando os resultados de FRX. Além disso, as quantidades lixiviadas dos materiais cerâmicos contendo CAP1 foram menores ou não variaram em relação ao REF (0% CAP1). Isso indica que esses metais foram solidificados ou transformados em óxidos metálicos de baixa solubilidade nos materiais cerâmicos contendo CAP1 durante o processo de queima.

Figura 49 - Dados de lixiviação dos materiais cerâmicos (REF, CAP115, CAP130 e CAP145).



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Para a amostra REF (0% CAP1) de 750 a 950°C, a lixiviação de Ba, V e Zn parece diminuir com o aumento da temperatura de queima, o que torna os materiais mais compactos e a dissolução mais difícil (MACHADO et al., 2011). A lixiviação de Cr, Cu, Mn, Ni permaneceu praticamente inalterada com o aumento da temperatura de queima (Figura 49). Para materiais cerâmicos contendo CAP1, a lixiviação de Ba, Mn e Zn diminuiu com o aumento da

temperatura e do teor de CAP1, enquanto Cr, Cu, Ni permaneceram praticamente inalterados (Figura 49). Também observamos que em materiais cerâmicos contendo CAP1, a lixiviação do V aumentou ligeiramente com o aumento do teor e da temperatura. Os resultados obtidos na solubilização dos materiais cerâmicos em relação ao limite máximo permitido pela NBR 10004 (ABNT, 2004) e TCLP (USEPA, 1992) são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Dados de solubilização dos materiais cerâmicos de REF, CAP115, CAP130 e CAP145.

	Temperatura de queima (°C)												NBR 10004 TCLP
	750 °C				850 °C				950 °C				
	Teor de CAP1 (%)												
	0	15	30	45	0	15	30	45	0	15	30	45	
Solubilização com água (mg/L)													
Al	0.14	0.04	0.02	<0.01	0.06	<0.01	0.01	0.05	0.09	<0.01	0.03	0.01	0.75
Ba	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	100
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5
Cu	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	25
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	20
V	0.25	0.36	0.22	0.19	0.22	0.19	0.16	0.12	0.18	0.13	0.12	0.13	24
Zn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	250

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Os resultados de solubilização de Al, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn ficaram todos abaixo do valor estabelecido pela TCPL (USEPA, 1992). Portanto, os materiais cerâmicos estudados são classificados como materiais não perigosos (classe II) enquanto suas características físicas, químicas e biológicas não forem significativamente alteradas a ponto de representar uma ameaça à saúde e ao meio ambiente.

As concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) dos materiais cerâmicos antes e após o procedimento de lixiviação são apresentadas na Tabela 25.

De acordo com os resultados da Tabela 25 nota-se que os óxidos majoritários como SiO₂ tiveram uma retenção entre 86-99,40%, enquanto o Al₂O₃ apresentou aumento na concentração após a lixiviação e retenção superior a 100%, pois este óxido apresenta-se como majoritário no CAP1. Alguns óxidos diminuem de concentração como Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, P₂O₅, BaO, CaO, ZrO₂, SO₃, Cr₂O₃, ZnO e CuO, que indica que estes foram lixiviados na cerâmica o que corrobora com os ensaios de lixiviação da Figura 49, no qual os elementos Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios NBR 10004 (ABNT, 2004) e TCLP (USEPA, 1992).

Tabela 25 - Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) dos materiais cerâmicos antes e após o procedimento de lixiviação

	Referência (REF)									CAP115								
	750 °C Antes	750 °C depois	R (%)	850 °C Antes	850 °C depois	R (%)	950 °C Antes	950 °C depois	R (%)	750 °C Antes	750 °C depois	R (%)	850 °C Antes	850 °C depois	R (%)	950 °C Antes	950 °C depois	R (%)
SiO ₂	64,57	62,16	96,27	64,85	62,22	95,94	66,01	64,12	97,14	65,02	63,27	97,30	64,73	56,27	86,93	64,42	64,03	99,39
Al ₂ O ₃	21,94	26,91	122,67	21,06	25,04	118,92	20,06	25,74	128,34	21,25	25,95	122,11	21,14	22,15	104,78	21,13	25,27	119,59
Fe ₂ O ₃	5,59	3,65	65,30	6,15	4,56	74,08	6,02	3,93	65,35	6,59	3,79	57,48	7,14	3,58	50,07	7,51	4,03	53,72
K ₂ O	2,45	2,03	83,04	2,51	2,20	87,60	2,52	2,11	83,73	2,47	2,10	85,18	2,75	1,95	71,05	2,75	2,17	79,08
TiO ₂	1,75	1,31	75,09	1,71	1,19	69,62	1,62	1,37	84,60	1,61	1,25	77,71	1,75	1,17	66,71	1,73	1,40	80,89
MgO	0,34	0,55	160,32	0,37	0,58	156,76	0,37	0,58	157,23	0,46	0,79	171,06	0,51	0,69	134,63	0,54	0,56	102,93
P ₂ O ₅	0,18	0,18	97,34	0,15	0,15	99,29	0,16	0,16	98,60	0,18	0,16	89,62	0,19	0,14	73,68	0,16	0,16	99,87
BaO	0,12	0,07	56,78	0,12	0,07	61,97	0,11	0,08	72,72	0,12	0,07	62,13	0,16	0,08	51,37	0,14	0,09	63,38
CaO	0,11	0,05	44,25	0,12	0,06	50,00	0,14	0,06	42,26	0,31	0,18	58,06	0,41	0,23	56,10	0,44	0,24	54,74
ZrO ₂	0,07	0,03	42,86	0,07	0,02	33,86	0,07	0,03	42,26	0,06	0,02	39,50	0,07	0,02	25,00	0,07	0,03	41,43
SO ₃	0,07	0,03	41,72	0,08	0,04	48,75	0,07	0,03	42,85	0,05	0,02	40,00	0,13	0,02	17,36	0,07	0,02	22,69
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	64,89	0,03	0,02	51,93	0,03	0,02	65,73	0,02	0,02	79,67	0,03	0,02	50,63	0,03	0,02	66,83
ZnO	0,01	0,00	-	0,01	0,01	-	0,01	0,00	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-
CuO	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-
Others	0,1	0,31	-	0,14	0,46	-	0,14	0,36	-	0,17	0,49	-	0,21	0,46	-	0,21	0,37	-
Fondants (%)	10,13	7,54		10,74	8,53		10,53	8,00		11,13	7,93		12,15	7,38		12,53	8,16	
LOI (%)		2,66			2,02			1,40			1,64			0,73			0,75	

Tabela 25 - Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) dos materiais cerâmicos antes e após o procedimento de lixiviação (continuação)

	CAPI30									CAPI45								
	750 °C Antes	750 °C depois	R (%)	850 °C Antes	850 °C depois	R (%)	950 °C Antes	950 °C depois	R (%)	750 °C Antes	750 °C depois	R (%)	850 °C Antes	850 °C depois	R (%)	950 °C Antes	950 °C depois	R (%)
SiO ₂	64,35	61,43	95,46	62,28	63,21	101,49	64,15	62,32	97,15	63,68	60,69	95,31	62,61	61,99	99,02	63,42	62,22	98,11
Al ₂ O ₃	20,14	23,79	118,14	21,51	24,18	112,40	20,26	22,35	110,29	20,78	23,11	111,21	19,77	23,31	117,89	18,71	22,10	118,11
Fe ₂ O ₃	7,68	5,58	72,64	8,33	5,29	63,55	8,22	6,49	79,01	7,51	5,66	75,35	9,19	5,91	64,36	9,39	7,13	75,98
K ₂ O	2,62	2,47	94,42	2,83	2,42	85,37	2,9	2,72	93,66	2,72	2,50	91,96	3,11	2,57	82,51	2,92	2,87	98,42
TiO ₂	1,61	1,40	86,83	1,67	1,50	89,52	1,63	1,56	96,01	1,71	1,31	76,66	1,61	1,30	80,90	1,48	1,50	101,49
MgO	0,65	0,97	149,32	0,67	0,73	108,32	0,71	0,95	133,82	0,53	0,76	143,40	0,95	1,26	132,82	0,97	1,14	117,86
P ₂ O ₅	0,15	0,14	93,34	0,18	0,17	96,26	0,14	0,13	92,85	0,16	0,14	90,08	0,18	0,17	94,38	0,17	0,17	100,00
BaO	0,09	0,09	100,00	0,15	0,10	69,31	0,14	0,11	79,59	0,14	0,09	63,24	0,12	0,09	78,65	0,11	0,09	85,04
CaO	0,51	0,51	100,00	0,76	0,30	40,13	0,77	0,61	79,72	0,44	0,38	86,36	1,07	0,68	63,60	1,17	0,73	62,62
ZrO ₂	0,06	0,03	47,83	0,07	0,03	45,14	0,07	0,03	47,61	0,07	0,03	38,14	0,08	0,03	32,66	0,06	0,03	53,02
SO ₃	0,09	0,04	45,08	0,19	0,02	11,46	0,1	0,03	30,84	0,06	0,05	87,26	0,17	0,05	29,63	0,51	0,05	9,16
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	74,99	0,03	0,02	69,97	0,04	0,02	49,25	0,03	0,02	54,58	0,04	0,02	49,92	0,03	0,02	69,59
ZnO	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-
CuO	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-
Others	0,23	0,58	-	0,3	0,57	-	0,33	0,59	-	0,21	0,62	-	0,38	0,72	-	0,4	0,64	-
Fondants (%)	12,56	10,42		13,50	9,93		13,46	11,73		12,47	10,70		14,86	11,04		14,76	12,65	
LOI (%)		1,76			0,99						1,95			0,65			0,59	

5.2.7. Conclusões parciais da produção dos materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos de REF, sem CAP1, e aquelas contendo CAP1 parcialmente substituindo argila consistem principalmente de quartzo, caulinita, ilita, hematita, mulita primária e espinélio, enquanto o teor de quartzo cristalino é o mais alto. Com o aumento do teor de CAP1 e da temperatura de queima, a caulinita se transforma em metacaulinita com baixa cristalinidade (acima de 750 °C) e posteriormente em espinélio com ocorrência de sílica amorfa (850 e 950 °C). A ilita tornou-se mulita primária (950 °C). As demais fases não se alteraram nas condições estudadas, conforme observado no DRX e TG/DTG. Os resultados de FTIR indicaram uma tendência semelhante à análise qualitativa do DRX, com as principais fases do quartzo, caulinita, feldspato, hematita e mulita primária, identificadas nas bandas.

Em comparação com REF, a absorção de água dos materiais cerâmicos com CAP1 foi significativamente menor nas temperaturas estudadas (750, 850 e 950 °C). A 950 °C, a absorção de água das amostras CAP130 e CAP145 diminuiu 8% e 28%, respectivamente, em comparação com REF e dentro dos limites especificados para a produção de tijolos, blocos e telhas.

A resistência à flexão aumentou significativamente nas amostras CAP130 e CAP145 em comparação com REF em 750, 850 e 950 °C. Essa propriedade mecânica está associada à baixa absorção de água e ao aumento da retração linear com o aumento da temperatura e do teor de CAP1.

A cor dos materiais cerâmicos mudou significativamente com o aumento da reposição do CAP1 e da temperatura, promovendo tons mais avermelhados, devido ao teor relativamente elevado de ferro das matérias-primas.

Os teores médios de Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn avaliados na lixiviados das matérias-primas ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios TCLP (USEPA, 1992), corroborando os resultados de FRX. As quantidades lixiviadas dos materiais cerâmicos com 15, 30 e 45% de CAP1 foram menores ou não variaram em relação ao REF. Verificando que esses metais foram solidificados ou transformados em óxidos metálicos de baixa solubilidade nos materiais cerâmicos contendo CAP1 durante o processo de queima. O teste de solubilização classificou os materiais cerâmicos como não perigosas e inertes.

Considerando os resultados apresentados pode-se incorporar até 45% do teor de CAP1 na produção de materiais cerâmicos (tijolos, blocos e telhas) com temperaturas de queima entre 750 e 950 °C. Atendendo assim o objetivo da pesquisa.

5.3 ETAPA 3 - PRODUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO COM SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)

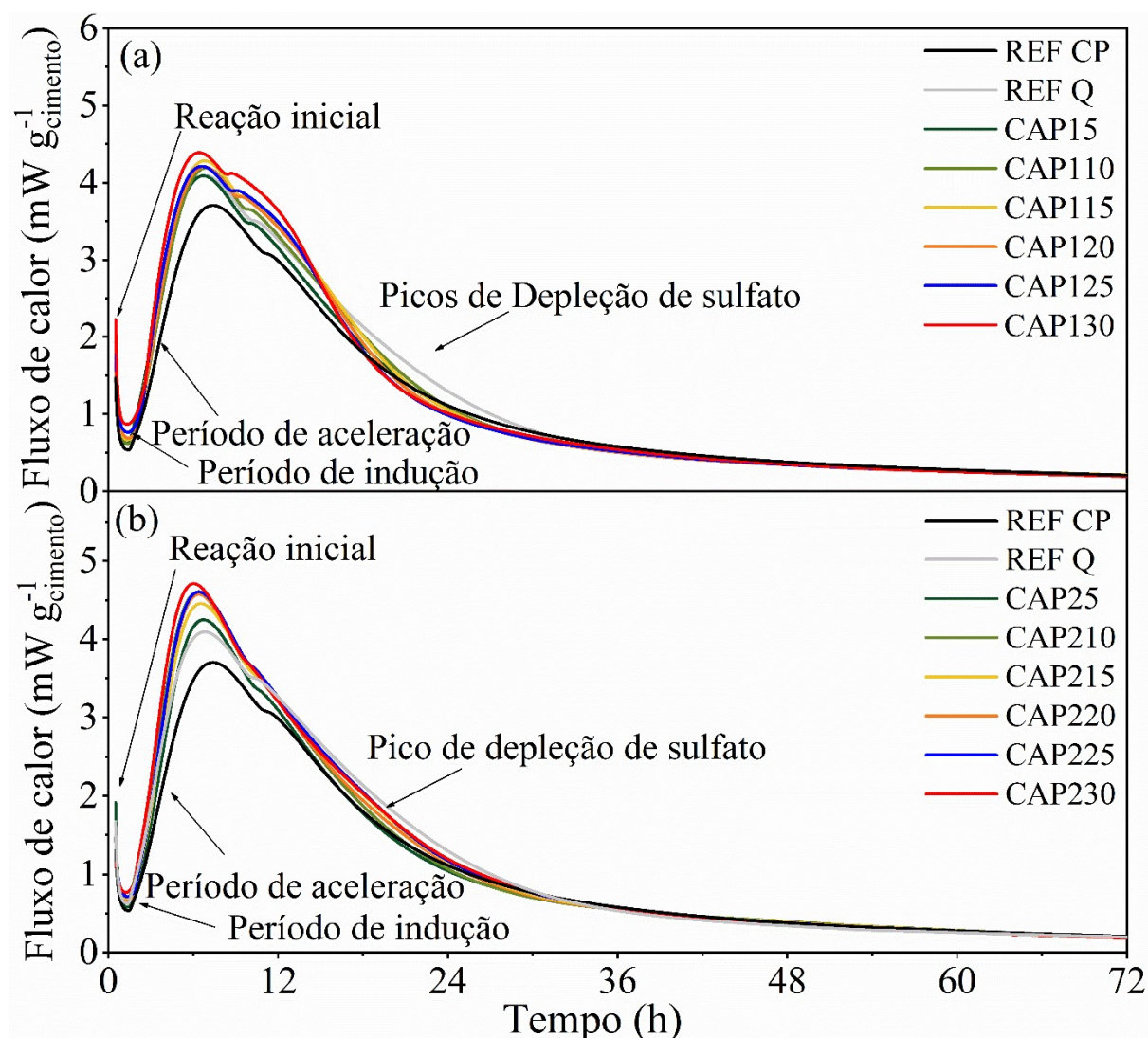
Os resultados dessa parte experimental serão publicados no artigo “Effect of residual gravel based on n-paraffin fluid as a partial replacement of cement” a ser submetido na revista *Sustainable Materials and Technologies*” e serão discutidos a seguir.

5.3.1. Calorimetria isotérmica das pastas de cimentos

O fluxo de calor durante a hidratação do cimento é medido por calorimetria isotérmica, como segue: a primeira etapa chamada de período inicial (ou pré indução) é caracterizada pelo rápido crescimento na liberação de calor gerado pela dissolução do C_3S (Ca_3SiO_5), C_3A (Ca_3AlO_6), sulfatos de cálcio e alcalinos. Dura alguns minutos, durante os quais os íons K^+ , Na^+ , SO_4^{-2} e Ca^{+2} são liberados no meio, com uma contribuição adicional do calor de formação da etringita do C_3A . Na próxima etapa (período de indução), o calor liberado pela reação diminui. Nesta etapa, as concentrações dos íons Ca^{+2} e OH^- na fase líquida são maximizadas e, posteriormente, diminuídas. A concentração de SO_4^{-2} permanece constante porque, à medida que esse íon é liberado pela dissolução do sulfato de cálcio, ele é consumido pela formação da etringita. Nesta fase, a hidratação do C_2S (Ca_2SiO_4) é pequena (PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2021). Na terceira etapa, chamada de período de aceleração, as reações se aceleram, com a precipitação do hidróxido de cálcio (CH) e $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8(H_2O)$ (C-S-H). O fluxo de calor aumenta com o tempo de hidratação e os picos de liberação de calor, resultantes da hidratação do C_3S , quando C-S-H é formado. Além disso, hidratação do C_2S , precipitação de hidróxido de cálcio (CH), dissolução completa de sulfato de cálcio e formação de etringita ocorrem durante este período. Após 72 horas de hidratação, a reação desacelera iniciando o período de desaceleração, quando a taxa de solubilização das fases anidras diminui, reduzindo gradativamente a taxa de liberação de calor (BULLARD et al., 2011). Dados sobre a taxa de calor liberado podem ser usados para avaliar a reatividade do cimento e monitorar possíveis variações de produção (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Os resultados de hidratação das pastas de cimentos com diferentes teores de CAP1 e CAP2 são apresentados na Figura 50. Observa-se um prolongamento do tempo de dissolução (minutos iniciais) com o aumento do teor de CAP. Tal efeito é atribuído ao maior percentual de sulfato de cálcio disponível para dissolução em íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} . O pico principal de hidratação ocorre por volta de 8 horas após o início do ensaio. Esse, por sua vez, é atribuído à hidratação dos silicatos e aluminatos, formando silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e etringita.

Figura 50 - Fluxo de calor nas primeiras 72 horas de pastas de cimento (20 °C) (a) pastas com CAP1 e (b) pastas com CAP2.



Fonte: (O AUTOR, 2022).

Durante as reações iniciais das pastas de cimento contendo CAP observam-se fluxo de calor maiores quando comparadas às referências (Figura 50). Tal efeito pode ser justificado pelo maior percentual de sulfato de cálcio disponível para dissolução em SO_4^{2-} e Ca^{+2} , pela mudança no empacotamento das partículas e nucleação heterogênea do sistema cimentício (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). O CAP1 e o CAP2 aceleraram a cinética de hidratação nas primeiras horas (até cerca de 7 h) em comparação com a pasta REF CP, encurtando o período de indução em até 1h21min e 1h6min, para o CAP130 e CAP230, respectivamente (Tabela 26 e Tabela 27). Vale ressaltar que o fluxo de calor no início do período de aceleração foi maior para as pastas de cimentos com CAP1 e CAP2 em relação às pastas de referência (Figura 50), comportamento atribuído ao efeito filler (BULLARD et al., 2011; SCHÖLER et

al., 2017). A análise da calorimetria indica que as pastas de cimento com CAP1 e CAP2 apresentaram formação de C-S-H e etringita um pouco maior no pico principal de hidratação entre 6 e 8 horas.

Tabela 26 - Parâmetros de hidratação de CAP1 e pastas de cimento de referência obtidos por calorimetria isotérmica.

Parâmetros	REF CP	REF Q	CAP15	CAP110	CAP115	CAP120	CAP125	CAP130
Fluxo de calor em 30 min ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	1,47	1,67	1,40	1,49	1,72	1,78	1,93	2,22
Início de pega (h)	1,77	3,56	3,30	3,29	3,19	3,11	3,04	2,81
Fim de pega (h)	7,38	6,82	6,68	6,90	6,77	6,75	6,59	6,40
Duração do período de indução (h)	2,93	1,98	1,93	2,06	1,88	1,95	1,75	1,59
Duração do período de aceleração (h)	3,98	5,78	4,41	4,17	4,23	4,23	4,44	4,10
Máximo fluxo de calor ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	3,70	4,08	4,08	4,19	4,28	4,20	4,21	4,39
Calor de hidratação em 24h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	191,1	208,1	207,8	214,6	219,8	215,1	216,0	223,9
Calor de hidratação em 48 h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	245,4	260,5	257,7	263,6	268,7	262,9	264,3	274,1
Calor de hidratação em 72 h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	269,6	283,6	281,6	287,2	292,3	285,7	286,7	296,3

Fonte: (O AUTOR, 2022).

Em comparação com REF CP, o fluxo de calor máximo da pasta CAP130 e CAP230 aumentou em $0,69 \text{ mW/g}_{\text{cimento}}$ (17%) e $1,01 \text{ mW/g}_{\text{cimento}}$ (28%) (Tabela 26 e Tabela 27), respectivamente, atribuído ao efeito de nucleação gerado pelo maior percentual de CAP nas pastas. Nesse contexto, os resultados apresentados sugerem que as pastas de cimento com CAP podem apresentar nucleação de C-S-H ao redor das partículas CAP1 e CAP2 (BERODIER, E. ; SCRIVENER, 2014), ao contrário das pastas REF Q e REF CP. Isso se deve à influência da granulometria ($D_{50\%}$) do CAP1 e CAP2 (Tabela 14) uma vez que a mesma energia de mistura foi aplicada às pastas.

Os resultados indicam que à medida que o percentual do CAP1 aumenta, a reação de hidratação das pastas de cimento é acelerada, aumentando a taxa de reação durante o período de aceleração e o fluxo máximo de calor (Tabela 26), assim como o CAP2 (Tabela 27). Esse comportamento é atribuído ao efeito filler em estudos com cimento (SCHÖLER et al., 2017) e pastas contendo zeólitas (BURRIS; JUENGER, 2016).

Tabela 27 - Parâmetros de hidratação de CAP2 e pastas de cimento de referência obtidos por calorimetria isotérmica.

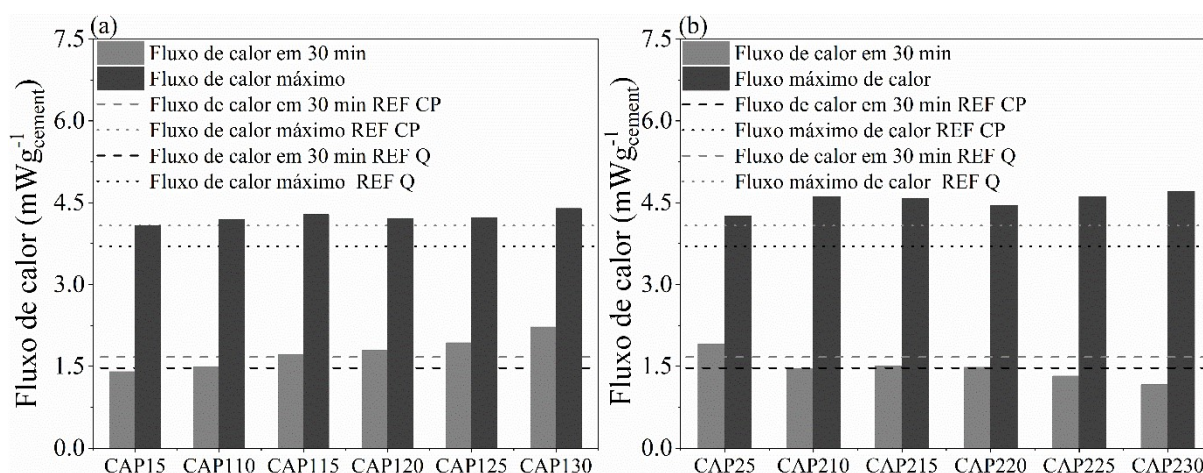
Parâmetros	REF CP	REF Q	CAP25	CAP210	CAP215	CAP220	CAP225	CAP230
Fluxo de calor em 30 min ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	1,47	1,67	1,91	1,46	1,51	1,48	1,33	1,16
Início de pega (h)	1,77	3,56	1,73	1,66	1,78	1,95	1,97	1,95
Fim de pega (h)	7,38	6,82	6,74	6,26	6,38	6,52	6,38	6,04
Duração do período de indução (h)	2,93	1,98	2,34	2,05	1,94	1,92	1,89	1,83
Duração do período de aceleração (h)	3,98	5,78	3,95	3,88	3,98	4,39	4,05	3,96
Máximo fluxo de calor ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	3,70	4,08	4,25	4,60	4,57	4,45	4,61	4,71
Calor de hidratação em 24h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	191,1	208,1	204,2	218,9	219,5	219,7	224,2	227,6
Calor de hidratação em 48 h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	245,4	260,5	255,5	270,6	271,8	272,9	278,2	281,6
Calor de hidratação em 72 h ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	269,6	283,6	279,1	295,3	295,8	297,3	302,1	304,2

Fonte: (O AUTOR, 2022).

A presença do resíduo é responsável pelo efeito de preenchimento e nucleação do C-S-H (ANTONI et al., 2012; BERODIER, E.; SCRIVENER, 2014; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; OEY et al., 2013). Outros autores também relataram que o efeito de nucleação de partículas pode interferir mais fortemente na hidratação de aluminatos em comparação com silicatos (BERODIER, E. ; SCRIVENER, 2014).

Os fluxos de calor inicial e máximo são maiores para as pastas de cimento contendo CAP em comparação com as pastas de referência (Figura 51).

Figura 51 - Fluxo de calor inicial (30 min) e máximo de pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2

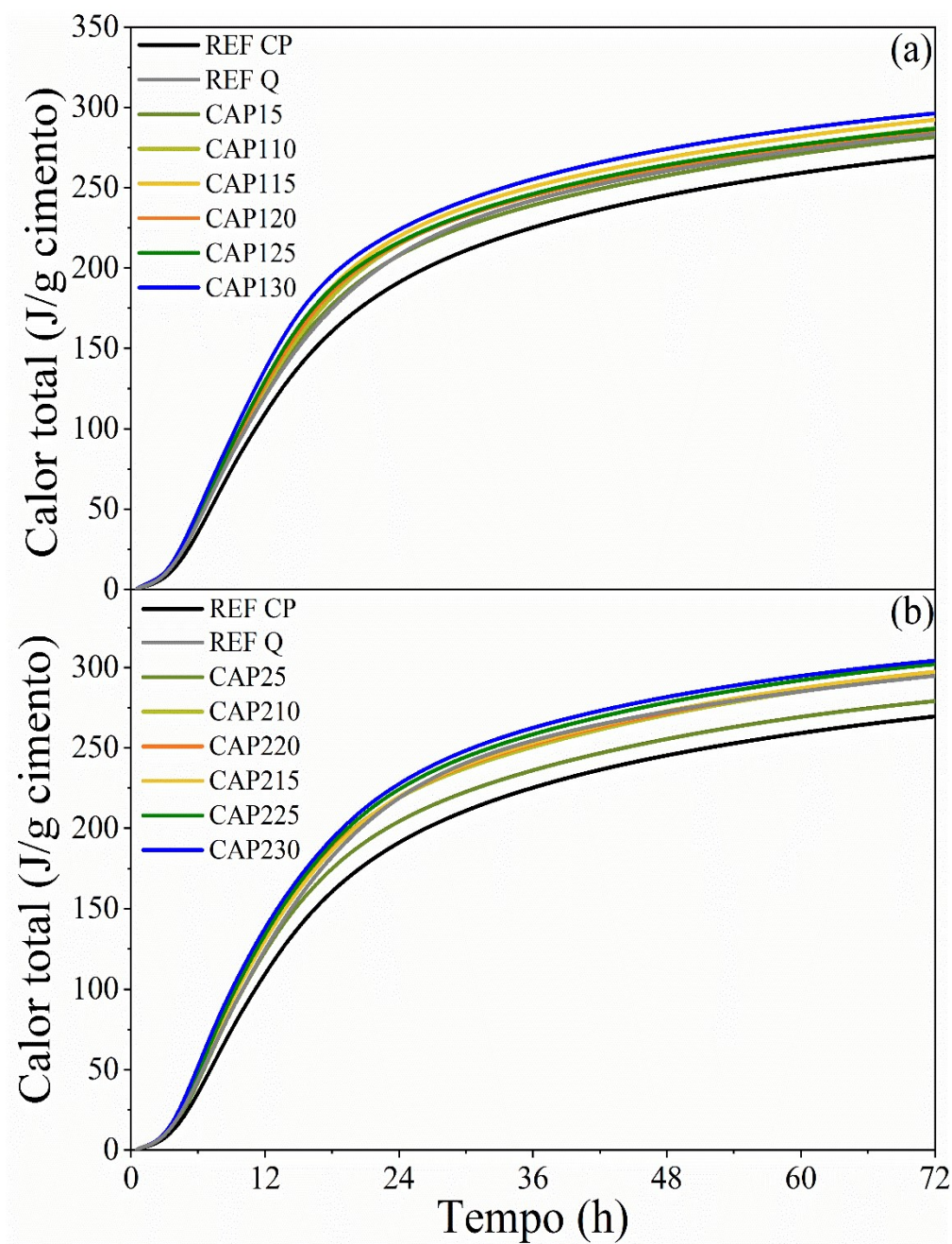


Fonte: (O AUTOR, 2022).

O aumento da adsorção de Ca^{+2} na superfície das partículas CAP1 e CAP2 resulta em uma dissolução acelerada de C_3S e crescimento/aumento de C-S-H (SNELLINGS et al., 2010).

A Figura 52 mostram a evolução do calor acumulado. Em comparação com as pastas de referência, com o aumento da substituição do CAP1 e CAP2 nas pastas de cimentos aumentou o fluxo de calor ao longo das 72 horas. A evolução do calor acumulado após 24, 48 e 72 h de hidratação é mostrada na Tabela 26 e Tabela 27.

Figura 52 - Calor acumulado de 72 h durante a calorimetria isotérmica das pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2 (20°C).

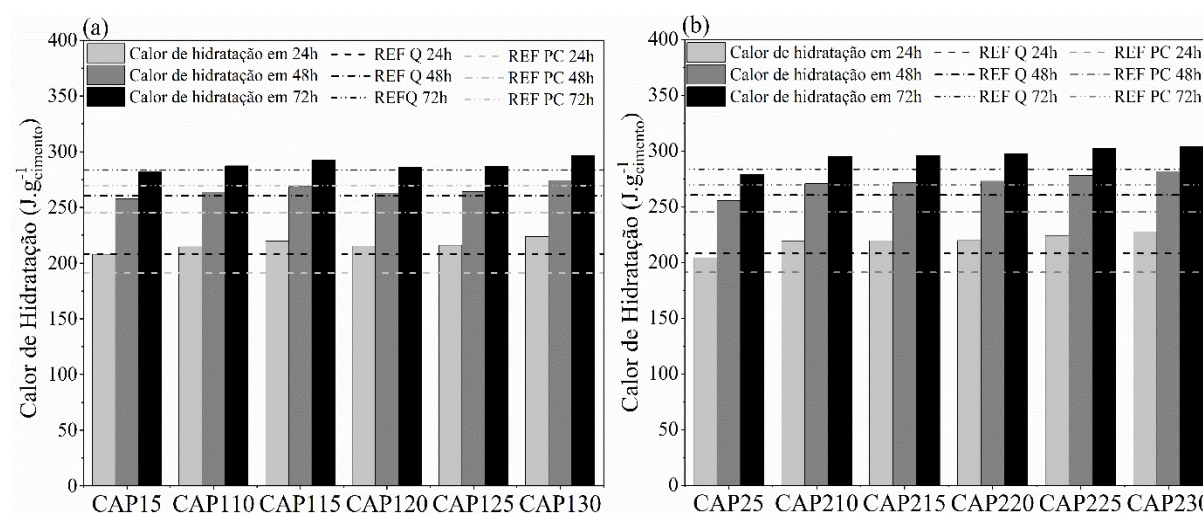


Fonte: (O AUTOR, 2022).

Nas pastas de cimentos com CAP1, a redução do $D_{50\%}$ do CAP1 aumentou o calor total acumulado ao longo de 72 horas, evidenciando sua ação aceleradora no processo de hidratação do cimento (Figura 52a), o mesmo ocorrendo com o CAP2 (Figura 52b). A calorimetria indicou que a formação de C_3S e etringita no principal pico de hidratação se intensificou nas pastas de cimentos contendo CAP1 e CAP2 em comparação com as pastas de referências.

A Figura 53 também mostra que o calor acumulado em 72 horas de hidratação aumentou à medida que a substituição do CAP1 e CAP2 aumentou nas pastas, o que pode ser atribuído ao efeito de diluição que aumenta a hidratação do cimento e ao efeito de nucleação. O beneficiamento do CAP1 e CAP2 foi essencial para aumentar o calor de hidratação durante 24, 48 e 72 horas, mas foi ainda mais expressivo para as pastas CAP130 e CAP230 (Figura 53).

Figura 53 - Evolução do calor de hidratação após 24, 48 e 72 horas de pastas de cimento (a) CAP1 e (b) CAP2 (20°C).



Fonte: (O AUTOR, 2022)

5.3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As principais frequências responsáveis pelo espectro de absorção das pastas de cimentos são: as ligações do hidrogênio dos grupos estruturais OH, as vibrações Si-O e Al-O nas subcamadas tetraédricas e octaédricas e outros óxidos minerais associados, conforme apresentado na Tabela 28.

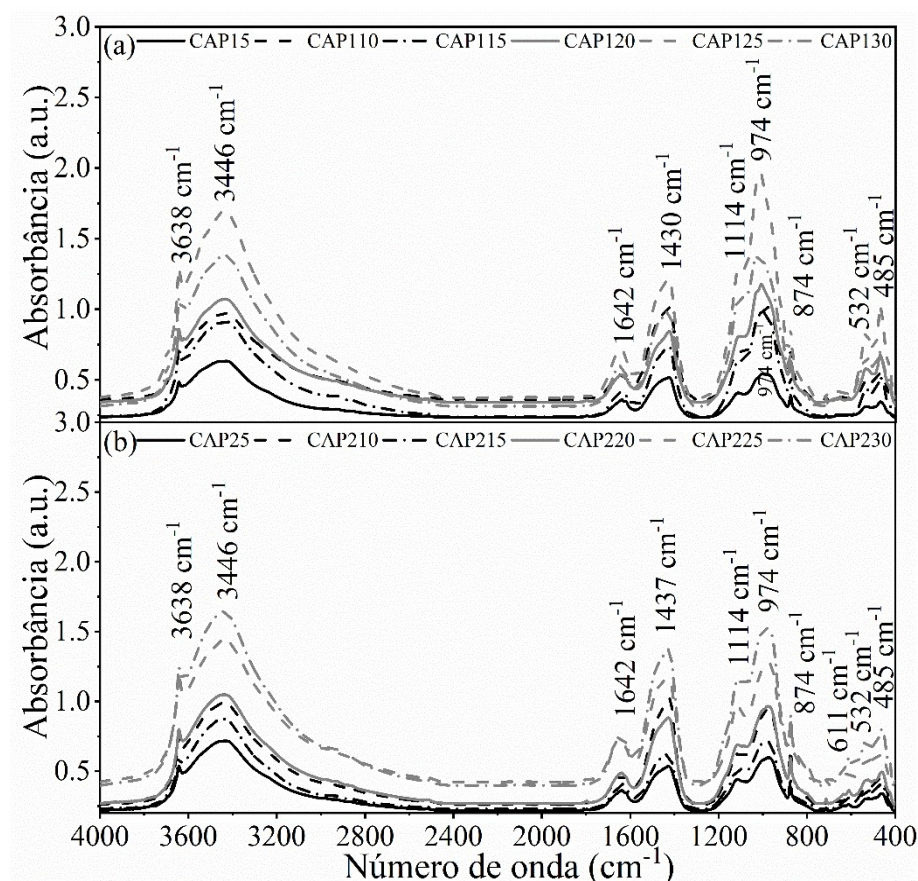
Tabela 28 - Atribuições referentes às vibrações nos espectros dos cimentos hidratados

Efeitos	Banda (cm ⁻¹)	Referências
Estiramento O-H, Ca(OH) ₂	3638	1,2,4
Estiramento O-H, H ₂ O	3446	5
Deformação H-O-H, H ₂ O	1642	2
Estiramento ν^3 CO ₃ ⁻² , Ca(CO) ₃ amorfo	1430 -1437	1,2,4,5
ν_3 S-O, SO ₄ ⁻² em etringita	1114	4
Estiramento ν_3 Si-O, SiO ₄ ⁻² C-S-H	974	3,5
Deformação ν_2 O-C-O, calcita	874	1,4
ν_4 S-O, SO ₄ ⁻² em etringita	611	4
Vibração Al-O-Si, C-A-S-H, C-A-H	485	5
Deformação ν_4 O-Si-O, C-S-H		1,2

Fontes: (TORRES-CARRASCO et al., 2017)¹, (YLMÉN; JÄGLID, 2013)², (HORGNIÉS et al., 2013)³, (GOVINDARAJAN; GOPALAKRISHNAN., 2011)⁴, (DENG et al., 2002)⁵.

Os espectros de FTIR das pastas de cimento com CAP1 e CAP2 e as atribuições das bandas estão apresentadas na Figura 54.

Figura 54 - Espectros FTIR de amostras de pasta de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2. Atribuições de banda: O-H, Ca(OH)₂(3638 cm⁻¹), O-H, H₂O(3446 e 1642 cm⁻¹), ν^3 CO₃⁻²(1430, 1437 cm⁻¹), ν_3 S-O, SO₄⁻²(1114 cm⁻¹), Si-O, SiO₄⁻²(974 cm⁻¹), ν_2 O-C-O(874 cm⁻¹), ν_4 S-O, SO₄⁻²(611 cm⁻¹) e Al-O-Si, ν_4 O-Si-O(485 cm⁻¹).



Fonte: Autor (2022)

Os espectros das amostras indicam a ocorrência de bandas comumente atribuídas aos produtos de hidratação das pasta de cimento contendo CAP1 e CAP2, como por exemplo, banda em 3638 cm^{-1} referente à vibração O-H em hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (TORRES-CARRASCO et al., 2017). As bandas em 3446 e 1642 cm^{-1} correspondem ao alongamento e flexão da ligação de O-H da molécula de H_2O (GOVINDARAJAN; GOPALAKRISHNAN, 2012; YLMÉN; JÄGLID, 2013).

Um banda larga em 1430 cm^{-1} (CAP1) e 1437 cm^{-1} (CAP2) está relacionado a presença de $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ amorfo (Figura 54), com assimetria nas ligações de C-O do grupo $\nu_3\text{CO}_3^{-2}$ (GOVINDARAJAN; GOPALAKRISHNAN, 2012; YLMÉN; JÄGLID, 2013). A banda presente em 1114 cm^{-1} (ν_3) é referente ao grupo SO_4^{-2} , associado à presença de etringita (DENG et al., 2002). Uma banda larga centrada em 974 cm^{-1} , que está associada à tensão assimétrica das ligações Si-O dos grupos SiO_4 da alita (C_3S) e da belita beta ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) (DENG et al., 2002; TORRES-CARRASCO et al., 2017), aparece deslocada para maiores frequências centradas em 974 cm^{-1} . Tal efeito decorre do alongamento assimétrico (ν_3) em fases SiO_4 presentes no C-S-H. De acordo com Torres-Carrasco et al., (2017) a banda aguda em 875 cm^{-1} é referente à calcita (deformação das ligações O-C-O). Esta pode ser atribuídas à constituição das pastas, por exemplo, pela presença do CAP1 e CAP2, bem como pela carbonatação antecipado devido ao manuseio e/ou armazenamento das pastas de cimentos.

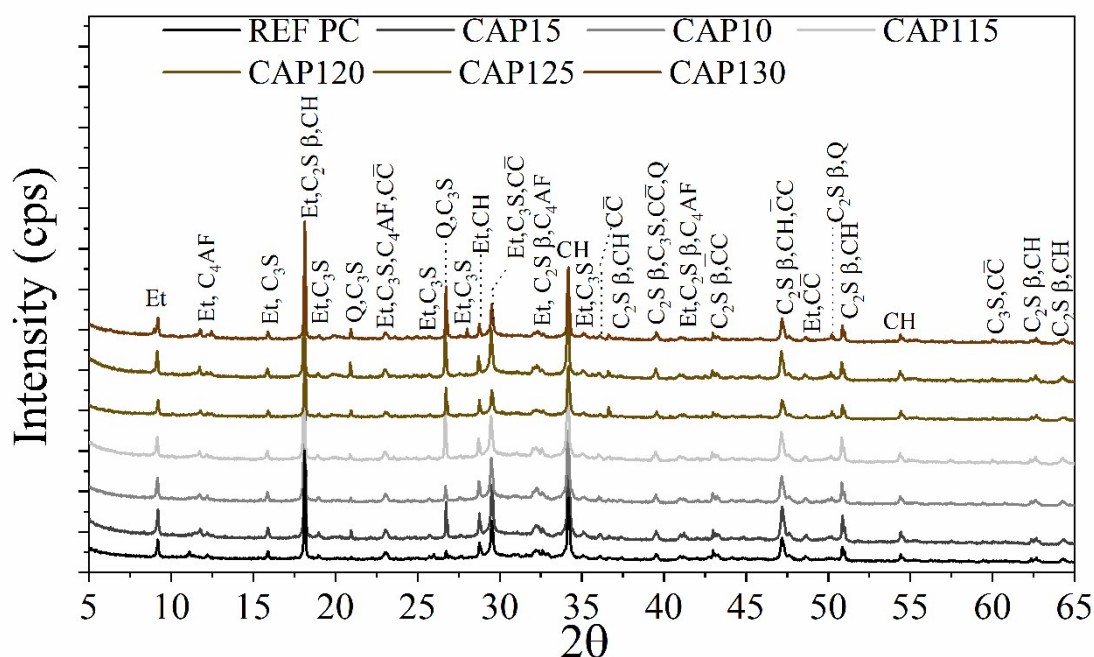
A banda em 485 cm^{-1} pode indicar a vibração de ligações Al-O-Si, atribuída à presença de aluminatos e aluminosilicatos (Figura 54). Por outro lado, Torres-Carrasco et al., (2017) também associaram essa banda à deformação de ligações O-Si-O corresponde às vibrações de Si-O em quartzo, corroborando as fases encontradas no DRX.

5.3.3. Difratometria de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

Os dados de difratometria das pastas de cimento da referência REFCP e com CAP1(5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) e CAP2(5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) com idade de 28 dias são apresentadas na Figura 55 e Figura 56, respectivamente.

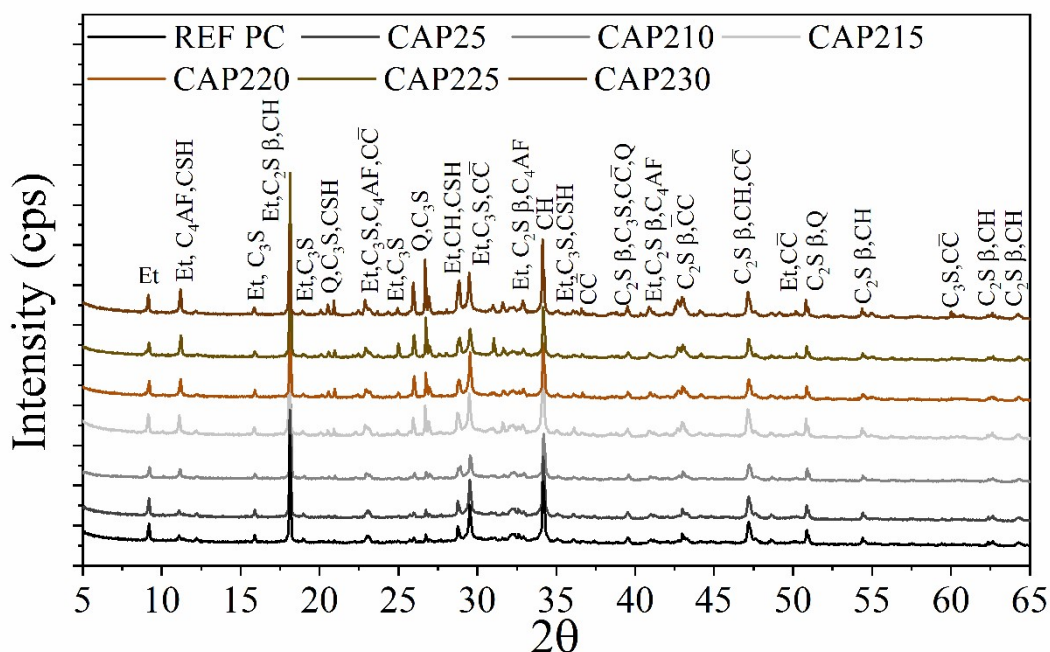
Nos difratogramas de raio-X, na Figura 55 e Figura 56, foram identificadas as fases de cimento hidratado e anidro essencialmente composta pelas fases portlandita (CH), etringita (Et), belita beta ($\text{C}_2\text{S } \beta$), alita (C_3S), ferrita (C_4AF) e calcita " $(\text{C} \text{ } \text{C}^-)$ ". Nas pastas com CAP1 e CAP2 foram encontradas o quartzo (Q).

Figura 55 - Difratograma de raios-X das pastas de cimento contendo CAP1 aos 28 dias (Et: Etringita; CH: Portlandita; C $\bar{C}$: Calcita; Q: Quartzo; C₂S β : Belita β ; C₃S: Alita; C₄AF: Ferrita).



Fonte: (O AUTOR, 2022).

Figura 56 - Difratograma de raios-X das pastas de cimento contendo CAP2 aos 28 dias (Et: Etringita; CH: Portlandita; C $\bar{C}$: Calcita; Q: Quartzo; C $_2$ S β : Belita b; C $_3$ S β : Alita; C $_4$ AF: Ferrita).



Fonte: (O AUTOR, 2022).

Nas Figura 55 e Figura 56 ocorreram alterações muito leves nas intensidades dos picos da fase da etringita (Et) em $2\theta = 9,12^\circ$, das fases anidras C_3S , em $2\theta = 15,88^\circ$, $18,86^\circ$ e $35,09^\circ$

e C_2S $32,87^\circ$ (2θ), assim como da fase C_4AF em $40,86^\circ$ (2θ). Indicando assim, a presença de grãos anidros residuais nas pastas das fases anidras (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O aumento da intensidade dos picos da fase portlandita (CH) a exemplo em $18,19^\circ$, $28,82^\circ$ e $34,11^\circ$ (2θ) nas pastas com CAP1 e CAP2 deve-se à soma dos efeitos da diminuição da quantidade cimento e ao efeito filler do CAP1 e CAP2. Por essa razão, a pasta CAP130 e CAP230 tiveram maiores intensidade do pico do CH.

O pico do CH é mais intenso nas pastas com CAP230 em $2\theta = 29,8^\circ$ e $34,9^\circ$ em relação ao CAP130, indicando que houve maior formação da portlandita, ou seja, maior hidratação do cimento com a substituição do CAP2 (Figura 55 e Figura 56).

As Tabela 29 e Tabela 30 apresentam o refinamento de fases pelo método de Rietveld das pasta com CAP1 e CAP2 e os ajuste das fases após o refinamento das pastas de cimento estão apresentados no APÊNDICE E.

As principais fase cristalinas das pastas de cimento com CAP1 e CAP2 são portlandita e etringita. Além disso, são identificadas as demais fases secundárias das matérias-primas precursoras, como calcita, Quartzo, β Belita, Alita, Jenita e Ferrita (Tabela 29 e Tabela 30).

O refinamento pelo método de Rietveld corrobora com os resultados de calorimetria. Os dados sugerem uma tendência de aumento do teor de C-S-H + Etringita diretamente proporcional ao teor de CAP1 e CAP2 incorporado à mistura. Verificou-se também a coerência na quantificação das fases da calcita, que apresentam estabilidade em seus teores independente da incorporação do CAP1 e CAP2.

O teor da portlandita (CH) (Tabela 29 e Tabela 30) apresentou um acréscimo de 54,81% e 51,84% para pastas com 5 e 30% de CAP1, respectivamente. Ao mesmo tempo com pastas contento 5% e 30% de CAP2, o teor de portlandita cresce em 63,17 % e 49,80%, respectivamente, em relação à pasta REFCP. Isto ocorre pela aceleração da hidratação devido ao efeito de nucleação do CAP1 e CAP2, corroborando com a calorimetria isotérmica.

Os resultados do DRX das pastas de cimento contendo CAP1 e CAP2 indicaram tendência semelhante ao verificado na análise qualitativa da FTIR. As fases majoritárias foram etringita, portlandita, calcita e quartzo. Além disso, os dados sugerem a presença das fases C-S-H e carbonatos amorfos, que não são identificáveis no DRX por não serem cristalinos.

Tabela 29 - Composição mineralógica das pastas de cimento REF PC e CAP1 aos 28 dias de hidratação (%).

Composição	Notação	REF CP	CAP15	CAP110	CAP115	CAP120	CAP125	CAP130	ICSD
Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S β	2,85(0,35)	5,21(0,76)	6,84(0,80)	5,15(0,58)	4,81(0,68)	3,23(0,58)	2,89(0,48)	079551
Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	4,99(0,37)	2,94(0,77)	2,60(0,80)	3,47(0,61)	3,38(0,70)	3,32(0,64)	3,31(0,88)	162744
Ca ₂ (Al Fe)O ₅	C ₄ AF	2,25(0,30)	2,34(0,32)	2,38(0,34)	2,15(0,26)	2,21(0,33)	1,68(0,40)	1,61(0,42)	002842
CaCO ₃	C $\bar{C}$	8,47(0,45)	13,23(0,41)	13,31(0,42)	11,63(0,32)	11,09(0,37)	11,51(0,60)	11,55(0,50)	080869
Ca(OH) ₂	CH	17,57(0,65)	27,20(0,49)	27,30(0,50)	25,08(0,38)	25,59(0,47)	26,16(0,37)	26,68(0,61)	202230
Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ 6(H ₂ O)	Et	13,24(0,35)	9,95(0,47)	10,41(0,48)	9,03(0,36)	9,96(0,45)	9,76(0,25)	9,70(0,43)	155395
Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ · 8(H ₂ O)	CSH	2,46(0,42)	1,17(0,34)	1,48(0,33)	1,78(0,35)	2,56(0,32)	2,64(0,37)	2,82(0,45)	151413
SiO ₂	Q	-	4,03(0,25)	2,60(0,21)	6,90(0,25)	7,22(0,28)	7,18(0,26)	7,44(0,41)	034644
ACn (%)		48,17	34,00	33,15	34,70	33,32	34,92	34,21	
GOF		2,10	3,28	2,98	2,47	2,21	2,48	3,14	
χ ²		1,45	1,81	1,73	1,57	1,49	1,57	1,77	

Tabela 30 - Composição mineralógica das pastas de cimento REF PC e CAP2 aos 28 dias de hidratação (%).

Composição	Notação	REF CP	CAP25	CAP210	CAP215	CAP220	CAP225	CAP230	ICSD
Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S β	2,85(0,35)	5,06(0,83)	4,70(0,95)	4,57(0,89)	4,13(0,99)	3,92(1,33)	3,80(0,12)	079551
Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	4,99(0,37)	4,95(0,94)	4,65(0,99)	3,69(0,94)	3,42(0,98)	2,14(1,82)	2,12(0,13)	162744
Ca ₂ (Al Fe)O ₅	C ₄ AF	2,25(0,30)	2,64(0,39)	2,31(0,45)	2,13(0,44)	1,82(0,55)	1,50(0,73)	1,48(0,59)	002842
CaCO ₃	C $\bar{C}$	8,47(0,45)	13,45(0,47)	12,35(0,55)	12,29(0,54)	13,20(0,71)	12,02(0,92)	12,34(0,75)	080869
Ca(OH) ₂	CH	17,57(0,65)	28,67(0,56)	27,55(0,70)	27,76(0,69)	26,24(0,70)	27,44(0,94)	26,32(0,81)	202230
Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ 6(H ₂ O)	Et	13,24(0,35)	9,45(0,52)	9,37(0,65)	9,10(0,62)	9,26(0,75)	9,04(1,15)	8,45(0,87)	155395
Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ · 8(H ₂ O)	CSH	2,46(0,42)	1,95(0,37)	2,04(0,42)	2,37 (0,35)	2,87(0,48)	3,13(0,72)	3,13(0,76)	151413
SiO ₂	Q	-	1,51(0,21)	2,55(0,29)	3,38(0,33)	5,47(0,42)	7,02(0,71)	7,75(0,59)	034644
ACn (%)		48,17	32,76	34,49	34,86	33,65	33,72	34,63	
GOF		2,10	3,03	2,98	4,05	4,07	5,96	5,53	
χ ²		1,45	1,74	1,73	2,01	2,02	2,44	2,35	

Fonte: Autor (2022)

5.3.4. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG /DTA)

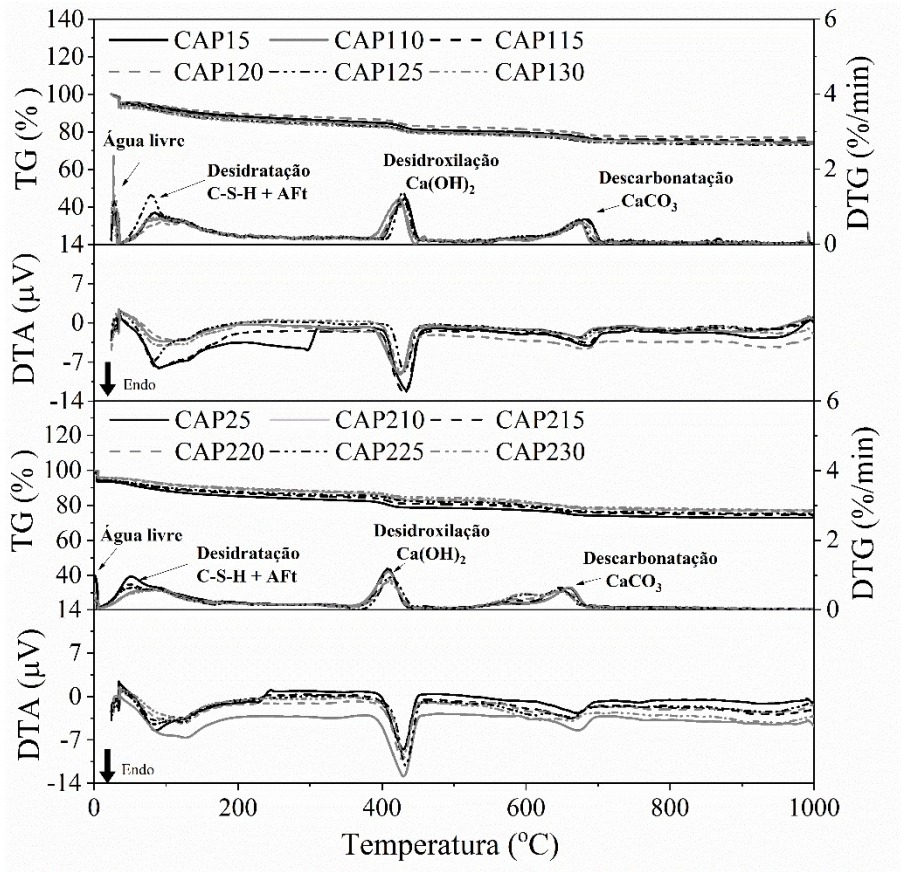
As curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas de cimento da referência REFCP e com CAP1(5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) e CAP2(5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) com idade de 28 dias de hidratação são apresentadas na Figura 57, e a atribuição das respectivas faixas de temperatura de decomposição das fases nas pastas de cimento é apresentada na Tabela 31.

Tabela 31 – Faixas de temperatura de decomposição das fases nas pastas de cimento.

Temperatura	Fase	Reação
35 – 360 °C	C-S-H	$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.x\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow 3\text{CaO}.2\text{SiO}_{2(s)} + x\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
	Etringita	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.x\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_{4(s)} + x\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
360 – 470 °C	CH	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
470 – 800 °C	C $\bar{\text{C}}$	$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

Fonte: (O AUTOR, 2022).

Figura 57 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG/DTA) de amostras de pasta de cimento contendo CAP1 e CAP2.



Fonte: Autor (2022)

O primeiro pico na DTA (Figura 57) corresponde a água livre, ou seja, sem forte interação com os compostos cimentícios. Entre 35 e 360 °C, é possível identificar a faixa de desidratação das fases C-S-H e etringita. Em cerca de 420 °C ocorre o processo de desidroxilação do hidróxido de cálcio (CH) e, em aproximadamente 650 °C, há a descarbonatação de fases como a calcita (CC). Os resultados estão de acordo com a análise qualitativa do DRX. As fases identificáveis em todas as técnicas foram a etringita (Et), hidróxido de cálcio (CH), calcita (CC) e quartzo, uma vez que são cristalinas e se decompõem na faixa de temperatura analisada na DTA (Figura 57).

De acordo com o DTA (Figura 57), foram identificadas variações de massa associadas à desidratação do C-S-H e da etringita (35 e 360 °C), desidroxilação do CH (360 e 470 °C) e descarbonatação da calcita e dolomita (470 e 800 °C). As perdas de massa nas faixas identificadas são apresentadas na Tabela 32. A perda de água entre 35 e 360 °C corresponde à desidratação das fases analisadas. O valor equivalente à água combinada é calculado a partir da razão entre a perda de massa na faixa e a massa aos 35 °C.

Tabela 32 - Perdas de massa na análise termogravimétrica das pastas de cimento aos 28 dias.

Pastas de Cimento	Fases		
	C-S-H e Et	CH	CC
	35 – 360 °C	360 – 470 °C	470 – 800 °C
	Perda de massa(%)		
REFCP	13,04	4,60	5,40
CAP15	10,34	4,68	5,65
CAP110	11,99	4,34	4,73
CAP115	11,57	4,31	5,05
CAP120	11,74	4,17	5,42
CAP125	14,07	4,00	5,65
CAP130	14,05	3,76	4,78
CAP25	11,54	4,62	5,60
CAP210	11,75	4,35	5,33
CAP215	12,47	4,00	5,67
CAP220	11,48	3,80	5,77
CAP225	11,60	3,49	6,22
CAP230	11,27	3,24	6,07

Fonte: Autor (2022)

As perdas de massa correspondentes à decomposição do C-S-H e etringita nas pastas de cimento aumenta com o incremento do teor de CAP1 e com CAP2 praticamente constante, corroborando com o comportamento observado com a verificação na análise por calorimetria isotérmica.

Os picos nas curvas da DTA (Figura 57) a desidroxilação do Ca(OH)_2 , entre 360-470 °C diminuem de intensidade com o acréscimo no teor de CAP1 e CAP2 que ocorre pelo menor

conteúdo de cimento, assim como por reações pozolânicas. O teor de perda de massa de desidroxilação do CH (Tabela 32) decresce em 5,09% e 22,34% para pastas com 10 e 30% de CAP1, respectivamente, ao mesmo tempo com pastas contendo 10% e 30% de CAP2 decresce em 5,74% e 41,97%, respectivamente, em relação à pasta REFPC (Tabela 32). Isto ocorre pela aceleração da hidratação devido ao efeito de nucleação do CAP1 e CAP2, corroborando com a calorimetria isotérmica.

Os picos nas curvas da DTA da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 57) ocorrem entre 550-750 °C. Os teores de perda de massa da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 57) crescem em 5,0% e 11,1% em pastas contendo 15 e 30%, respectivamente, de CAP2 em relação a REFPC, enquanto as pastas de cimento contendo CAP1 (15 e 30%) decrescem em 6,9%, 12,9%, respectivamente, em relação REFPC. Isso é possivelmente causado pela substituição de parcela do cimento CPV que continha material carbonático, assim como pela menor disponibilidade de Ca(OH)_2 para reagir com o CO_2 atmosférico (ZORNOZA et al., 2009).

Dentre as fases identificadas, apenas o hidróxido de cálcio (CH) pode ser quantificado, uma vez que se decompõe de forma individual na faixa de 360 – 470 °C. Com base em sua fórmula estequiométrica de decomposição (Tabela 31) e considerando as massas molares das substâncias, é possível estimar o teor de hidróxido de cálcio nas pastas de cimentos contendo CAP1 e CAP2 (Tabela 33).

Tabela 33 - Quantificação do teor de portlandita (CH) pela análise termogravimétrica das pastas de cimento REF PC e contendo CAP1 e CAP2 aos 28 dias de hidratação.

Pastas de cimento	Teor de CH (%)
REFCP	21,74
CAP15	23,75
CAP110	22,23
CAP115	23,32
CAP120	23,16
CAP125	24,78
CAP130	24,69
CAP25	24,36
CAP210	21,44
CAP215	21,05
CAP220	19,79
CAP225	19,12
CAP230	17,35

Fonte: Autor (2022)

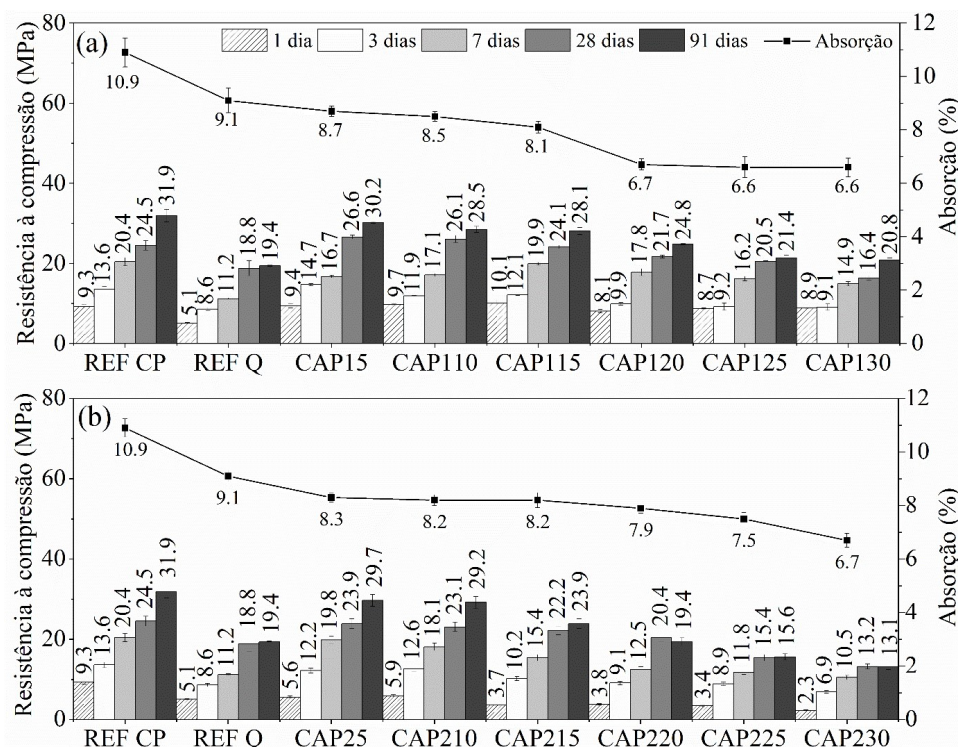
As pastas de cimento contendo maior teor de CAP1 em substituição do CP tem hidratação rápida, provocando revestimento das partículas do cimento e do CAP, resultando em formação de CH em relação as pastas de REFCEP muito próxima. A maior diferença observada entre os teores de CH (Tabela 33) se deve aos efeitos somados da hidratação das pastas com CAP1 e CAP2 (maiores hidratação e liberação de CH) e REFCEP (menor hidratação e liberação de CH).

De acordo com a Tabela 33 as pastas de cimento com CAP1 apresentou um aumento significativo de teor de portlandita nas pastas de cimento em relação a REFCEP. Tal efeito pode ser atribuído ao efeito filler do CAP. As pastas de cimento com CAP2 ocorreu um diminuição significativa a partir do CAP210, podendo ser atribuído ao fluido de n-parafina. Observa-se também que, embora o valor absoluto das quantificações por TG e Rietveld não sejam iguais, há uma coerência na tendência dos resultados.

5.3.5. Propriedades físicas de mecânicas das pastas de cimento.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial das pastas de cimentos contendo CAP1 e CAP2, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias de cura, são apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Resistência à compressão de pastas de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2.



Fonte: Autor (2022)

Os valores de absorção de água foram maiores para as pastas de REF e à medida que o teor de substituição CAP1 e CAP2 aumentou, a absorção de água diminuiu (teste t, $p < 0,001$) (Figura 58). A análise de variância (ANOVA) encontram-se no Quadro 19 e o testes Tukey no Quadro 20 (Apêndice D) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e CAP 2. A absorção de água na pasta de CAP130 e CAP230 reduziu em 65,15% e 62,68%, respectivamente, em relação a pasta de REF CP, enquanto para a pasta CAP15 e CAP25 foi aproximadamente de 25,28% e 24%, respectivamente, contribuiu assim para o fechamento dos poros.

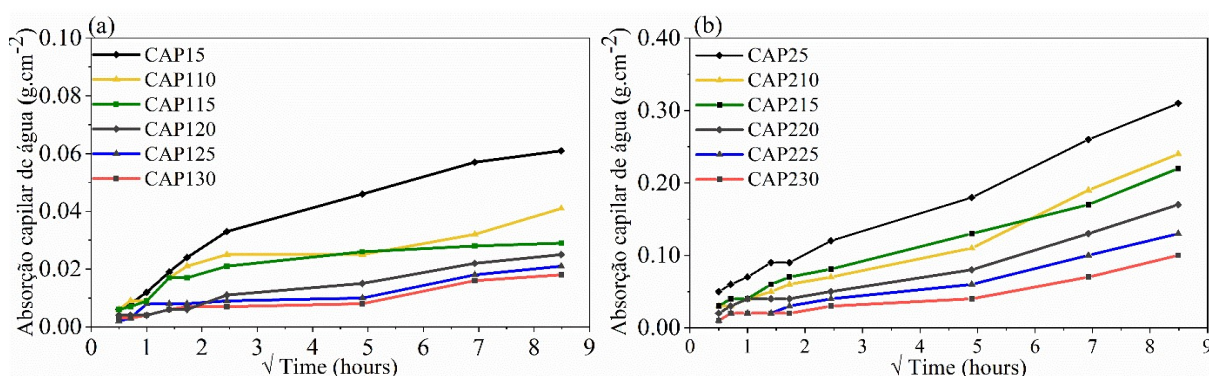
As pastas de cimento CAP15 e CAP110 aos 28 dias apresentaram resistência à compressão média superior em relação a pasta REF CP e REFQ. A análise de variância (ANOVA) encontra-se no Quadro 21 e o testes Tukey no Quadro 22 (Apêndice D) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e CAP 2.

As pastas CAP115, CAP120 e CAP125 são de pelo menos, 98%, 89% e 84% em relação a pasta REF CP (Figura 58a). As pastas de cimento com o CAP2 apresentaram resistência à compressão média nas pastas CAP25, CAP210, CAP215 e CAP220 de aproximadamente 98%, 94%, 86% e 75% em relação a pasta REF CP, respectivamente. Este resultado demonstra o potencial de aplicação do CAP1 e CAP2 como MCS em pastas de cimento. Como a resistência à compressão foi obtida substituindo aproximadamente 30% do clínquer, menos clínquer poderia produzir resistência equivalente à do CP utilizado.

O beneficiamento do CAP1 e o tamanho das partículas do CAP2 próximo do CP, efetivou a aceleração na cinética de hidratação das pastas de cimento, conforme verificado nos resultados da calorimetria e ao mesmo tempo estimulou a formação de hidratos responsáveis por melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais cimentícios.

A absorção capilar de água em função do tempo de ensaio para as pastas de cimento CAP1 e CAP2 são mostradas na Figura 59.

Figura 59 - Absorção capilar de água de pastas de cimento contendo (a) CAP1 e (b) CAP2.



Fonte: Autor (2022)

As pastas com CAP1 e CAP2, em geral, exibiram quantidades menores de absorção capilar de água ao substituir no CP (Figura 59). A análise de variância (ANOVA) encontra-se no Quadro 23 e o testes Tukey no Quadro 24 (Apêndice D) sendo significativamente influenciada pelo teor de CAP1 e CAP 2, porém a interatividade entre substituição e tempo não foram significativos. A absorção por capilaridade depende da porosidade da matriz cimentícia, da penetração de água nos poros e da interconectividade dos poros (CORINALDESI; MORICONI; NAIK, 2010; PROŠEK; NEŽERKA; TESÁREK, 2020), o CAP1 e CAP2 proporcionaram a formação de poros menores ou menos contínuos. No geral, as pastas que obtiveram os melhores índices de absorção capilar médio foram as pastas de cimento com 25% e 30% de CAP1 e CAP2. Como o mecanismo de absorção capilar é um dos meios de entrada de água na pastas, o transporte de fluidos, líquidos ou gases tem contribuição significativa para sua deterioração, sendo, portanto, fator determinante para a resistência das pastas. Dessa forma, pode-se deduzir que a substituição de CAP1 e CAP2 nas pastas de cimento promoveu uma melhora na resistência à compressão nos teores até 20% de substituição (Figura 58).

Portanto, o CAP1 e CAP2 atuou como uma adição inerte, reduzindo fisicamente a porosidade e melhorando a microestrutura e as propriedades da zona de transição da matriz, devido a um eficiente empacotamento das partículas (CORINALDESI; MORICONI; NAIK, 2010; PROŠEK; NEŽERKA; TESÁREK, 2020).

5.3.6. Conclusões parciais da produção das pastas de cimento com o CAP1 e CAP2.

A substituição de CAP1 acelerou a cinética de hidratação nas pastas de cimento, o mesmo acontecendo com as pastas de cimento com CAP2. A diminuição do tamanho de partícula do CAP1 reduziu o período de indução, aumentou a taxa de reação durante o período de aceleração, bem como aumentou o fluxo de calor máximo e a inclinação da curva de evolução de calor das pastas de cimentos em comparação com as amostras de referência. Esse comportamento foi atribuído ao efeito de preenchimento e nucleação das partículas do CAP adicionadas as pastas de cimentos.

As pastas de cimento de REF CP consistem principalmente das fases de portlandita, etringita, belita, alita, ferrita e calcita. Nas pastas de cimentos contendo CAP1 e CAP2 as principais fases consistiram principalmente de portlandita e etringita. Além disso, são identificadas as demais fases secundárias das matérias-primas precursoras, como calcita, quartzo, belita β , alita e ferrita.

Os espectros de FTIR das pastas de cimento contendo CAP1 e CAP2 indicaram tendência semelhante ao verificado na análise qualitativa da difratometria de raios X. As fases

majoritárias (etringita, portlandita, calcita e quartzo) foram identificadas nas bandas. Além disso, os dados sugerem a presença das fases C-S-H e carbonatos amorfos, que não são identificáveis no DRX por não serem cristalinos.

As perdas de massa correspondentes à decomposição do C-S-H e etringita nas pastas de cimento aumentam com o incremento do teor de CAP1 e com CAP2 de modo praticamente contante, corroborando com o comportamento observado com a verificação na análise por calorimetria isotérmica. As pastas de cimento com CAP1 e CAP2 apresentaram um aumento significativo de teor de portlandita nas pastas de cimento em relação a REF CP. Tal efeito pode ser atribuído ao efeito filler do CAP. Os valores absolutos das quantificações por TG e Rietveld não sejam iguais, ocorreu uma coerência na tendência dos resultados.

A absorção de água foi maior para as pastas de REF e à medida que o teor de substituição CAP1 e CAP2 aumentou, a absorção de água diminuiu, contribuiu assim para o fechamento dos poros.

As pastas de cimento com CAP1 e CAP2 após os 28 dias apresentaram aproximadamente 98%, 89% e 84% (CAP115, CAP120 e CAP125) e de 98%, 94%, 86% e 75% (CAP25, CAP210, CAP215 e CAP220) em relação a pasta REF CP. Demonstrando o potencial de aplicação do CAP1 e CAP2 como MCS em pastas de cimento em aproximadamente 25% e 20% de substituição do cimento pelo CAP1 e CAP2, respectivamente.

O CAP1 e CAP2 atuou como uma adição inerte nas pastas de cimento, reduzindo fisicamente a porosidade e melhorando a microestrutura e as propriedades da zona de transição da matriz, devido a um eficiente empacotamento das partículas. Podemos afirmar que os dois tiveram resultados similares em relação as propriedades de físicas e mecânicas.

Diante dos resultados a incorporação do CAP1 e CAP2 em pastas de cimento demonstra o potencial de aplicação entre 5% e 25% em substituição do CP por CAP1 e CAP2, além de amenizar um problema ambiental, reduzindo os custos com matérias-primas para fabricação de materiais cimentícios, trará benefícios ao meio ambiente preservando recursos minerais (jazidas de argilas e calcário), reduzindo consumo de energia e diminuindo a produção de CO₂.

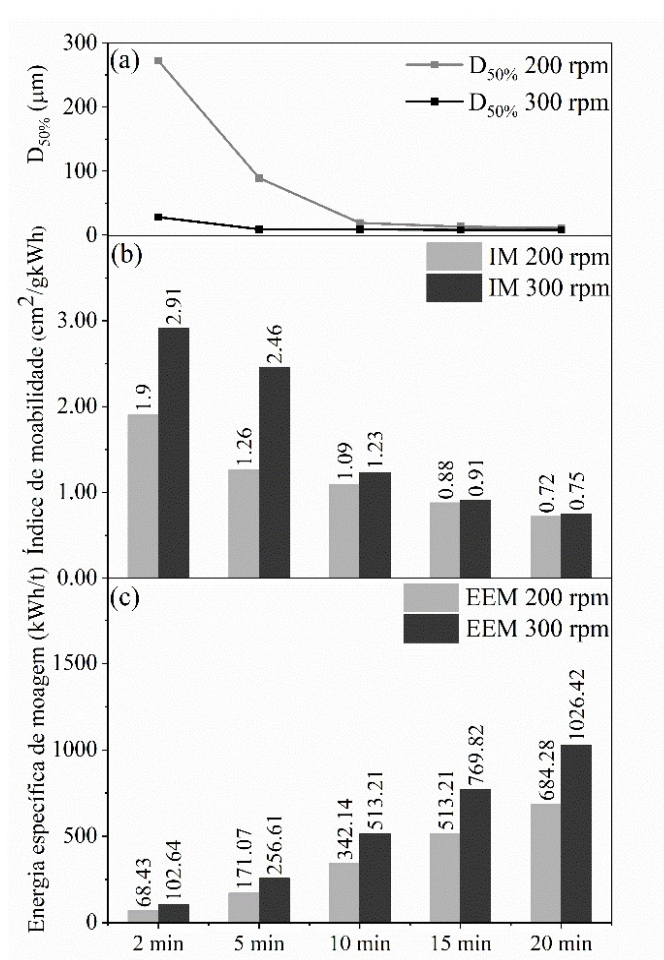
5.4 ETAPA 4 - PRODUÇÃO DE CIMENTO TERNÁRIO COM CASCALHO DE PERFURAÇÃO (CAP)

Os resultados dessa parte experimental foram publicados no artigo “Optimization of Drilling Cuttings Reactivity as a Supplementary Cementitious Material in Ternary Cements” (MACIEL et al., 2023b) e serão discutidos a seguir.

5.4.1 Energia específica de moagem (EEM) e índice de moagem (IM)

Os resultados da EEM são apresentados na Figura 60. A energia de moagem aumentou 50% à medida que a velocidade de rotação aumentou de 200 para 300 rpm para os tempos de moagem estudados. Assim, atingir diâmetros de partícula menores de CAP1 requer maior consumo de EM (GHALANDARI et al., 2021; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2021), ao investigar a moagem de matérias-primas para a produção de cimento.

Figura 60 - Diâmetro CAP1 $D_{50\%}$ (a), índice de moagem (b) e energia específica de moagem (c) em relação ao tempo de moagem



Fonte: Autor (2021)

Os resultados do índice de moabilidade (IM) do CAP1 em relação ao tempo de moagem e as curvas $D_{50\%}$ são apresentados na Figura 60. O índice de moabilidade mede a previsibilidade do desempenho do moinho e a qualidade do produto moído. O IM tende a diminuir com o aumento do tempo de moagem (Figura 60), devido à diminuição do diâmetro da partícula e ao aumento da área superficial específica estimada (Tabela 11). Além disso, o IM diminui com o aumento das velocidades de moagem (200 e 300 rpm) devido ao aumento da

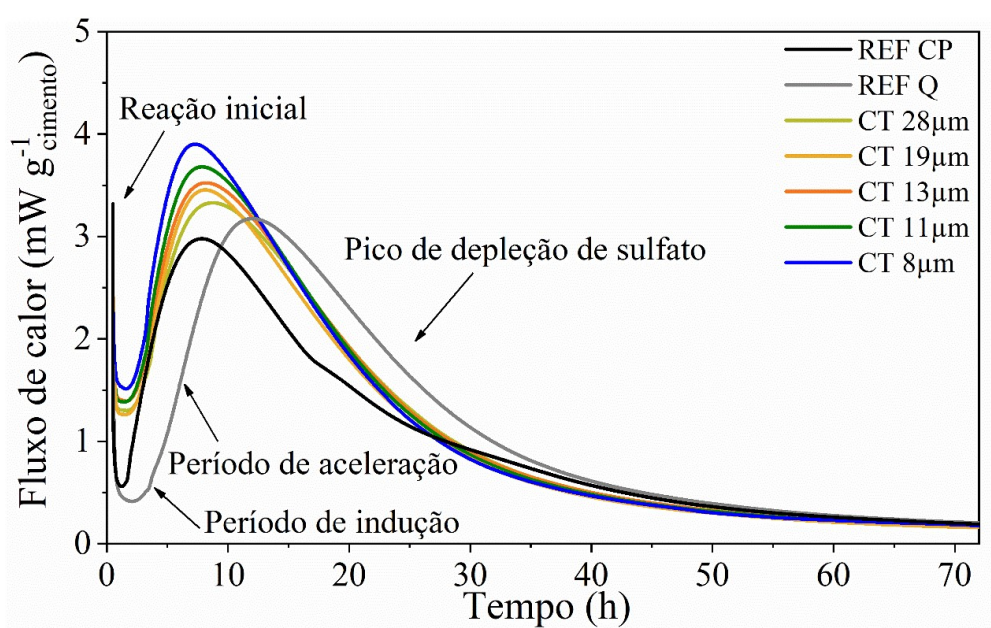
área superficial específica estimada e da energia específica de moagem (EEM). Moendo por até 5 min, a velocidade é o parâmetro determinante na redução do tamanho das partículas. Porém, acima de 10 min, a moagem não interfere significativamente na moabilidade do CAP (Figura 60), indicando variação reduzida da área superficial específica estimada e diâmetro $D_{50\%}$.

5.4.2 Influência da moagem na reatividade do cascalho residual aplicado em cimentos ternários

Para a produção das pastas de CT foram escolhidas cinco amostras de CAP moídos com tempos de 10, 15 e 20 min com velocidade de 200 rpm e com tempos 2 e 20 min com velocidade de 300 rpm. Os cimentos ternários foram identificados como CT.i, onde i refere-se ao $D_{50\%}$ do cascalho residual utilizado.

As curvas de fluxo de calor durante as primeiras 72 h para as amostras de referência e CT com diversas granulometrias do CAP1 moído são apresentadas na Figura 61.

Figura 61 - Fluxo de calor nas primeiras 72 horas de hidratação das pastas (20 °C).



Fonte: Autor (2021)

Com relação às pastas CT, o CAP1 adicionado acelerou a cinética de hidratação, conforme demonstrado pelo encurtamento do período de indução, além do aumento do fluxo de calor nos períodos de indução e aceleração (Figura 61 e Tabela 34). Este fato pode ser explicado pelo efeito da diluição, mudança no empacotamento das partículas e nucleação heterogênea do sistema cimentício (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

O CAP1 acelerou a cinética de hidratação nas primeiras horas (até cerca de 8 h) em comparação com as pastas REF Q e REF CP, encurtando o período de indução em até 3 h e 21

min e 2 h e 55 min, respectivamente. O fim do período de indução está associado a um rápido aumento na formação de C-S-H e hidróxido de cálcio (portlandita) (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Vale ressaltar que o fluxo de calor no início do período de aceleração foi maior para as pastas CT em relação às pastas de referência (Figura 61), comportamento atribuído ao efeito filler (BULLARD et al., 2011; SCHÖLER et al., 2017). De forma similar (BERODIER, E.; SCRIVENER, 2014) foi observado C-S-H nucleação em diferentes composições contendo MCS. Nesse contexto, os resultados apresentados sugerem que as pastas CT podem apresentar nucleação de C-S-H ao redor das partículas CAP1, ao contrário das pastas REF Q e REF CP. Isso se deve à influência do tamanho de partícula reduzido ($D_{50\%}$) e aumento da área superficial específica estimada, uma vez que a mesma energia de mistura foi aplicada às amostras. Durante o período de desaceleração, a duração das reações de hidratação foi semelhante para as pastas CT e REF CP e menor para a pasta REF Q (Tabela 34).

Tabela 34 - Parâmetros de hidratação de pastas de cimento ternárias e de referência obtidas por calorimetria isotérmica.

Parâmetros	REF CP	REF Q	CT 28 μ m	CT 19 μ m	CT 13 μ m	CT 11 μ m	CT 8 μ m
Fluxo de calor em 30 min ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	1,37	1,54	2,50	1,70	2,40	2,55	2,51
Início de pega (h)	1,78	5,90	3,77	3,58	3,56	3,45	3,31
Fim de pega (h)	7,81	12,00	8,72	8,08	8,18	7,86	7,25
Duração do período de indução (h)	5,00	5,44	2,08	2,56	1,75	1,58	1,35
Duração do período de aceleração (h)	2,52	6,07	6,01	4,83	5,79	5,61	5,26
Fluxo de calor máximo ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	2,98	3,17	3,33	3,45	3,52	3,68	3,90
Inclinação do período de aceleração ($\text{mW} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cimento}} \cdot \text{h}^{-1}$)	0,133	0,274	0,332	0,379	0,385	0,440	0,513
Calor de hidratação em 24h ($\text{J g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	170,9	182,24	204,2	202,51	212,33	216,79	222,96
Calor de hidratação em 48 h ($\text{J g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	233,59	257,42	264,98	258,27	272,52	275,18	279,12
Calor de hidratação em 72 h ($\text{J g}^{-1}_{\text{cimento}}$)	256,79	282,20	285,63	277,3	293,69	295,53	299,47

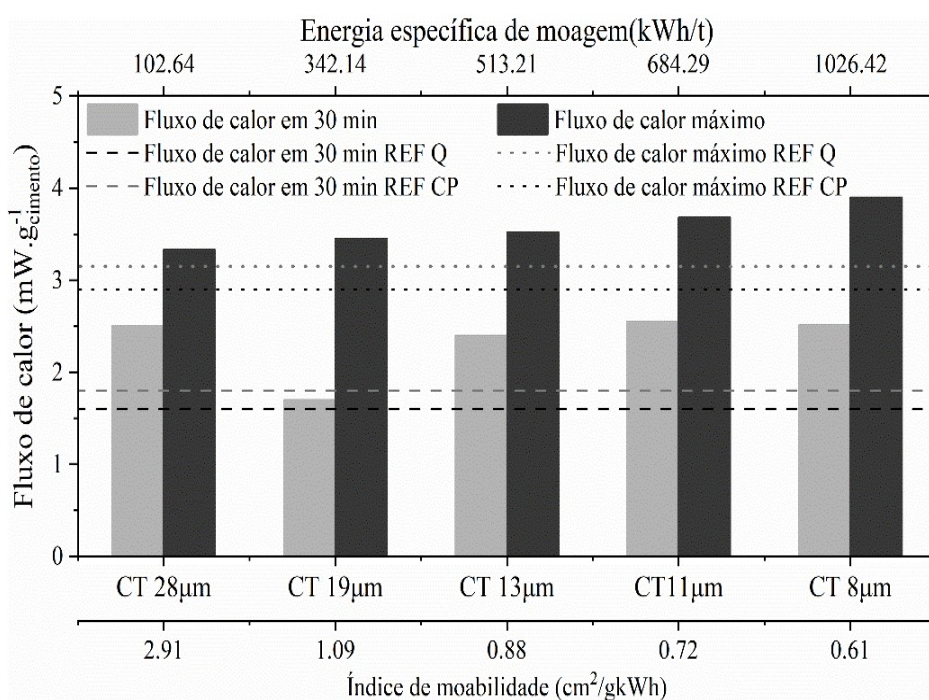
Fonte: Autor (2021)

Os resultados indicam que à medida que o diâmetro $D_{50\%}$ do CAP1 diminui, a reação de hidratação das pastas ternárias é acelerada, aumentando a taxa de reação durante o período de aceleração e o fluxo máximo de calor (Tabela 34). Esse comportamento é atribuído ao efeito filler em estudos com cimento (SCHÖLER et al., 2017) e pastas contendo zeólitas (BURRIS; JUENGER, 2016).

Além disso, as pastas CT apresentam tempos de dissolução (tempos iniciais) semelhantes, embora o fluxo de calor seja mínimo para a pasta REF Q (Figura 62). Da mesma forma, os fluxos de calor inicial e máximo são maiores para as amostras CT em comparação com as pastas de referência (Figura 62), como também observado em pastas com argilas

cauliníticas (ALUJAS et al., 2015). O aumento da adsorção de Ca^{+2} na superfície das partículas CAP1 resulta em uma dissolução acelerada de C_3S e crescimento/aumento de C-S-H (SNELLINGS et al., 2010). Além disso, o principal pico de hidratação entre 8 e 10 horas após o início da prova é atribuído à formação de silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e etringita. Em comparação com REF CP, o fluxo de calor máximo de CT aumentou 0,92 $\text{mW/g}_{\text{cimento}}$ (31%), atribuído ao efeito de nucleação gerado pelas partículas de menor diâmetro.

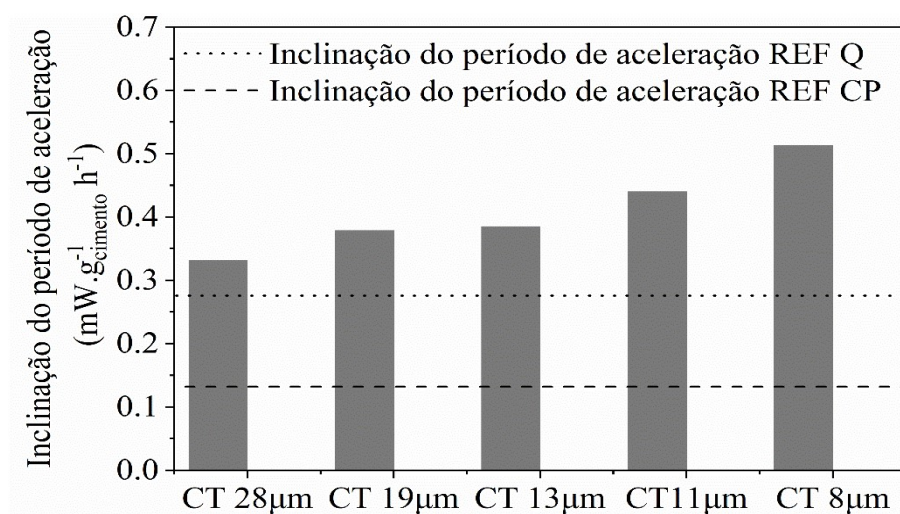
Figura 62 - Fluxo de calor inicial (30 min) e máximo do cimento ternário (CT) em relação ao diâmetro ($D_{50\%}$), energia específica de moagem (EEM) e índice de moabilidade (IM).



Fonte: Autor (2021)

A inclinação do período de aceleração das pastas CT mostra que a taxa de hidratação é maior para CT em comparação com as pastas REF.CP e REF.Q (Figura 63). A presença do resíduo é responsável pelo efeito de preenchimento e nucleação do C-S-H (ANTONI et al., 2012; BERODIER, E. ; SCRIVENER, 2014; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; OEY et al., 2013). O CT 8 μm indicou a inclinação máxima do período de aceleração, influenciado pela diminuição do tamanho da partícula ($D_{50\%}$) e pelo aumento da área superficial específica estimada (Figura 63). Outros autores também relataram que o efeito de nucleação de partículas pode interferir mais fortemente na hidratação de aluminatos em comparação com silicatos (BERODIER, E. ; SCRIVENER, 2014).

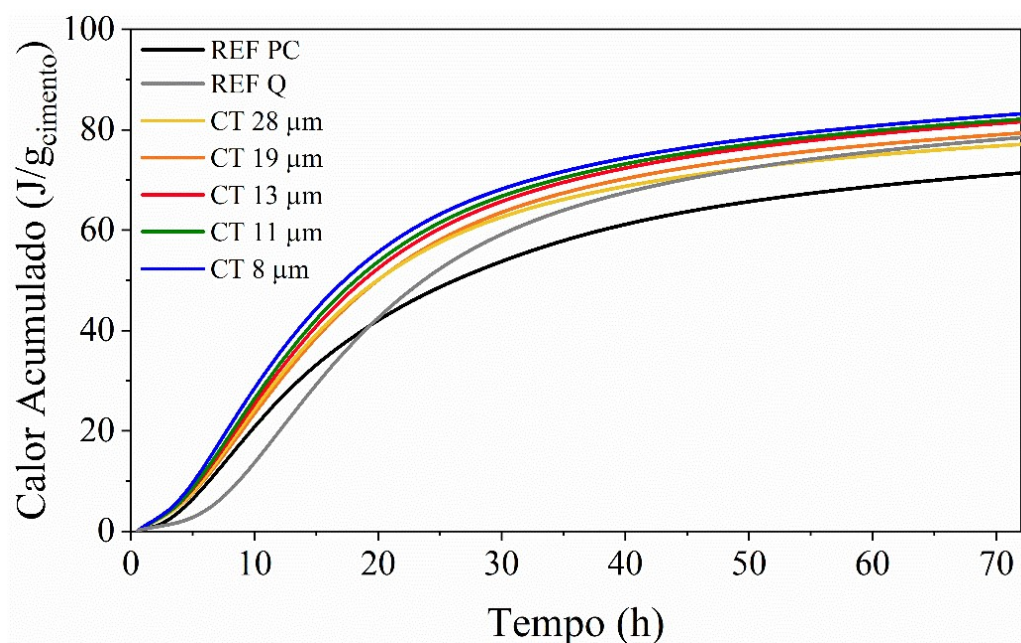
Figura 63 - Inclinação do período de aceleração das pastas do cimento ternário (CT) contendo CAP1.



Fonte: Autor (2021)

A Figura 64 e a Figura 65 mostram a evolução do calor acumulado. Em comparação com as pastas de referência, a diminuição do tamanho das partículas de CAP1 nas pastas CT diferencia as curvas dos minutos iniciais de hidratação, aumentando o fluxo de calor ao longo das 72 horas.

Figura 64 - Calor de hidratação (calor cumulativo) durante 72 horas de calorimetria isotérmica de pastas de cimento (20 °C).



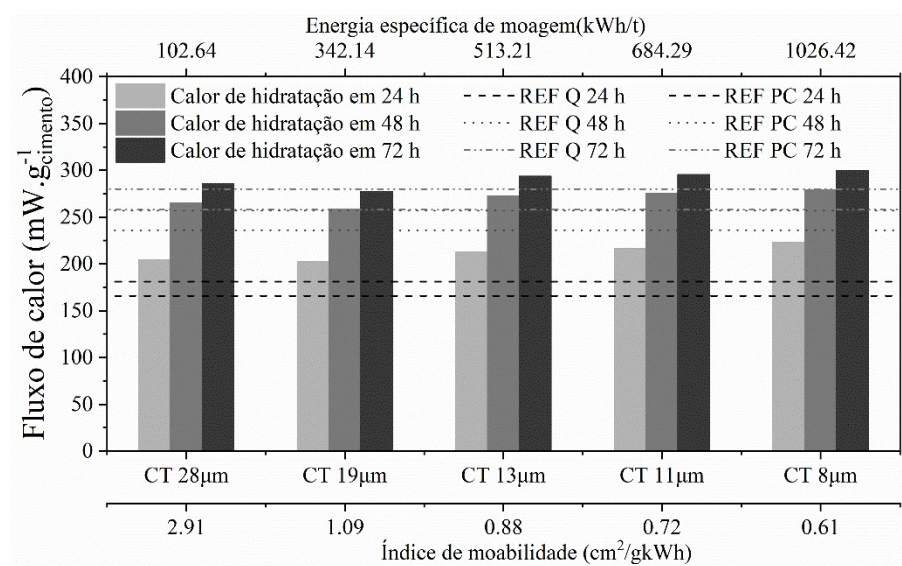
Fonte: Autor (2021)

Nas pastas CT, a redução do $D_{50\%}$ do CAP1 aumentou o calor total acumulado ao longo de 72 horas, evidenciando sua ação aceleradora no processo de hidratação do cimento (Figura 64).

A calorimetria indicou que a formação da alita (C_3S) e Etringita (Et) no principal pico de hidratação se intensificou nas pastas CT em comparação com as pastas REF Q.

Os valores da Figura 65 também mostram que o calor acumulado em 72 horas de hidratação aumentou à medida que o tamanho de partícula do CAP1 diminuiu, o que pode ser atribuído ao efeito de diluição que aumenta a hidratação do cimento e ao efeito de nucleação. O beneficiamento do CAP1 foi essencial para aumentar o calor de hidratação durante 24, 48 e 72 horas, mas foi ainda mais expressivo para as pastas CT 19 μ m, CT 11 μ m e CT 8 μ m (Figura 65).

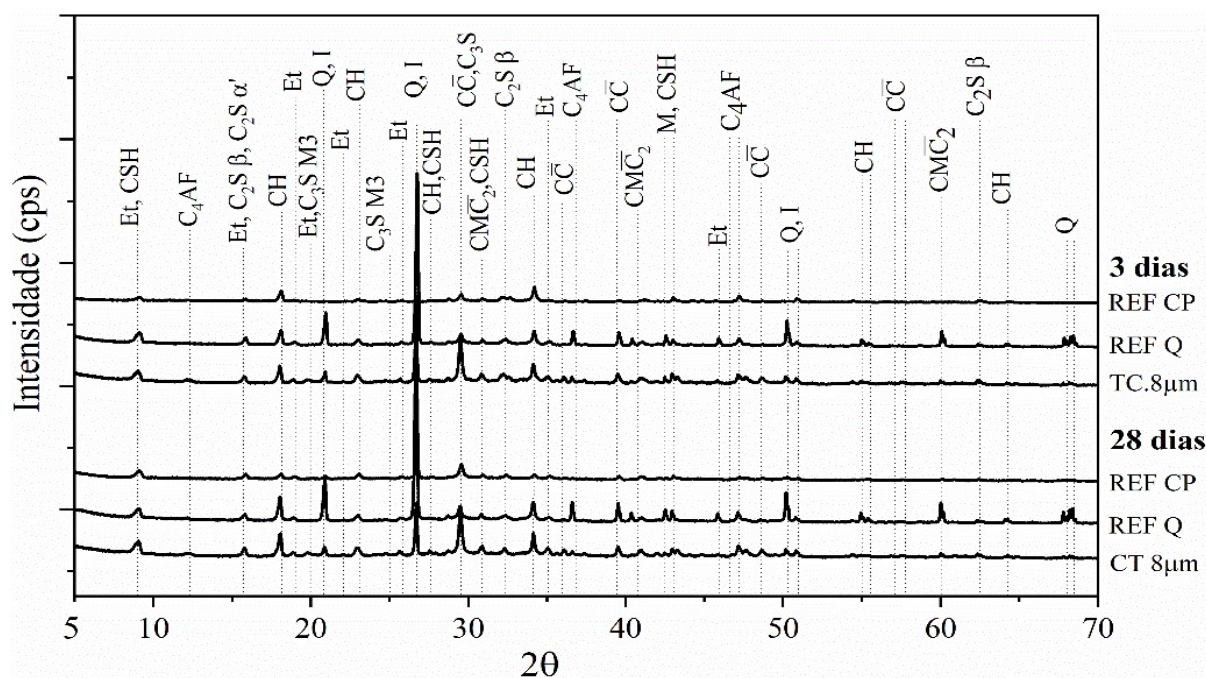
Figura 65 - Evolução do calor de hidratação após 24, 48 e 72 horas em relação ao diâmetro ($D_{50\%}$), energia de moagem e índice de moabilidade (IM).



Fonte: Autor (2021)

Para a análise mineralógica por DRX/Rietveld, a pasta CT 8 μ m foi escolhida por ser produzida com CAP1 de menor $D_{50\%}$. A Figura 66 mostra os dados de difração das pastas REF CP, REF Q e CT 8 μ m produzidas com CAP1 após 3 e 28 dias. As frações cristalinas das amostras são constituídas essencialmente por calcita, quartzo, etringita, ferrita, portlandita, belita beta, ilita e dolomita.

Figura 66 - Difratometria de raios X de REF CP, REF Q e CT 8 μ m CC: Calcita; Q: Quartzo; Et: Etringita; CH: Portlandita; I: Ilita 2M1; C₂S β : Belita β '; CMC₂: Dolomita; M: Periclásio; C-S-H: Jennita; C₄AF: Ferrita; C₃S M3: Alita M3, e C₂S α ': Belita α '



Fonte: Autor (2021)

A Tabela 35 mostra os resultados do refinamento de fases pelo método de Rietveld e a aplicação do teor de fases não cristalinas para as pastas REF CP, REF Q e CT 8 μ m aos 3 e 28 dias.

Tabela 35 - Composição mineralógica das pastas REF CP, REF Q e CT 8 μ m aos 3 e 28 dias de hidratação (% em peso).

Composição	Notação	REF CP		REF Q		CT 8 μ m	
		3 dias	28 dias	3 dias	28 dias	3 dias	28 dias
CaCO ₃	C $\bar{C}$	6,82	13,14	2,94	3,56	10,81	12,10
SiO ₂	Q	-	-	33,35	38,74	7,34	6,89
Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ 26(H ₂ O)	Et	8,12	17,25	7,58	6,17	6,61	8,65
Ca(OH) ₂	CH	12,80	3,90	4,38	5,32	4,42	5,84
K(Al ₄ Si ₂ O ₉ (OH) ₃)	I	-	-	-	-	3,96	3,73
Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S β	11,37	3,77	-	-	3,70	1,85
CaMg(CO ₃) ₂	CMC ₂	-	-	-	-	2,50	3,11
MgO	M	3,70	2,69	1,57	2,04	2,21	1,99
Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ · 8(H ₂ O)	C-S-H	2,57	8,38	2,86	1,67	1,68	2,86
Ca ₂ (Al Fe)O ₅	C ₄ AF	2,41	0,00	1,67	1,54	1,67	1,47
Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S M ₃	2,67	0,00	0,54	0,00	1,05	0,00
Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S α '	0,67	0,00	1,09	0,00	0,84	0,00
ACn (%)		48,87	50,87	41,64	38,76	53,21	51,51
GOF		1,41	2,24	2,39	2,90	1,87	1,94

Fonte: Autor (2021)

O teor de portlandita e etringita da amostra REF CP aumentou nos períodos de hidratação de 3 e 28 dias (Tabela 35), assim como o consumo das fases anidras (C_2S , C_3S , C_4AF). O teor crescente de fases não cristalinas (ACn) é verificado aos 28 dias. A principal fase não cristalina identificada na análise quantitativa é o C-S-H em gel, que está associado ao aumento de ACn. Segundo MEHTA e MONTEIRO, (2008), esse comportamento é característico de tipos/pastas de cimento com alta resistência inicial que formam a maior parte do C_3S nos primeiros dias de hidratação.

A composição mineralógica da pasta CT 8 μ m indica o consumo das fases anidras de C_2S , C_3S e C_4AF aos 3 e 28 dias de idade, apresentando assim um avanço na hidratação. Além disso, o conteúdo das fases de Etringita e C-H-S aumentaram nas pastas REFCP e TC.8 μ m (Tabela 35). Como essas fases também foram observadas nas amostras de referência (sem resíduo), pode-se concluir que o CAP1 utilizado em substituição ao cimento não altera parcialmente as fases características das pastas.

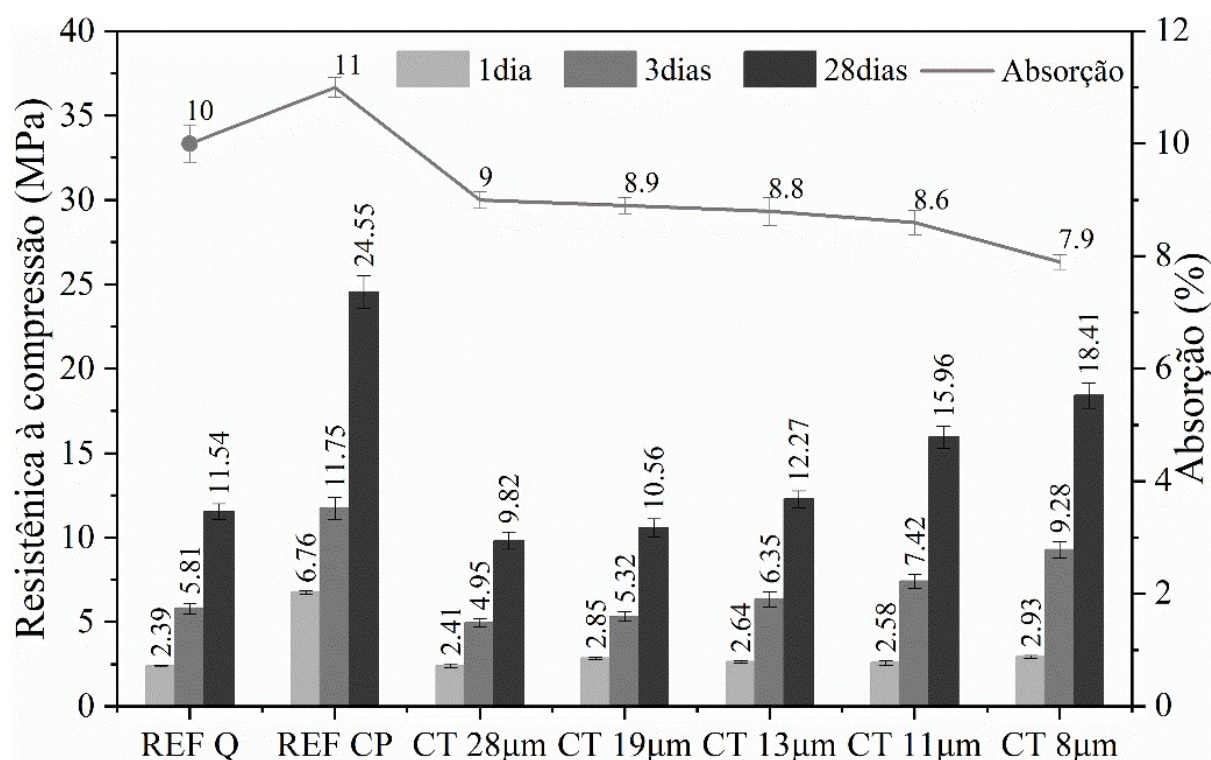
O teor de portlandita aumentou para as pastas CT 8 μ m e REF Q aos 3 e 28 dias (Tabela 35). O aumento no teor de hidróxido de cálcio sugere que não há contribuição pozolânica de CAP1. Em geral, a etringita (Et), CH e C-H-S são os principais produtos hidratados da pasta CT 8 μ m. Além disso, outras fases secundárias das matérias-primas precursoras, como Calcita, Quartzo, ilita, Dolomita e Periclásio são identificados. O aumento do teor de carbonato de cálcio na pasta REF CP é atribuído à carbonatação dos hidratos durante o manuseio da amostra e seu contato com a atmosfera durante a execução do DRX. Embora as medidas de mitigação tenham sido garantidas, a exposição da amostra durante a coleta de dados pode promover a interação de hidratos que contêm cálcio e CO_2 da atmosfera, formando $CaCO_3$ adicional (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Investigações anteriores relataram a formação de hemi e mono carboaluminatos como produtos de hidratação de cimentos ternários em idades avançadas (> 14 dias).(AVET; SCRIVENER, 2018; ZUNINO; SCRIVENER, 2022). No entanto, essas fases são pouco cristalinas, limitando sua identificação por DRX (KRISHNAN; BISHNOI, 2018). Vale ressaltar que a ausência de fases na fração cristalina (picos agudos) não significa ausência de carboaluminatos. Essas fases foram previamente relatadas como constituintes da fração não cristalina da pasta de cimento (ACn), sendo identificadas por técnicas complementares, incluindo análise termogravimétrica (COSTA et al., 2021; COSTA; GONÇALVES, 2021).

A Figura 67 mostra a resistência à compressão média e a absorção de água das pastas REF CP, REF Q e CT com CAP1 após hidratação por 1, 3 e 28 dias. A moagem do CAP1

contribuiu para uma diminuição (teste t, $p < 0,05$) na absorção de água das pastas CT com CAP1 (Figura 67). A absorção de água foi maior nas pastas REF e à medida que o tamanho das partículas de CAP1 diminuiu, a absorção de água (teste t, $p < 0,05$) reduziu (Figura 67). A absorção de água da CT 8 μm diminuiu aproximadamente 20% em relação à pasta REF CP enquanto, para as demais pastas, foi cerca de 10% e contribuiu para o fechamento dos poros. A pasta CT 8 μm apresentou a menor absorção de água (teste t, $p < 0,05$) (Figura 67).

Figura 67 - Resistência à compressão e absorção de pastas REF CP, REF Q e CT com CAP1



Fonte: Autor (2021)

Após 28 dias, a resistência à compressão média das pastas CT 11 μm e CT 8 μm são de aproximadamente, pelo menos, 65% e 75% da pasta REF CP, respectivamente. Este resultado demonstra o potencial de aplicação de WM, PG e CAP1 como MCS em pastas de cimento ternárias. Como a resistência à compressão foi obtida substituindo aproximadamente 50% do clínquer, menos clínquer poderia produzir resistência equivalente à do CP utilizado.

O beneficiamento do CAP1 consistiu apenas na moagem, mas efetivamente acelerou a cinética de hidratação do cimento ternário, ao mesmo tempo em que estimulou a formação de hidratos responsáveis por melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais cimentícios. A moagem também contribuiu para o efeito filler nas pastas CT estudadas e pode ser utilizada como MCS em pastas ternárias de cimento.

5.4.3 Conclusões parciais da produção cimentos ternários com o CAP1

As principais fases hidratadas da pasta CT 8 μ m consistiram principalmente de C-S-H, Portlandita e Etringita. Também são identificadas as outras fases secundárias das matérias-primas precursoras, como Calcita, Quartzo, Ilita 2M, Dolomita e Periclásio.

A adição do CAP1 moído acelerou a cinética de hidratação do CT enquanto aumentava significativamente a reatividade de sistemas com diâmetro $D_{50\%}$ menor que 11 μ m. A diminuição do tamanho das partículas CAP1 reduziu o período de indução, aumentou a taxa de reação durante o período de aceleração, bem como aumentou o fluxo máximo de calor e a inclinação da curva de evolução de calor CT em comparação com as amostras de referência. Este comportamento foi atribuído ao efeito de preenchimento e nucleação das partículas CAP1 adicionadas no CT.

A absorção de água foi maior nas pastas REF e à medida que o tamanho das partículas de CAP1 diminuiu, a absorção de água reduziu. Após 28 dias, as pastas de CT com CAP1 atingiram pelo menos 70% da resistência à compressão da pasta de cimento Portland.

O CAP1 beneficiado contribui para o efeito físico e de nucleação das pastas CT estudadas e pode ser usado como MCS em cimentos ternários.

De acordo com os resultados analisados podemos utilizar o CAP1 para a produção de cimentos ternários com o beneficiamento realizado nesse estudo.

6 CONCLUSÕES

A pesquisa proposta para essa tese foi concebida de maneira a desenvolver novos materiais com a utilização do cascalho de perfuração de poço de petróleo na construção civil. As conclusões apresentadas a seguir referem-se aos resultados obtidos dos ensaios realizados em materiais cerâmicos, pastas de cimento e cimento ternários, produzidos com o uso do CAP.

A moagem dos materiais de partida reduziu o tamanho de partículas e beneficiou os o CAP1 e argila proporcionando um melhor aproveitamento desses materiais na produção de novos materiais.

Quanto a avaliação da influência da incorporação do CAP1 na produção de materiais cerâmicos constatou-se que:

A incorporação do CAP1 em substituição da argila na produção de materiais cerâmicos influenciou nas propriedades físicas e mecânicas em diferentes temperaturas de sinterização, podendo ser utilizado até 45% de substituição de CAP1 na produção de materiais cerâmicos como tijolo, bloco e telha com temperaturas de queima entre 750 °C a 950 °C. Além disso, quando ao risco ambiental os materiais cerâmicos foram classificados como não perigosas e inertes.

Em relação a análise da substituição do CPV por CAP1 e CAP2 em pasta de cimento constatou-se que:

O cascalho de perfuração em substituição do cimento na pasta de cimento afetou a cinética das reações de hidratação, reduzindo o período de indução, aumentando a taxa de reação durante o período de aceleração, bem como aumentou o fluxo de calor máximo e a inclinação da curva de evolução de calor das pastas de cimentos em comparação com as amostras de referência, proporcionando um efeito de preenchimento e nucleação das partículas do CAP adicionados nas pastas de cimentos.

As propriedades físicas e mecânicas das pastas de cimento após os 28 dias apresentaram resultados expressivos e demonstrando o potencial de aplicação do CAP1 e CAP2 como MCS em pastas de cimento em aproximadamente 25% e 20% de substituição do cimento, respectivamente.

Quando ao estudo da viabilidade do cascalho de perfuração em cimentos ternários constatou-se que:

O CAP1 beneficiado em produção de cimentos ternários acelerou a cinética de hidratação do CT enquanto aumentava significativamente a reatividade de sistemas com diâmetro $D_{50\%}$ menor que 11 μm . A diminuição do tamanho das partículas CAP1 reduziu o

período de indução, aumentou a taxa de reação durante o período de aceleração, bem como aumentou o fluxo máximo de calor e a inclinação da curva de evolução de calor CT em comparação com as amostras de referência. Este comportamento foi atribuído ao efeito de preenchimento e nucleação das partículas CAP1 adicionadas no CT. Além disso, aos 28 dias, as pastas de CT com CAP1 atingiram pelo menos 70% da resistência à compressão da pasta de cimento Portland. Conclui-se que o CAP1 beneficiado contribui para o efeito físico e de nucleação das pastas CT estudadas e pode ser usado como MCS em cimentos ternários.

Em relação a verificação quanto os riscos ambientais com a utilização do cascalho na produção de materiais cerâmicos

Os testes de lixiviação e solubilização mostram que o CAP1, CAP2, argila e os materiais cerâmicos produzidos podem ser classificados como não perigosos e inertes. Assim, os resultados indicam que estes materiais podem ser usados como matéria prima alternativa com potencial e ambientalmente adequada para a produção de materiais cerâmicos, pastas de cimento e cimento ternário nos cenários analisados.

Portanto, com base conclusões acima, o CAP1 e CAP2 pode ser usado com segurança, reduzindo os impactos ambientais associados ao seu descarte e à extração de matérias-primas naturais para a produção novos materiais.

6.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros com a utilização do cascalho sugerimos a realização dos seguintes estudos:

- Verificar das propriedades físicas e mecânicas de materiais cimentícios (argamassas e concreto) com Cascalho de Perfuração (CAP).
- Análise do ciclo de vida (ACV) na utilização do Cascalho de Perfuração (CAP) em novos materiais na Construção Civil.
- Estudo do Cascalho de Perfuração (CAP) a base de água ou óleo como matéria-prima adicional na produção de clínquer.
- Modelagem termodinâmica da queima de cerâmicas contendo cascalho de perfuração de poços como matéria-prima alternativa;
- Influência do desempenho pozolânico do CAP com tratamentos de moagem, calcinação ou purificação com o cimento Portland em matrizes cimentícias.

7 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

7.1. ARTIGOS DA TESE DE DOUTORADO

[1] **Kuelson Rândello D. Maciel**, Ana Rita D. Costa, Josinorma S. de Oliveira, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Optimisation of drilling cuttings reactivity as a supplementary cementitious material in ternary cements*. **Materials Research**. vol:26, iss:supl.1, 2023. (<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0599>)

[2] **Kuelson Rândello D. Maciel**, Ana Rita D. Costa, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Valorization of oil well drilling cuttings as a raw material in ceramic manufacturing*. **Applied Clay Science**. v. 239, p. 106953, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106953>)

[3] **Kuelson Rândello D. Maciel**, Ana Rita D. Costa, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Effect of residual gravel based on n-paraffin fluid as a partial replacement of cement*. A ser submetido para a **Sustainable Materials and Technologies**.

7.2. OUTRAS PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)

[4] Túllio Alexandre M. da Cruz, Rodrigo H. Geraldo, Ana Rita D. Costa, **Kuelson Rândello D. Maciel**, Jardel P. Gonçalves, Gladis Camarini. *Microstructural and mineralogical compositions of metakaolin-limerecycled gypsum plaster ternary systems*. **Journal of Building Engineering**. v. 47, p. 103770, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103770>)

[5] J. S. de Oliveira, **K. R. D. Maciel**, J. Dweck, H. M. C. Andrade, e J. P. Gonçalves: *Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*) 147:2923–2934 <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10688-4>

7.3. CAPÍTULOS DE LIVROS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)

[1] Samile Raiza C. Matos, Ana Rita D. Costa, Josinorma S. de Oliveira, **Kuelson Rândello D. Maciel**, Jardel P. Gonçalves. *Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. 1 ed. Ponta Grossa, Paraná: Atena, v. 1, p. 42-50, 2021. (<http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.8192108116>)

7.4. PUBLICAÇÕES EM EVENTOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)

- [1] ***Kuelson Rândello D. Maciel**, Ana Rita D. Costa, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Otimização do cascalho residual como material cimentício suplementar em cimentos ternários*. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2022). Águas de Lindóia, Brasil.
- [2] ***Kuelson Rândello D. Maciel**, Ana Rita D. Costa, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Efeito da substituição do cimento por cascalho residual à base de fluido de n-parafina em matrizes cimentícias*. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2022). Águas de Lindóia, Brasil.
- [3] *Samile Raiza C. Matos, Ana Rita D. Costa, Josinorma S. de Oliveira, **Kuelson Rândello D. Maciel**, Jardel P. Gonçalves. *Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2021). Porto Alegre, Brasil.
- [4] **Kuelson Rândello Dantas Maciel**, Mariana da Penha Novaes, Elilma Pereira Alves Teodoro, João Luiz Calmon. *Utilização do Resíduo de Mármore e Granito no Concreto: Lacunas no Conhecimento*. In: 6º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2019), Belém – PA, Brasil: ISSN 2175 - 1870, v. 1, p. 266-281, 2019.
- [5] *Filipe Luigi Santos, Caroline Silva Sena, Gabriel Dourado A. D. O. Silva, **Kuelson R. D. Maciel**, Rita Dione A. Cunha, Sandro Fábio César. *Avaliação da estabilidade dimensional de madeira de Eucalyptus Pellita*. In: IV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira (CBCTEM), Santarém-PA, Brasil, 2019.
- [6] *Caroline Silva Sena, Gabriel Dourado A. D. O. Silva, Filipe Luigi Santos, **Kuelson R. D. Maciel**, Rita Dione A. Cunha, Sandro Fábio César. *Classificação Visual das Lâminas Feitas com Eucalyptus Pellita Para LVL* In: IV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira (CBCTEM), Santarém-PA, Brasil, 2019.

* Apresentado no evento.

7.5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)

- [1] **24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2022)**, no período de 06 a 10 de novembro de 2022, em Águas de Lindóia – SP, Brasil.

[2] **Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão**, realizado na Universidade Federal da Bahia, entre os dias 16 e 18 de outubro de 2018, com carga horária total de 30 horas. Salvador, Brasil, 2018.

[3] **II Congresso Virtual da Universidade Federal da Bahia**, promovido pela Universidade Federal da Bahia, realizado entre os dias 22 e 26 de fevereiro de 2021, com carga horária total de 40 horas, Salvador, Brasil, 2021

[4] **I Congresso virtual da Universidade Federal da Bahia**, promovido pela Universidade Federal da Bahia entre os dias 18 e 29 de maio de 2020, com carga horária total de 80 horas. Salvador, Brasil, 2020.

[5] **Congresso virtual UFBA 75 Anos da Universidade Federal da Bahia**. Realizado entre os dias 06 e 11 de dezembro de 2021 Salvador, Brasil, 2021.

7.6. CURSOS (ABRIL 2018 - AGOSTO 2023)

[1] **Oficina de Metodologias Ativas: Aprendendo em equipes sobre as novas diretrizes curriculares nacionais das engenharias** (8 horas). Ministrado por Armando Ítalo Sette Antonialli no 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24º CBECIMAT) realizado dia 10 de novembro de 2022, em Águas de Lindóia - SP - Brasil.

[2] **Curso sobre Fundamentos de difração de raios X e o método de Rietveld**, no Programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal Bahia (UFBA), realizado no período de 29 de julho a 02 de agosto de 2019, das 8 às 17 h. Salvador - BA, com carga horária de 34 horas.

[3] **Treinamento do Microcalorimetria – Analisador Micro calorimétrico isotérmico, equipamento modelo TAM Air**, ministrado pelo Sr. William Capelupi, nos dias 25, 26 e 27 de fevereiro de 2019, no Laboratório Lab-cim - UFBA, Salvador - BA, com carga horária de 18 horas.

[4] **Treinamento máquina de ensaios universal da marca INSTRON, modelo 1000HDX**, ministrado pelo Sr. Luciano Vencato, nos dias 12, 13 e 14 de fevereiro de 2019, no Laboratório Timoshenko - UFBA, Salvador - BA, com carga horária de 24 horas.

[5] **Treinamento do “MultiTest i, marca Mecmesin, incluindo programação do software Emperor Force em tração e compressão”** realizado nos dias 30 e 31 de outubro de

2018, no Laboratório LabCim – CIENAM/UFBA, Salvador - BA, com carga horária de 16 horas.

REFERÊNCIAS

AARÃO, G. M.; SCHOLZ, R. Chemical, spectroscopic and microtextural characterization of thermo-expansive feldspar for possible application in ceramic tile and glass industries. **Ceramica**, v. 62, n. 362, p. 206–214, 2016.

ABBAS, A. H. et al. Solidification/Stabilization Treatment for organic oil immobilization in Algerian Petroleum Drill Cuttings: Optimization and Acceptance Tests for Landfilling. **Archives of Environmental Protection**, v. 48, n. 2, p. 95–105, 2022.

ABBE, O. E. et al. Novel sintered glass-ceramics from vitrified oil well drill cuttings. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 16, p. 4296–4302, 2009.

ABBE, O. E. O. E.; GRIMES, S. M. S. M.; FOWLER, G. D. G. D. Decision support for the management of oil well drill cuttings. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Waste and Resource Management**, v. 164, n. 4, p. 213–220, 2011.

ABCP - ASSOCIASSÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Coprocessamento - Contribuição efetiva da indústria do cimento para sustentabilidade. v. 1, p. 8, 2019.

ABDUL-WAHAB, S. A. et al. The use of oil-based mud cuttings as an alternative raw material to produce high sulfate-resistant oil well cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122207, 2020.

ABNT. NBR 10004 : 2004 - Resíduos sólidos – Classificação. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, v. 1, n. 01, p. 71, 2004a.

ABNT. NBR 10005 : 2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, v. 1, n. 1, p. 16, 2004b.

ABNT. NBR 10006 : 2004 -Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, v. 1, p. 1–11, 2004c.

ABNT. NBR 15310: 2009 Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, v. 1, p. 53, 2005.

ABNT. NBR 15270-1: 2023 Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 15, 2017.

ABNT NBR 15270-2: 2023 - Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 15, 2017.

ABOUSNINA, R. et al. Characteristics, strength development and microstructure of

cement mortar containing oil-contaminated sand. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119155, 2020.

ABOUSNINA, R. M.; MANALO, A.; LOKUGE, W. Physical and Mechanical Properties of Cement Mortar Containing Fine Sand Contaminated with Light Crude Oil. **Procedia Engineering**, v. 145, p. 250–258, 2016.

ABOUTABIKH, M.; SOLIMAN, A. M.; EL NAGGAR, M. H. Properties of cementitious material incorporating treated oil sands drill cuttings waste. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 751–757, 2016.

ABU, M. J.; MOHAMED, J. J.; AHMAD, Z. A. Synthesis of high purity titanium silicon carbide from elemental powders using arc melting method. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 86–92, 2014.

ABUBAKAR, M.; MOHD NOOR, S. F. BINTI; AHMAD, N. Effect of milling time on the performance of ceramic membrane from ball clay for the treatment of nickel plating wastewater. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 55, n. 3, p. 667–679, 2019.

AL-ANSARY, M. S.; AL-TABBAA, A. Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 2, p. 410–421, 2007.

AL DHAMRI, H. S. et al. Oil-based mud cutting as an additional raw material in clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 2020.

ALMABROK, M. H.; MCLAUGHLAN, R. G.; VESSALAS, K. Evaluating the effect of mixing method on the performance of mortar containing oil. **International Journal of Engineering Science Invention**, v. 4, n. 3, p. 58–64, 2015.

ALUJAS, A. et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, 2015.

ALVES, H. J.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influence of granule size distribution of clays for dry route on milling yield in the hammer mill. **Cerâmica**, v. 56, n. 337, p. 66–70, 2010.

ALZUKAIMI, J.; JABRAH, R. Preparation and characterization of porous alumina ceramics using sunflower seed shells as fugitive material. **Ceramica**, v. 66, n. 378, p. 208–220, 2020.

AMARAL, L. F. et al. Development of ceramic paver with ornamental rock waste. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 599–608, 2019.

AMRAN, Y. H. M. et al. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119679, 2020.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário ANP do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, v. 1, p. 1–654, 2019.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ARARUNA JÚNIOR, JOSÉ; BURLINI, P. Gerenciamento de resíduos na indústria de petróleo e gás: os desafios da exploração marítima no Brasil. **PUC-Rio**, v. 1, p. 1–198, 2014.

AREIAS, I. O. R. et al. Incorporação de lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 343–349, 2017.

ASGHARI, A.; KHORRAMI, M. K.; KAZEMI, S. H. Hierarchical H-ZSM5 zeolites based on natural kaolinite as a high-performance catalyst for methanol to aromatic hydrocarbons conversion. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.

ASTM C1585-20. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, v. 41, n. 147, p. 1–6, 2020.

ASTM C1679-17. Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry, West Conshohocken. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, v. i, 2017.

ASTM C1702-17. Standard test method for measurement of heat of hydration of hydraulic cementitious materials using isothermal conduction calorimetry”, West Conshohocken. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, 2017.

ASTM C39-18. Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, v. i, n. March, p. 1–5, 2018.

ASTM C618-19. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, p. 1–5, 2019.

ASTM C642-13. Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, n. August, p. 1–13, 2013.

ASTM D4318-05. Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.pdf. **ASTM International, West Conshohocken, PA.**, p. 20, 2017.

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, n. August 2017, p. 40–48, 2018.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, n. August 2017, p. 124–135, 2018.

AYATI, B. et al. Manufacture and performance of lightweight aggregate from waste drill cuttings. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 252–260, 2019.

BACCOUR, H. et al. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 6, p. 2812–2817, 2008.

BALL, A. S.; STEWART, R. J.; SCHLIEPHAKE, K. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. **Waste Management and Research**, v. 30, n. 5, p. 457–473, 2012.

BARRETO, I. A. R.; DA COSTA, M. L. Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay. **Applied Clay Science**, v. 152, n. May 2017, p. 124–130, 2018.

BARROS, R. M. M. et al. Study of influence of replacement waste oil well drilling fluid in the standard mass of a ceramic industry in são gonçalo do amarante/RN, brazil. **Materials Science Forum**, v. 881 MSF, p. 416–421, 2017.

BEAUDOIN, J.; ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, p. 157–250, 2019.

BECKER, E. et al. Use of mechanically-activated kaolin to replace ball clay in engobe for a ceramic tile. **Ceramica**, v. 63, n. 367, p. 295–302, 2017.

BELLACHE, D. et al. Influence of the leaching tests on the release of heavy metals from cementitious materials obtained by the solidification of petroleum sludge wastes. **Journal of Solid Waste Technology and Management**, v. 45, n. 2, p. 139–152, 2019.

BENLALLA, A. et al. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 171–177, 2015.

BERODIER, E. ; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **CJournal Of The American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014.

BEYER, J. et al. Environmental effects of offshore produced water discharges: A review focused on the Norwegian continental shelf. **Marine Environmental Research**, v. 162, n. September, 2020.

BOHN, B. P. et al. A novel method to produce a ceramic paver recycling waste glass. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, n. December 2020, 2021.

BOUSSEN, S. et al. Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia: Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 210–221, 2016.

BRITO, A. L. F. DE; SOARES, S. R. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 39–48, 2009.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.

BURRIS, L. E.; JUENGER, M. C. G. Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 163–170, 2016.

CALLIGARIS, G. A. et al. On the quantitative phase analysis and amorphous content of triacylglycerols materials by X-ray Rietveld method. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 212, n. October 2017, p. 51–60, 2018.

CALMON, J. L. et al. Characterization of pre-treated drill cutting waste and its use as fine aggregate in concrete. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 9, p. 461–470, 2017.

CÂNDIDO, G. T. et al. Evaluation of Mechanical Properties of Concrete With Incorporation of Oily Residue From the Oil Exploration and Production Industry. p. 11, 2015.

CARVALHO, P. R. DOS S. Gerenciamento da destinação de resíduos de operações. **Tese de Doutorado Pós-Graduação em Engenharia de Produção, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, v. 1, p. 223, 2012.

CHALOUATI, Y. et al. Characterization, thermal behaviour and firing properties of clay materials from Cap Bon Basin, north-east Tunisia, for ceramic applications. **Clay Minerals**, v. 55, n. 4, p. 351–365, 2020.

CHEN, Q. Y. et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 390–403, 2009.

CORDEIRO, J. F. D. S. Estabilização química e solidificação do resíduo oleoso gerado nas atividades de E&P de petróleo, com solo para o uso em camadas de bases e/ou sub-bases de pavimentos rodoviários. **Dissertação de mestrado. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande-PB**, v. 1, p. 1–149, 2007.

CORINALDESI, V.; MORICONI, G.; NAIK, T. R. Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 1, p. 113–117, 2010.

COSTA, A. R. D. et al. Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, 2021.

COSTA, A. R. D.; GONÇALVES, J. P. Accelerated carbonation of ternary cements containing waste materials. **Construction and Building Materials**, v. 302, n. April, p. 124159, 2021.

COSTA, L. C. et al. Physical and chemical characterization of drill cuttings: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 194, n. August, 2023.

COURTIAL, M. et al. Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure. **Powder Diffraction**, v. 18, n. 1, p. 7–15, 2003.

COUTINHO, N. C.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 249–255, 2016.

CUI, C. et al. Utilization of oil-based drilling cuttings as asphalt pavement surface: Study on the mechanical characteristics and long-term environmental impact. **Environmental Technology and Innovation**, v. 30, 2023.

DA SILVA, C. R. L.; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 31–40, 2015.

DA SILVA, M. G. Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha. **Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, v. 1, p. 156, 2012.

DAMAZIO, L. Z. M. et al. Estudo da utilização de materia-prima fundente oriundo da mineração de boro em processo de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 22, n. 4, p. 27–33, 2017.

DAMINELLI, B. L. et al. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, 2016.

DANTAS, R. P. P. ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO PARA APLICAÇÃO EM CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO, Dissertação de Mestrado. **Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, v. 1, p. 67, 2014.

DE ALMEIDA NETO, J. B. Aproveitamento do cascalho de perfuração de poços para elaboração de pasta de cimentação primária. **Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Sergipe**, v. 1, n. 1, p. 139, 2017.

DE ALMEIDA, P. C.; ARAÚJO, O. DE Q. F.; DE MEDEIROS, J. L. Managing offshore drill cuttings waste for improved sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 143–156, 2017.

DE FREITAS, L. A.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Incorporação de coque de petróleo em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 206–211, 2011.

DE SOUSA, C. A.; MENDES, F. . S. Coprocessamento Em Fornos De Clínquer : Uma Alternativa Sustentável Para Destinação Do Resíduo Cascalho De Perfuração De Poços De Petróleo Em Mossoró-Rn. **rUnPetro**, p. 17–23, 2013.

DEMING, X.; CHAOQIANG, W. Physical characteristics and environmental risks assessment of oil-based drilling cuttings residues used for subgrade materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 323, n. September, p. 129152, 2021.

DENG, C. S. et al. Ageing of oilfield cement at high humidity: A combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 3105–3112, 2002.

DHIR, R. K. et al. Cleaned oil-drill cuttings for use as filler in bituminous mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 3, p. 322–325, 2010.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91–109, 2014.

DOS SANTOS, K. R. et al. Stabilization/Solidification of Toxic Elements in Cement Pastes Containing a Spent FCC Catalyst. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 2, 2021.

EL-MAHLLAWY, M. S.; OSMAN, T. A. Influence of Oil Well Drilling Waste on the Engineering Characteristics of Clay Bricks. **Journal of American Science**, v. 6, n. 7, p. 48–54, 2010.

ELICHE-QUESADA, D. et al. Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 333–346, 2017.

FARNAM, Y.; ZHANG, B.; WEISS, J. Evaluating the use of supplementary cementitious materials to mitigate damage in cementitious materials exposed to calcium chloride deicing salt. **Cement and Concrete Composites**, v. 81, p. 77–86, 2017.

FELIX, C. S. A. et al. An on-line system using ion-imprinted polymer for preconcentration and determination of bismuth in seawater employing atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 184, n. January, p. 87–92, 2018.

FERREIRA, E. G. A. et al. 10000 years cement – Can hydrated cement last as much as long-lived radionuclides? **Cement and Concrete Composites**, v. 103, n. November 2018, p.

339–352, 2019.

FIALHO, P. F. Cascalho de perfuração de poços de petróleo e gás. Estudo do potencial de aplicação em concreto. 2012.

FOROUTAN, M. et al. Evaluation of the reuse and recycling of drill cuttings in concrete applications. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 400–409, 2018.

GARCIA, E. et al. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozolânico. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 4, p. 31–38, 2014.

GHALANDARI, V. et al. A case study on energy and exergy analyses for an industrial-scale vertical roller mill assisted grinding in cement plant. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 2, p. 480–491, 2021.

GÓMEZ, J.; SANTOS, N.; MARTINEZ, R. Construction of pavers from drilling cuttings as an alternative for environmental management of waste. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, v. 21, p. 545–550, 2023.

GOVINDARAJAN, D.; GOPALAKRISHNAN, R. Spectroscopic Studies on Indian Portland Cement Hydrated with Distilled Water and Sea Water. **Frontiers in Science**, v. 1, n. 1, p. 21–27, 2012.

GUO, B. et al. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 410–422, 2017.

HAGO, A. W. et al. Characterization of concrete blocks containing petroleum-contaminated soils. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 5, p. 952–957, 2007.

HAMZAOU, R. et al. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder Technology**, v. 271, p. 228–237, 2015.

HOLLANDERS, S. et al. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 552–560, 2016.

HUANG, Q. et al. Utilizing shale gas drilling cuttings as admixture in cement mortars: a case study in Fuling, Chongqing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 16, p. 24362–24369, 2022.

IBP - INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. Avaliação de opções para a destinação do cascalho gerado na perfuração de poços marítimos no Brasil. **Dados internacionais de catalogação na publicação**, v. 1, p. 410, 2021.

IBP - INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. Avaliação de opções para a destinação do cascalho gerado na perfuração de poços marítimos no Brasil. **Dados internacionais de catalogação na publicação**, v. 4, p. 149, 2023.

IEA. Key world energy statistics. **International Energy Agency**, n. July, p. 1–103, 2017.

IKOTUN, J. O. et al. Physicochemical and mineralogical characterization datasets from oil drill cuttings in comparison with other cement types for cement partial-replacement in concrete. **Chemical Data Collections**, v. 19, p. 100176, 2019.

IOGP - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS. Environmental fates and effects of ocean discharge of drill cuttings and associated drilling fluids from offshore oil and gas operations responsible environment MARCH 2016 REPORT 543 Acknowledgements. p. 1–46, 2016.

JACQUES, R. J. S. et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Ciencia Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192–1201, 2007.

JIANG, F. et al. Novel ceramics prepared from inferior clay rich in CaO and Fe₂O₃: Properties, crystalline phases evolution and densification process. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 199–204, 2017.

JITEN, C.; SINGH, K. C. Alkaline niobate nanocrystalline powders produced by high energy ball milling and their corresponding ceramics. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 8, p. 16300–16305, 2018.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais** 2.ed. São Paulo: Ibracon, 2010.

KHODADADI, M. et al. Reuse of drill cuttings in hot mix asphalt mixture: A study on the environmental and structure performance. **Construction and Building Materials**, v. 256, p. 119453, 2020.

KOGBARA, R. B. et al. Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes. **Applied Geochemistry**, v. 33, p. 64–75, 2013.

KONG, L. et al. Potential for reducing paper mill energy use and carbon dioxide emissions through plant-wide energy audits: A case study in China. **Applied Energy**, v. 102, n. December 2011, p. 1334–1342, 2013.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay. **Cement and Concrete Research**,

v. 108, n. February, p. 116–128, 2018.

KUJAWSKA, J.; PAWŁOWSKA, M. The effect of amendment addition drill cuttings on heavy metals accumulation in soils and plants: Experimental study and artificial network simulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 425, n. November 2021, 2022.

LAI, H. et al. Utilization of oil-based mud drilling cuttings wastes from shale gas extraction for cement clinker production. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 26, p. 33075–33084, 2020.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939–1947, 2003.

LEDESMA, E. F. et al. Effect of powdered mixed recycled aggregates on bedding mortar properties. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 20, n. November, p. s1–s17, 2016.

LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 463–472, 15 fev. 2010.

LI, Y. et al. Preparing ceramic membranes for oil-in-water emulsions separation with oil-based drilling cutting pyrolysis residues (ODPRs) as raw material. **Ceramics International**, v. 49, n. 19, p. 31559–31568, 2023.

LIRA, Y. C. et al. EVALUATION OF DURABILITY OR MORTARS PRODUCED WITH GRANITIC CRUSHED STONE AND ADDITION OF OILY WASTE FROM THE OIL E & P INDUSTRY USING AAR. p. 10, 2015.

LITTLE, M. R. et al. Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 11, p. 1329–1335, 2008.

LIU, J. et al. Mechanism of stabilized/solidified heavy metal contaminated soils with cement-fly ash based on electrical resistivity measurements. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 141, p. 85–94, 2019.

LIU, T. et al. Emissions of BTEXs, NMHC, PAHs, and PCDD/Fs from Co-processing of Oil-based Drilling Cuttings in Brick Kilns. **Journal of Environmental Management**, v. 304, n. November 2021, p. 114170, 2022a.

LIU, W. et al. Using water-based drilling cuttings from shale gas development to manufacture sintered bricks: a case study in the southern Sichuan Basin, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 23, p. 29379–29393, 2021.

LIU, Y. et al. Water-based drill cuttings, a shale gas extraction waste as supplementary cementitious material and optimization. **Construction and Building Materials**, v. 346, n. June,

p. 128419, 2022b.

LIU, Y. et al. Potential of Thermal Desorption Residue of Oil-Based Drilling Cuttings for Use in Subgrade Materials. **Journal of Environmental Engineering**, v. 149, n. 10, 2023.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LUO, Z. et al. Evaluation of the oil-bearing drilling cuttings processing technology in petrochemical industry under cleaner production: A case study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 375, n. March, p. 134041, 2022.

LV, J.; WANG, Z.; MA, S. Calculation method and its application for energy consumption of ball mills in ceramic industry based on power feature deployment. **Advances in Applied Ceramics**, v. 119, n. 4, p. 183–194, 2020.

LV, Q. et al. Catalytic pyrolysis of oil-based drill cuttings over metal oxides: The product properties and environmental risk assessment of heavy metals in char. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 354–361, 2022.

LV, Q. et al. Co-pyrolysis of oil-based drill cuttings and pinewood sawdust: Thermal behavior, synergistic effect, artificial neural network and empirical reaction model. **Fuel**, v. 346, n. March, p. 128377, 2023.

MA, Y. et al. Study of pyrolysis characteristics and kinetics of oil-based drill cuttings. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 18, p. 9561–9570, 2023.

MACHADO, A. T. et al. Structural ceramics made with clay and steel dust pollutants. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 4, p. 503–506, 2011.

MACIEL, K. R. D. et al. Valorization of oil well drilling cuttings as a raw material in ceramic manufacturing. **Applied Clay Science**, v. 239, n. March, 2023a.

MACIEL, K. R. D. et al. Optimization of Drilling Cuttings Reactivity as a Supplementary Cementitious Material in Ternary Cements. **Materials Research**, v. 26, p. 1–11, 2023b.

MADEJOVÁ, JANA; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Introduction. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 372–373, 2001.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003.

MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V. Y.; KERN, A. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 226, n. 12, p. 944–955, 2011.

MAHMOUDI, S. et al. Characterization, firing behavior and ceramic application of

clays from the Gabes region in South Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 215–225, 2017.

MARINGOLO, V. Clínter co-processado: produto de tecnologia integrada para a sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. **Tese de Doutorado**, v. 1, p. 1–174, 2001.

MEDEIROS, L. C. et al. Study on the viability of using drill cuttings from the potiguar basin in the production of ceramic products: Influence of concentration and firing temperature. **Materials Science Forum**, v. 798–799, p. 224–228, 2014.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. **Concreto – Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3 ed. ed. Brazil: [s.n.]. v. 3

MENDES, T. M. et al. Use of basaltic waste as red ceramic raw material (Uso de resíduo de basalto como matéria-prima para cerâmica vermelha). **Cerâmica**, v. 62, p. 157–162, 2016.

MENEZES, R. R. et al. Uso de resíduo da produção de alumina eletrofundida na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, v. 56, p. 244–249, 2010.

MILHEIRO, F. A. C. et al. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. **Ceramics International**, v. 31, n. 5, p. 757–763, 2005.

MISRA, A. K. et al. Evaluation of suitability of oil well drill cuttings for road making. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 70, n. 4, p. 305–307, 2011.

MNEINA, A. et al. Engineering properties of Controlled Low-Strength Materials containing Treated Oil Sand Waste. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 277–285, 2018.

MO, Z.; GAO, X.; SU, A. Mechanical performances and microstructures of metakaolin contained UHPC matrix under steam curing conditions. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121112, 2021.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3–4, p. 229–234, 2004.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, n. 1–3, p. 88–93, 2008.

MORETE, G. F.; PARANHOS, R. P. D. R.; DE HOLANDA, J. N. F. Utilisation of welding slag waste in ceramic materials for civil construction. **Welding International**, v. 21, n. 8, p. 584–588, 2007.

MOSTAVI, E.; ASADI, S.; UGOCHUKWU, E. **Feasibility Study of the Potential Use of Drill Cuttings in Concrete**. Procedia Engineering. Anais...Elsevier Ltd, 2015.

MUNSELL, A. H. Munsell Soil Color Charts. **Grand Rapids**, p. 1–13, 2009.

MYMRIN, V. et al. Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 28–35, 2015.

NAQI, A.; JANG, J. G. Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 2, 2019.

OHEY, T. et al. The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 6, p. 1978–1990, 2013.

OLIVEIRA, A. DE S. et al. Crystalline admixture effects on crystal formation phenomena during cement pastes' hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 6, p. 3361–3375, 2020.

ONDRUŠKA, J. et al. Influence of mechanical activation on DC conductivity of kaolin. **Applied Clay Science**, v. 154, n. December 2017, p. 36–42, 2018.

OYEBANJO, O. M.; EKOSSE, G. E.; ODIYO, J. O. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the <2 μm Fraction of Cretaceous-Paleogene/Neogene Kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria. **Open Geosciences**, v. 10, n. 1, p. 157–166, 2018.

PADMAJA, P. et al. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 693–698, 2001.

PEREIRA, M. S. Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás. **Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia**, p. 282, 2010.

PETROBRAS S.A. Relatório de Sustentabilidade 2020. v. 1, p. 1–279, 2021.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Effect of the firing temperature on some mechanical properties of red ceramic. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 237–243, 2010a.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 237–243, 2010b.

PIRES, P. J. M. Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha. **Tese de Doutorado**, v. 1, p. 173, 2009.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Pilot scale production of fuel pellets from waste biomass leaves: Effect of milling size on pelletization process and pellet quality.

Fuel, v. 285, n. September 2020, p. 119145, 2021.

PROŠEK, Z.; NEŽERKA, V.; TESÁREK, P. Enhancing cementitious pastes with waste marble sludge. **Construction and Building Materials**, v. 255, 2020.

PTÁČEK, P. et al. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v. 501, n. 1–2, p. 24–29, 2010.

QUARANTA, N. et al. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 377–385, 2011.

QUINA, M. J. et al. Compatibility analysis of municipal solid waste incineration residues and clay for producing lightweight aggregates. **Applied Clay Science**, v. 102, p. 71–80, 2014.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2097–2121, 2008.

RACANELLI, L. DE A. et al. Caracterização e Estudo das Propriedades Físicas, Químicas e Mecânicas das Argilas Caulínicas da Região Nordeste do Estado do Pará. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020.

RANI, D. A. et al. Air pollution control residues from waste incineration: Current UK situation and assessment of alternative technologies. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2279–2292, 2008.

RIPA, M. et al. The relevance of site-specific data in Life Cycle Assessment (LCA). The case of the municipal solid waste management in the metropolitan city of Naples (Italy). **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 445–460, 2017.

RODRIGUES, L. R. et al. Kraft process waste (dregs) as alternative raw material for red ceramic. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 162–169, 2019.

RODRIGUES, S. F. S. et al. Pre-historic production of ceramics in the Amazon: Provenience, raw materials, and firing temperatures. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 145–155, 2015.

SANAD, S. A. et al. Sustainable management of basalt in clay brick industry after its application in heavy metals removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 10, p. 1493–1502, 2021.

SANTOS, G. Z. B.; FILHO, J. A. M.; MANZATO, L. Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado. **Cerâmica**, v. 64, p. 276–283, 2018.

SANTOS, P. D. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. v. 1, p. 234, 1992.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Characterization of waste of

petroleum industry containing clayey masses and its application in structural ceramics. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 115–120, 2002.

SCHÖLER, A. et al. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, v. 93, p. 71–82, 2017.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. March, p. 2–26, 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SEMİZ, B. Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). **Applied Clay Science**, v. 137, p. 83–93, 2017.

SHON, C. S.; ESTAKHRI, C. K. In-situ and laboratory investigation of modified drilling waste materials applied on base-course construction. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 11, n. 3, p. 225–235, 2018.

SILVA, F. A. N. et al. Influence of barium sulfate on the characteristics of red ceramic incorporated with oily waste. **Ceramica**, v. 52, n. 321, p. 15–21, 2006.

SINGH, P. **Waste handling in liquid absorbent-based post-combustion capture processes**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

SNELLINGS, R. et al. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1704–1713, 2010.

SNELLINGS, R. et al. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 6, 2018.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. Blezard 2001, p. 211–278, 2012.

SOARES, A. S. F.; DA COSTA MARQUES, M. R.; DA CUNHA COSTA, L. Physical-chemical characterization and leaching studies involving drill cuttings generated in oil and gas pre-salt drilling activities. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 7, p. 17899–17914, 2023.

SOUSA, A. M.; MARTINELLI, A. E.; NETO DA SILVA, M. Formulação E Caracterização De Pasta Para Cimentação De Poço Onshore Development and Characterization of Primary Pulp Foundation of Onshore Well. **rUnPetro**, v. 3, n. 2, p. 41–52, 2015.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Sintering behavior of petroleum waste containing

clayey masses. **Cerâmica**, v. 49, n. 311, p. 128–132, 2003.

SPÍNOLA, D. C. S. et al. Preparation of glass-ceramic materials using kaolin and oil well drilling wastes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 4, p. 3459–3465, 2019.

SULLIVAN, C. et al. Disposal of water treatment wastes containing arsenic - A review. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 8, p. 1770–1778, 2010.

SURANENI, P.; WEISS, J. Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 273–278, 2017.

TAGUCHI, S. P. et al. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental proveniente do tear de fio diamantado. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 291–296, 2014.

TEIXEIRA, S. R. et al. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 561–565, 2011.

THAPA, V. B.; WALDMANN, D.; SIMON, C. Gravel wash mud, a quarry waste material as supplementary cementitious material (SCM). **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. July, p. 105833, 2019.

THOMAS, J. E. Thomas, J. E. (2004). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. **Editora Interciência**, n. 2ª edição, p. 273, 2004.

TIRONI, A. et al. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343–350, 2012.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TOCCHETTO, M. R. L. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais**. , 2005.

TOMASONI, E. Vi-226-Processo De Biorremediação De Solos Contaminados Com Hidrocarbonetos Pela Técnica De Landfarming Utilizando Esgoto Sanitário. **Congresso ABES FENASAN 2017**, n. 1, p. 1–10, 2017.

TORRES-CARRASCO, M. et al. New insights in weathering analysis of anhydrous cements by using high spectral and spatial resolution Confocal Raman Microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 100, n. April, p. 119–128, 2017.

TUNCAN, A.; TUNCAN, M.; KOYUNCU, H. Use of petroleum-contaminated drilling wastes as sub-base material for road construction. **Waste Management & Research**, v. 18, n.

5, p. 489–505, 2000.

USEPA, M. 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP. Method 1311. **Environmental Protection Agency**, p. 31, 1992.

VAISMAN, Y. I.; PUGIN, K. G.; VLASOV, A. S. Using the Resource Potential of Drill Cuttings in Road Construction. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 459, n. 2, 2020.

VAQUEIRO, R. L. C.; ARARUNA, J. T.; PIRES, P. J. M. The use of drilling cuttings as building materials in Baiano, Brazil. **8th SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 2006**, v. 2, p. 513–521, 2006.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F. DE; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 14–17, 2000.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N. Ceramic bodies for roofing tiles: characteristics and firing behavior. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 245–250, 2003.

VIJAYARAGAVAN, R. et al. Mineralogical Characterization Studies on Unburnt Ceramic Product Made From Rock Residue Additives By Ft-Ir Spectroscopic Technique. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, v. 22, p. 62–70, 2013.

VIJAYARAGAVAN, R. et al. Physico-mechanical investigations on mineralogical clay-based ceramic bodies with rock residue. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 30, n. 2, p. 188–194, 2018.

WANG, C.-Q. C. QIANG et al. Environmental performance, mechanical and microstructure analysis of concrete containing oil-based drilling cuttings pyrolysis residues of shale gas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 410–427, 2017a.

WANG, C. QIANG et al. Environmental performance, mechanical and microstructure analysis of concrete containing oil-based drilling cuttings pyrolysis residues of shale gas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 410–427, 2017b.

WANG, C. QIANG et al. Utilization of oil-based drilling cuttings pyrolysis residues of shale gas for the preparation of non-autoclaved aerated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 162, p. 359–368, 2018.

WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymers production using XRF and XRD. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3683–3692, 2010.

XAVIER, G. C. et al. Red ceramic with addition of petroleum coke. **Materials Science Forum**, v. 798–799, p. 263–268, 2014.

XIONG, D. MING et al. **Study on environment-friendly disposal and utilization of**

oil-based drilling cuttings solidified body of shale gas. Construction and Building Materials, 2022.

YADAV, A. L. et al. An overview of the influences of mechanical and chemical processing on sugarcane bagasse ash characterisation as a supplementary cementitious material. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118854, 2020.

YANG, H. et al. Treatment and novel resource-utilization methods for shale gas oil based drill cuttings – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 317, n. April, p. 115462, 2022.

YANG, J. et al. A novel supplementary cementitious material based on calcined drill cuttings with waste glass to accelerate cement hydration. **Materials Chemistry and Physics**, v. 301, n. March, p. 127679, 2023.

YLMÉN, R.; JÄGLID, U. Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 7, n. 2, p. 119–125, 2013.

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J. L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by ftir. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 154–166, 2012.

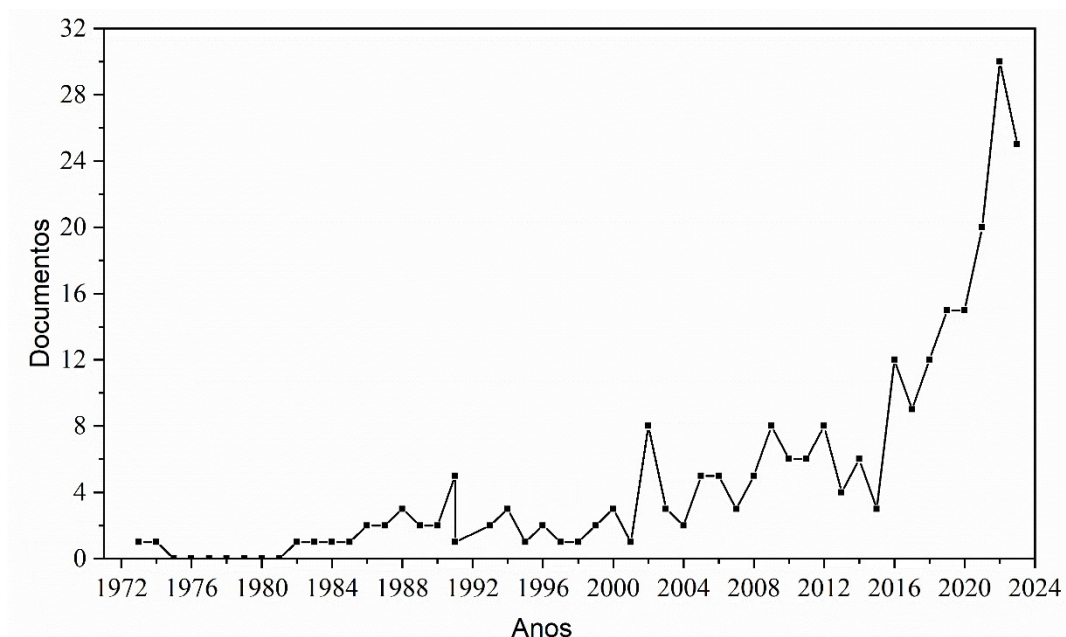
ZHANG, Z. X.; OUCHTERLONY, F. Energy Requirement for Rock Breakage in Laboratory Experiments and Engineering Operations: A Review. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 55, n. 2, p. 629–667, 2022.

ZORNOZA, E. et al. The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1323–1328, 2009.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC3) pastes after long-term (3 years) hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 153, p. 106693, 2022.

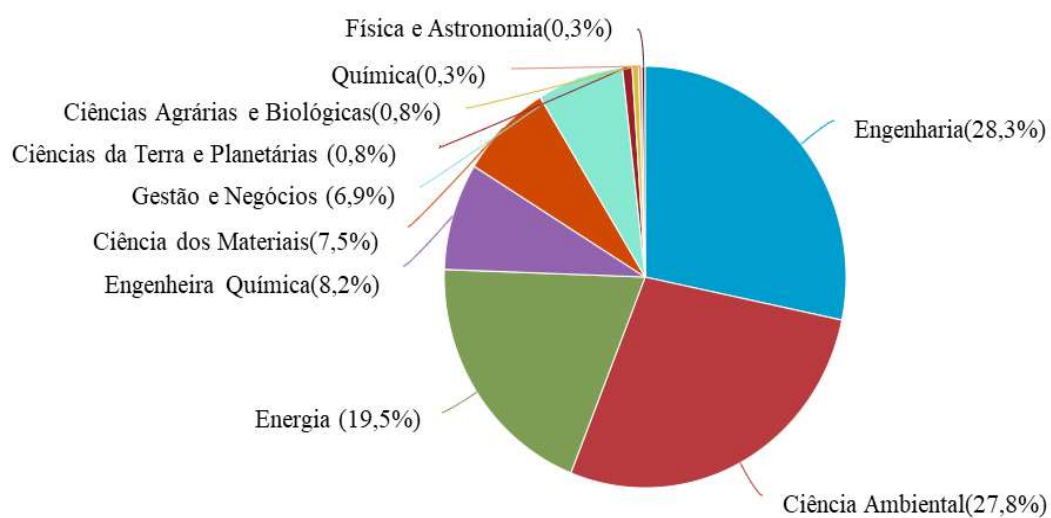
APÊNDICE A – Dados do estudo bibliométrico utilizando a base de dados do Scopus.

Figura 68 - Documentos publicados por ano.



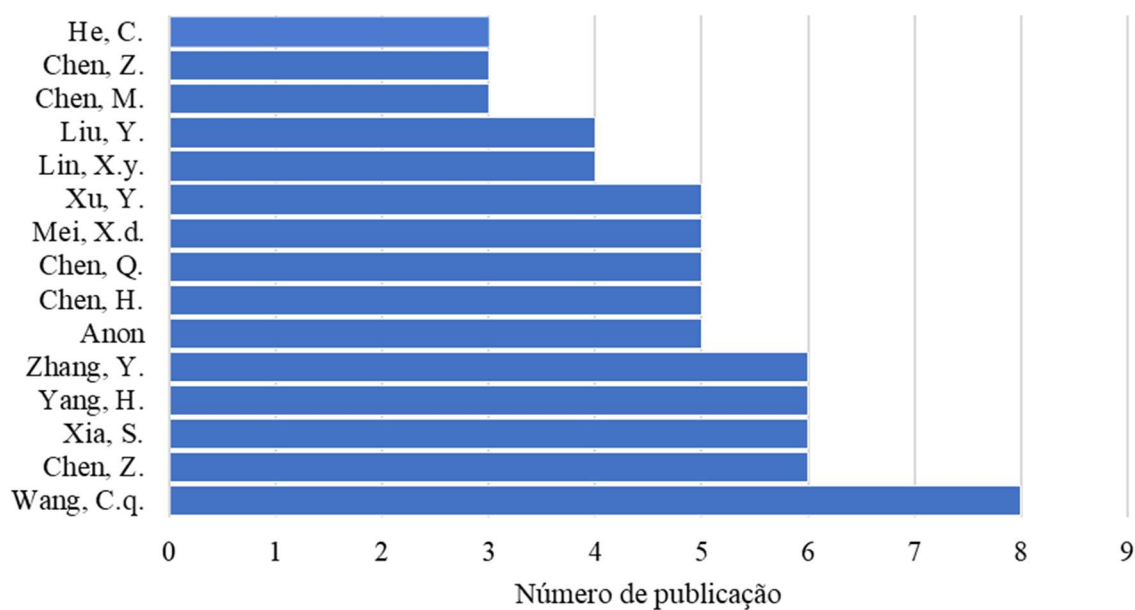
Fonte: Autor (2023)

Figura 69 - Documentos por áreas de conhecimento.



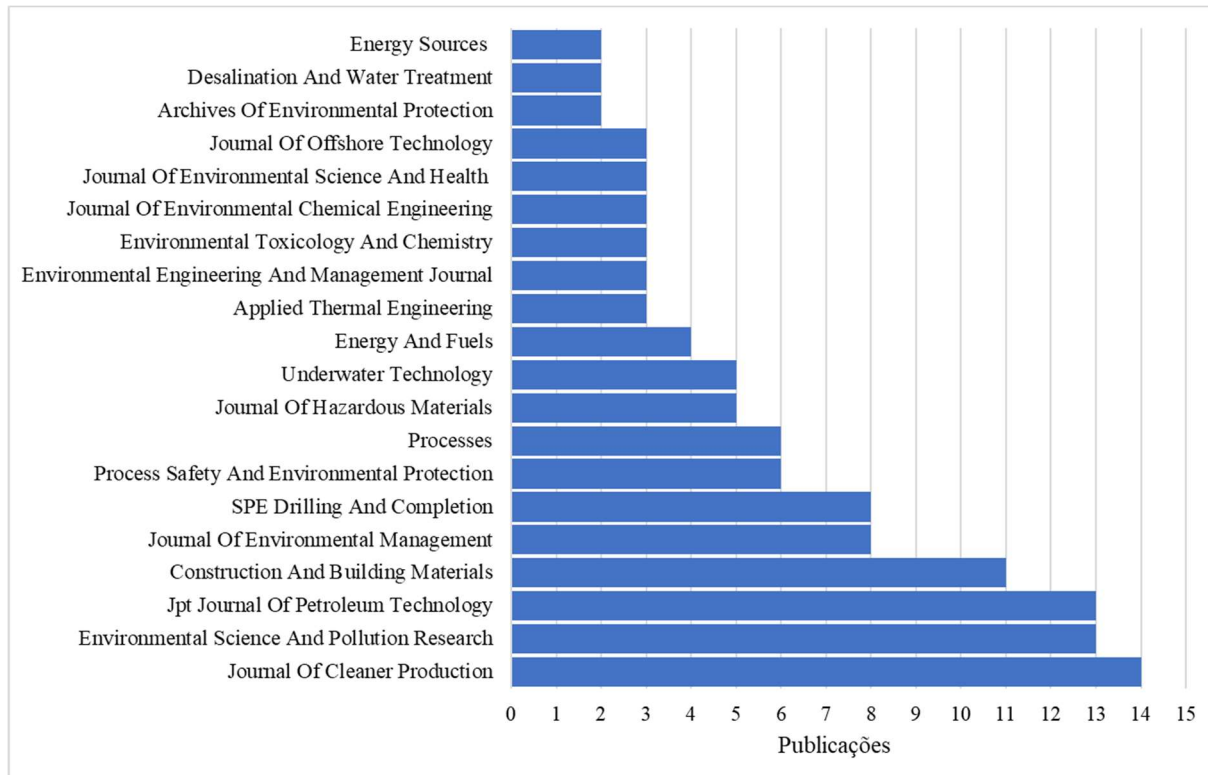
Fonte: Autor (2023)

Figura 70 - Lista dos 15 autores que mais tem documentos sobre o CAP como primeiro autor.



Fonte: Autor (2023)

Figura 71 - Principais periódicos que publicam sobre o tema.



Fonte: Autor (2023)

APÊNDICE B – Dados referentes as propriedades físicas e mecânica dos materiais cerâmicos com CAP1.

Propriedade	CP	Teor de CAP1											
		REF			15%			30%			45%		
	Temperatura (°C)	750	850	950	750	850	950	750	850	950	750	850	950
ABSORÇÃO	CP 01	16,93	16,26	13,53	15,88	14,59	13,66	15,27	14,01	12,51	9,66	11,54	10,12
	CP 02	17,28	16,35	13,25	16,36	14,74	14,01	15,37	13,98	12,68	12,26	10,03	9,65
	CP 03	16,25	16,62	14,15	15,89	14,85	14,73	15,60	14,00	12,82	12,75	9,98	10,73
	CP 04	16,81	16,41	14,46	16,01	14,90	14,33	15,43	13,74	12,63	12,92	9,93	11,07
	CP 05	16,21	16,30	14,11	15,20	14,82	14,89	15,06	14,49	13,15	11,71	9,71	8,16
	Média	16,70	16,39	13,90	15,87	14,78	14,32	15,35	14,04	12,76	11,86	10,24	9,94
	D.P.	0,46	0,14	0,50	0,42	0,12	0,51	0,20	0,27	0,25	1,32	0,74	1,14
	Erro padrão	0,21	0,06	0,22	0,19	0,05	0,23	0,09	0,12	0,11	0,59	0,33	0,51
Propriedade	CP	Teor de CAP1											
		REF			15%			30%			45%		
	Temperatura (°C)	750	850	950	750	850	950	750	850	950	750	850	950
MASSA ESPECIFICA APARENTE DE QUEIMA	CP 01	1,74	1,75	1,75	1,73	1,77	1,82	1,72	1,78	1,80	1,79	1,78	1,90
	CP 02	1,75	1,77	1,79	1,73	1,76	1,81	1,73	1,79	1,82	1,77	1,82	1,84
	CP 03	1,73	1,77	1,79	1,73	1,77	1,80	1,71	1,78	1,80	1,82	1,82	1,76
	CP 04	1,74	1,78	1,75	1,75	1,76	1,80	1,73	1,78	1,83	1,74	1,83	1,89
	CP 05	1,72	1,77	1,78	1,71	1,75	1,80	1,74	1,80	1,80	1,74	1,79	1,92
	Média	1,74	1,77	1,77	1,73	1,76	1,80	1,73	1,79	1,81	1,77	1,81	1,86
	D.P.	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,06
	Erro padrão	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
Propriedade	CP	Teor de CAP											
		REF			15%			30%			45%		
	Temperatura (°C)	750	850	950	750	850	950	750	850	950	750	850	950
RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA	CP 01	0,00	0,56	0,99	0,00	0,21	1,49	0,00	0,22	0,60	0,00	0,54	2,13
	CP 02	0,00	0,56	1,58	0,00	0,05	1,43	0,00	0,18	1,25	0,00	0,82	1,90
	CP 03	0,00	0,40	1,24	0,00	0,16	1,44	0,00	0,51	1,77	0,00	0,63	2,36
	CP 04	0,00	0,55	1,24	0,00	0,28	1,06	0,00	0,40	1,77	0,00	0,80	1,90
	CP 05	0,00	0,36	1,24	0,00	0,38	1,06	0,00	0,78	2,15	0,00	0,63	2,44
	Média	0,00	0,49	1,26	0,00	0,22	1,29	0,00	0,42	1,51	0,00	0,69	2,15
	D.P.	0,00	0,10	0,21	0,00	0,12	0,22	0,00	0,24	0,60	0,00	0,12	0,25
	Erro padrão	0,00	0,04	0,09	0,00	0,06	0,10	0,00	0,11	0,27	0,00	0,05	0,11
Propriedade	CP	Teor de CAP1											
		REF			15%			30%			45%		
	Temperatura (°C)	750	850	950	750	850	950	750	850	950	750	850	950
TENSÃO DE RUPTURA Á FLEXÃO	CP 01	2,63	5,99	11,20	3,37	5,41	10,93	3,00	4,99	13,01	3,48	6,30	14,36
	CP 02	3,28	4,61	11,30	2,99	4,05	9,78	3,05	6,07	11,84	3,97	7,43	11,98
	CP 03	3,86	5,55	10,90	2,91	6,72	9,96	3,20	5,64	12,87	4,64	6,81	11,30
	CP 04	3,25	6,67	11,04	2,23	5,42	13,09	3,21	5,73	9,66	3,23	6,88	12,31
	CP 05	3,43	4,73	12,37	1,94	6,40	10,84	2,96	8,34	10,14	4,00	6,94	13,15
	Média	3,29	5,51	11,36	2,69	5,60	10,92	3,09	6,16	11,50	3,86	6,87	12,62
	D.P.	0,45	0,87	0,59	0,58	1,04	1,32	0,12	1,28	1,54	0,55	0,40	1,18
	Erro padrão	0,20	0,39	0,26	0,26	0,47	0,59	0,05	0,57	0,69	0,24	0,18	0,53

APÊNDICE C - Testes ANOVA das propriedades físicas e mecânica dos materiais cerâmicos com CAP1.

Quadro 7 - Teste ANOVA dos resultados Retração linear de queima da cerâmica

Efeito	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	26,77	1	26,77	524,15	0,000000	S
Substituição	1,67	3	0,56	10,91	0,000014	S
Temperatura	25,50	2	12,7552	249,58	0,000000	S
Substituição*Temperatura	1,44	6	0,24	4,69	0,000785	S
Error	2,45	48	0,05			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 8 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Retração linear de queima da cerâmica.

Retração Linear de Queima (RLQ)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
15	0,503182	B
0	0,581646	B
30	0,643076	B
45	0,944246	A

Quadro 9 - Teste de Tukey da Retração linear de queima referente a temperatura de sinterização

Retração Linear de Queima (RLQ)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
750	0,000000	C
850	0,451789	B
950	1,552323	A

Quadro 10 - Teste ANOVA dos resultados Absorção de água da cerâmica

Efeito	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	11502,03	1	11502,03	29582,79	0,000000	S
Substituição	219,98	3	73,33	188,60	0,000000	S
Temperatura	48,85	2	24,42	62,82	0,000000	S
Substituição*Temperatura	8,28	6	1,38	3,55	0,005472	S
Error	18,66	48	0,39			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 11 - Teste de Tukey da Absorção da cerâmica referente ao teor de substituição

Absorção de água (AA)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
45	10,68074	A
30	14,04982	B
15	14,99051	C
0	15,66131	C

Quadro 12 - Teste de Tukey da Absorção da cerâmica referente a temperatura de sinterização

Absorção de água (AA)		
Temperatura	Média	Teste de Tukey
950	12,73212	A
850	13,86262	B
750	14,94204	C

Quadro 13 - Teste ANOVA dos resultados Massa específica aparente da cerâmica

Efeito	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	189,6321	1	189,6321	315900,7	0,000000	S
Substituição	0,0289	3	0,0096	16,0	0,000000	S
Temperatura	0,0507	2	0,0254	42,2	0,000000	S
Substituição* Temperatura	0,0064	6	0,0011	1,8	0,125125	NS
Error	0,0288	48	0,0006			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 14 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Massa específica aparente da cerâmica.

Massa específica aparente (MEA)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
0	1,757797	B
15	1,764550	B
30	1,774428	B
45	1,814383	A

Quadro 15 - Teste de Tukey da Massa específica aparente referente a temperatura de sinterização

Massa específica aparente (MEA)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
750	1,740729	C
850	1,780898	B
950	1,811741	A

Quadro 16 - Teste ANOVA dos resultados Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) da cerâmica

Efeito	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	2903,313	1	2903,313	3371,482	0,000000	S
Substituição	15,790	3	5,263	6,112	0,001315	S
Temperatura	726,055	2	363,027	421,567	0,000000	S
Substituição*Temperatura	1,580	6	0,263	0,306	0,930872	N.S
Error	41,335	48	0,861			S

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 17 - Teste de Tukey referente ao teor de substituição da Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) da cerâmica.

Tensão de Ruptura á Flexão (TRF)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
45	7,79	A
30	6,91	B
0	6,72	B
15	6,40	B

Quadro 18 - Teste de Tukey da Tensão de Ruptura á Flexão (TRF) referente a temperatura de sinterização

Tensão de Ruptura á Flexão (TRF)		
Teor substituição	Média	Teste de Tukey
750	3,23198	C
850	6,03457	B
950	11,60201	A

APÊNDICE D - Testes ANOVA das propriedades físicas e mecânica das pastas de cimento com CAP1 e CAP2

Quadro 19 - Teste ANOVA dos resultados Absorção de água das pastas com CAP1 e CAP2

Efeito CAP1	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Interceptar	2264,39	1	2264,39	4599,17	0,000000	S
Substituição	73,89	6	12,32	25,013	0,000000	S
Erro	13,79	28	0,492			
Efeito CAP2	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	2379,05	1	2379,05	5389,01	0,000000	S
Substituição	51,84	6	8,64	19,57	0,000000	S
Erro	12,36	28	0,44			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 20 - Teste de Tukey da Absorção das pastas com CAP1 e CAP2.

Absorção de água (%)				
Teor substituição	CAP1		CAP2	
	Média	Teste de Tukey	Média	Teste de Tukey
30	6,64	A	6,73	A
25	6,64	A	7,48	B
20	6,73	A	7,87	B
15	8,15	B	8,18	B
10	8,50	B	8,19	B
5	8,70	B	8,30	B
0	10,95	C	10,95	C

Quadro 21 - Teste ANOVA dos resultados Resistência à compressão das pastas com CAP1 e CAP2.

Efeito CAP1	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	33268,56	1	33268,56	25406,11	0,000000	S
Substituição	461,84	6	76,97	58,78	0,000000	S
Idade	4580,14	4	1145,04	874,43	0,000000	S
Substituição*Idade	359,64	24	14,98	11,44	0,000000	S
Erro	91,66	70	1,31			
Efeito CAP2	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Inter.	39163,03	1	39163,03	7137,07	0,000000	S
Substituição	2233,9295	6	372,32	67,85	0,000000	S
Idade	7222,81	4	1805,70	329,07	0,000000	S
Substituição*Idade	788,886	24	32,87	5,99	0,000000	S
Erro	768,22	140	5,49			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 22 - Teste de Tukey referente a Resistência à compressão aos 28 dias das pastas com CAP1 e CAP2.

Resistencia à compressão a 28 dias (MPa)				
Teor substituição	CAP1		CAP2	
	Média	Teste de Tukey	Média	Teste de Tukey
30	16,43	C	13,21	C
25	20,48	B	15,40	B
20	21,77	B	20,37	A
15	24,10	A	22,24	A
10	26,11	A	23,10	A
5	26,62	A	23,92	A
0	24,50	A	24,50	A

Quadro 23 - Teste ANOVA dos resultados Absorção por capilaridade das pastas com CAP1 e CAP2.

Efeito CAP1	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Interceptar	0,060	1	0,060	78,72	0,00000	S
Substituição	0,011	5	0,002	2,90	0,01690	S
Tempo	0,026	8	0,003	4,28	0,00016	S
Substituição*Idade	0,008	40	0,001	0,28	0,99999	N.S
Erro	0,082	108	0,0007			
Efeito CAP2	SS	GDL	MQ	F	P	Significativo
Interceptar	1,006	1	1,006	368,54	0,000000	S
Substituição	0,174	5	0,035	12,758	0,000000	S
Tempo	0,509	8	0,063	23,302	0,000000	S
Substituição*Tempo	0,069	40	0,002	0,631	0,950112	N.S
Erro	0,295	108	0,003			

SS: Soma dos quadrados, GDL: Graus de liberdade (n-1) MQ: média quadrada F(calc): F: valor calculado p: nível de significância S: valor significativo NS: valor não significativo, Se $p < 5\%$ = efeito significativo

Quadro 24 - Teste de Tukey da Absorção por capilaridade das pastas com CAP1 e CAP2.

Absorção por capilaridade (%)				
Teor substituição	CAP1		CAP2	
	Média	Teste de Tukey	Média	Teste de Tukey
30	0,0085	A	0,0371	A
25	0,0098	A	0,0485	A
20	0,0181	B	0,0660	A
10	0,0205	B	0,0920	B
15	0,0278	B	0,0930	B
5	0,0304	B	0,1359	C

APÊNDICE E - Resultados de refinamento Rietveld matérias primas, materiais cerâmicos e pastas de cimento.

Figura 72 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CAP1

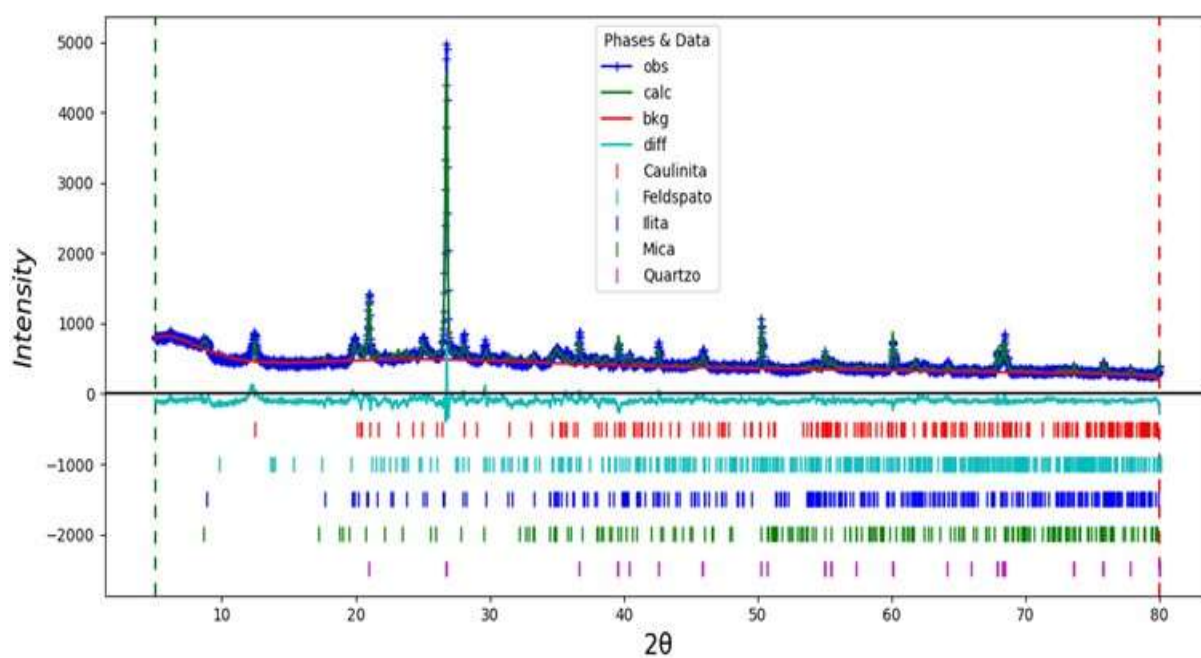


Figura 73 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CAP2

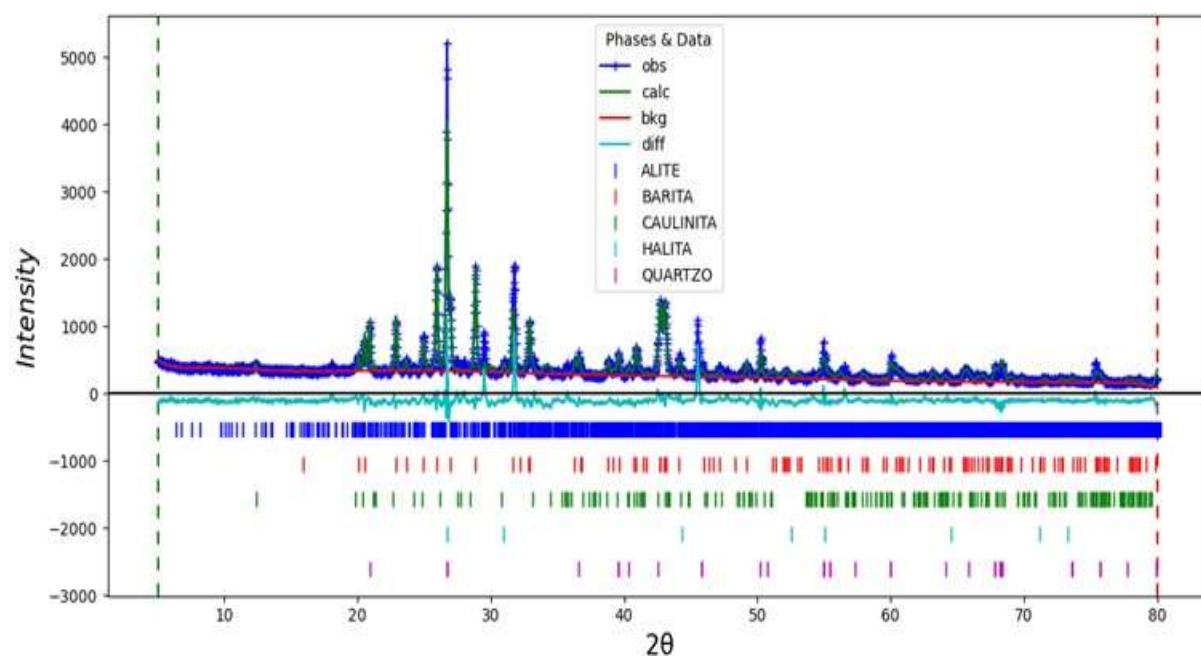


Figura 74 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do Argila

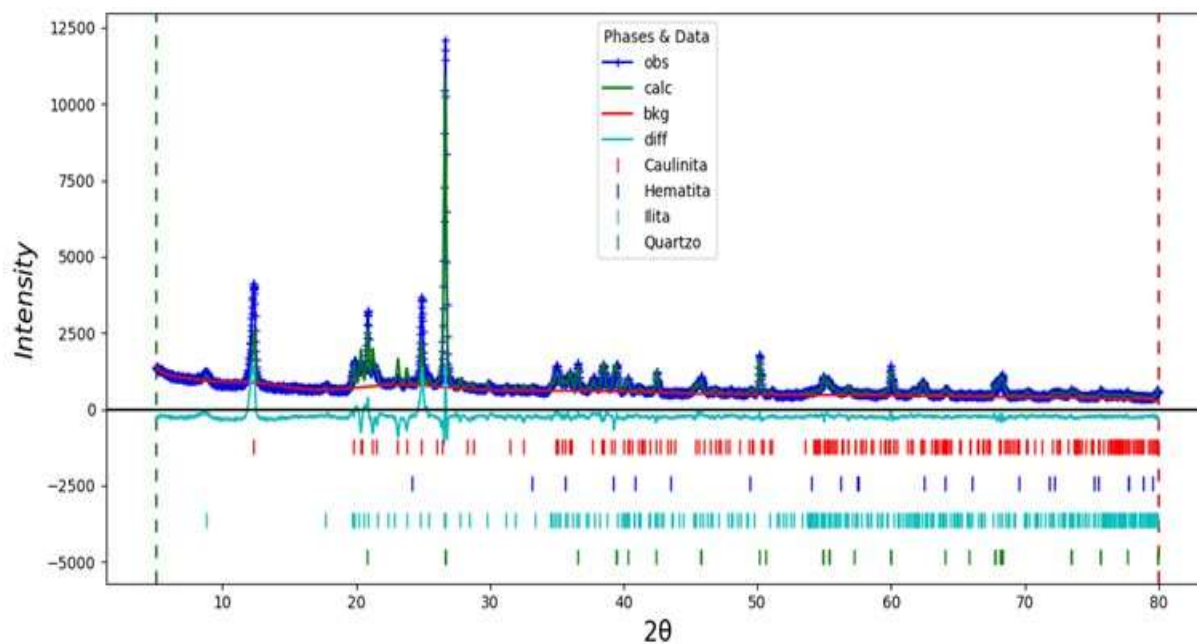


Figura 75 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld do CPV

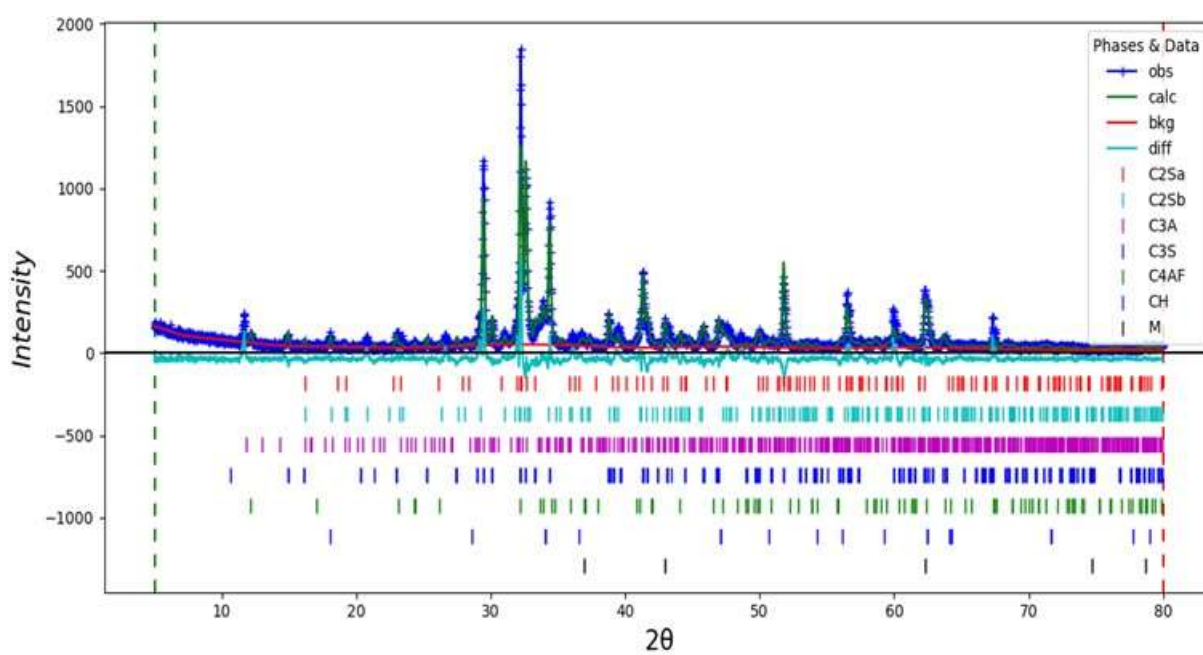


Figura 76 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 750 °C

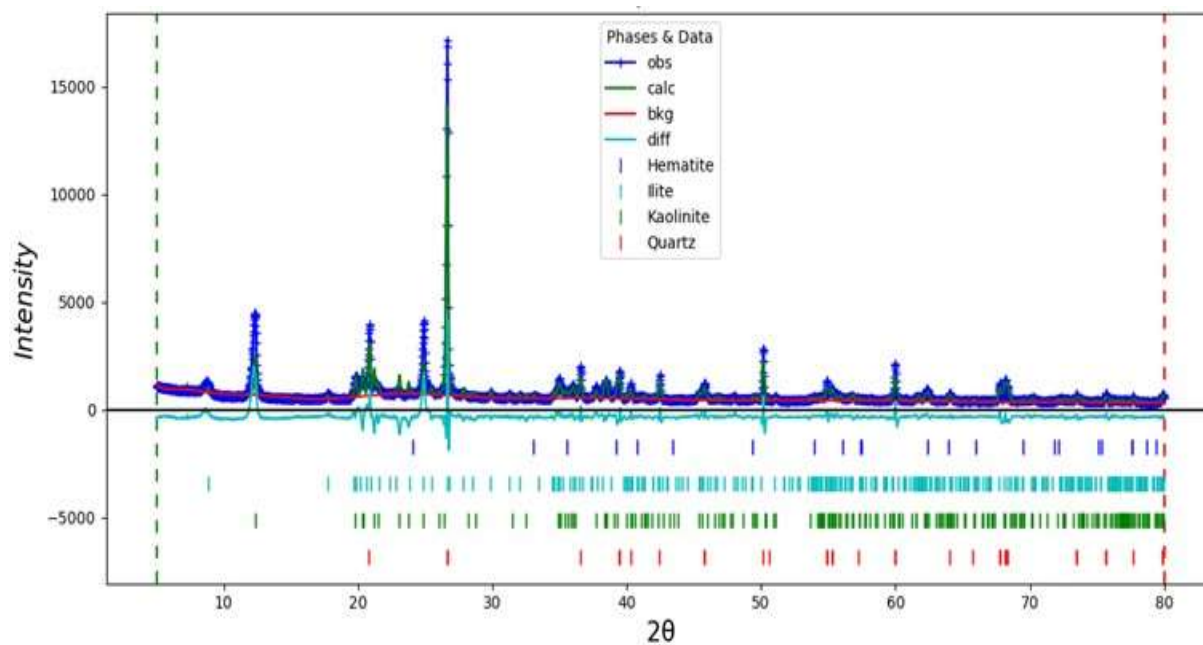


Figura 77 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 850 °C)

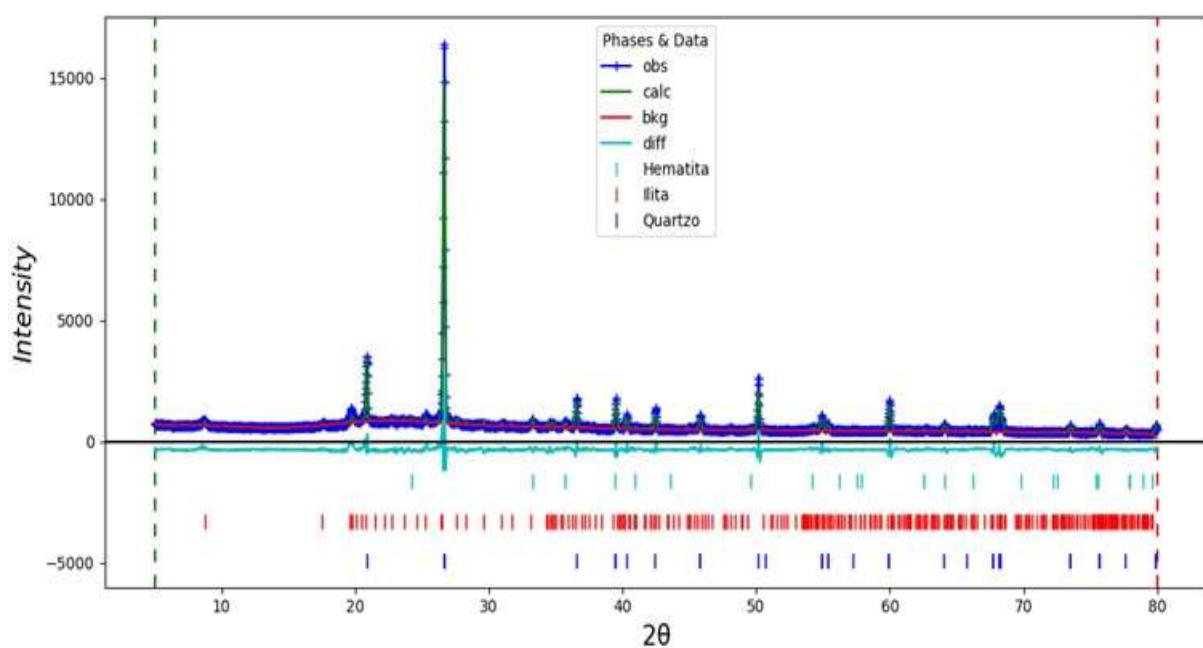


Figura 78 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica de Referência a 950 °C

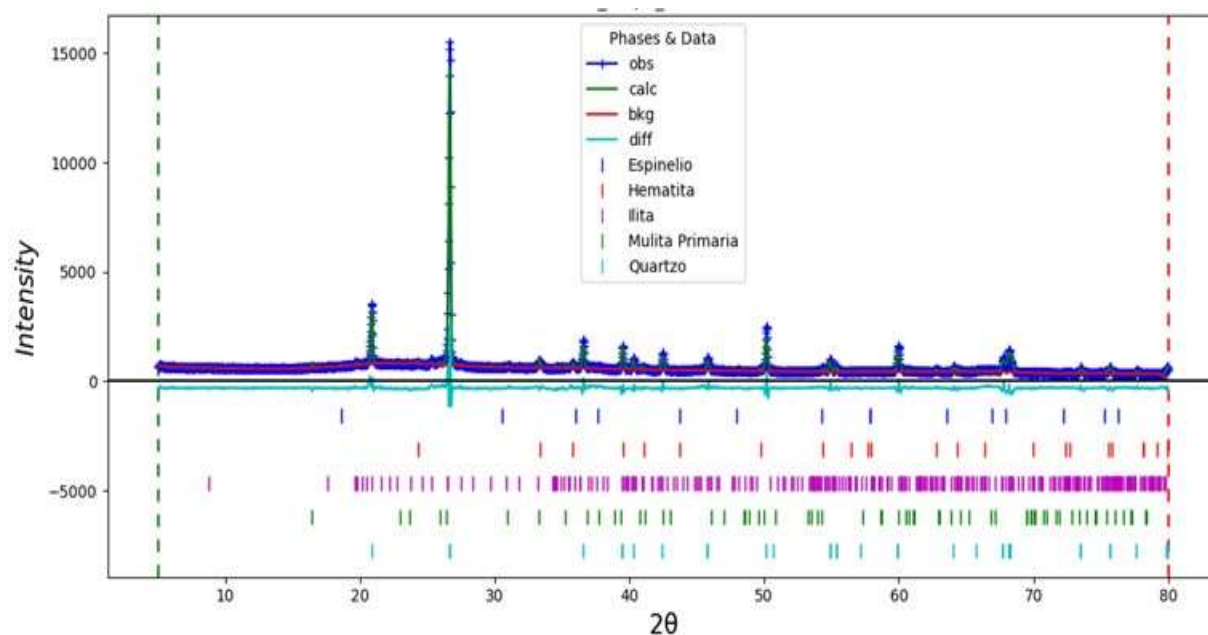


Figura 79 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 750 °C)

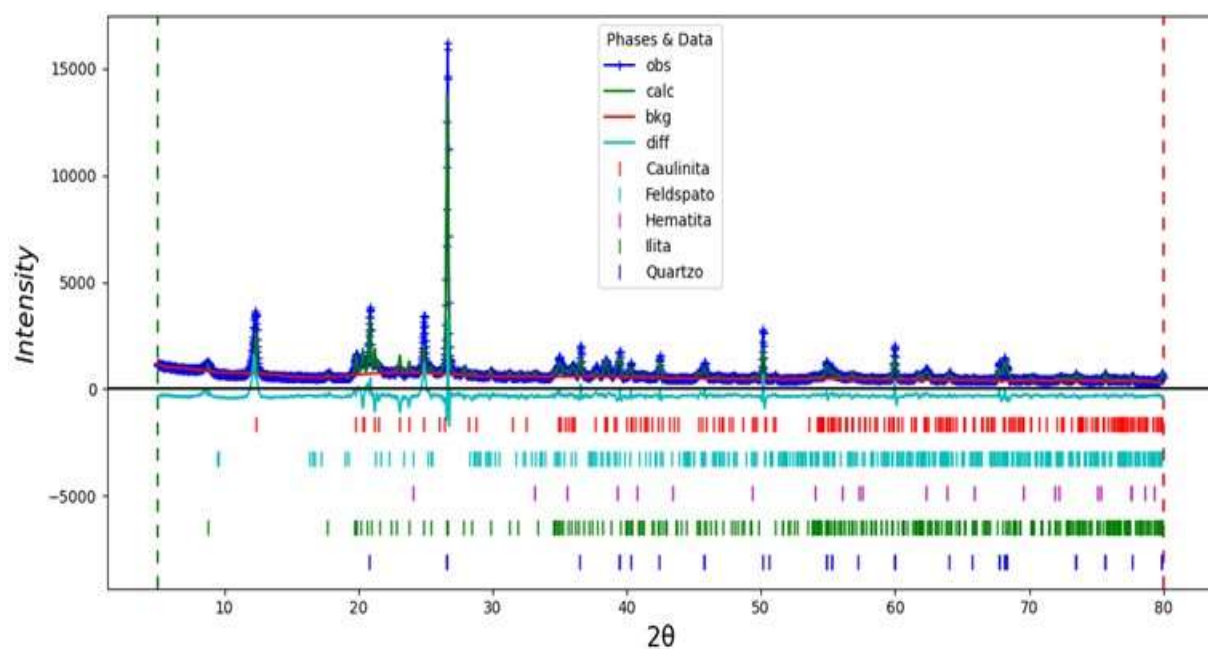


Figura 80 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 850 °C

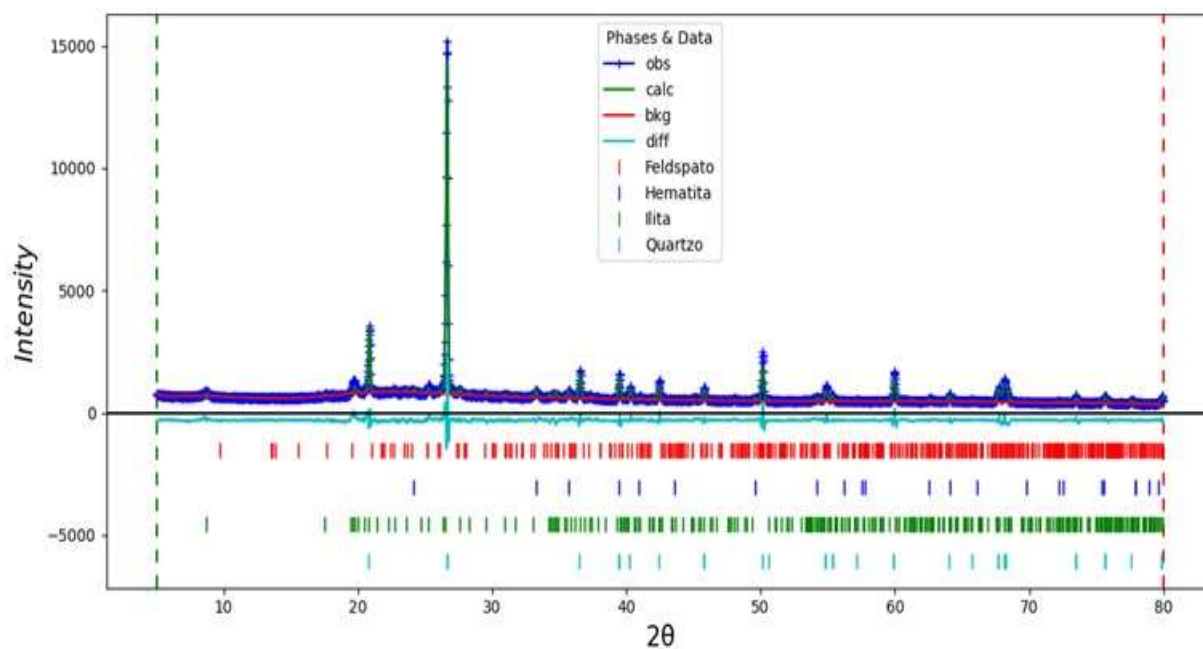


Figura 81 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP115 a 950 °C

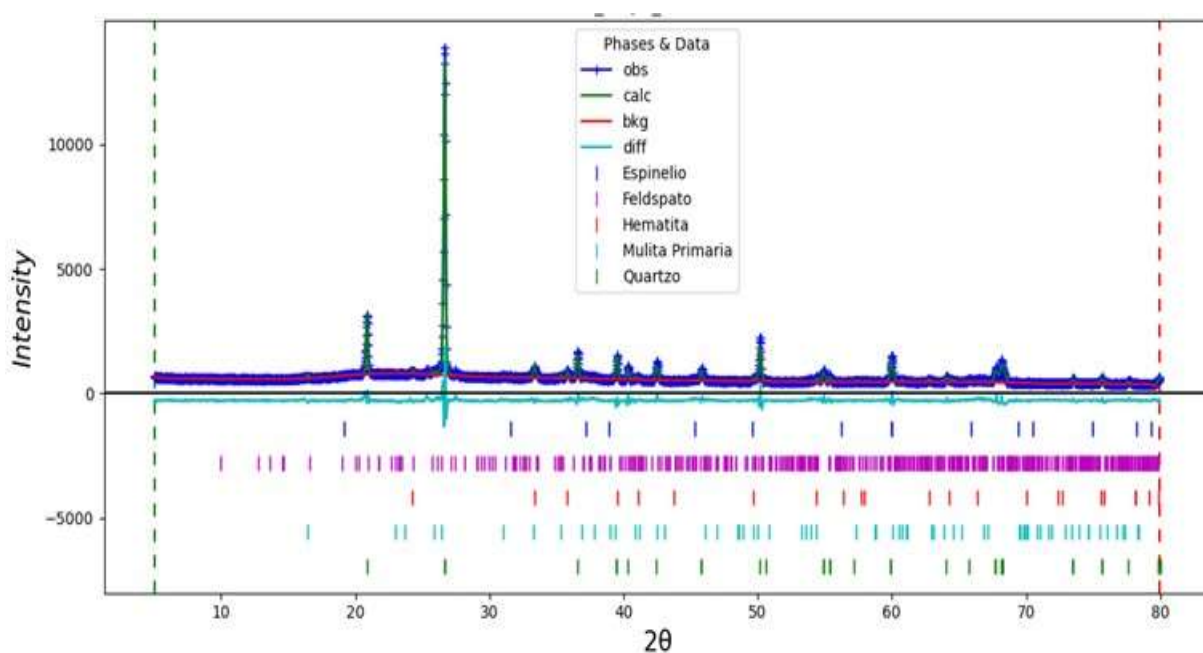


Figura 82 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 750 °C

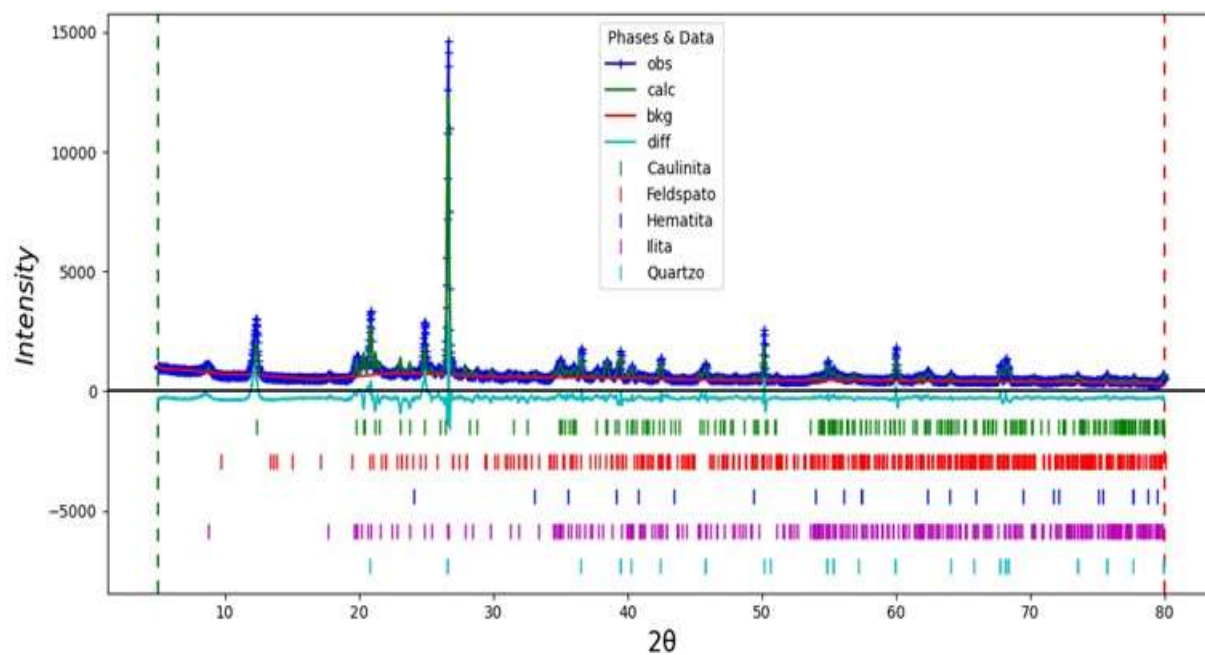


Figura 83 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 850 °C

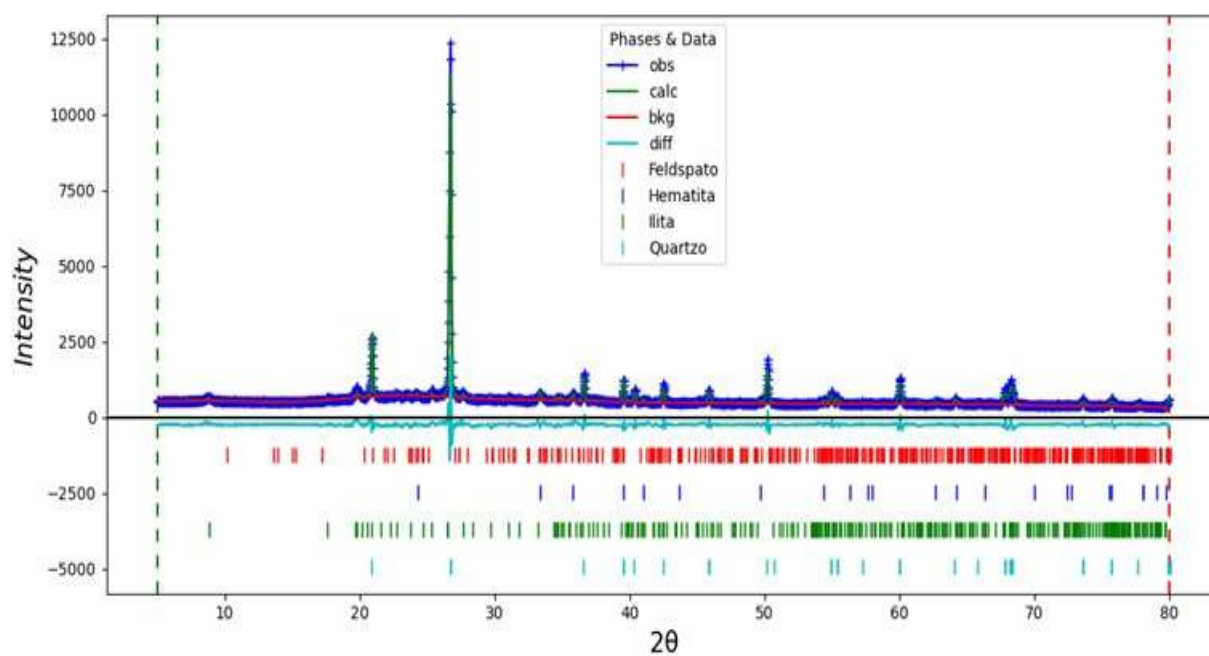


Figura 84 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP130 a 950 °C

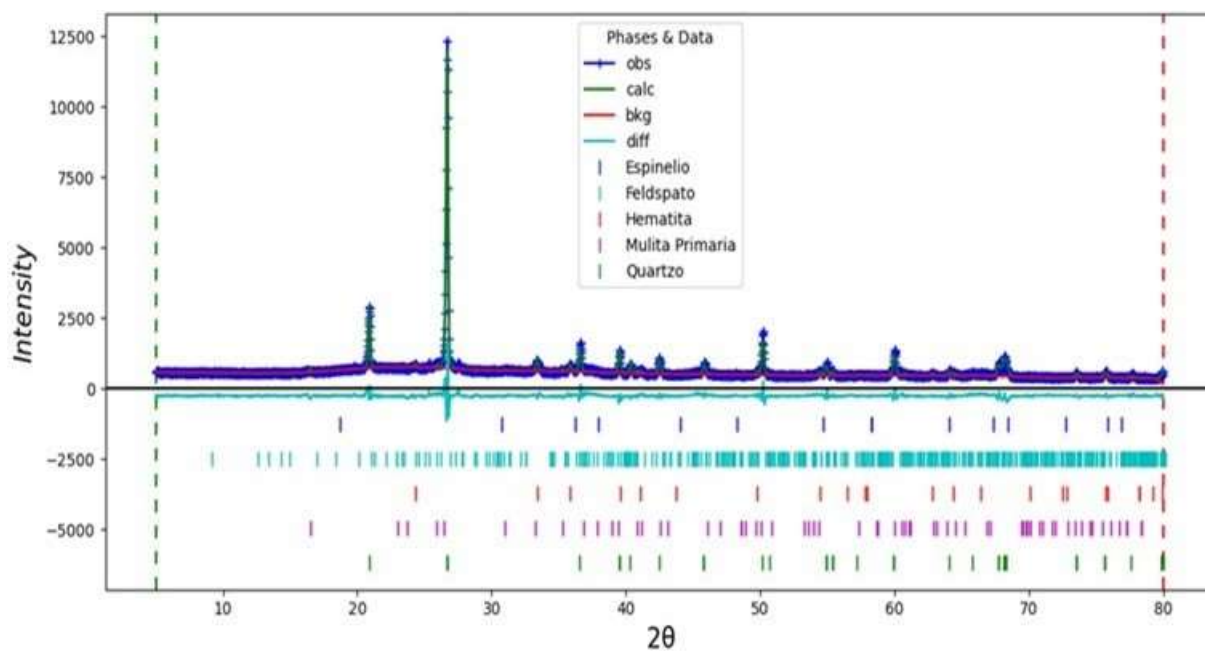


Figura 85 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 750 °C

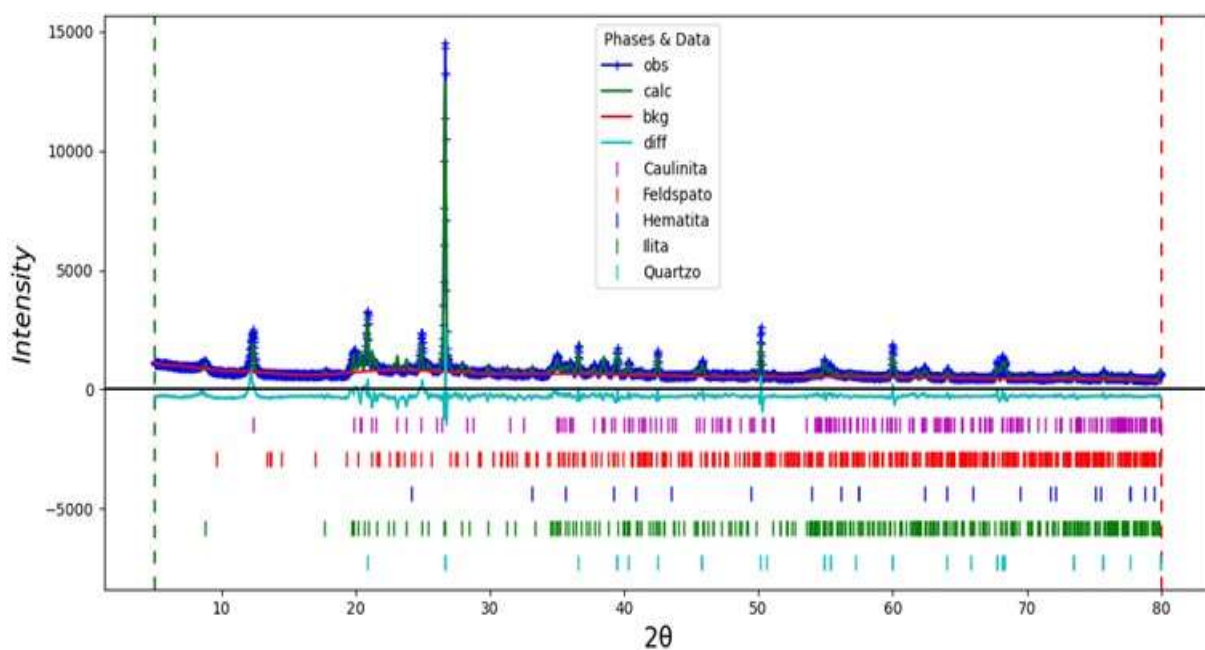


Figura 86 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 850 °C

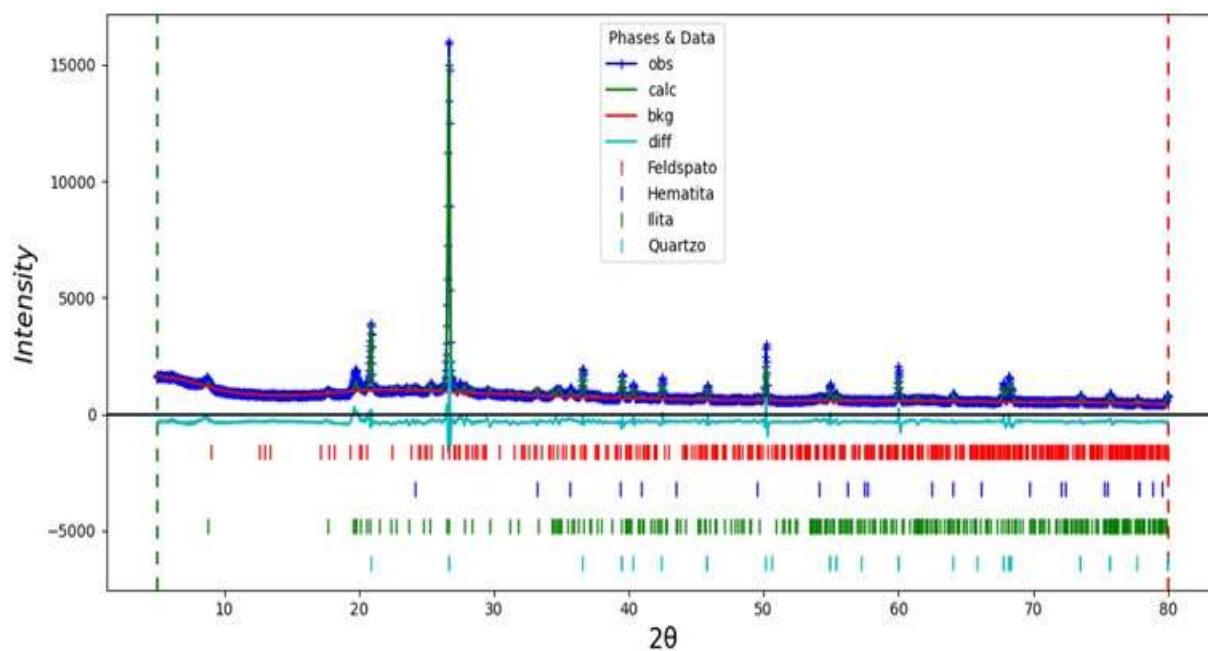


Figura 87 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da cerâmica com CAP145 a 950 °C

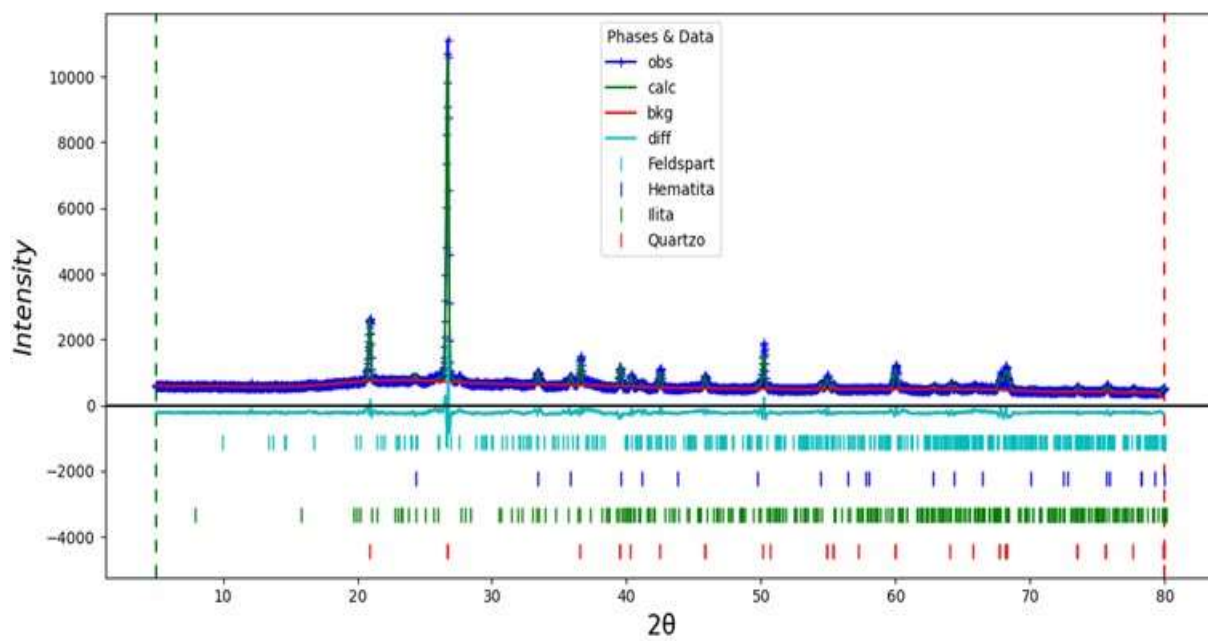


Figura 88 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP15 aos 28dias

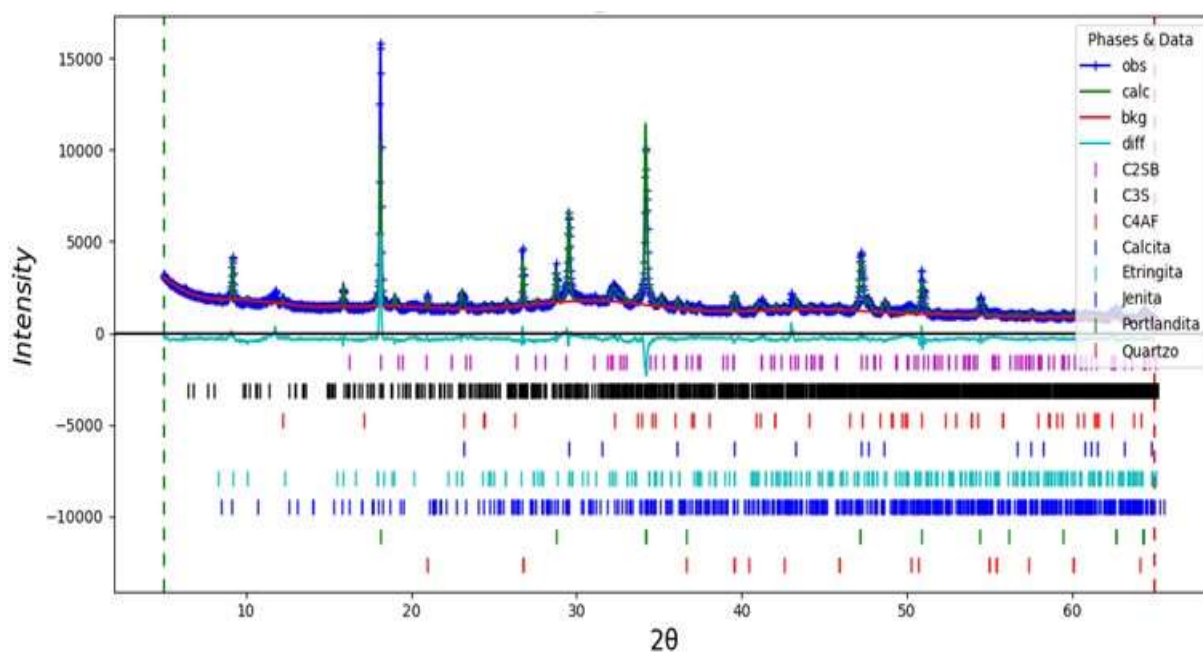


Figura 89 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP110 aos 28dias

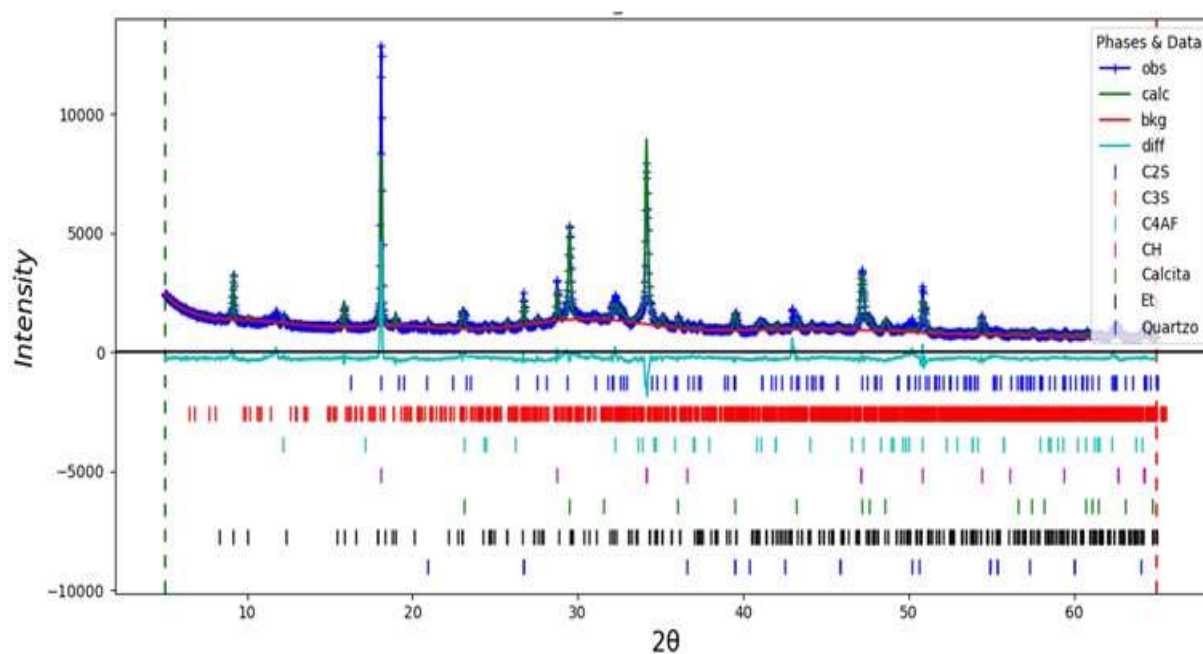


Figura 90 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP115 aos 28dias

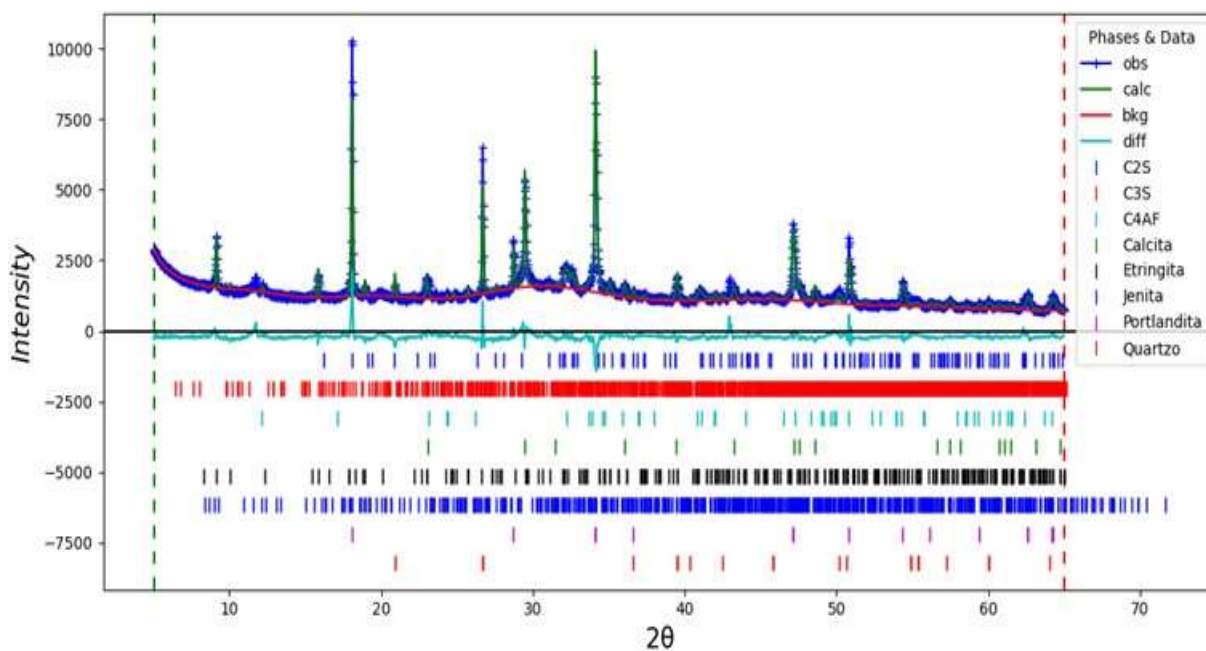


Figura 91 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP120 aos 28dias

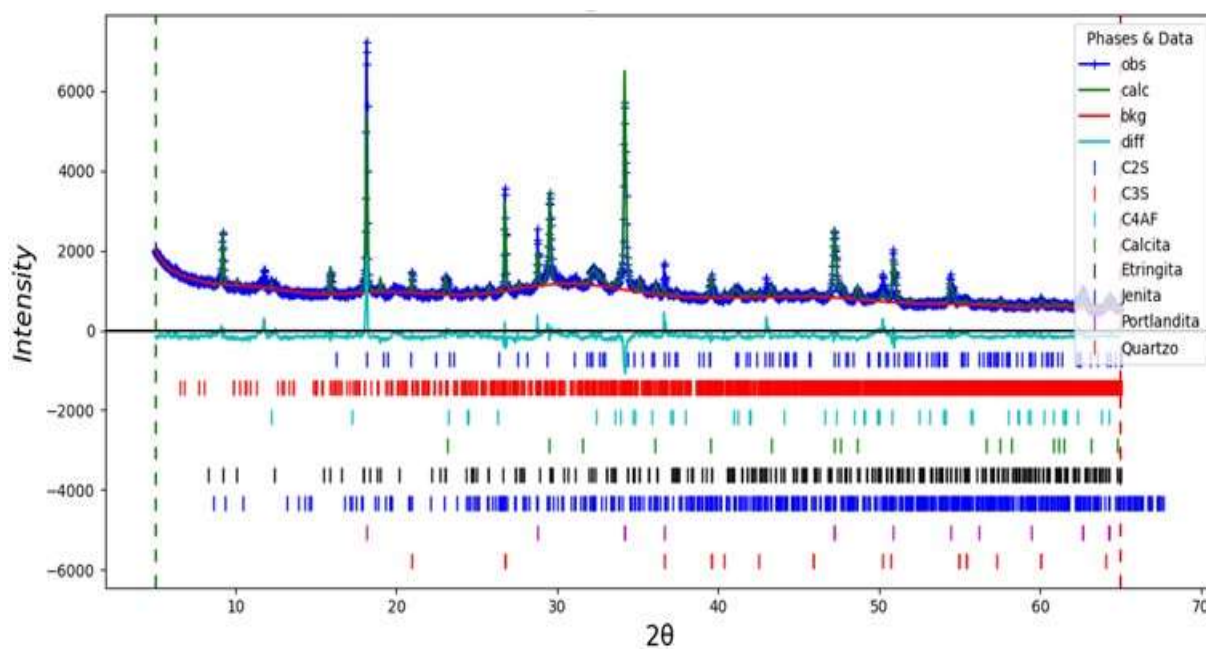


Figura 92 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP125 aos 28dias

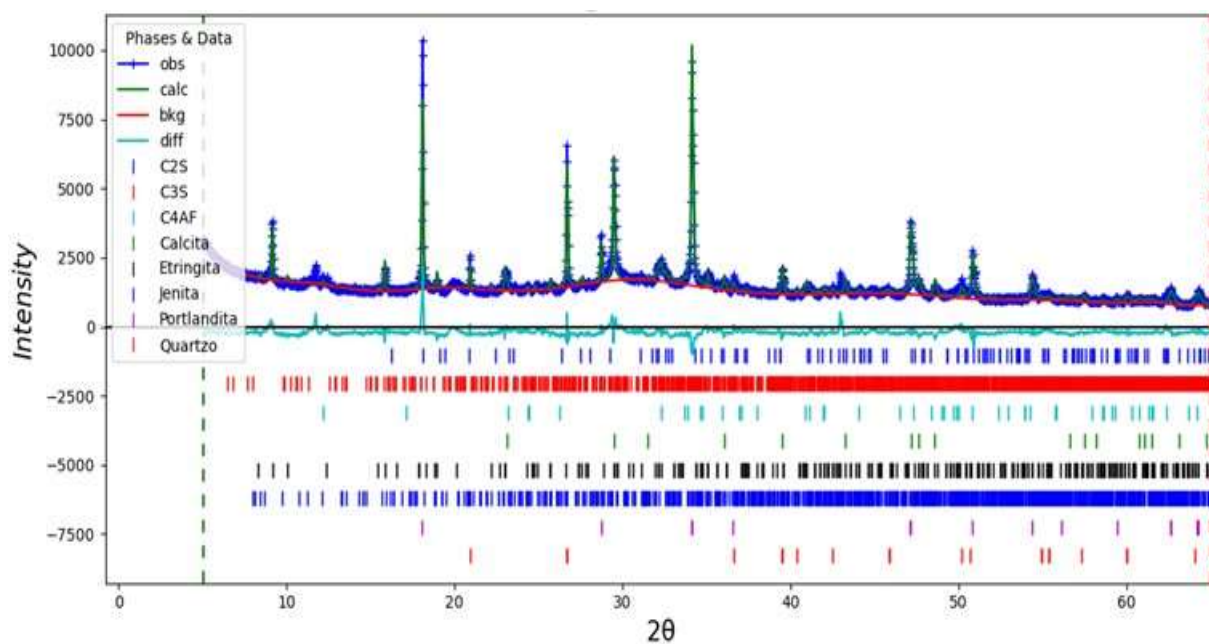


Figura 93 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP130 aos 28dias

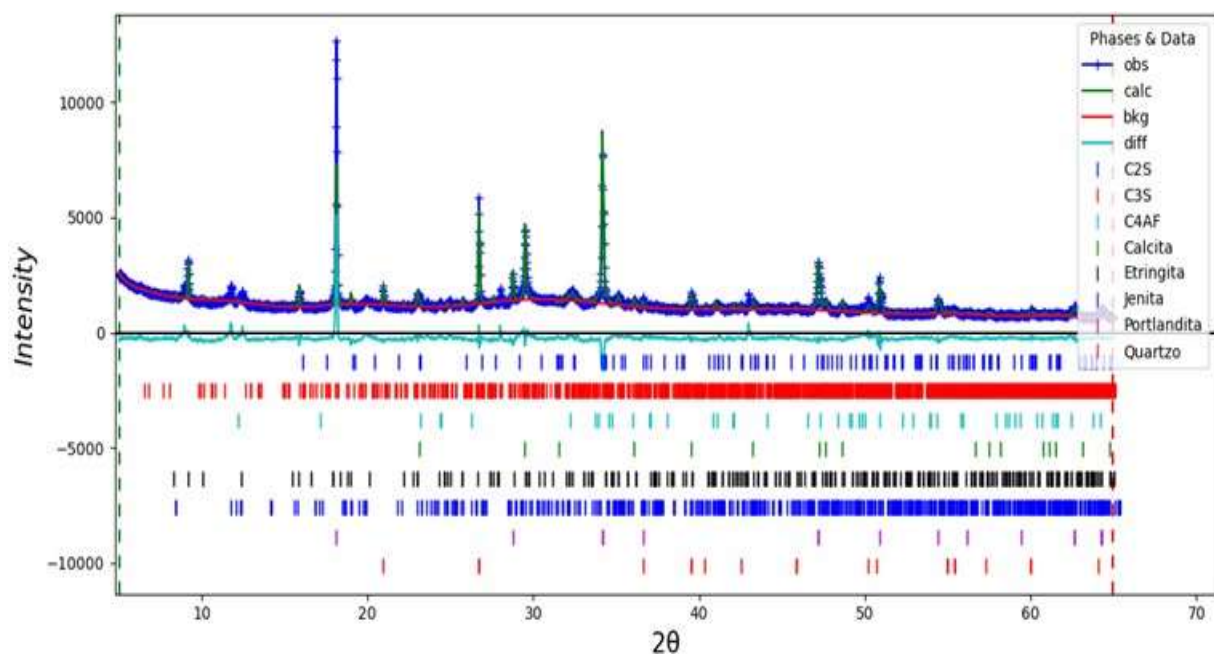


Figura 94 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP25 aos 28dias

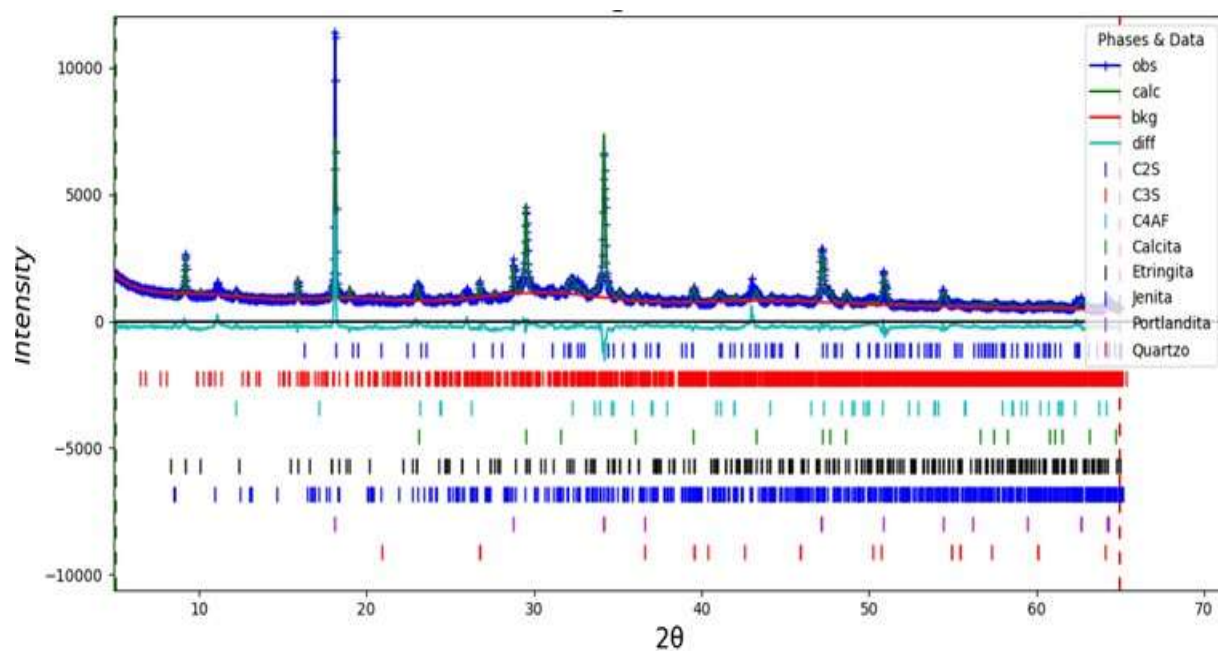


Figura 95 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP210 aos 28dias

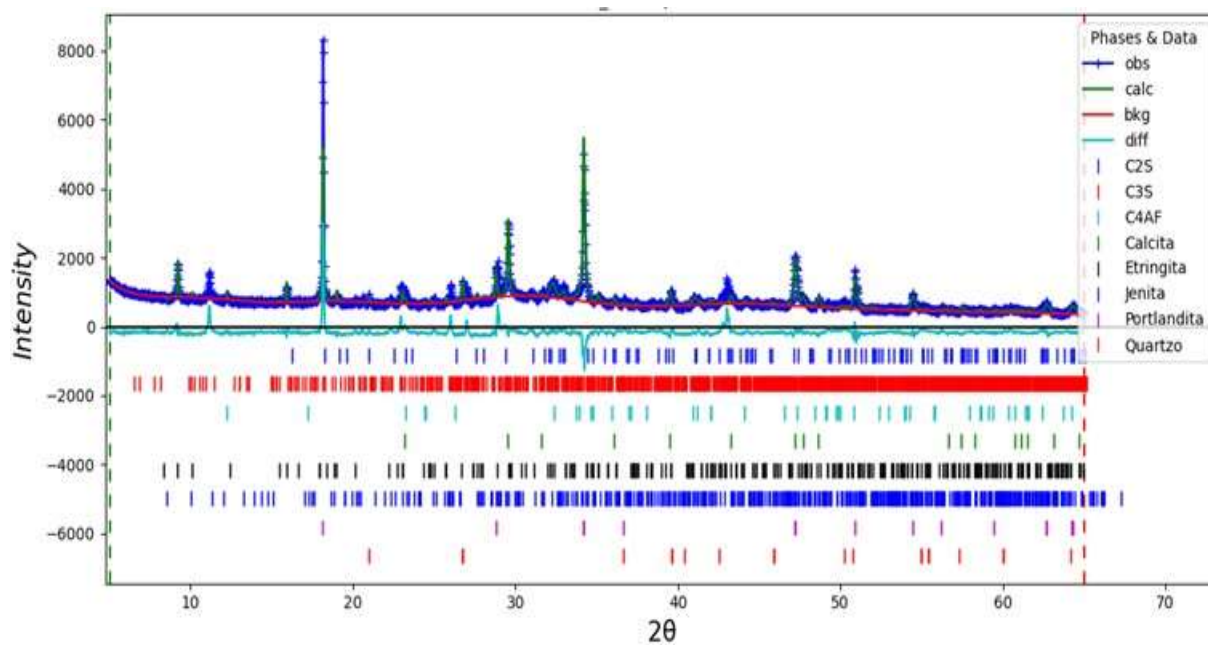


Figura 96 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP215 aos 28dias

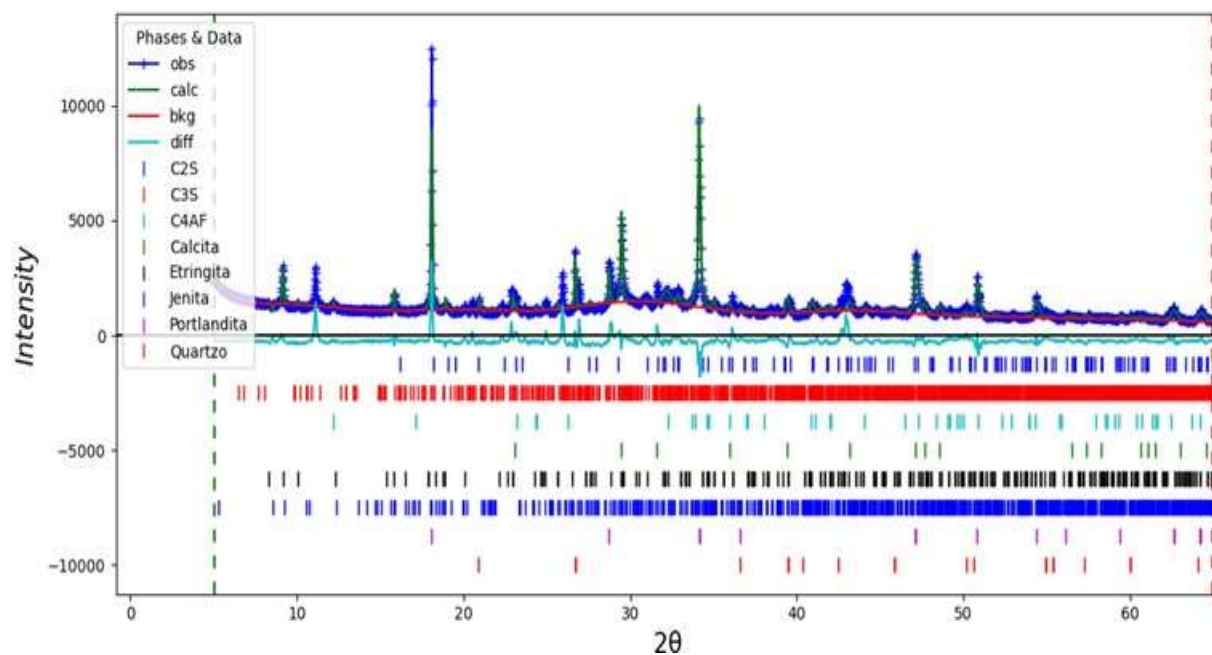


Figura 97 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP220 aos 28dias

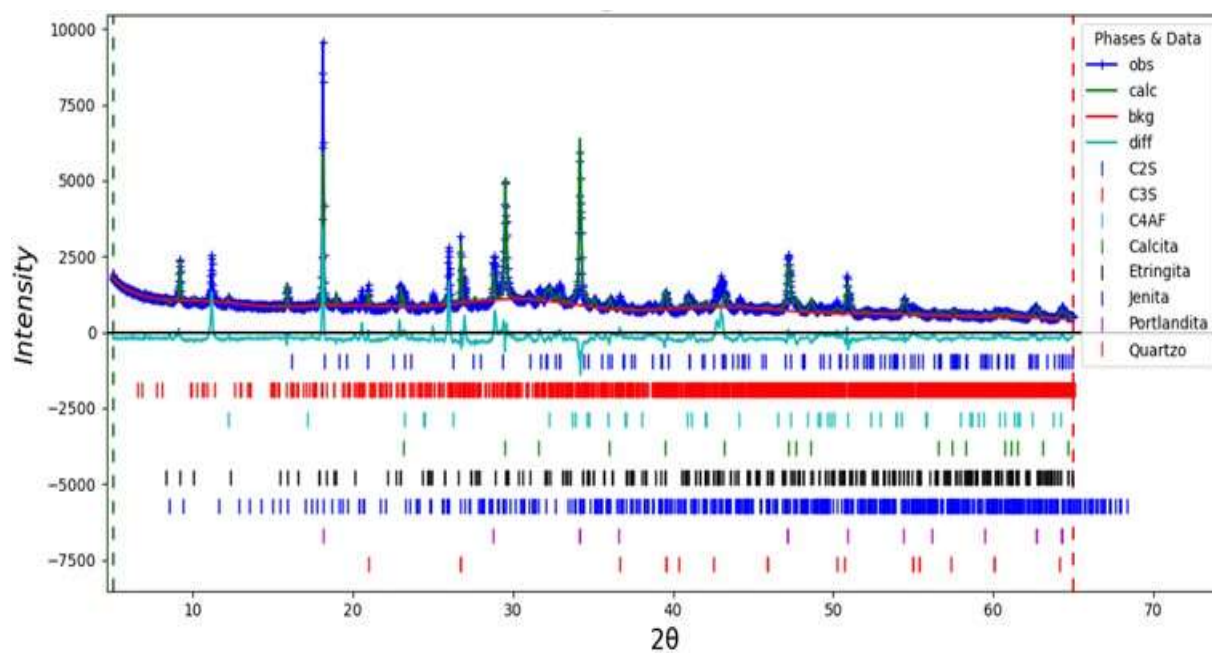


Figura 98 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP225 aos 28dias

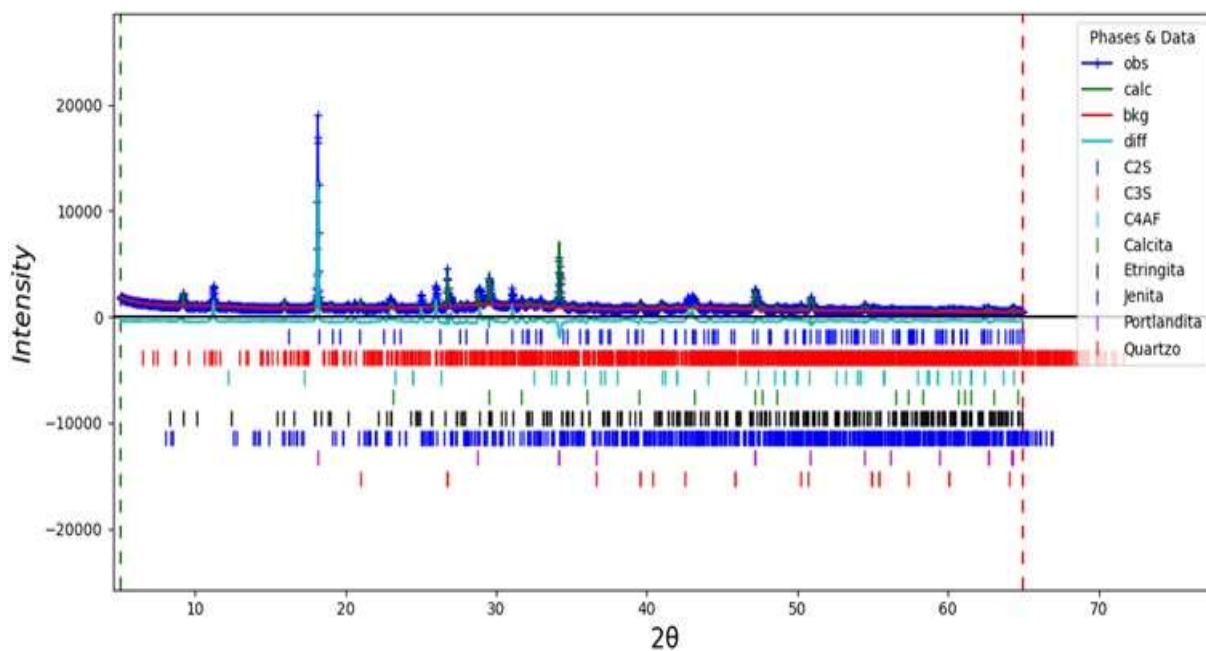


Figura 99 - Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta de cimento CAP230 aos 28dias

