



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE (CIE_nAm)
DOUTORADO EM ENERGIA E AMBIENTE

JOSINORMA SILVA DE OLIVEIRA

**EFEITO DA MOAGEM DO RESÍDUO DE FCC NO PROCESSO DE
SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND**

Salvador
2024

JOSINORMA SILVA DE OLIVEIRA

**EFEITO DA MOAGEM DO RESÍDUO DE FCC NO PROCESSO DE
SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO EM CIMENTO PORTLAND**

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

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

Salvador
2024

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

Oliveira, Josinorma Silva de
Efeito da moagem do resíduo de FCC no processo de
Solidificação/Estabilização em cimento Portland /Josinorma Silva
de Oliveira. -- Salvador, 2024.
187 f.

Orientador: Jardel Pereira Gonçalves.
Coorientadora: Heloysa Martins Carvalho Andrade.
Tese (Doutorado - Energia e Ambiente) -- Universidade Federal da
Bahia, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, 2024.

1. Ecat. 2. Moagem. 3. Hidratação. 4. Estabilização. 5. Risco
ambiental. I. Gonçalves, Jardel Pereira. II. Andrade, Heloysa
Martins Carvalho. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Documento de tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente pela Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Energia e Ambiente.

Aprovado em 20 de dezembro de 2024.

A BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
 **JARDEL PEREIRA GONCALVES**
Data: 06/01/2025 13:34:32-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves – Orientador (UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **HELOYSA MARTINS CARVALHO ANDRADE**
Data: 21/12/2024 14:32:28-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade – Coorientadora (UFBA)

Documento assinado digitalmente
 **GLADIS CAMARINI**
Data: 20/12/2024 14:49:09-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Gladis Camarini – Membro externo (UNICAMP)

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS MARTINEZ SILVOSO**
Data: 20/12/2024 16:50:30-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Martinez Silvosos – Membro externo (UFRJ)

Documento assinado digitalmente
 **TEREZA SIMONNE MASCARENHAS SANTOS**
Data: 20/12/2024 17:11:01-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos – Membro externo (UEFS)

Documento assinado digitalmente
 **RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR**
Data: 21/12/2024 09:13:57-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior – Membro interno (PPGQ/UFBA)

Com amor, dedico este trabalho à minha mãe Joselita, uma guerreira que não teve a oportunidade de estudar, mas se esforçou muito para que eu conseguisse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

“Por que estás abatida, ó minha alma? E por que te perturbas dentro de mim? Espera em Deus, pois ainda o louvarei, a Ele, meu auxílio e Deus meu” (Salmos 42:11). A Ele toda a honra e a glória por dar-me forças para chegar até aqui.

Aos meus pais, em especial a minha mãe, pelo apoio incondicional, pelas orações e por acreditar fielmente que este sonho iria se concretizar, mesmo quando eu não acreditava. Se enquanto mãe eu conseguir ser metade do que ela é, já estarei realizada. E ao meu amado pai Estevão (*in memoriam*), que me viu virando noites estudando, mas não teve a chance de ver sua filha formada, sei que onde estiver, está olhando por mim.

Ao meu orientador, professor Jardel Gonçalves, agradeço por não desistir de mim, pela confiança, paciência, por todo o seu incentivo, conversas e conhecimento compartilhado para o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha orientadora, professora Heloysa Andrade, agradeço por ser a âncora nos momentos em que estava à deriva, por ser essa pessoa gentil e tão cuidadosa com as palavras, pelo apoio, orientação, confiança e ensinamentos transmitidos.

Ao professor Jo Dweck, agradeço sobretudo pelo acolhimento afetuoso durante o meu estágio na UFRJ, pelas longas conversas nas nossas reuniões, cafezinho da tarde e caronas. Foi uma honra aprender tanto com uma pessoa que é literalmente uma referência, não apenas pelas centenas de publicações, mas principalmente como ser humano.

A família que construir, meu esposo, por todo o seu amor e companheirismo, por me acolher nas horas mais difíceis, pela compreensão nos muitos momentos de ausência e por caminhar junto comigo nessa longa jornada. A minha filha Luíza, que Deus me presenteou no meio do doutorado e se tornou meu combustível para lutar pelos meus objetivos.

Aos meus irmãos, Inho, Neidinha e Nilda pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos da minha vida. Um agradecimento especial a minha irmã-cunhada Ana Lúcia, que foi o meu grande suporte para conseguir lidar com a maternidade e a vida acadêmica.

Aos amigos que fizeram e os que ainda fazem parte do grupo de pesquisa NIC, Samile, Jefferson, Ana Rita, Kuelson, Lucas, Bruna, Luane e Roberta, obrigado pela parceria, amizade e compartilhamento de conhecimento durante esses anos.

Ao Professor Raildo, pelas dúvidas esclarecidas e por todo suporte na realização dos ensaios no LabCat e LabMulti.

As técnicas Maria Tereza e Wilsa Carla, pela ajuda na realização dos inúmeros ensaios de análises térmicas, durante o estágio na UFRJ.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FABESB), pelo apoio financeiro para execução desta pesquisa.

E para todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho. O meu muito obrigado!

“Não busque perfeição, permita-se fazer algo “imperfeito” e vai descobrir que essa é a única maneira de aprimorar o seu trabalho”.

(Jadson Edington)

OLIVEIRA, Josinorma Silva de. **Efeito da moagem do resíduo de FCC no processo de Solidificação/Estabilização em cimento Portland**. 187 p. il. 2024. Tese (Doutorado) - Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

RESUMO

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking - FCC*) é o mais utilizado no mundo para o refino do petróleo, e o Catalisador de Equilíbrio (Ecat) é o principal resíduo gerado deste processo. Com a crescente demanda pelos subprodutos do petróleo, aumenta também a quantidade deste resíduo, que necessita de uma destinação adequada. O Ecat apresenta em sua composição elevados teores de Al_2O_3 ($\approx 45\%$) e SiO_2 ($\approx 50\%$) que lhe confere a possibilidade de ser reutilizado como material pozolânico em matrizes cimentícias. Entretanto, a presença de elementos potencialmente tóxicos como Ni, V e Sb no Ecat, não pode ser negligenciada, pois somente com a segurança de que estejam devidamente fixados na matriz é que se pode assegurar a viabilidade técnica, ambiental e econômica da sua reutilização. Neste sentido, a presente pesquisa avaliou a reatividade do Ecat através da moagem para emprego da técnica de Solidificação/Estabilização (S/E) deste resíduo em pasta de cimento. Para isso, o programa experimental foi dividido em quatro etapas. A primeira etapa consistiu no estudo para otimizar os parâmetros de moagem para o beneficiamento do Ecat e a caracterização física, química e mineralógica dos materiais, além do teste de reatividade (R^3) e riscos ambientais (lixiviação e solubilização). Na segunda etapa, foram produzidas pastas contendo 15% do Ecat moído em diferentes tempos (0, 1, 3, 5 e 10 min). Na sequência, foram escolhidos três tempos de moagem para produzir pastas com teor de substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% na massa do cimento. E por fim, na quarta etapa foi avaliada a estabilização dos contaminantes presentes nas pastas com as formulações da etapa anterior, através dos testes de lixiviação e solubilização. Os resultados da caracterização do Ecat antes e após a moagem, mostraram que o uso de um moinho de alta energia provocou mudanças nas propriedades físicas e texturais do resíduo, porém não houve alterações significativas na sua composição química e mineralógica. Entretanto, na análise de risco ambiental, as concentrações lixiviadas e solubilizadas dos elementos Ni, V e Sb ficaram acima dos limites estabelecidos pelas normas nacionais consultadas. Destes, apenas o Ni teve a concentração aumentada devido a moagem, ratificando a periculosidade do descarte deste resíduo no ambiente, mesmo no seu estado *in natura*. A avaliação da influência do tempo de moagem do Ecat na pasta, mostrou que, quando o resíduo apresenta tamanhos médios de partículas maiores e/ou igual a do cimento, favorece apenas a ação pozolânica, porém, com partículas menores que a do cimento, ocorre uma simultaneidade de ações nucleantes e pozolânicas, notada pelo aumento da formação dos produtos hidratados. A substituição do cimento pelo Ecat moído melhorou a cinética de hidratação em comparação a pasta de referência. Após 28 dias, as pastas contendo diferentes teores do E3 e E10, tiveram aumento na resistência, variando de 101% a 110% em relação a REF. Nos cenários analisados, os resultados indicaram que a técnica de S/E pode ser empregada, tendo em vista que todas as concentrações lixiviadas e/ou solubilizadas ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelas regulamentações ambientais consultadas, além disso, a moagem do Ecat favorece o seu uso em substituição em até 40% na massa do cimento, melhorando as propriedades mecânicas da pasta e promovendo a estabilização dos elementos potencialmente contaminantes presentes no Ecat.

Palavras-chave: Ecat, moagem, hidratação, estabilização, risco ambiental.

OLIVEIRA, Josinorma Silva de. **Effect of milling of FCC residue on the Solidification/Stabilization process in Portland cement**. 187 p. il. 2024. Thesis (Doctorate) - Interdisciplinary Center for Energy and Environment, Federal University of Bahia, Salvador, 2024.

ABSTRACT

The Fluid Catalytic Cracking (FCC) process is the most widely used in the world for petroleum refining, and the Equilibrium Catalyst (Ecat) is the main residue generated by this process. With the growing demand for petroleum by-products, the amount of this residue also increases, which requires an appropriate disposal. Ecat has high levels of Al_2O_3 ($\approx 45\%$) and SiO_2 ($\approx 50\%$) in its composition, which gives it the possibility of being reused as a pozzolanic material in cement matrices. However, the presence of potentially toxic elements such as Ni, V and Sb in Ecat cannot be neglected, since only by ensuring that they are properly fixed in the matrix can the technical, environmental and economic viability of its reuse be assured. In this sense, the present research evaluated the reactivity of Ecat through grinding for the use of the Solidification/Stabilization (S/E) technique of this residue in cement paste. For this purpose, the experimental program was divided into four stages. The first stage consisted of a study to optimize the grinding parameters for Ecat beneficiation and the physical, chemical and mineralogical characterization of the materials, in addition to the reactivity test (R^3) and environmental risks (leaching and solubilization). In the second stage, pastes containing 15% of ground Ecat were produced at different times (0, 1, 3, 5 and 10 min). Subsequently, three grinding times were chosen to produce pastes with substitution content of 0, 10, 20, 30 and 40% in the cement mass. Finally, in the fourth stage, the stabilization of the contaminants present in the pastes with the formulations from the previous stage was evaluated, through leaching and solubilization tests. The results of the characterization of Ecat before and after grinding showed that the use of a high-energy mill caused changes in the physical and textural properties of the residue, but there were no significant changes in its chemical and mineralogical composition. However, in the environmental risk analysis, the leached and solubilized concentrations of the elements Ni, V and Sb were above the limits established by the consulted national standards. Of these, only Ni had its concentration increased due to grinding, confirming the dangerousness of disposing of this residue in the environment, even in its natural state. The evaluation of the influence of the grinding time of Ecat in the paste showed that, when the residue has average particle sizes larger and/or equal to that of cement, it favors only the pozzolanic action; however, with particles smaller than that of cement, a simultaneous nucleating and pozzolanic actions occur, noted by the increase in the formation of hydrated products. Replacing cement with ground Ecat improved the hydration kinetics compared to the reference paste. After 28 days, the pastes containing different levels of E3 and E10 showed an increase in strength, ranging from 101% to 110% in relation to REF. In the scenarios analyzed, the results indicated that the S/E technique can be used, considering that all leached and/or solubilized concentrations were below the limits established by the environmental regulations consulted. Furthermore, grinding Ecat favors its use as a replacement for up to 40% of the cement mass, improving the mechanical properties of the paste and promoting the stabilization of potentially contaminating elements present in Ecat.

Keywords: Ecat, milling, hydration, stabilization, environmental risk.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Redes bibliométricas sobre o Ecat, com as conexões entre as palavras-chave definidas pelos autores.	23
Figura 2 - Esquema do funcionamento da unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).	29
Figura 3 – Principais técnicas de tratamento de resíduos industriais.	39
Figura 4 –Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland, demonstrando as cinco etapas.	44
Figura 5 – Rede bibliométrica com análise através da citação por documentos.	49
Figura 6 - Representação esquemática dos movimentos de um moinho de bolas planetário. .	59
Figura 7- Parâmetros de moagem estudados no moinho planetário.	60
Figura 8 – Distribuição do tamanho de partícula do FC3R e metacaulim (MK).	63
Figura 9 - Fluxograma do programa experimental.	65
Figura 10 - Recomendação para o volume de amostra e quantidade de esferas	68
Figura 11 – Pesagem da quantidade de material (a) e moinho planetário (b)	69
Figura 12 – Influência da frequência de rotação na moagem do Ecat.	70
Figura 13 – Influência do diâmetro das esferas na moagem do Ecat	71
Figura 14 – Influência do tempo na moagem do Ecat.	72
Figura 15 – Influência do uso de dispersante na moagem do Ecat	74
Figura 16 – Reagentes utilizados na preparação das pastas para aplicação do método R^3	80
Figura 17 - Corpos de prova das pastas R^3 nas fôrmas cilíndricas	81
Figura 18 - Procedimento para o ensaio de lixiviação	83
Figura 19 - Representação esquemática para obtenção dos parâmetros de hidratação	87
Figura 20 - Curvas típicas de TG e DTG para uma pasta de cimento com 28dias	89
Figura 21 –Preparação das pastas de cimento para os ensaios.	93
Figura 22 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos materiais.	97
Figura 23 - Isotermas de Fisissorção de N_2 das amostras do Ecat	100
Figura 24 - Distribuição de tamanho de poros pelo método NLDFT	101
Figura 25 - Micrografias das amostras do Ecat com ampliações de 500x e 1000x	102
Figura 26 - Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do E0 e E10.	105
Figura 27 - Difractogramas das amostras E0, E3 e E10.	106
Figura 28 - Difractometria de raios x do CPP.	107

Figura 29- Curvas TG e DTG do CPP e das amostras E0, E3 e E10	108
Figura 30- Curvas do fluxo de calor das amostras pelo teste R^3	109
Figura 31- Curvas do calor acumulado das amostras pelo teste R^3 durante 168h (7 dias)	110
Figura 32 - Resistência à compressão das amostras pelo teste R^3 aos 28 dias.....	111
Figura 33 - Fluxo de calor das pastas com Ecat em diferentes tempos de moagem e a REF	116
Figura 34 - Períodos do processo de hidratação de cada amostra	117
Figura 35 - Curvas da quantidade de calor acumulado de cada amostra	118
Figura 36 - Difrátogramas de Raios-x das pastas com idade de 3 e 28 dias (AFt:Etringita; CH: Portlandita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; C_2S - γ : Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)	119
Figura 37 - Espectroscopia de infravermelho de pastas com idade de 3 dias	121
Figura 38 - Espectroscopia de infravermelho de pastas com idade de 28 dias	121
Figura 39 - Curvas de TG/DTG das pastas com 3 dias em base a massa inicial da amostra.	122
Figura 40 - Curvas de TG e DTG das pastas com 3 dias, em base a massa inicial de cimento	123
Figura 41 - Quantificação das perdas de massa das principais fases das pastas com 3 dias: a = água combinada do C-S-H, etringita, C-A-S-H e C-A-H ; b = água combinada do CH e c = CO_2 do $CaCO_3$	124
Figura 42 - Curvas de TG e DTG das pastas com 28dias, em base a massa inicial de cimento	125
Figura 43 - Quantificação das perdas de massa das principais fases hidratada das pastas com 28 dias: a = água combinada do C-S-H, etringita, C-A-S-H e C-A-H; b = água combinada do CH e c = CO_2 do $CaCO_3$	126
Figura 44 – Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas (a) tempo em escala linear e (b) corte no eixo do fluxo de calor e o tempo em escala logarítmica	128
Figura 45 – Parâmetros do período de aceleração (a) intensidade do pico máximo de calor (b) tempo em que pico máximo foi atingido.....	130
Figura 46 - Curvas do fluxo de calor das pastas (a) e as derivadas das curvas de calor (b) ..	131
Figura 47 – Curvas de calor acumuladas das pastas de cimento nas primeiras 72 h	133
Figura 48 - Difrátogramas das pastas de cimento contendo o E0 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; C_2S - γ : Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)	134
Figura 49 - Difrátogramas das pastas de cimento contendo o E3 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; C_2S - γ : Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)	134

Figura 50 - Difrátogramas das pastas de cimento contendo o E10 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; C_2S - γ : Belita-gama; C4AF: Ferrita; CC:Calcita)	135
Figura 51 - Ampliação da faixa de identificação da portlandita (CH) e tobermorita (CSH) do lote E0 (a) lote E3 (b) e lote E10 (c)	135
Figura 52- Curvas de TG e DTG das pastas com base na massa inicial de cada amostra	138
Figura 53 - Curvas TG/DTG corrigidas com base na massa inicial de cimento de cada amostra	140
Figura 54 – Perda de massa da desidratação das fases a) C-S-H+AFt e b) $Ca(OH)_2$	142
Figura 55 - Resistência à compressão das pastas com o E0 e a REF com 3, 28 e 91 dias	143
Figura 56 - Resistência à compressão das pastas com o E3 e a REF com 3, 28 e 91 dias	144
Figura 57 - Resistência à compressão das pastas com o E10 e a REF com 3, 28 e 91 dias	145
Figura 58 – Fluxograma do estudo bibliométrico	171
Figura 59 - Documentos publicados por ano	172
Figura 60 - Lista dos 15 autores que mais publicaram trabalhos sobre o resíduo de FCC	173
Figura 61 – Os principais países que mais publicaram sobre o tema	173
Figura 62 – Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E0	174
Figura 63 - Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E3	174
Figura 64- Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E10	175
Figura 65 – Difrátogramas do refinamento por Rietveld do E0 ($R_{wp} = 6,54\%$ e $GOF = 2,52$)	178
Figura 66 - Difrátogramas do refinamento por Rietveld do E10 ($R_{wp} = 6,43\%$ e $GOF = 2,58$)	178
Figura 67- Difrátogramas do refinamento por Rietveld do CPP ($R_{wp} = 10,17\%$ e $GOF = 1,55$)	179
Figura 68 - Difrátogramas do refinamento por Rietveld da pasta REF com 28 dias ($R_{wp} = 9,75\%$ e $GOF = 1,62$)	179
Figura 69 - Difrátogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-10% com 28 dias ($R_{wp} = 12,02\%$ e $GOF = 3,29$)	180
Figura 70 - Difrátogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,62\%$ e $GOF = 2,26$)	180
Figura 71 - Difrátogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-30% com 28 dias ($R_{wp} = 7,64\%$ e $GOF = 2,34$)	181

Figura 72 - Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-40% com 28 dias ($R_{wp} = 6,66\%$ e $GOF = 2,14$)	181
Figura 73- Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-10% com 28 dias ($R_{wp} = 11,36\%$ e $GOF = 3,33$)	182
Figura 74 - Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,16\%$ e $GOF = 2,71$)	182
Figura 75- Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-30% com 28 dias ($R_{wp} = 5,85\%$ e $GOF = 2,99$)	183
Figura 76- Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-40% com 28 dias ($R_{wp} = 5,89\%$ e $GOF = 1,92$)	183
Figura 77 -Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-10% com 28 dias ($R_{wp} = 8,33\%$ e $GOF = 2,72$)	184
Figura 78 -Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,04\%$ e $GOF = 2,48$)	184
Figura 79 -Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-30% com 28 dias ($R_{wp} = 6,72\%$ e $GOF = 2,27$)	185
Figura 80 -Difractogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-40% com 28 dias ($R_{wp} = 6,19\%$ e $GOF = 2,37$)	185

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composições mineralógicas do Ecat encontradas na literatura.	33
Quadro 2 - As principais fases do cimento Portland e os produtos de hidratação.	42
Quadro 3 – Diferentes testes de lixiviação encontrados na literatura.	55
Quadro 4 - Técnicas utilizadas para caracterização e as suas finalidades.....	66
Quadro 5 - Reações ocorridas nas temperaturas analisadas na curva TG	90
Quadro 6 – As diferentes denominações do Ecat utilizadas como palavras-chaves	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do Ecat encontradas na literatura.	32
Tabela 2- Composição Química Básica do Catalisador de Equilíbrio.	34
Tabela 3 - Parâmetros avaliados no estudo de moagem.....	68
Tabela 4 - Parâmetros fixados para avaliar a frequência de rotação na moagem	69
Tabela 5 – Resultados da influência da frequência de rotação na moagem do Ecat	70
Tabela 6 – Resultados da influência do diâmetro das esferas na moagem do Ecat	71
Tabela 7 - Resultados da influência do tempo de moagem do Ecat.....	73
Tabela 8 - Relação de massas dos materiais para a preparação das pastas	79
Tabela 9 – Parâmetros das curvas analíticas para a quantificação dos elementos	84
Tabela 10 - Calor específico dos materiais utilizados.....	86
Tabela 11 - Relação das massas dos materiais para a preparação das pastas.....	92
Tabela 12 – Diâmetros específicos do CPP e Ecat antes e após a moagem.....	98
Tabela 13 - Propriedades texturais dos materiais	99
Tabela 14 - Composição química do CPP, E0 e E10 expressa em óxidos.....	103
Tabela 15 – Quantificação das fases das amostras do Ecat pelo método de Rietveld.	106
Tabela 16 – Composição mineralógica do CPP pelo método de Rietveld.....	107
Tabela 17 – Calor total acumulado após 3 e 7 dias	110
Tabela 18 – Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização do E0, E3, E10 e CPP. ...	112
Tabela 19 - Faixas de temperatura de decomposição das fases nas pastas de cimento.....	123
Tabela 20 – Parâmetros dos períodos de hidratação e calor total das amostras.....	132
Tabela 21- Quantificação das fases presente nas pastas aos 28 dias de hidratação, corrigidas pelo teor de ACn (amorfas e/ou cristalinas não identificadas) calculado pelo método das áreas	137
Tabela 22 - Quantificação das perdas de massa das principais fases das pastas de cimento aos 28 dias	141
Tabela 23 – Resultados dos ensaios de lixiviação das pastas de cimento.....	148
Tabela 24 - Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) das pastas de cimento antes e depois do procedimento de lixiviação	150
Tabela 25- Valores individuais e os parâmetros estatísticos de resistência à compressão axial das pastas de cimento (continuação)	176
Tabela 26- Valores individuais e os parâmetros estatísticos de resistência à compressão axial das pastas de cimento (conclusão)	177

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
C ₂ S	Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)
C ₃ A	Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)
C ₃ S	Silicato tricálcico, composto por (3CaO·Al ₂ O ₃)
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico, composto por (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)
CH	Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado (3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O)
C-A-S-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado (2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .8H ₂ O)
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado (xCaO.Al ₂ O ₃ .yH ₂ O)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPP	Cimento para Poços de Petróleo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
Ecat	<i>Equilibruim catalyst</i> ou Catalisador de equilíbrio
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> ou Craqueamento catalítico em leito fluidizado
FIT	Ficha de Informação Toxicológica
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X
GSAS-II	<i>General Structure Analysis System – II</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TCLP	<i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVA.....	19
1.2 HIPÓTESES.....	24
1.2.1 Hipótese Geral	24
1.2.2 Hipóteses Específicas.....	24
1.3 OBJETIVOS.....	24
1.3.1. Objetivo Geral	24
1.3.2 Objetivo Específicos	24
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	25
2. ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	26
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	26
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	27
2.3 RESÍDUO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO	29
2.3.1 Características e propriedades do Ecat.....	31
2.3.2 Elementos potencialmente tóxicos no Ecat	35
2.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	38
2.4.1 Solidificação/Estabilização (S/E) à base de cimento Portland	40
2.5 APLICAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DO ECAT	46
2.6 ESTUDOS COM O USO DO ECAT EM PASTAS DE CIMENTO	49
2.7 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO	53
2.7.1 Testes de Lixiviação	54
3. MOAGEM E SUA INFLUÊNCIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES	57
3.1 O PROCESSO DE MOAGEM	57
3.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	57
3.3 MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO	58

3.3.1 Avaliação de parâmetros de moagem em moinho de bolas planetário	59
3.4 IMPORTÂNCIA DA MOAGEM NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES	62
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
4.1 MATERIAIS	67
4.2 ETAPA I - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	67
4.2.1 Estudo dos parâmetros de moagem do Ecat.....	67
4.2.2 Granulometria a Laser	74
4.2.3 Massa Específica.....	75
4.2.4 Superfície Específica (B.E.T).....	75
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
4.2.6 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	76
4.2.7 Difractometria de Raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld.....	76
4.2.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	78
4.2.9 Análises Térmicas por TG/DTG	78
4.2.10 Teste de Pozolanicidade pelo método R^3	79
4.2.11 Avaliação do risco ambiental por ensaio de lixiviação e solubilização.....	81
4.3 ETAPA II – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS	85
4.3.1 Calorimetria Isotérmica	85
4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)	87
4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	88
4.3.4 Análises Térmicas por TG/DTG	88
4.4 ETAPA III - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO E O TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS	91
4.4.1 Caracterização das pastas de cimento	93
4.4.2 Resistência à compressão das pastas	93

4.5 ETAPA IV - ANÁLISE DE RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO E/OU SOLUBILIZAÇÃO DO ECAT NAS PASTAS DE CIMENTO	94
4.5.1 Ensaio de lixiviação das pastas.....	94
4.5.2 Determinação da taxa de retenção.....	95
4.5.3 Ensaio de solubilização das pastas.....	96
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
5.1 ETAPA I - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E INFLUÊNCIA DA MOAGEM NAS PROPRIEDADES DO ECAT	97
5.1.1 Distribuição do tamanho das partículas dos materiais.....	97
5.1.2 Massa e Superfície específica	99
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	102
5.1.4 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	103
5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	104
5.1.6 Difratomia de Raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld.....	105
5.1.7 Análises Térmicas por TG/DTG	108
5.1.8 Teste de pozolanicidade pelo método R ³	109
5.1.9 Avaliação do risco ambiental por ensaio de lixiviação e solubilização.....	111
5.1.10 Conclusões parciais do capítulo	115
5.2 ETAPA II - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS	116
5.2.1 Calorimetria Isotérmica	116
5.2.2 Difratomia de raios X (DRX)	119
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	120
5.2.4 Análise Térmica por TG/DTG	122
5.2.5 Conclusões parciais do capítulo	127
5.3 ETAPA III - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO E O TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS	128
5.3.1 Análise da cinética de hidratação das pastas por calorimetria isotérmica	128

5.3.2 Difractometria de raio X e refinamento pelo método de Rietveld.....	134
5.3.3 Identificação e quantificação dos produtos hidratados por TG/DTG.....	138
5.3.4 Avaliação da resistência à compressão axial.....	143
5.3.5 Conclusões parciais do capítulo	147
5.4 ETAPA IV - ANÁLISE DO RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO E/OU SOLUBILIZAÇÃO DO ECAT NAS PASTAS DE CIMENTO	148
5.4.1 Teste de Lixiviação	148
5.4.2 Taxa de retenção.....	150
5.4.3 Teste de solubilização	151
5.4.4 Conclusões parciais do capítulo	152
6. CONCLUSÕES	153
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
8.PUBLICAÇÕES REALIZADAS DURANTE A PESQUISA	156
8.1 PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....	156
8.2 CAPÍTULOS DE LIVROS	156
REFERÊNCIAS	157
APÊNDICE A – Estudo Bibliométrico	171
APÊNDICE B – Curvas do fluxo de calor das pastas contendo o E0, E3 e E10	174
APÊNDICE C - Dados referentes a resistência a compressão axial das pastas de cimento ..	176
APÊNCIDE D – Gráficos obtidos após refinamento por Rietveld no <i>Gsas II</i> dos materiais e das pastas de cimentos	178

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo estão apresentados os tópicos introdutórios da pesquisa, incluindo o contexto e justificativa que motivaram este estudo, as hipóteses, os objetivos da pesquisa e, por fim, a indicação de como a tese está estruturada.

1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVA

O cenário mundial é altamente dependente dos derivados obtidos através do refino do petróleo. A importância desse segmento pode ser evidenciada nas suas aplicações, que consiste na produção dos combustíveis como gasolina, diesel, querosene de aviação entre outros que influencia o funcionamento da sociedade, impactando sua economia, meio ambiente e bem-estar (ANP, 2020). Para melhorar a eficiência da produção de seus derivados, as refinarias utilizam o processo de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking* - FCC), para converter o gasóleo pesado em compostos mais leves e de maior valor agregado (BAI et al., 2019).

O processo de FCC utiliza catalisadores à base de zeólita, para atuar na quebra das moléculas de hidrocarbonetos (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020; BAI et al., 2019). Com o uso contínuo, os catalisadores perdem sua capacidade catalítica, devido à sinterização e a deposição de metais pesados nos seus poros, sendo parcialmente substituídos por novos (DA et al., 2020). O material descartado, comumente é denominado de catalisador gasto do craqueamento catalítico fluido (SFCC - *Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst*) ou Catalisador de Equilíbrio (Ecat - *Equilibrium Catalyst*).

De acordo com o estudo de revisão feito por Ferella *et al.* (2016), é difícil encontrar um consenso para indicar o valor exato e atualizado da quantidade de Ecat descartada todos os anos pelas refinarias de petróleo mundialmente, pois os dados não são divulgados pelos principais produtores. No entanto, a estimativa é que anualmente sejam descartados em torno de 700 a 900 mil toneladas desse resíduo (MAIDEL; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE; DE ARAÚJO PONTE, 2019). Além disso, com a crescente demanda pelos produtos do refino do petróleo, a tendência é que a geração desse tipo de resíduo seja ainda maior (NGUYEN et al., 2018).

Adicionalmente, outro fator preocupante são os elementos potencialmente contaminantes presentes no catalisador gasto, oriundos da carga do petróleo ou mesmo do processo (DOS SANTOS *et al.*, 2021). Entre as impurezas observadas no resíduo de FCC, estão inclusos traços de elementos como níquel, vanádio e antimônio, indicando que o material seja

classificado como resíduo perigoso e, portanto, sujeito a leis que impõem o seu manejo de forma mais restritiva (AKCIL *et al.*, 2015).

Na China, desde 2016, o catalisador gasto de FCC é classificado como resíduo sólido perigoso, pois a presença de contaminantes como V, Ni e Sb excede os limites de substâncias tóxicas de resíduos perigosos de acordo com o Inventário Nacional de Resíduos Perigosos da China (ZHANG *et al.*, 2021). A disposição desse resíduo em aterros sanitários está se tornando cada vez mais difícil e custoso, pois a presença dos metais mencionados requer um estágio de pré-tratamento, além de ser a alternativa menos nobre na ordem de prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos (FERELLA *et al.*, 2019).

Diante disto, diversos estudos têm proposto novas destinações ao Ecat, como forma de evitar o descarte desse resíduo por modos ambientalmente nocivos (ASIM *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 1998). Regeneração, recuperação de metais e reutilização como matéria-prima secundária em diferentes aplicações, estão entre as principais alternativas apontadas. No entanto, a reutilização como material cimentício suplementar (MCS) se destaca, por ser a rota mais investigada para os catalisadores gastos (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

A indústria de cimento é considerada um dos maiores setores no recebimento de grandes quantidades de resíduos sólidos, seja como agregados ou como substituto parcial do cimento (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006). De fato, há um interesse crescente em relação ao uso do Ecat como aditivo para melhorar as propriedades mecânicas de matrizes cimentícias como concretos e argamassas (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). Inicialmente, visando à redução do consumo do cimento e o reaproveitamento do resíduo de FCC para solucionar os problemas das indústrias de petróleo e cimenteira (MATOS *et al.*, 2022).

De acordo com Ferella *et al.* (2016) a utilização do Ecat como substituto parcial do cimento Portland é uma alternativa promissora para sua destinação, contribuindo para o desenvolvimento sustentável, ao reduzir o consumo de energia e o impacto ambiental da produção de cimento, levando a menores emissões de CO₂. De maneira geral, apresenta-se como uma das soluções mais vantajosas por propiciar os seguintes benefícios: i) *Ambientais* - através da redução na exploração dos recursos naturais e destinação adequada do resíduo; ii) *Econômicos* - pois os subprodutos são mais baratos em comparação com as matérias-primas originais e iii) *Tecnológicos* - devido ao aprimoramento das propriedades do cimento, como por exemplo, o aumento da resistência a compressão (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999).

O Ecat contém aproximadamente 50% de SiO₂ e 45% de Al₂O₃ (estrutura zeolítica), semelhante a muitos materiais pozolânicos, e portanto, tem potencial de utilização como substituto parcial do cimento (PACEWSKA *et al.*, 2002; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO,

1999). A influência da substituição do cimento pelo Ecat foi previamente investigada por diversos autores (AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009; GARCES et al., 2011; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; MACHADO et al., 2020; SILVA et al., 2015; ZORNOZA et al., 2007). As pastas contendo 10-20% de Ecat apresentaram boa atividade pozolânica e maior durabilidade em testes com água do mar, solução de sulfato e carbonatação em CO₂ supercrítico (MACHADO et al., 2020).

As pesquisas têm demonstrado que, quando o Ecat é utilizado sem nenhum tipo de beneficiamento, ou seja, tal como recebido, apresenta atividade pozolânica particularmente, para teores de substituição parcial de cimento até 15%, sem afetar as propriedades químicas-mecânicas finais (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; PACEWSKA et al., 2011). O resíduo *in natura* apresenta um tamanho médio de partículas na faixa de 70 a 80 µm (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). Entretanto, um melhor aprimoramento das propriedades é alcançado usando o Ecat com partículas menores, resultando em melhor atividade pozolânica e maior resistência do cimento (ANTONOVICĀ et al., 2020).

O beneficiamento do Ecat através da moagem tem como principal objetivo a diminuição do tamanho das partículas, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade da reação com o cimento (RIBEIRO; ABRANTES, 2001). Além disso, o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo da cinética de hidratação (PAYÁ et al., 2003a).

No estudo realizado por Cunha et al. (2011) com diferentes frações granulométricas do Ecat obtido por peneiramento, os autores perceberam que o diâmetro das partículas do Ecat pode influenciar significativamente as propriedades dos materiais em que são incorporados. Observou-se que, quanto mais próxima da dimensão das partículas do cimento, permite uma melhor mistura e maior contato entre as mesmas e seus produtos de hidratação.

Trabalhos envolvendo a influência do tamanho das partículas de outros materiais pozolânicos foram realizados por Zhao et al. (2018), em que avaliaram a influência da moagem em diferentes períodos, nas características pozolânicas das cinzas volantes de leito fluidizado circulante (CFA), e perceberam que a atividade de reação pozolânica do CFA moído foi aprimorada com o aumento do tempo de moagem a partir dos resultados experimentais do calor de hidratação.

Dessa maneira, é fundamental que sejam avaliados o aumento da reatividade do Ecat, possibilitando o incremento no teor de substituição, sem provocar prejuízos nas propriedades das matrizes cimentícias. No entanto, grande atenção deve ser dada aos elementos e/ou

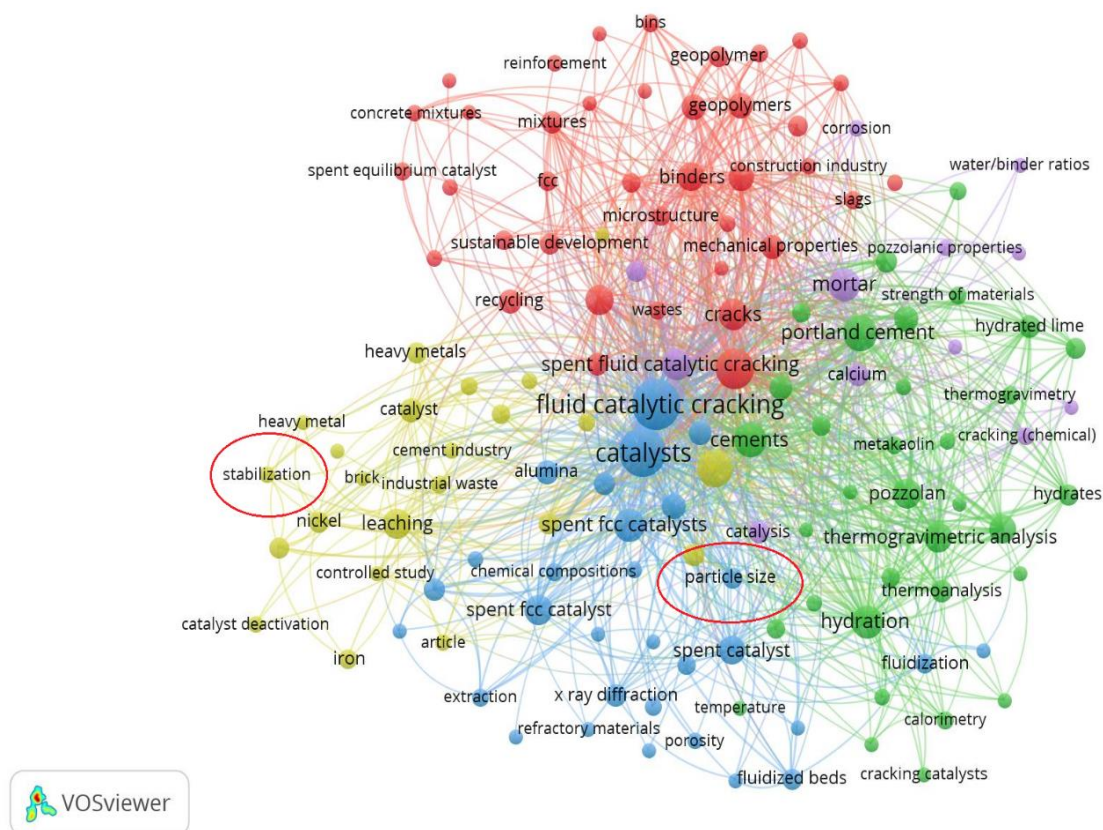
compostos potencialmente tóxicos contidos no catalisador gasto de FCC, a fim de evitar a liberação de contaminantes uma vez reutilizados como aditivo ou matéria-prima em muitas aplicações.

Neste contexto, a Solidificação/Estabilização (S/E) a base de cimento Portland é uma técnica bem estabelecida e difundida, pois se trata de um processo para reduzir a periculosidade dos resíduos, formando um material monolítico que permite restringir a área superficial exposta aos agentes ambientais (AGREDO; SERNA; GUTIERREZ, 2012; CHEN et al., 2009). Este processo é baseado em dois aspectos, um é o encapsulamento físico devido à fixação de contaminantes na superfície dos produtos de hidratação do cimento, além da baixa permeabilidade das pastas endurecidas; por outro lado, pode ocorrer uma fixação química, que consiste na interação dos contaminantes com os produtos de hidratação do cimento (GUO et al., 2017). No caso dos metais, a imobilização dos íons metálicos pode ocorrer principalmente através do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (CHEN et al., 2009).

Além disso, quando o resíduo a ser tratado ou incorporado é também um material rico em aluminossilicato, como no caso do Ecat, contribui para a interação química através da atividade pozzolânica (DWECK *et al.* 2008; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007). Durante a hidratação do cimento Portland, o hidróxido de cálcio reage com os componentes ativos do material pozzolânico, tendo como efeito o aumento da produção de produtos semelhantes às fases formadas durante a hidratação do cimento como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (PACEWSKA et al. 2009). Todavia, a reatividade do resíduo de FCC depende do tamanho dos seus grãos, pois uma maior atividade é exibida por materiais de partículas menores, atuando também como agente nucleante (ANTONOVICH et al., 2020).

Nesta pesquisa foi realizado um estudo bibliométrico através da base de dados *Scopus* (conforme descrito no Apêndice A), denominado também como “*scoping studies*” (CORREA; MACHADO, 2018). Este método consiste em realizar uma pesquisa com a finalidade de determinar as publicações existentes sobre o tema, propiciando uma visão ampla da área da pesquisa. A Figura 1 apresenta o mapa de redes de coocorrência das palavras-chave definidas pelos autores, com destaque em dois termos específicos: Tamanho de partículas (*particle size*) e estabilização (*stabilization*).

Figura 1 – Redes bibliométricas sobre o Ecat, com as conexões entre as palavras-chave definidas pelos autores.



Fonte: Vosviewer (2024)

A partir da análise das palavras-chaves *stabilization* e *particle size*, observa-se que há poucos trabalhos publicados, notado pelo tamanho do círculo, e sem conexões fortes entre elas, observado pela diferença de cores. Além disso, percebeu-se que o termo moagem (*milling*) não aparece nas palavras-chave, estando abaixo do limite mínimo (<5) de ocorrência nas publicações. A falta de conexão entre os termos indica uma lacuna no conhecimento acerca do efeito da moagem do Ecat no processo de Solidificação/Estabilização (S/E) em cimento Portland.

Diante disto, a presente pesquisa surge com intuito de avaliar a influência da moagem do Catalisador de Equilíbrio (Ecat) na substituição parcial do cimento Portland classe especial em pastas de cimento. Para isso, foi feito um estudo para otimização dos parâmetros de moagem para o beneficiamento do Ecat. A influência da moagem nas propriedades do Ecat foi avaliada através de diferentes ensaios de caracterização e riscos ambientais. A hidratação das pastas, por sua vez, foi avaliada a partir das análises da cinética de hidratação, dos produtos hidratados e por resistência mecânica. Além disso, a estabilização dos contaminantes presentes nas pastas, foi analisada através dos testes de lixiviação e solubilização.

1.2 HIPÓTESES

1.2.1 Hipótese Geral

É possível aumentar a reatividade do Ecat através da moagem, favorecendo o seu uso no processo de Solidificação/Estabilização em cimento Portland sem provocar prejuízos técnicos e ambientais.

1.2.2 Hipóteses Específicas

- Os parâmetros de moagem influenciam nas propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Ecat.
- O tempo de moagem do Ecat influencia a hidratação das pastas de cimento.
- O teor de substituição do cimento por Ecat influencia as propriedades das pastas de cimento.
- A moagem do Ecat influencia na lixiviação e/ou solubilização dos contaminantes das pastas de cimento.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da moagem na reatividade do resíduo catalítico de FCC no processo de Solidificação/Estabilização em cimento Portland.

1.3.2 Objetivo Específicos

- Otimizar os parâmetros de moagem no moinho de alta energia e verificar a influência nas propriedades do Ecat.
- Avaliar a influência do tempo de moagem do Ecat na hidratação das pastas de cimento.
- Avaliar o teor de substituição do cimento por Ecat, com três diferentes granulometrias na hidratação e na resistência a compressão das pastas.
- Verificar a eficiência da solidificação/estabilização dos contaminantes na pasta de cimento.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento está estruturado em oito capítulos. O capítulo 1 apresenta os tópicos introdutórios, incluindo o contexto e a justificativa que motivaram a pesquisa, as hipóteses e os objetivos.

O capítulo 2 revisa conceitos e classificação dos resíduos sólidos industriais, com destaque para o resíduo oriundo do refino do petróleo, suas características e a presença dos elementos potencialmente tóxicos. São apresentadas as principais técnicas de tratamento de resíduos industriais, com foco especial na Solidificação/Estabilização (S/E) à base de cimento Portland. Além disso, foi feito um levantamento dos estudos com uso da S/E para tratamento do Ecat, bem como, na utilização em pastas de cimento. Por fim, a importância da avaliação do risco ambiental por lixiviação, para a utilização de resíduos.

O capítulo 3 apresenta uma breve revisão sobre o processo de moagem em especial a de alta energia e a sua influência em materiais cimentícios suplementares. Nessa seção são também revisadas investigações prévias que avaliaram os parâmetros de moagem em moinho de bolas planetário e a influência nas propriedades dos materiais.

O capítulo 4 descreve o programa experimental aplicado na pesquisa, como materiais utilizados, o estudo dos parâmetros de moagem para o beneficiamento do resíduo, os métodos utilizados para a caracterização dos materiais e as análises das pastas de cimento. A pesquisa está dividida em quatro etapas, cada uma abordando aspectos para alcançar os respectivos objetivos específicos.

O capítulo 5 apresenta os resultados e discussões de cada etapa apresentada no capítulo anterior analisada separadamente. As discussões têm como ênfase a influência da moagem nas propriedades do resíduo, na hidratação da pasta e na estabilização dos contaminantes.

O capítulo 6 sintetiza as principais conclusões da pesquisa e as respostas obtidas para os objetivos propostos. O capítulo 7 apresenta as sugestões para trabalhos futuros que possam dar continuidade ou aprofundar aspectos específicos abordados nesta tese de doutorado.

O capítulo 8 mostra as publicações realizadas durante o período do doutorado. São listados os artigos publicados em periódicos internacionais e capítulos de livros. Por fim, a seção de referências lista as fontes e documentos consultados ao longo da pesquisa. Os apêndices contêm informações complementares relevantes para a compreensão da pesquisa, como estudo bibliométrico, dados experimentais adicionais e gráficos que não foram incluídos no corpo principal da tese.

2. ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

O crescimento populacional e as grandes inovações tecnológicas ocorridas nas últimas décadas promoveram na sociedade o surgimento de novas demandas e necessidades de consumo, acarretando um considerável aumento na geração de resíduos, principalmente os decorrentes das atividades industriais (SILVA, 2015). O aumento na geração de resíduos, inclusive de novas substâncias sintetizadas pelas indústrias, passou a estar presente no ar, solo, rios e mares, desestabilizando o equilíbrio natural dos ecossistemas, acelerando e agravando o processo contínuo de degradação ambiental (DE FARIA, 2012).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 313/2002, resíduo sólido industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso (quando contido) e líquido cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição (BRASIL, 2002).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS através da Lei nº 12.305/10 define resíduos sólidos industriais como aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais. Entre os resíduos industriais, inclui-se também grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento específico devido ao seu alto potencial de impacto ambiental e à saúde pública (BRASIL, 2010).

Devido os diferentes processos industriais, têm-se diversos tipos de materiais residuais como escórias, cinzas, lodos, catalisadores, vidros, plásticos, cerâmicas entre outros. Estes resíduos são constituídos de substâncias orgânicas, inorgânicas ou de uma mistura delas. Em particular, os resíduos que possuem substâncias inorgânicas merecem uma maior atenção no que diz respeito à possibilidade de conterem espécies metálicas de interesse ambiental em sua composição (SANTOS et al., 2018). A grande preocupação com essas espécies é que a sua liberação na natureza pode gerar diversos problemas ambientais devido à sua resistência à biodegradação (YAN; VIRARAGHAVAN, 2001).

Dentre os diversos setores industriais que produzem elevadas quantidades de resíduos, se destaca a indústria de petróleo. De acordo com os dados divulgados no relatório anual de sustentabilidade da Petrobrás, no Brasil, em 2023, foi gerado um total de 224 mil toneladas de resíduos sólidos. Destes, 80 mil foram considerados perigosos e 144 mil como não perigosos.

Ressaltando-se que, a quantidade de resíduos gerados foi a menor dos últimos quatros anos (PETROBRAS, 2023).

Como exemplo de resíduos gerados na referida indústria, têm-se: borras oleosas, cascalhos de perfuração, lodos de estação de efluentes industriais, catalisadores gastos, óleos lubrificantes usados, soluções ácidas ou básicas gastas, elementos filtrantes de combustíveis, papéis, plásticos, madeiras e entulho de construção civil (PETROBRAS, 2023).

De acordo com Silva (2007) o gerenciamento destes resíduos engloba todas as ações de quantificação, classificação, caracterização, propostas de tratamento, valorização e identificação de novos rumos para a pesquisa, representados pela busca de processos de tratamento, estudos de viabilidade de reutilização de forma segura de acordo com as normas de segurança existentes.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos apresentam constituintes e características diversificadas, dependendo do processo ou atividade que lhes deram origem, tornando seu gerenciamento complexo. Com a crescente preocupação da sociedade com relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável, a Associação Brasileira de Normas Técnicas, elaborou a NBR 10004 (ABNT, 2004a) que classifica os resíduos em função de suas propriedades, que podem apresentar riscos ao meio ambiente e à saúde pública, nas seguintes classes:

i) Resíduos Classe I – Perigosos: são aqueles resíduos que apresentam periculosidade, ou qualquer característica de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, que podem apresentar risco a saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de maneira inadequada.

ii) Resíduos Classe II A – Não perigosos e não inertes: são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I ou Classe II B nos termos da Norma, tendo como propriedades a combustibilidade, a biodegradabilidade ou a solubilidade em água.

iii) Resíduos Classe II B – Não perigosos e inertes: quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007 (ABNT, 2004b), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR 10006 (ABNT, 2004c), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

A sistemática de classificação de resíduos perigosos reportados pela Norma Brasileira é baseada no *Code of Federal Regulation – Title 40, Protection of Environmental – Part 261* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA). Segundo o Código Norte Americano de Regulamentações Federais (CFR 40, parte 261 de 2024), um resíduo sólido exibe a característica de toxicidade se, usando o teste de lixiviação (*Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), o extrato de uma amostra representativa dos resíduos contiver qualquer um dos contaminantes listados, em concentração igual ou superior do que o respectivo valor indicado. Neste caso, o resíduo é caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação.

Uma outra maneira de avaliar a toxicidade do resíduo é verificando se a sua composição apresenta uma ou mais substâncias que lhe confere periculosidade, conforme listadas no *Anexo C* da NBR 10004 (ABNT, 2004a). Além disso, devem ser considerados os seguintes fatores:

- Natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
- Concentração do constituinte no resíduo;
- Potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio;
- Persistência do constituinte ou qualquer produto tóxico de sua degradação;
- Potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para degradar-se em constituintes não perigosos, considerando a velocidade em que ocorre a degradação;
- Extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas;
- Efeito nocivo pela presença de agente teratogênico, mutagênico, carcinogênico ou ecotóxico, associados a substâncias isoladamente ou decorrente do sinergismo entre as substâncias constituintes do resíduo;

De maneira geral, os resíduos são classificados em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na identificação de contaminantes presentes em sua massa. Para a classificação dos resíduos é imprescindível um conhecimento prévio do processo industrial, para identificação das substâncias presentes e verificação da sua periculosidade.

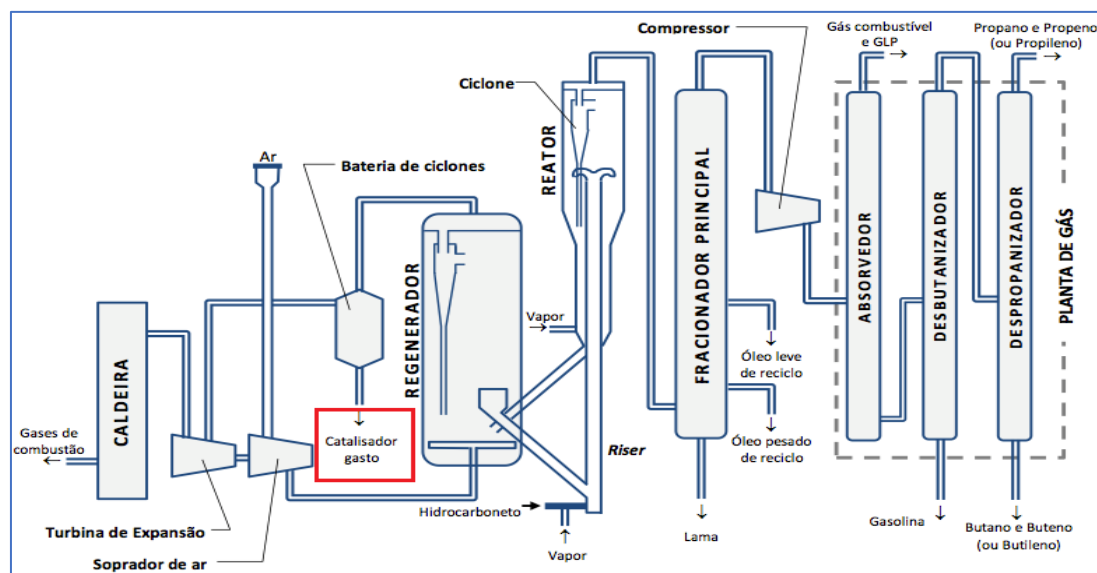
2.3 RESÍDUO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

Durante o processo de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking - FCC*) as refinarias de petróleo utilizam catalisadores à base de zeólita, para atuarem na quebra das moléculas de hidrocarbonetos e converter frações de óleo de alto ponto de ebulição, chamadas gasóleo, em gasolina, diesel, querosene, GLP e óleo para aquecimento (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

A tecnologia de FCC é um dos pilares da indústria petrolífera moderna e tem sido a unidade de refino mais rentável e flexível há quase 80 anos, tanto devido ser o principal processo de conversão de frações pesadas em compostos mais leves e de maior valor agregado, quanto à sua capacidade de atender às novas demandas (BAI et al., 2019; MOREIRA; SOUSA-AGUIAR; ARANDA, 2023).

Os catalisadores utilizados durante o processo de FCC são regenerados de forma cíclica, no entanto com o uso contínuo, esses catalisadores diminuem sua eficiência, sendo parcialmente substituídos por novos, gerando assim um resíduo. Na Figura 2 é mostrado um esquema do funcionamento da unidade de craqueamento catalítico fluido, destacando a etapa de geração do catalisador gasto, objeto de estudo da presente pesquisa.

Figura 2 - Esquema do funcionamento da unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).



Fonte: Adaptado Silva (2015)

Na unidade de FCC, o processo de craqueamento ocorre da seguinte maneira: uma mistura de hidrocarbonetos de longas cadeias (gasóleo) é injetada em um grande cilindro vertical (*Riser*) sob a forma de gotículas por um bico dispersor e entra em contato com o catalisador em pó, ocorrendo a maior parte das reações de craqueamento. Nesta etapa, devido

à alta temperatura (cerca de 500°C), o gasóleo é vaporizado e em contato com o catalisador, a reação catalítica é desencadeada (BAI et al., 2019; SILVA, 2015).

Na sequência, a mistura é impulsionada para o reator, colocado logo após o *riser*, onde as reações de craqueamento se completam, resultando em compostos mais leves e a formação do coque, subproduto indesejável, que recobre o catalisador (DE FARIA, 2012). O catalisador é, então, removido dos vapores provenientes do craqueamento através dos ciclones instalados no topo do reator. A partir daí, os hidrocarbonetos são separados em produtos comerciais na coluna de fracionamento (BAI et al., 2019; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

O coque que se deposita sobre o catalisador tende a saturar seus poros, diminuindo o rendimento do processo, por conta disso, o catalisador saturado é direcionado para outro equipamento denominado *stripper* ou retificador, de forma que este possa ser retificado com vapor d'água antes de ir ao regenerador (ALMEIDA NT; SECCHI, 2011). Quando o catalisador finalmente chega ao regenerador, entra em combustão à temperatura de cerca de 700 °C, ocorrendo a queima do coque (ALMEIDA NT; SECCHI, 2011; BAI et al., 2019).

Depois de vários ciclos, o processo de desativação dos catalisadores torna-se irreversível, não podendo mais ser regenerado, em função da contaminação pelo coque remanescente da queima e por metais tóxicos contidos no petróleo, tornando-se desativado quimicamente (DA et al., 2020). Neste momento, o catalisador gasto é removido do sistema por uma linha de descarte, conforme mostrado na Figura 2. Estima-se que o período de vida útil do catalisador de craqueamento seja entre dois a três meses (DE FARIA, 2012).

Para manter a atividade catalítica no sistema, o catalisador gasto é substituído por catalisador virgem, mantendo assim o equilíbrio no processo. Por conta disso, o catalisador descartado é comumente denominado Catalisador de Equilíbrio (*Equilibrium Catalyst* - Ecat), sendo desta maneira a nomenclatura utilizada na presente pesquisa. Vários estudos feitos por pesquisadores brasileiros com o catalisador gasto de FCC, também utilizaram o termo Ecat (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; CUNHA et al., 2011; DOS SANTOS et al., 2021; SILVA et al., 2015; SOUSA, 2019).

Existem diferentes estimativas sobre a quantidade de Catalisador de Equilíbrio gerado nas unidades de FCC em todo o mundo. De acordo com Ferella *et al.* (2016), é difícil encontrar um consenso para indicar o valor exato e atualizado da quantidade de Ecat descartada pelas refinarias de petróleo mundialmente, pois os dados não são divulgados pelos principais produtores. No entanto, a estimativa é que anualmente sejam descartados em torno de 700 a 900 mil toneladas desse resíduo (MAIDEL; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE; DE ARAÚJO PONTE, 2019). Além disso, o uso de catalisadores nas refinarias aumentará em

aproximadamente 5% nos próximos anos (LEI; PAVIA, 2023), devido ao aumento da necessidade dos principais subprodutos do petróleo, consequentemente, a quantidade de catalisador gasto também crescerão (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

No Brasil, em 2008, as refinarias da Petrobras S.A. geravam em torno de 40.000 toneladas por ano de Ecat (CORRADI, 2008; PRADO et al., 2013). Embora não especificamente, os dados divulgados no relatório anual da Petrobrás de 2022, mostram que, o setor de refino teve uma geração total de 122 mil toneladas de resíduos, sendo 55 mil classificados como resíduos perigosos e 67 mil não perigosos (PETROBRAS, 2022).

Infelizmente, os aterros sanitários ainda é o principal destino para este resíduo, o que gera altos custos, além de ser um desperdício de recursos (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020; DA et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2021). Algumas legislações, como a da China, classificam este resíduo como perigoso, considerando a existência de metais contaminantes como Ni, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn (DA et al., 2020). Porém, a maioria, a exemplo do Brasil, classifica como não perigoso, porém não inerte (FCC S.A, 2024). Diante da perspectiva de aumento contínuo na geração do Ecat, torna-se fundamental a busca por estratégias de destinação ambientalmente adequado para esse resíduo.

2.3.1 Características e propriedades do Ecat

O Ecat é um resíduo inorgânico granular com predominação de cor levemente acinzentado e propriedades físico-químico-mineralógica que variam de acordo com o processo que levou à desativação, o tempo de permanência no sistema e a fonte da refinaria onde foi gerado (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; MALAISKIENE et al., 2021; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999).

De acordo com Afonso (2013) as propriedades do catalisador gasto de FCC dependem principalmente da refinaria onde é produzido. Desta forma, é necessário avaliar o seu comportamento individualmente, servindo os testes feitos por outros pesquisadores, com resíduos de refinarias diferentes, como forma de comparar tendências e não valores.

Quanto às suas propriedades físicas, os dados encontrados na literatura (Tabela 1) em diferentes países, mostram que o diâmetro médio das partículas do Ecat *in natura* varia de 40 a 100 μm . Em virtude da porosidade característica das zeólitas que atuam como peneiras moleculares, este material apresenta área superficial variando entre 100 e 170 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Já a massa específica do catalisador gasto é maior do que a do catalisador virgem devido às altas temperaturas que provocam o adensamento da estrutura e ao depósito de impurezas nos poros, variando de 2,40 a 2,80 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$.

Tabela 1 - Propriedades físicas do Ecat encontradas na literatura.

Propriedades físicas				
País	Autores	Diâmetro médio das partículas – <i>in natura</i> (µm)	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Massa específica (g.cm ⁻³)
Brasil	(MACHADO et al., 2020)	85,50	-	2,80
	(SILVA et al., 2015)	88,0	105,0	2,72
	(DOS SANTOS et al., 2021)	-	136,4	2,796
Espanha	(MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2013; PAYÁ et al., 2003b; ZORNOZA et al., 2007)	71,0	-	2,45
	(ALONSO-FARIÑAS et al., 2020)	90,0	-	-
Colômbia	(AGREDO; SERNA; GUTIERREZ, 2012; MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2015; TROCHEZ; AGREDO; DE GUTIÉRREZ, 2010)	83,0	-	2,63
	(AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009)	74,0	-	2,55
México	(ANCHEYTA-JUÁREZ; RODRÍGUEZ-SALOMÓN; VALENZUELA-ZAPATA, 2001)	71,0	168,0	-
Portugal	(NUNES; COSTA, 2017)	91,65	150,07	2,69
Lituânia	(MALAISKIENE et al., 2021)	40,0	-	2,40
Irlanda	(LEI; PAVIA, 2023)	72,3	85,44	-

No que se refere à composição mineralógica do Ecat, os estudos encontrados na literatura (Quadro 1) apontam que é predominantemente formada por fases zeolíticas, como por exemplo a faujasita, proveniente do catalisador virgem (SILVA *et al.*, 2016). Também estão presentes fases não cristalinas, cujo teor varia de 64 a 85% em massa, sendo alumina o principal componente (COSA *et al.*, 2018; RUIZ *et al.*, 2019). A análise mineralógica por Difração de Raio-X (DRX) é uma das principais técnicas para caracterização da microestrutura do resíduo.

Quadro 1 - Composições mineralógicas do Ecat encontradas na literatura.

País	Referências	Composição Mineralógica
Brasil	(DOS SANTOS et al., 2021)	O Ecat continha as fases zeólita Y faujasita ($\text{Na}_{71}\text{Al}_{71}\text{Si}_{121}\text{O}_{384}$) e alumina (Al_2O_3) em sua composição.
	(MACHADO et al., 2020)	O Ecat revelou fases da Caulinita e Faujasita. Além da presença de halos na linha de base causada pelo material amorfo.
China	(DA et al., 2020)	As fases cristalinas detectadas no Ecat foram faujasita e quartzo
Taiwan	(SU et al., 2000; SU; CHEN; FANG, 2001)	Estrutura cristalina semelhante à uma faujasita (silicato de aluminato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
Polônia	(PACEWSKA et al., 2011, 2013)	O Ecat exibe as fases faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{4,7}\text{O}_{13,4} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
Espanha	(GARCÍA DE LOMAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; FRÍAS, 2007)	Material amorfo com presença de composto cristalino que corresponde a um silicato de alumínio e hidrogênio (HAS)
	(PAYÁ et al., 2009, 2021)	O Ecat apresentou as seguintes fases: faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}8\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
	(ZORNOZA et al., 2007)	O Ecat é principalmente amorfo, mas que inclui padrões cristalográficos de faujasita e mulita.
	(RODRÍGUEZ et al., 2013)	As fases do Ecat foram identificadas através da base de dados PDF e AMCSD, a saber: Faujasita tipo US-Y, zeólita ZSM-5, mordenita, silimanita, cianita, mulita, quartzo, óxido de lantânio, silicato de alumínio e titânio e anatase

A composição química do Ecat depende predominantemente da composição do catalisador virgem utilizado no processo de FCC. A zeólita, principal estrutura responsável pela atividade do catalisador nas reações catalítica, geralmente possui em sua rede cristalina os chamados elementos terras raras (*Rare Earths Elements-REE*), que fornecem estabilidade estrutural ao catalisador, aumentando sua vida útil e conferindo-lhe maior atividade (MAIDEL; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE; DE ARAÚJO PONTE, 2019).

O elemento do tipo terras raras mais empregado nos catalisadores utilizados no Brasil é o lantânio (AKCIL et al., 2015). Assim, os catalisadores consistem principalmente em uma matriz de aluminossilicato com elevada área superficial específica (MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2015), contendo até 3,5% em peso de elementos de terras raras (REE), principalmente o lantânio (BINNEMANS et al., 2015).

Além dos constituintes básicos do catalisador virgem, o Ecat contém teores de metais pesados oriundos do petróleo bruto na forma de complexos, tais como Ni, V, Fe e Co (ASGHARI et al., 2013). Os teores destes metais tendem a aumentar com os sucessivos ciclos catalíticos, acumulando em parte específicas do catalisador. Além disso, compostos de

antimônio (Sb) são adicionados entre os ciclos reacionais, como agentes passivadores dos efeitos deletérios provocados pela deposição de alguns metais (ETIM et al., 2016).

No Brasil, o Catalisador de Equilíbrio possui a composição química básica apresentada na Tabela 2, de acordo com a Fábrica Carioca de Catalisadores S.A (2024), principal fornecedor de catalisador virgem para as refinarias de petróleo da Petrobras S.A. A empresa é também, responsável pela gestão do Ecat, disponibilizando a Ficha com Dados de Segurança – FDS do produto, com última revisão feita em março de 2024.

Tabela 2- Composição Química Básica do Catalisador de Equilíbrio.

Nome químico	% peso/peso ⁽¹⁾	Número do CAS ⁽²⁾
Óxido de silício amorfo	25,0 a 60,0	7631-86-9
Óxido de alumínio	25,0 a 55,0	1344-28-1
Óxidos de terras raras	0,0 a 10	68188-83-0
Ferro	0,2 a 2,0	7439-89-6
Carbono	0,0 a 1,5	7440-44-0
Vanádio	0,0 a 0,1	7440-62-2
Níquel	0,0 a 0,1	7440-02-0
Cobre	0,0 a 0,01	7440-50-8
Antimônio	0,0 a 0,03	7440-36-0

⁽¹⁾ A concentração exata dos componentes é mantida como segredo industrial; ⁽²⁾ Número de registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service (CAS)

Fonte: (FCC S.A, 2024)

Os dados apresentados na Tabela 2 confirmam que o Catalisador de Equilíbrio apresenta altos teores de óxidos de silício (25-60%) e alumínio (25-55%). Estes são decorrentes da presença da fase ativa, uma zeólita tipo Y, e da matriz aluminossilicosa, composição básica do catalisador virgem de FCC. Essa composição rica em sílica e alumina atribui características pozolânicas ao material (PAYÁ et al., 2003b; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007; VELÁZQUEZ et al., 2016).

Nota-se também (Tabela 2), a presença dos óxidos de terras raras (>10%), introduzidos na estrutura zeolítica para atuarem como cátions de compensação no cristal da zeólita, para melhorar a estabilidade estrutural do catalisador (MAIDEL; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE; DE ARAÚJO PONTE, 2019). Teor razoável de Ferro (0,2-2%), que pode ser atribuído a contaminação superficial do catalisador por este metal da carga processada ou das paredes internas do reator de craqueamento (DOS SANTOS et al., 2021; LIU et al., 2015). Teor de Carbono ($\leq 1,5\%$) decorrente do coque remanescente. Por fim, traços de elementos

potencialmente tóxicos como Vanádio ($\leq 0,1\%$), Níquel ($\leq 0,1\%$), Cobre ($\leq 0,01\%$) e Antimônio ($\leq 0,03\%$).

De acordo com um levantamento feito por Will (2022) da composição do Ecat encontrados na literatura (em torno de 40 referências de diferentes países), percebeu-se que, de modo geral o somatório dos óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são responsáveis por aproximadamente 90% do peso total do material. Entretanto, há variação nos teores dos compostos presentes no resíduo, o que é esperado por conta da carga processada que muda frequentemente. Além disso, a toxicidade do resíduo deve ser sempre avaliada, pois os riscos ambientais podem ser modificados em função da variabilidade do petróleo (SILVA, 2015; WILL, 2022).

2.3.2 Elementos potencialmente tóxicos no Ecat

A presença de elementos potencialmente tóxicos na composição química do Ecat é um fator preocupante no descarte deste resíduo. Conforme visto na Tabela 2, em sua composição básica estão presentes teores de vanádio (V), níquel (Ni), Antimônio (Sb) e Cobre (Cu), embora este último, aparece em menor percentual. Esses elementos podem se depositar na superfície do catalisador, que ao serem descartados incorretamente podem permanecer no ambiente por um longo período e, eventualmente, causar efeitos nocivos ao meio ambiente e a saúde pública (SANTOS, 2021).

Para uma melhor compreensão destes efeitos, a seguir, serão apresentadas as principais características desses elementos encontrados no Ecat, a saber:

Vanádio

O vanádio (V) é um metal que não ocorre livre na natureza, mas combinado com outros elementos, como oxigênio, sódio, enxofre e cloreto (CETESB, 2017). Sendo a impureza metálica mais significativa e comum no petróleo bruto. Os compostos de vanádio presentes no petróleo são decompostos e oxidados no regenerador FCC, e o vanádio liberado se deposita na superfície externa do catalisador de craqueamento e migra para o interior das partículas do catalisador (BAI et al., 2019; BUSCA et al., 2014).

Na unidade FCC, o vanádio pode existir como espécies diferentes, em estados de oxidação (V^{+5} ou V^{+4}), dependendo do ambiente da unidade ou do modo de regeneração (BAI et al., 2019). O vanádio é considerado o contaminante mais danoso no craqueamento, pois quebra a estrutura da zeólita e catalisa as reações de desidrogenação (BAI et al., 2019; SANTOS, 2021). De fato, no estado V^{+5} , o vanádio reage para formar trihidroxi(oxo)vanádio

(H_3VO_4), também chamado de ácido vanádico e/ou pentóxido de vanádio (V_2O_5), que possui uma forte mobilidade intra e interpartículas, e são capazes de migrar até o interior das partículas do catalisador e reagir com a estrutura zeolítica com mais eficácia do que nos menores estados de oxidação (LAPPAS et al., 2001; WALLENSTEIN et al., 2000).

A exposição à poeira de pentóxido de vanádio provoca efeitos deletérios à saúde humana, pois causa irritação dos pulmões, garganta, olhos, cavidades nasais, doença cardíaca, inflamação do estômago e intestinos, danos ao sistema nervoso, sangramento do fígado e rins (CETESB, 2017; SILVA, 2015). Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o pentóxido de vanádio como possível cancerígeno para o ser humano (Grupo 2B), com base em evidências de carcinogenicidade para o ser humano e evidências suficientes de carcinogenicidade em animais de experimentação. (CETESB, 2017).

Quanto aos efeitos ao meio ambiente, a presença do vanádio pode provocar contaminação em algas, plantas, invertebrados, peixes, provocando a inibição de certas enzimas e danos ao sistema reprodutivo (SILVA, 2015). Por conta disso, os órgãos ambientais competentes estabelecem os limites de concentrações aceitáveis para o vanádio no ar, solo e corpos d'água (CETESB, 2017). Por exemplo, para o vanádio total, os valores permitidos em águas doces é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005), porém em águas subterrâneas para consumo humano o valor máximo permitido é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2008).

Níquel

O níquel (Ni) é um metal que forma compostos inorgânicos solúveis, como os hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e insolúveis, como os óxidos e sulfetos. Também pode formar carbonila de níquel, um composto orgânico volátil. O níquel possui diferentes estados de oxidação, porém o mais frequente é o Ni^{2+} , que tem a capacidade de formar vários complexos (CETESB, 2018a).

A presença do níquel no petróleo bruto impacta negativamente o seu refino, pois ao contrário das moléculas de hidrocarbonetos que são quebradas em subprodutos úteis quando em contato com o catalisador, esse metal tende a se depositar no catalisador, envenenando gradualmente sua superfície, diminuindo sua atividade e promovendo a formação de coque (ETIM et al., 2016).

Os metais Ni e V são considerados os mais perigosos, pois quando se depositam no catalisador, eles interagem com o catalisador, alteram a principal via de reação e estabelecem reações paralelas, como a desidrogenação, alterando assim a seletividade do catalisador (BAI et al., 2019; ETIM et al., 2016). No entanto, a atividade nas reações de desidrogenação pelo

níquel é menos afetada pelo estado de oxidação, quando comparado ao vanádio (LAPPAS et al., 2001; WALLENSTEIN et al., 2000).

No Ecat, o níquel aparece em diferentes formas, principalmente como NiAl_2O_4 ou Ni_2SiO_4 e uma pequena porção como NiO (PETTI et al., 1998). O teor deste metal tende a aumentar com os sucessivos ciclos catalíticos, acumulando-o em partes específicas do catalisador de FCC (ASGHARI et al., 2013; PETTI et al., 1998).

A exposição da população geral ao níquel pode ocorrer por inalação, ingestão de água contaminada ou em contato com a pele (CETESB, 2018a). A exposição dérmica pode causar dermatite; quando inalado provoca efeitos graves, como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões; quando ingerido em concentrações elevadas causa dor de estômago e alterações sanguíneas (aumento de glóbulos vermelhos) e renais (perda de proteínas na urina). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1).

A disposição do níquel no meio ambiente pode acarretar contaminação de corpos d'água, solo e lençol freático, além disso, provocar a diminuição das taxas de crescimento de algas em águas superficiais (SILVA, 2015). O níquel emitido no ambiente por fontes antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos (CETESB, 2018a). As concentrações aceitáveis do Ni em águas doces é de $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005), e em águas subterrâneas para consumo humano é de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2008)

Antimônio

O antimônio (Sb) é um metalóide encontrado de forma natural na crosta terrestre, que ocorre em diversos minerais. Os seus compostos como o trióxido de antimônio (Sb_2O_3), são usados em diferentes processos industriais tais como retardante de chama para têxteis, plásticos, adesivos, tintas, papel, borracha dentre outros. O antimônio forma ligas com outros metais, que são utilizadas em chapas de solda, tubulações e rolamentos (CETESB, 2018b).

A presença do antimônio no Ecat é decorrente da incorporação do pentóxido de antimônio (Sb_2O_5) durante o processo de craqueamento catalítico, usado com o intuito de controlar os efeitos deletérios do níquel, atuando na formação de ligas de Ni-Sb que limitam a atividade do níquel na reação de desidrogenação (PETTI et al., 1998).

Quanto aos efeitos à saúde humana, em exposição contínua ao antimônio, pode desencadear diversas doenças. Os efeitos respiratórios, como inflamação nos pulmões, bronquite e enfisema crônica são os principais efeitos na exposição em longo prazo por via

inalatória. Os sais solúveis de antimônio, após ingestão, exercem forte efeito irritante na mucosa gástrica e provocam vômito, além de cólica abdominal, diarreia e toxicidade cardíaca (CETESB, 2018b).

A toxicidade do antimônio é função de sua solubilidade em água e estado de oxidação das espécies. Em geral, o antimônio (III) é mais tóxico que o antimônio (V), e os compostos inorgânicos são mais tóxicos que os orgânicos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) no grupo 2B - possivelmente carcinogênico para o ser humano, e o trissulfeto de antimônio (Sb_2S_3) no grupo 3 – não classificável quanto a carcinogenicidade para o ser humano (CETESB, 2018b).

Diante do exposto, a presença de elementos potencialmente contaminantes na composição do Catalisador de Equilíbrio é um aspecto crítico para o desenvolvimento de uma aplicação útil e sustentável para esse resíduo industrial.

2.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

É comum proceder ao tratamento de resíduos sólidos industriais visando à sua reutilização, ou pelo menos, torná-los inertes, buscando soluções técnicas menos agressivas ao meio ambiente. No entanto, devido à diversidade dos mesmos, não existe um processo de tratamento e destinação final preestabelecido, havendo sempre a necessidade de realizar pesquisas para o desenvolvimento de processos economicamente viáveis e ambientalmente seguros (MONTEIRO et al., 2001).

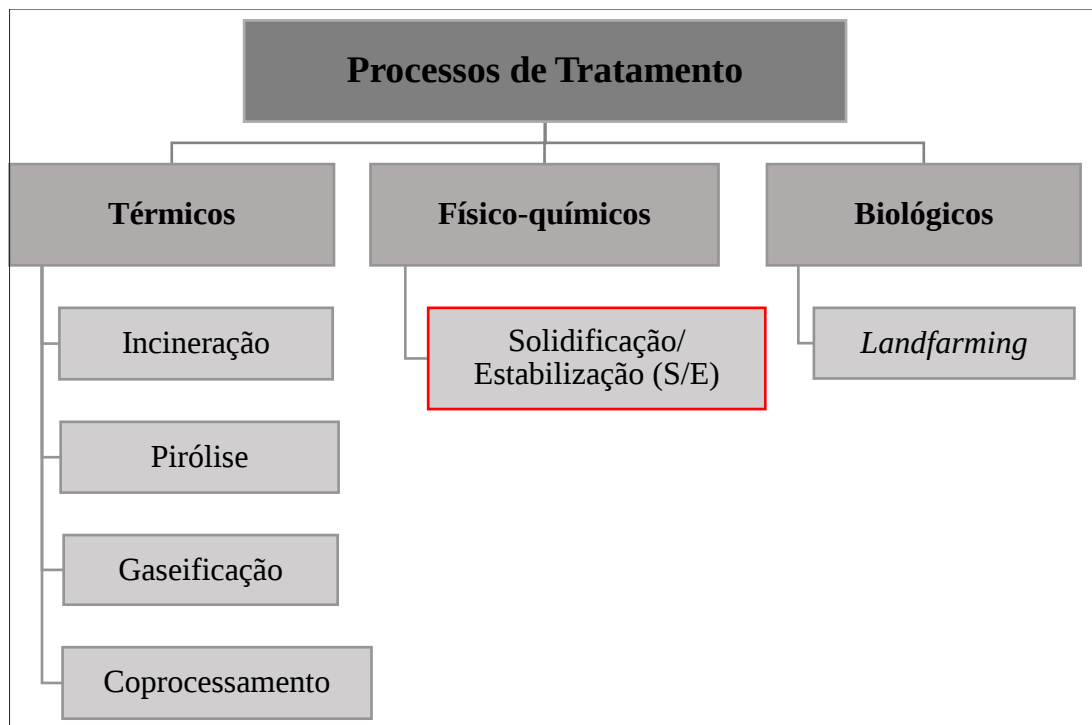
Os processos de tratamento dependem das características físicas e químicas destes resíduos, bem como das condições para a aplicação da técnica selecionada. O termo tratamento de resíduos é aplicado a qualquer processo que altere as características ou propriedades do mesmo, procurando tornar menos impactante sua destinação final. Um tratamento pode neutralizar o resíduo, reciclá-lo e até recuperá-lo.

As principais técnicas de tratamentos de resíduos industriais podem envolver uma ou mais das seguintes formas de processamento: (i) conversão dos constituintes tóxicos em formas insolúveis ou menos perigosas; (ii) destruição dos compostos tóxicos; (iii) separação dos constituintes perigosos da massa de resíduos, reduzindo volume e periculosidade; (iv) alteração da estrutura química de determinados produtos, facilitando sua incorporação ao meio ambiente (TOCCHETTO, 2005).

De maneira geral, os diferentes tratamentos podem ocorrer a partir de reações químicas, físicas, biológicas e/ou térmicas, podendo ser agrupados em três grandes classes: (i) processos

de tratamento térmicos; (ii) físico-químicos e (iii) biológicos. Na Figura 3 estão apresentadas as principais técnicas de tratamento de resíduos industriais.

Figura 3 – Principais técnicas de tratamento de resíduos industriais.



Fonte: Adaptado Tocchetto (2005)

Os processos de tratamento térmico objetivam principalmente destruir os componentes orgânicos e reduzir o volume dos resíduos. Ao contrário dos processos biológicos e físico-químicos, as técnicas de destruição pelo calor são menos dependentes das especificidades dos resíduos a tratar. No tratamento térmico é necessário garantir que determinadas temperaturas sejam atingidas durante um tempo mínimo para considerar que grande parte das moléculas orgânicas tenha sido destruída. Em relação aos metais, a situação é mais complexa, pois quando presentes no resíduo possivelmente estarão nas cinzas e nos efluentes líquidos, especialmente os metais pesados (TOCCHETTO, 2005).

O tratamento biológico consiste na utilização de microrganismos vivos para estabilizar ou destruir contaminantes presentes no resíduo. O processo conhecido por *landfarming* é uma tecnologia de remediação, através da disposição do resíduo no solo. A especificidade desta técnica restringe significativamente a sua aplicação. Estudos apontam que é um método adequado para a degradação de borras oleosas derivadas de petróleo (MIKKONEN *et al.*, 2012; WARD; SINGH; VAN HAMME, 2003).

No processo de tratamento físico-químico uma importante técnica vem sendo aplicada para melhorar o manuseio e diminuir a periculosidade de resíduos industriais perigosos. Trata-se da Solidificação/Estabilização (S/E) de resíduos, uma técnica que apresenta diferentes variações e que nas últimas décadas tem apresentado uma grande versatilidade por ser aplicável a resíduos de diferentes características e origens (SILVA, 2007).

A Solidificação/Estabilização constitui uma importante forma de tratamento de resíduos, em razão de sua maior viabilidade técnica e/ou econômica, quando comparados aos outros processos alternativos apresentados na Figura 3. A S/E é capaz de tratar as frações resultantes dos outros processos, por exemplo, cinzas resultantes da incineração (SHI; KAN, 2009; ZHAO *et al.*, 2019), bem como facilitar o manuseio para disposição em aterros sanitários.

2.4.1 Solidificação/Estabilização (S/E) à base de cimento Portland

Por definição, o termo *Solidificação* refere-se ao encapsulamento do resíduo em algum material que apresente alta integridade estrutural. A Solidificação não necessariamente envolve uma interação química entre o resíduo e os reagentes solidificantes, mas permite também que estes interajam ligando-se mecanicamente o resíduo ao agente ligante (SILVA, 2007; TOCCHETTO, 2005).

O termo *Estabilização* refere-se às técnicas que reduzem o potencial perigoso de um resíduo pela conversão do contaminante para suas formas de menor solubilidade, mobilidade e/ou toxicidade. Na estabilização, podem ocorrer interações químicas entre o resíduo e o agente ligante (CHEN *et al.*, 2009; TOCCHETTO, 2005). Desta forma, o processo de Solidificação/Estabilização (S/E), também conhecido como encapsulamento ou fixação, consiste na imobilização de resíduos perigosos, transformando-os em materiais menos poluentes através da adição de compostos aglomerantes (CHEN *et al.*, 2009).

A Solidificação/Estabilização à base de cimento Portland tem sido amplamente utilizado para tratar resíduos sólido contendo metais pesados ou elementos potencialmente contaminantes, por várias décadas (BATCHELOR, 2006; CONNER; HOEFFNER, 1998; GUO *et al.*, 2017). Essa técnica funciona como um tipo de tratamento para encapsular resíduos perigosos, misturando-se com cimento solidificam e ligam as partículas do resíduo a ser tratado (GUO *et al.*, 2017). Após a mistura endurecer, são produzidos blocos monolíticos com integridade estrutural e estabilidade a longo prazo. Como resultado, a lixiviação dos contaminantes é inibida e os riscos ambientais são reduzidos (BATCHELOR, 2006; GUO *et al.*, 2017).

Os principais objetivos da S/E são: (i) melhorar as características físicas e de manuseio do resíduo; (ii) diminuir a área superficial de transferência ou perda de constituintes para o meio ambiente; (iii) limitar a solubilidade de qualquer constituinte do resíduo; e (iv) imobilizar constituintes perigosos. A alta resistência, baixa permeabilidade e a durabilidade do cimento Portland o torna um favorável aglutinante para alcançar tais finalidades (CONNER; HOEFFNER, 1998)

As interações do cimento com o resíduo determinam a extensão do tratamento. O tratamento por S/E combina dois processos inter-relacionados que ocorrem simultaneamente para produzir um material que terá impacto ambiental reduzido quando descartado ou reutilizado. Um desses processos é chamado de solidificação e é o processo de produção de um produto sólido com propriedades físicas aprimoradas, principalmente resistência. O outro processo é a estabilização e é o processo de conversão do contaminante de preocupação em formas menos móveis e menos tóxicas (BATCHELOR, 2006).

Os resíduos sólidos podem atuar como agregados ou reagir parcialmente com os componentes do cimento durante o processo de imobilização. O tratamento de imobilização de resíduos perigosos à base de cimento pode ser complexo, pelo fato de que os componentes dos resíduos interferem na hidratação do cimento (CHEN *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2017). Em alguns casos, os resíduos podem acelerar ou retardar a hidratação. Também há relatos que alguns componentes de resíduos podem ter efeitos deletérios no cimento endurecido, como o sulfato (SHI; KAN, 2009). Portanto, compreender as propriedades do resíduo que será utilizado na técnica de S/E à base de cimento é importante antes da aplicação em larga escala.

Deste modo, a extensão em que os componentes do resíduo interferem nas reações de hidratação do cimento é um fator importante na aplicação da técnica de S/E à base de cimento. O pH alto resultante da hidratação do cimento resulta em muitos contaminantes metálicos formando hidróxidos (CHEN *et al.*, 2009). As reações de hidratação podem continuar ao longo do tempo e resultar em maior resistência e menor porosidade. Por exemplo, uma combinação de cimento Portland com materiais pozolânicos geralmente resulta em uma cinética de hidratação mais lenta (BATCHELOR, 2006; CONNER; HOEFFNER, 1998; GUO *et al.*, 2017).

Nos processos de S/E à base de cimento, o mecanismo de fixação dos metais pesados, ocorre frequentemente através da precipitação química de espécies de baixa solubilidade, que está associada ao pH do sistema (CHEN *et al.*, 2009). Os metais podem precipitar como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos (CONNER; HOEFFNER, 1998). Dentro do processo, a solubilidade do metal pode variar expressivamente dependendo das reações que podem acontecer entre os compostos do resíduo e o cimento. Em um sistema de S/E, durante o

mecanismo de precipitação de produtos, os íons dos metais podem ser adsorvidos na superfície do cimento formando uma rede, alterando suas estruturas (cristalinidade, tamanho de partículas) e solubilidade (CHEN *et al.*, 2009).

O mecanismo de S/E pode envolver interações das espécies alvo com os principais produtos de hidratação do cimento, como hidróxido de cálcio (CH), silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), cálcio aluminato hidratado (C-A-H), monossulfato (AFm) e etringita (AFt), não só imobilizando os contaminantes, mas também aumentando a resistência da matriz cimentícia (CHEN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2019). Com isso, o procedimento de S/E também é regido pelos fatores que influenciam na reação de hidratação do cimento.

Para entender a hidratação do cimento, é necessário conhecer a sua composição. O cimento Portland é constituído basicamente pelos compostos químicos CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (abreviados na química do cimento, respectivamente, como C, S, A, F), além de SO₃ e de pequenas porcentagens de MgO e dos álcalis Na₂O e K₂O. Esses compostos apresentam-se sob a forma básica de quatro fases cristalinas, a saber: C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF, com certa adição ($\leq 5\%$) de sulfato de cálcio (METHA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2012).

O processo geral da hidratação do cimento inclui uma combinação de processos de solução, fenômenos interfaciais e reações de estado sólido. É extremamente complexo, especialmente na presença de metais pesados. A seleção de cimentos e parâmetros operacionais depende de uma compreensão da química do processo de Solidificação/Estabilização (CHEN *et al.*, 2009).

O Quadro 2 mostra as principais fases do cimento Portland e os produtos de hidratação dessas fases. Cada uma tem participação na reação de hidratação do cimento, bem como no desenvolvimento das propriedades do material quando endurecido.

Quadro 2 - As principais fases do cimento Portland e os produtos de hidratação.

Principais fases	Constituintes/%peso	Produtos de hidratação
Alita, silicato tricálcico, C ₃ S ou Ca ₃ SiO ₅	50-70	Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita
Belita, Silicato dicálcico, C ₂ S ou Ca ₂ SiO ₄	15-20	Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita
Aluminato, aluminato tricálcico, C ₃ A ou Ca ₃ Al ₂ O ₆	5-10	Cálcio aluminato hidratado (C-A-H), etringita (AFt), monossulfato (AFm)
Ferrita, ferroaluminato tetracálcico, C ₄ AF ou Ca ₂ AlFeO ₅	5-15	Etringita (AFt), monossulfato (AFm)

Fonte: Guo *et al.* (2017)

Durante o processo de hidratação do cimento Portland, o silicato tricálcico (C_3S), também chamado de alita, reage rapidamente com a água, e é responsável pela pega inicial do cimento. 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+} , Fe^{3+} , S^{6+} , Na^+ , K^+ e P^{5+} . Essa fase, reage com a água para produzir o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita (CH), sendo considerada a fase constituinte que mais contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica, especialmente aos 28 dias (BULLARD *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009).

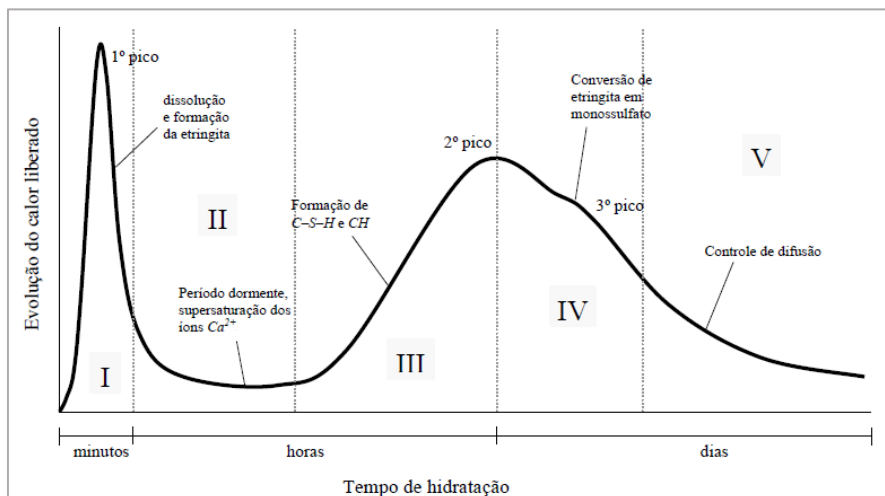
O silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), conhecido como belita (C_2S) é a fase que constitui cerca de 15 a 20% do cimento Portland. Esta fase hidrata e endurece mais lentamente do que C_3S e contribui pouco com a resistência nos primeiros 28 dias, pois a sua reação com a água é mais lenta, mas contribui substancialmente com a resistência em idades avançadas (METHA; MONTEIRO, 2008).

O aluminato tricálcico (C_3A) é a fase mais reativa em relação à água e seu rápido domínio das propriedades reológicas da pasta de cimento requer a adição da gipsita para controlar a hidratação imediata. Essa reação inicial é altamente exotérmica que libera uma grande quantidade de calor. O primeiro hidrato a se formar é a etringita, produzindo uma membrana ao redor do grão hidratante que impede a difusão de íons da solução para o C_3A não reagido (CHEN *et al.*, 2009).

O ferroaluminato tetracálcico ou simplesmente ferrita para a indústria do cimento, são nomenclaturas para a fase C_4AF (Ca_2AlFeO_5), que corresponde a aproximadamente 5 a 15% do peso no cimento Portland. A reatividade da ferrita com água é variável. Essencialmente, os produtos de hidratação da ferrita são semelhantes aos do C_3A , mas se formam muito mais lentamente e com substituição substancial de Fe^{3+} por Al^{3+} (CHEN *et al.*, 2009). A fase ferrita contribui tanto para a resistência inicial quanto em longas idades.

O processo de hidratação do cimento Portland é complexo e se inicia a partir do momento em que entra em contato com a água, espontaneamente à temperatura ambiente, promovendo a dissolução das espécies iônicas na fase líquida e formando as fases hidratadas iniciais. Este mecanismo envolve reações químicas que vão além de simples conversões de compostos anidros em seus correspondentes hidratos (NEVILLE, 2012; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). O mecanismo de hidratação é comumente dividido em cinco etapas: Estágio inicial ou pré-indução (I), Indução (II), Aceleração (III), Desaceleração (IV) e por fim, estágio final ou período de reação lenta (V), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 –Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland, demonstrando as cinco etapas.



Fonte: Adaptado Silva (2015)

De acordo com Bullard *et al.* (2011) e Scrivener *et al.* (2015) que avaliaram os mecanismos da hidratação do cimento Portland, cada etapa corresponde ao seguinte:

- I. Estágio inicial ou período de pré-indução ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água. O pico inicial é atribuído a uma combinação exotérmica de molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . A hidratação do sulfato de cálcio hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) para dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) também contribui para a ocorrência do primeiro pico de liberação de calor. Neste estágio inicia-se a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF dando origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que reveste a superfície dos grãos anidros do cimento e forma-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt).
- II. No período de indução a camada de gel depositada sobre os grãos anidros do cimento forma uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Este gel amorfo e coloidal é originado a partir da precipitação inicial da etringita, e em menor escala, do C-S-H. Este período é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor, também denominado período de dormência, sendo de grande importância para as operações de transporte e moldagem do concreto até seu enrijecimento, tem duração aproximada entre 30 minutos e 3 horas, e finaliza quando a camada de gel depositada sobre os grãos do cimento é destruída ou se torna mais permeável.
- III. No período de aceleração as reações retomam vigorosamente, causada pela supersaturação iônica na fase aquosa e rápida formação do C-S-H. Os principais

produtos formados são C-S-H e CH, que resulta em um declínio gradual da concentração de íons Ca^{2+} na solução. Nesse período também ocorre o fenômeno de início e fim de pega, em que os silicatos, sobretudo a alita (C_3S), passam a se hidratar rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação ao final desse período, que corresponde ao pico máximo de calor liberado. Ocorre também precipitação da etringita.

- IV. Período de desaceleração tem início com diminuição gradual da taxa da evolução do calor, dado à redução gradual na concentração de íons em solução, em decorrência da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. 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 surge um ombro associado a conversão da etringita em monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm).
- V. No estágio final um novo ombro pode surgir, que pode ser associado à hidratação da fase ferrita ou a conversão da fase AFt para AFm. No entanto, em alguns tipos de cimento Portland, por exemplo, os destinados a poços de petróleo, que apresenta baixo teor de C_3A e sulfatos não é comum o surgimento desse segundo ombro.

Uma forma simplificada e eficiente de monitorar a cinética da hidratação inicial do cimento é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas da evolução do fluxo de calor, através da calorimetria isotérmica. Porém é importante frisar que, as curvas de fluxo de calor da pasta de cimento, mostra a quantificação global no calorímetro em relação ao conjunto das reações químicas que ocorrem sem precisar informações das reações de cada fase do cimento, sendo úteis para a correlação de dados experimentais conhecidos com parâmetros individuais envolvendo taxa de calor (QUARCIONI, 2008).

De maneira resumida, a hidratação do cimento é uma sequência de reações químicas sobrepostas entre compostos do clínquer, sulfato de cálcio e água, levando ao seu endurecimento. O comportamento inicial da hidratação do cimento é governado por reações das fases de aluminato; o comportamento de pega e desenvolvimento de resistência inicial depende principalmente da hidratação de silicatos, particularmente do C_3S . A formação de produtos de hidratação e o desenvolvimento de características microestruturais dependem de processos de solução, reações interfaciais e, finalmente, reações de estado sólido. Como resultado, os produtos de hidratação do cimento Portland compreendem aproximadamente 20–25% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60–70% de C-S-H e 5–15% de outras fases, incluindo grãos de cimento ainda não hidratado (CHEN *et al.*, 2009). Além disso, quando a pasta de cimento possui elevado teor de

aluminatos, outra reação de hidratação ocorre formando dois outros produtos de hidratação, chamados de aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) (SILVA, 2015).

A utilização de resíduos que apresentam elevado teor de óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) no processo de solidificação/Estabilização à base de cimento Portland promove uma reação secundária denominada de reação pozolânica na cinética de hidratação. Essa reação ocorre entre os compostos silícicos e aluminosos do resíduo com o hidróxido de cálcio e água da reação de hidratação do cimento, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além das fases de aluminatos hidratados C-A-S-H e C-A-H. Como esta reação depende da formação do Ca(OH)_2 do cimento a reação pozolânica ocorre de forma mais lenta (PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007; VELÁZQUEZ *et al.*, 2016).

2.5 APLICAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DO ECAT

Os primeiros estudos relacionados à aplicação da técnica de Solidificação/Estabilização (S/E) no tratamento do Ecat foram realizados por Sun *et al.* (1998), que avaliaram o uso do cimento Portland convencional para o tratamento de catalisadores gastos de FCC contendo concentrações de vanádio, níquel e cobre de 3518 ppm, 3225 ppm e 150 ppm respectivamente. Os resultados mostraram que o tratamento por encapsulamento do catalisador gasto em cimento Portland é uma técnica eficaz de estabilização. No entanto, a resistência das argamassas contendo o catalisador gasto foi muito menor do que as argamassas de referência feitas com os mesmos percentuais de peso em areia.

Em estudos posteriores, Sun *et al.* (2001; 2003) testaram a estabilização dos metais pesados presentes no catalisador gasto, na matriz de argila marinha para produzir tijolos de alta resistência por meio do processo de sinterização. Os resultados mostraram baixas taxas de lixiviação de metais com concentrações variando entre 0,1 mg/l e 6,6 mg/l para o vanádio e entre 9,5 $\mu\text{g/l}$ e 52,8 $\mu\text{g/l}$ para o níquel. Os autores acreditam que o processo de estabilização pode ser alcançado de duas maneiras: incorporação, na qual os metais pesados formam ligações químicas com a matriz circundante para se tornarem parte de sua estrutura cristalina, e encapsulamento, no qual uma barreira física é formada ao redor dos metais pesados, impedindo que eles vazem para o ambiente.

Agredo *et al.* (2012) avaliaram a S/E do resíduo de FCC em argamassas contendo teor de 20% em substituição ao cimento. Neste estudo os elementos avaliados foram o As, Pb, Zn,

Cr e La através de ensaios de lixiviação (TCLP). Os resultados apresentados mostraram que as concentrações dos elementos analisados ficaram abaixo dos limites máximos estabelecidas pela EPA. No entanto, observa-se que os principais contaminantes presentes no Ecat como Ni, V e Sb não foram avaliados.

Martínez-López *et al.* (2013) avaliaram a técnica de S/E utilizando amostras de Ecat provenientes de fontes diferentes (Colômbia e Espanha), como substituto parcial do cimento Portland (20% da massa) na preparação de argamassa, mantendo a relação ág./agl. de 0,52. Após 28 dias da preparação, a toxicidade das amostras foi analisada através de dois testes de lixiviação (EPA 1312 – SPLP e NEN 7341 – normativa holandesa). Os resultados mostraram que a maior parte dos contaminantes se estabiliza, apresentando uma quantidade de lixiviação muito baixa, com exceção do Ni, que ultrapassou os limites para a argamassa contendo o resíduo da Colômbia através da técnica SPLP. Para os metais Cd e V as legislações consultadas não estabelece valores, assim não se pode tirar deduções conclusivas quanto ao cumprimento dos requisitos. No entanto, de modo geral, os autores concluíram que a técnica tem capacidade para fixar a maioria dos metais pesados presentes no Ecat, portanto, a utilização deste resíduo em substituição ao cimento na proporção estudada é válida e representa uma boa oportunidade para a indústria da construção civil.

De acordo com os autores Strubinger, Morales e Aponte (2014) o Ecat é um sério problema ambiental devido à presença de metais pesados em sua própria formulação e contaminação com Ni, V e/ou hidrocarbonetos poliaromáticos, por conta disso, avaliaram a sua S/E em argamassa como substituto parcial do cimento (20% da massa), e mostraram que, o uso do resíduo para esta finalidade não representa um risco ambiental significativo, pois as concentrações lixiviadas não excedem os limites estabelecidos nas normas consultadas (Anexo D do Decreto 2635 e USEPA).

Martínez-lópez *et al.* (2015) utilizaram o Ecat como matéria-prima na produção de geopolímeros, a toxidade dos materiais produzidos foi avaliada através do método da TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) em que foram analisados os elementos Cr, V, Zn, Ni, As, Ba, Sr, Pb e Cd. Os resultados indicaram que as concentrações de lixiviados de metais pesados (exceto V e As) são baixas em comparação com os padrões ambientais.

Xue *et al.* (2020) investigaram o tratamento do Ecat através de sua reutilização em argamassa asfáltica. A interação entre o resíduo e o ligante asfáltico Pen 60/80 foi avaliada discutindo simultaneamente os compostos orgânicos voláteis (VOCs) liberados do ligante asfáltico e a mobilidade de elementos contaminantes selecionados existentes no catalisador gasto. Com base em melhor entendimento sobre a migração de metais do Ecat para a matriz

asfáltica e para soluções aquosas, a imobilização de V, Ni, La e Ce foi aprimorada por possíveis reações químicas do ligante asfáltico, bem como pelo efeito de envolvimento físico.

Zhang *et al.* (2021) prepararam um geopolímero com capacidade de imobilização de metais pesados pelo método de formação química, e utilizaram o Ecat como precursor de aluminossilicato, e perceberam que a toxicidade de lixiviação do Ni foi reduzida para menos de 0,01 ppm, além disso, o elemento Ni substituiu parcialmente a posição do metal alcalino e as ligações químicas AlO_4 .

Dos Santos *et al.* (2021) aplicaram a técnica de Solidificação/Estabilização em pasta de cimento contendo 15% do Ecat. A estabilização de ferro, níquel, antimônio e vanádio presentes no resíduo foi investigada usando o procedimento de lixiviação de característica de toxicidade (TCLP) para avaliar o risco de contaminação do ambiente aquático. A S/E dos elementos analisados foi influenciada pelas propriedades químicas e estabilidade dos produtos formados com fases hidratadas do cimento e pela erosão da pasta quando exposta aos ambientes de lixiviação, porém os resultados indicaram que o processo de S/E foi eficiente o suficiente para evitar a lixiviação excessiva dos elementos tóxicos.

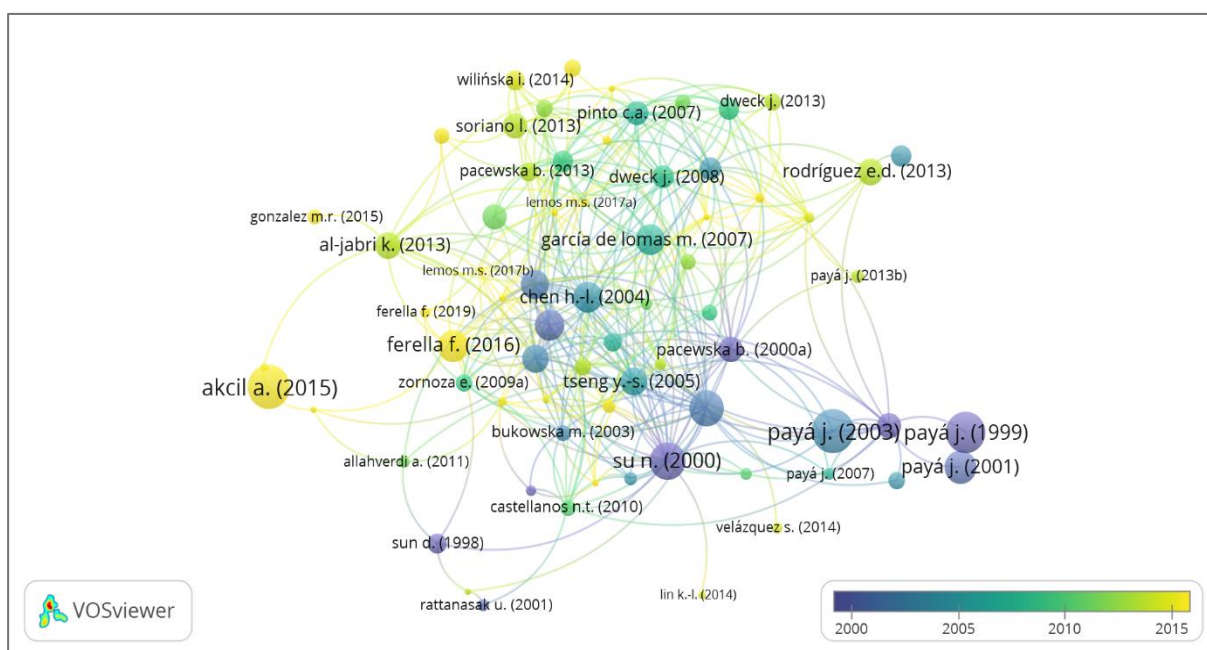
Zhang *et al.* (2022) estudaram as taxas de imobilização de vanádio e níquel em geopolímeros preparados com Ecat através do método da TCLP. Diferentemente dos resultados obtidos por Zhang *et al.* (2021), as concentrações lixiviadas do Ni e V foram de 0,032 mg/L e 10,63 mg/L, respectivamente. A explicação para isso é que, o níquel no Ecat é parcialmente dissolvido e adsorvido pelo alumínio tetraédrico carregado negativamente no geopolímero, porém, como os vanadatos formados sob condições alcalinas são carregados negativamente e prontamente solúveis em água, o vanádio no resíduo não é imobilizado pelo balanço de carga nem efetivamente imobilizado pelo encapsulamento físico. Portanto, concluiu-se que, apenas quando o teor de vanádio no Ecat for menor que 1861,4 mg/kg, o teor de vanádio no lixiviado será menor que 2 mg/L e o geopolímero pode ser considerado um material não perigoso.

Com base no levantamento feito na literatura, os estudos mostraram que a aplicação da Solidificação/Estabilização para o tratamento do Ecat em até 20% em matrizes cimentícias, tiveram resultados positivos a respeito da estabilização dos contaminantes. No entanto, para a utilização desta técnica, também é necessário o estudo das reações de hidratação que ocorrem entre o cimento e o Ecat, uma vez que a adição de resíduos pode modificar o processo S/E, acelerando ou retardando a pega das pastas de cimento ou formando mais fases hidratadas (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017).

2.6 ESTUDOS COM O USO DO ECAT EM PASTAS DE CIMENTO

A Figura 5 mostra uma rede bibliométrica por citação, dos trabalhos relacionados ao uso do Ecat em matrizes cimentícias. A análise foi feita com o auxílio do software *VOSviewer* versão 1.6.15 (ECK e WALTMAN, 2020), elaborado a partir do estudo bibliométrico realizado na base de dados *Scopus* (conforme descrito no Apêndice A). No mapa é possível observar os trabalhos mais citados, visto que, o tamanho do círculo está relacionado a quantidade de citações, e as cores correspondem a escala do ano de publicação.

Figura 5 – Rede bibliométrica com análise através da citação por documentos.



Fonte: VOSviewer (2020)

A utilização do Ecat em matrizes cimentícias, tem sido investigada nos últimos 20 anos, por muitos pesquisadores e em diversos países, motivado principalmente pela sua composição química, que apresenta características de materiais pozolânicos, e pela crescente necessidade de destinação adequado para este resíduo (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; PACEWSKA; WILIŃSKA; KUBISSA, 1998; PAYÁ *et al.*, 2003b; SILVA *et al.*, 2015; ZORNOZA *et al.*, 2007). Dessa forma, busca-se resolver simultaneamente o problema do descarte do Ecat e minimizar os impactos ambientais da produção do cimento.

Os primeiros estudos relacionados à utilização do Ecat em substituição parcial do cimento nas pastas, foram realizados por Pacewska *et al.* (1998), que utilizaram um teor de substituição de 25% em relação à massa de cimento. Os autores compararam também com outros materiais (microssílica e cinza volante) e perceberam que as pastas contendo Ecat com

idade de 28 dias apresentaram resistência à compressão superior à amostra de referência, decorrente da formação dos produtos hidratados.

Em continuidade aos estudos, Pacewska *et al.* (2000) avaliaram a variação do teor de Ecat em pastas de cimento com substituição de 5, 10, 15, 20 e 25% na massa do cimento. A pesquisa mostrou que o uso do Ecat modifica ativamente o processo de hidratação das pastas diminuindo o calor necessário para hidratação em pastas com mais de 10% de Ecat. Já em pastas com menos de 10% de substituição, foi observada a aceleração do processo de hidratação, a qual é manifestada pelo aumento da quantidade de calor liberado e formação mais rápida de hidróxido de cálcio.

Payá *et al.*, (2003) foram pioneiros no estudo do beneficiamento do Ecat, através do processo de moagem, utilizando um moinho de bolas de laboratório e avaliaram a moagem nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. Obtiveram o melhor resultado com relação a redução do diâmetro médio das partículas com 20 minutos de moagem e observaram que os tempos subsequentes não aumentam o rendimento da moagem.

O estudo foi realizado com o Ecat moído por 20 minutos e metacaulim (MK), em substituição de 5, 10, 15 e 20% na massa do cimento. Payá *et al.*, (2003), observaram que o Ecat moído apresentou reatividade semelhante ao MK. Ensaio de análise térmica revelaram que o teor de Ca(OH)_2 diminui à medida que a relação água/aglomerante diminui, sendo este efeito marcado principalmente nas pastas com resíduo, comparado a pasta de referência, devido à sua atividade pozolânica. Observou-se também, que o teor de substituição ótimo ficou na faixa de 15 a 20%.

Pacewska *et al.* (2004) também avaliaram o efeito da moagem do Ecat, comparando pastas de cimento utilizando Ecat na forma bruta e após a moagem em moinho de bolas de laboratório por 60 minutos, com teores de substituição em relação à massa do cimento de 10, 20 e 30%. A partir dos resultados de análise térmica (TG/DTG e DTA), os autores perceberam que o Ecat moído apresentou maior consumo de Ca(OH)_2 quando comparado ao Ecat sem moer, comprovando que a moagem melhora a reatividade do material através da ativação mecânica.

Pinto, Büchler e Dweck (2007), estudaram o uso do Ecat *in natura* de uma refinaria brasileira, em teores de substituição em massa de cimento de 5, 10, 20 e 30%, e relação água/aglomerante de 0,5. As pastas foram avaliadas nas primeiras idades por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) e análises térmicas (TG/DTG e DSC) após 24h de hidratação, os resultados evidenciaram a atividade pozolânica do resíduo, pela menor perda de massa durante a desidroxilação do Ca(OH)_2 . Os autores perceberam que, no período analisado, quanto maior o grau de substituição do cimento, maior é a atividade pozolânica do Ecat.

Em continuidade aos estudos, Dweck; Pinto e Büchler (2008) avaliaram pastas com teores de substituição de 15, 20 e 25% em massa de cimento, mantendo a mesma relação entre água e materiais sólidos do estudo anterior, porém, em idade de 28 dias. A análise térmica das pastas hidratadas em base da massa de cimento calcinado permitiu uma mesma base de comparação para avaliar, a ação do Ecat em pastas compostas de maneira diferentes. A atividade pozolânica do resíduo foi evidenciada pelo consumo de hidróxido de cálcio e quanto maior o teor de substituição do cimento pelo Ecat, menor o Ca(OH)_2 presente nas diferentes composições de pasta.

Ainda de acordo com Dweck e colaboradores (2008), a reatividade do Ecat com o hidróxido de cálcio durante a hidratação das pastas também foi evidenciada devido uma maior formação das fases de tobermorita e etringita do que na pasta de referência sem o resíduo. No entanto, embora tenha ocorrido atividade pozolânica, a resistência à compressão das pastas contendo o Ecat foi menor do que a pasta de referência. Os autores concluíram que, a presença de alguns metais pesados como níquel e vanádio na composição do Ecat pode ter limitado a atividade pozolânica. Consequentemente, quando o cimento é substituído parcialmente pelo catalisador gasto de FCC, a propriedade mecânica final da pasta deve ser verificada para cada caso, pois pode não ser necessariamente aumentada, mesmo quando o resíduo apresenta atividade pozolânica.

Pacewska *et al.* (2009) estudaram pastas com teores de substituição da massa de cimento por Ecat em 5, 10, 20 e 25% com relação a/agl. de 0,5. Os autores realizaram estudos por calorimetria a partir do contato dos materiais anidros com a água, os resultados mostraram que a intensidade do efeito térmico inicial depende da quantidade de Ecat na pasta. Quanto maior é a quantidade de substituição, maior é a quantidade de calor liberado nas primeiras horas de hidratação, indicando que as reações pozolânicas do Ecat produzem maiores quantidades de calor.

Trochez *et al.* (2010) avaliaram a incorporação do Ecat moído em pastas de cimento com teor de substituição de 10 e 20%, a relação a/agl. de 0,30 em idades de 1, 3, 8, 15 e 28 dias. O resíduo inicialmente tinha diâmetro médio das partículas quatro vezes maior que o do cimento e, após a moagem em moinho cilíndrico, foi reduzido para 1,4. A reatividade pozolânica do material e os produtos hidratados foram determinados por DRX e TG/DTG. Os resultados indicaram que os produtos de hidratação formados a partir da reação pozolânica foram C-S-H, etringita, C-A-H e C-A-S-H, sendo esses produtos similares aos que são formados na pasta com metacaulim.

Lin *et al.*(2013) realizaram estudos em pastas de cimento contendo Ecat moído até passar na peneira de 200 mesh, utilizando teores de substituição de cimento por Ecat em 10, 20, 30 e 40%, mantendo a relação a/agl. de 0,4. As reações de hidratação foram avaliadas por FTIR, análise térmica e resistência mecânica. As pastas contendo 10 e 20% de Ecat em comparação com a referência aos 28 e 90 dias, promoveram valores de resistência à compressão próximos aos valores de referência. A análise térmica evidenciou o consumo de hidróxido de cálcio e formação do C-S-H, com crescimento em torno de 5% para os teores de substituição de 10, 20 e 30% aos 28 dias e 90 dias.

Cunha *et al.* (2015) avaliaram pastas com teores de 10, 20, 30 e 40% de substituição da massa de cimento por Ecat de uma refinaria brasileira, a relação a/agl. de 0,50. Para verificar a influência do tamanho das partículas, parte do resíduo foi moída em moinho de bolas de laboratório por 60 min e a outra parte foi peneirada e separada por frações granulométricas (< 37 μ m, 44 -74 μ m e 70-90 μ m). A atividade pozolânica foi avaliada por TG/DTG e NCDTA. Os resultados mostram que a atividade pozolânica é aumentada quando a amostra apresenta uma superfície específica mais alta, além disso, a moagem do resíduo é fundamental para ser aceita e utilizada como material pozolânico na substituição parcial do cimento.

Velázquez *et al.*(2016) verificaram a atividade pozolânica do Ecat moído por 20 minutos (FCC) e a com cinza volante (FA) em pastas com relação água/agl. de 0,40. Foram produzidas 16 pastas com diferentes porcentagens de substituição de cimento pelo FCC (5, 10 e 15%) e a FA (10, 20 e 30%) com as proporções obtidas a partir de um diagrama ternário. A evolução das pastas foi monitorada por meio de análise térmica (TG), com idades de 3, 7, 14, 28, 90 e 365 dias. Pela análise térmica, observou-se que, quando o percentual de FCC é aumentado no sistema, a quantidade de aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) também aumenta, enquanto o acréscimo na proporção de FA não modifica os tipos de hidratos obtidos nas pastas cimentícias.

Silva *et al.* (2018) estudaram a influência do Ecat *in natura* no comportamento reológico de pastas de cimento utilizando teores de substituição do cimento pelo resíduo em 10, 20, 30 e 40% em massa. Foram avaliados o tempo de pega e o comportamento reológico ao longo do tempo por meio dos ensaios de mesa de consistência, *squeeze-flow* e reometria rotacional. Os resultados mostraram que o uso do Ecat influenciou no tempo de pega e no comportamento reológico das pastas estudadas. O módulo de fluidez proposto para o ensaio de *squeeze-flow* se mostrou eficiente na análise do comportamento reológico das pastas estudadas.

De maneira geral, os estudos com o uso do Ecat em substituição ao cimento Portland nas pastas, mostraram que o resíduo apresenta atividade pozolânica, principalmente devido à

composição química e à elevada área superficial em razão da porosidade. No entanto, na grande maioria dos casos, a avaliação do risco ambiental dos elementos potencialmente contaminantes presentes no Ecat não é investigada.

2.7 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO

O perigo potencial para o meio ambiente e a saúde pública pode surgir em diferentes fases do ciclo de vida de um produto (fabricação, distribuição, construção, utilização e/ou destinação final). Visto que, cada vez mais são realizadas pesquisas com novos materiais aplicando resíduos industriais em sua composição, podendo assim através da lixiviação ocasionar prejuízos ao meio ambiente e problemas de saúde para as pessoas onde o material está exposto. Diante disso, o risco ambiental é caracterizado pela coexistência de uma fonte de perigo, uma rota de exposição e um receptor (STRUBINGER; MORALES; APONTE, 2014).

A avaliação de risco ambiental através dos testes de lixiviação tem a finalidade de caracterizar os resíduos, bem como, verificar se os componentes perigosos permanecem imobilizados nos sólidos produzidos por S/E. Estes testes são utilizados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização dos constituintes ou ainda se as concentrações obtidas para as substâncias, consideradas perigosas, encontram-se nos limites aceitáveis pelas normas e regulamentações ambientais. Deste modo, os testes de lixiviação são considerados a ferramenta básica para avaliar a eficiência de um processo de S/E (CHEN *et al.*, 2009; SANCHEZ *et al.*, 2000; VALLS; VÁZQUEZ, 2002).

Por definição, quando um material sólido ou resíduo, tratado ou não, é colocado em contato com um solvente, água por exemplo, parte de seus constituintes podem ser dissolvidos. Este processo é chamado de lixiviação, o solvente é chamado de lixiviante e o produto resultante, de lixiviado. A capacidade do material de lixiviar é conhecida como lixiviabilidade (CAUDURO, 2003).

A lixiviabilidade é normalmente avaliada em função da concentração dos elementos químicos encontrados no lixiviado. Na avaliação da lixiviabilidade do material, faz-se uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado (fração líquida) e no resíduo bruto (fração sólida). Tais valores indicam a porção de contaminantes liberados para o meio. Por conta disso, a comparação dos resultados dos testes de lixiviação com os valores limites das normas tem sido uma metodologia amplamente adotada para a classificação da toxicidade do resíduo e a avaliação da eficiência do processo de S/E (SANTOS, 2021; SILVA, 2007).

Diversos fatores podem influenciar a velocidade e o nível de lixiviação dos elementos contidos em uma matriz sólida. Estes fatores podem ser agrupados em fatores físicos e químicos. Os fatores físicos estão relacionados com as condições de contato entre o líquido e o material sólido. Nessa categoria pode-se citar o tamanho da partícula, o tempo de contato, o método de agitação e a temperatura do sistema. Quanto aos fatores químicos, estes se relacionam com a solubilidade dos sólidos, a influência do pH, a presença de agentes complexantes solúveis orgânicos e/ou inorgânicos, a natureza do lixivante e os processos de reprecipitação ou sorção (CAUDURO, 2003).

Além da lixiviação propriamente dita, também é necessário a realização das análises químicas dos lixiviados para a comparação dos resultados obtidos com os valores limites das normas e a posterior avaliação da eficiência do processo de solidificação/estabilização. Essas análises podem ser realizadas através das mais diversas técnicas instrumentais tais como: espectrometria de massa com plasma (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), espectroscopia de absorção/emissão atômica, cromatografia (gasosa/líquida), espectroscopias no infravermelho, ultravioleta/visível e outras (EL-ESWED; ALDAGAG; KHALILI, 2017; LU; HSU; LIN, 2019; LU *et al.*, 2016).

2.7.1 Testes de Lixiviação

Os testes de lixiviação têm sido revisados ao longo dos anos e podem ser classificados em quatro categorias: Testes de lixiviação com agitação, desenvolvidos para atingir rapidamente condições de equilíbrio; testes sem agitação, muito usados para resíduos radioativos; teste de lixiviação em sequência química, aplicados a matrizes orgânicas; e testes com concentrações crescentes, onde alíquotas de material são colocadas repetidamente em contato com o mesmo lixiviado em baixas razões cumulativas líquido/sólido (TOWNSEND; JANG; TOLAYMAT, 2003).

Na literatura, encontram-se disponíveis diversos testes de lixiviação, conforme mostrado no Quadro 3, muitos destes, são uma variação do mesmo princípio básico com pequenas modificações em condições específicas de operação (SILVA, 2007). As principais diferenças entre os testes, geralmente referem-se as variáveis como: natureza da solução lixivante; tempo de contato do resíduo com a solução; proporção entre o resíduo e a solução; área de contato do resíduo com a solução e o método de agitação empregada.

Quadro 3 – Diferentes testes de lixiviação encontrados na literatura.

Origem	Teste (Referência)	Objetivo	Parâmetros de teste
Brasil	NBR 10005 (ABNT, 2004d)	Obter o extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT NBR 10004 em perigosos e não perigosos.	Lixiviação em ácido acético ($\text{pH} < 5$) com agitação rotatória (30 ± 2 rpm) por 18 ± 2 h; relação L/S de 20:1; resíduo sólido com tamanho $\leq 9,5$ mm
Estados Unidos	TCLP 1311 (US-EPA, 1992)	Determinar a mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos.	Lixiviação em ácido acético ($\text{pH} < 5$) com agitação rotatória (30 ± 2 rpm) por 18 ± 2 h; relação L/S de 20:1; resíduo sólido com tamanho $\leq 9,5$ mm
	SPLP 1312 (US-EPA, 1994)	Determinar a mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes em líquidos, solos e resíduos.	Lixiviação em ácidos sulfúrico e nítrico (60/40 em peso, $\text{pH} \leq 4,2$) com agitação (30 ± 2 rpm) por 18 ± 2 h; relação L/S de 20:1; resíduo sólido com tamanho $\leq 9,5$ mm
	Method 1315 (US-EPA, 2017)	Fornecer as taxas de transferência de analitos inorgânicos contidos em um material granular monolítico ou compactado, sob condições de liberação controlada por difusão e lixiviação em tanque	Lixiviação em água no tanque semi-dinâmico, com substituição da solução em nove intervalos específicos até completar 63 dias, bloco monolítico.
Holanda	EA NEN 7375 (NEN, 2004)	Determinação a lixiviação em monólitos, a partir de materiais de construção e resíduos, por meio de ensaio de tanque	Lixiviação em água destilada no teste de tanque, com renovação da solução em oito intervalos específicos até completar 64 dias; relação L/S de 1:50 – 1:200; bloco monolítico.
França	AFNOR X 31-210 (AFNOR, 1992)	Determinar o grau de inertização dos materiais a serem reutilizados ou dos resíduos a serem descartados em aterros sanitários	Lixiviação em água destilada com agitação por 24h; relação L/S de 10:1; resíduos sólidos com tamanho ≤ 10 mm
Alemanha	DIN 38414-S4 (DIN, 1984)	Determinar a lixiviação de metais a partir de resíduos sólidos para análise em água, efluentes e lodo	Lixiviação em água destilada com agitação (30 ± 2 rpm) por 24h; relação L/S de 10:1; resíduos com tamanho ≤ 10 mm

Analisando os testes de lixiviação encontrados na literatura (Quadro 3), nota-se as variações relacionadas à característica do princípio de funcionamento, proporção líquido e sólido (L/S), tempo de contato da amostra com o meio lixiviante e a forma física da amostra. A

norma brasileira, NBR 10.005 (ABNT, 2004d) por ser baseada na TCLP 1311 - *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (US-EPA, 1992), ambas apresentam os mesmos parâmetros de teste. Também é possível notar que muitas das metodologias apresentadas são adaptações nacionais ou regionais de outras mais clássicas internacionalmente difundidas.

No Brasil, o único teste de lixiviação regulamentado de que se dispõe, para avaliação de resíduos tratados ou não, é o estabelecido pela NBR 10.005 – *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos* (ABNT, 2004d). Esta Norma fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado, visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10.004 (ABNT, 2004a) como classe I – perigosos e classe II – não perigosos. No caso de ser classe II, um outro teste é realizado, conforme a NBR 10.006 (ABNT, 2004c), para obtenção de extrato solubilizado, visando diferenciar os resíduos como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes.

De acordo com um levantamento feito por Santos (2021), o método de lixiviação TCLP 1311 - *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (US-EPA, 1992) é o mais amplamente utilizado na literatura, em estudos relacionados a S/E de metais pesados. Por se tratar de um método de simples aplicação, e que avalia a mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos.

Como visto até aqui, a avaliação do risco ambiental através dos testes de lixiviação é indispensável para verificar a eficiência da imobilização dos elementos potencialmente contaminantes presentes nos resíduos, quando incorporado na pasta ou matriz cimentícia. Estes testes têm a finalidade tanto de caracterizar os resíduos, bem como, verificar se os componentes perigosos permanecem imobilizados nos sólidos produzidos por S/E.

Neste sentido, a incorporação do resíduo de FCC em matrizes cimentícias pode ser uma estratégia de manejo eficiente para imobilização dos contaminantes como níquel, vanádio e antimônio que estão presentes em sua composição. Além disso, o uso desse resíduo em substituição ao cimento, também contribui na redução do consumo de matérias-primas naturais e seus impactos ambientais.

Contudo, é perceptível a ausência de estudos que avaliem com maior abrangência a combinação de determinados fatores que podem ser responsáveis pelos resultados obtidos, como por exemplo, a influência do tratamento por moagem no resíduo de FCC, com posterior avaliação em pastas cimentícias, produzidas com este resíduo.

3. MOAGEM E SUA INFLUÊNCIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

3.1 O PROCESSO DE MOAGEM

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido. Consequentemente, o aumento da sua superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais e/ou permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

De acordo com Wellenkamp (1999), a moagem pode ser entendida como a fragmentação de uma estrutura sólida quando submetida a esforços mecânicos aplicados por elementos que provocam deformação das partículas. Essa fragmentação pode envolver uma série de operações distintas em função do tamanho do material a ser moído. A redução de tamanho de partículas ocorre pela combinação dos efeitos de compressão, impacto e abrasão realizada em moinhos compostos por corpos moedores (CORDEIRO *et al.*, 2009).

A moagem pode ser realizada a seco ou a úmido, dependendo do tipo de material a ser moído e do processamento subsequente. A moagem a seco é exigida por alguns materiais que podem reagir com o meio de moagem, se moído a úmido, como no caso do clínquer. A moagem a úmido deve ser efetuada sempre que necessário (BARBOSA *et al.*, 2019).

De acordo com Ribeiro e Abrantes (2001), o rendimento do processo de moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima, particularmente: dimensão e forma inicial das partículas, dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão), estrutura homogênea ou heterogênea, sensibilidade à variação da temperatura e tendência à aglomeração.

No que se refere a moagem das adições minerais, uma das técnicas mais utilizadas para a obtenção de partículas de tamanhos menores que 15 μm é a moagem de alta energia, que é uma alternativa tecnológica viável para a geração de pós micrométricos e ultrafinos (FLORES, 2017).

3.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia, também conhecida como moagem fina, é o processo mecânico de cominuição que produz pós com tamanho de partículas finas ($<100 \mu\text{m}$) e/ou

ultrafinas ($<10\ \mu\text{m}$) (BARBOSA *et al.*, 2019; WELLENKAMP, 1999). Esse tipo de moagem tem a vantagem de não somente reduzir o tamanho de partícula e aumentar a área específica, mas também pode conferir ao material uma maior reatividade química, alta deformação e aumento na amorfização pelo efeito mecanoquímico (CORDEIRO *et al.*, 2009).

As forças que atuam durante o processo de moagem de alta energia são impactos, atrito, cisalhamento e compressão. A combinação dessas forças induz a quebra de partículas e o efeito mecanoquímico. O impacto desempenha um papel importante na ruptura de partículas e o atrito atua entre o material e o meio de moagem. As forças de cisalhamento e compressão desempenham um papel importante na indução do efeito mecanoquímico (PAVEGLIO, 2013; WELLENKAMP, 1999).

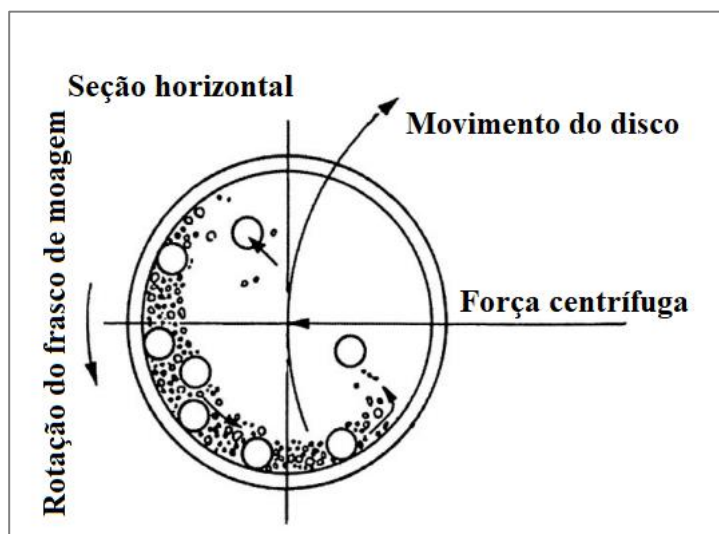
As ações mecânicas severas e intensas na superfície do material podem causar mudanças físicas e químicas na região próxima à superfície, onde os sólidos entram em contato sob forças mecânicas. Palaniandy *et al.* (2007) estudaram o efeito mecanoquímico da sílica por curtos períodos de moagem a seco em moinho oscilante. Foi observado um alargamento contínuo dos picos e diminuição da intensidade da difração de raios X, indicando um aumento na desordem da rede cristalina e diminuição no tamanho do cristalito. A moagem de alta energia provocou em algumas frações do material a perda da cristalinidade (amorfização), assim como a formação de superfícies ativas.

O efeito mecanoquímico é muito pronunciado em moinhos de alta energia, como moinho oscilante, moinho de vibração, moinho a jato e moinho planetário. Esses moinhos fornecem uma elevada quantidade de energia para quebra de partículas (PALANIANDY *et al.*, 2007). Dentre os tipos de moinhos citados, um destaque maior é reservado para o moinho de bolas planetário, pois este é utilizado na presente pesquisa.

3.3 MOINHO DE BOLAS PLANETÁRIO

Os moinhos planetários são comumente usados em escala de laboratório, a seco ou a úmido, para pequenas quantidades ($< 2000\ \text{mL}$). A denominação desses moinhos advém dos movimentos semelhantes aos de um planeta, que se deslocam em trajetória circular ao redor de seu próprio eixo ao mesmo tempo em que translada em torno de um ponto fixo central (PAVEGLIO, 2013; WELLENKAMP, 1999). Estes movimentos produzem uma força centrífuga que atua sobre o conteúdo do frasco (amostra e esferas de moagem). A Figura 6 apresenta uma ilustração dos movimentos gerados neste tipo de moinho.

Figura 6 - Representação esquemática dos movimentos de um moinho de bolas planetário.



Fonte: Adaptado Sartor *et al.* (2022)

No moinho de bolas planetário o material de partida é moído devido as forças de impacto ou fricção que são causadas pelas colisões entre as superfícies das esferas de moagem e a do frasco. Porém, paralelo ao efeito de moagem, as colisões levam a uma transferência de energia, a qual pode resultar em um aumento de temperatura e pressão interna (PALANIANDY *et al.*, 2007; WELLENKAMP, 1999). A redução das partículas devido a moagem leva a um aumento da área de superfície, energia de superfície e número de defeitos. A energia de superfície formada pode resultar em uma ativação mecanoquímica se ocorrerem alterações na estrutura e na composição através do processo (YAO *et al.*, 2020).

Na literatura são encontrados muitos trabalhos, que utilizaram o moinho de bolas planetário para a moagem de materiais cimentícios suplementares (BARBOSA *et al.*, 2019; COSTA; GONÇALVES, 2021; HAMADA *et al.*, 2024; MACIEL *et al.*, 2023; YAO *et al.*, 2020). Esse tipo de moinho tem sido bastante utilizado devido a facilidade de operação e a alta energia de moagem em curtos períodos de tempo.

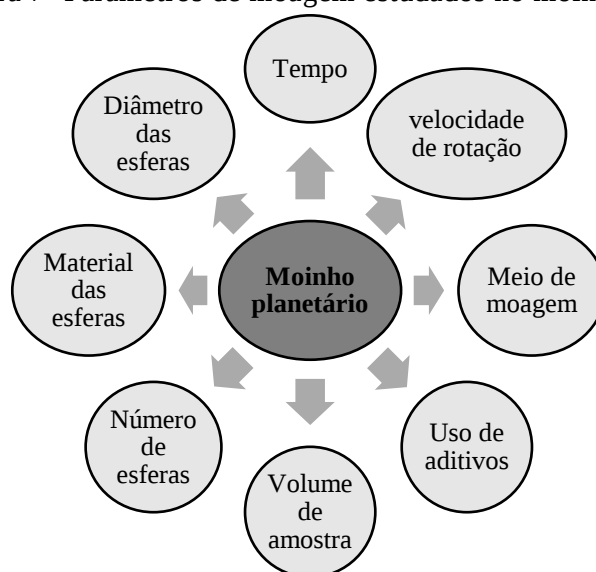
3.3.1 Avaliação de parâmetros de moagem em moinho de bolas planetário

O desempenho do moinho de bolas planetário é afetado por muitas variáveis, como a configuração do moinho, as propriedades dos corpos moedores e as condições operacionais. Paveglio (2013) realizou um estudo de 08 (oito) parâmetros reacionais em moinho de bolas para síntese orgânica (1*H*-pirazol). Os parâmetros estudados foram: Frequência de rotação, tempo, quantidade de reagentes, número de esferas, quantidade de catalisador, diferentes catalisadores,

diâmetro das esferas e material das esferas de moagem. Embora nem todos tenham a mesma importância, estes vários parâmetros mostram a complexidade do problema.

Deste modo, para responder como estes parâmetros influenciam nos processos de moagem, a investigação a fim de otimizar as moagens e reduzir a energia utilizada para as mesmas, torna-se fundamental. Além disso, muitos parâmetros de moagem são interdependentes e, assim, suas influências não podem ser analisadas de forma isolada (FLORES, 2017). A Figura 7 mostra alguns parâmetros que podem ser avaliados para alcançar melhores resultados e obter menor consumo energético.

Figura 7- Parâmetros de moagem estudados no moinho planetário.



Fonte: Adaptado Paveglio (2013)

De acordo com Sartor *et al.* (2022) a relação entre quantidade e tamanho de esferas leva a uma energia de colisão mais alta, o que pode ajudar a melhorar o processo de moagem no moinho de bolas planetário. Neste sentido, os autores avaliaram a otimização da moagem de frita cerâmica comercial a partir de um planejamento experimental de misturas (diagrama ternário) com o auxílio do software STATISTICA 7.0. Foi avaliado a influência da quantidade de esferas grandes (20 mm), médias (12,8 mm) e pequenas (5 mm) na redução do tamanho de partículas. Os resultados mostraram que o processo de moagem foi otimizado usando misturas entre esferas médias e pequenas. Além disso, foi possível prever o comportamento da moagem do resíduo, variando o tamanho e o percentual de esferas de alta alumina através de um modelo matemático.

Costa e Gonçalves (2021) avaliaram a otimização dos parâmetros de moagem (tempo e frequência de rotação) em um moinho de bolas planetário PM 100, para o beneficiamento dos resíduos de mármore (RM), porcelanato (RP), bloco cerâmico (RBC) e fosfogesso (FG) para

uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). Os resultados mostram que, para o RM o índice de moabilidade varia de forma expressiva em função da variação do tempo e frequência, visto que, nas condições de 20min/300rpm e 15min/400rpm a moagem tenham consumido a mesma energia, no entanto a primeira atingiu menores tamanhos de partículas. Para o RP o tempo foi o fator preponderante e o índice de moabilidade do material foi expressivamente menor quando comparado aos outros resíduos, sendo escolhida a condição de 30min/400rpm para atingir o objetivo do uso como MCS. Já para o RBC e FG as condições escolhidas foram 15min/400rpm e 5min/300rpm respectivamente. Notou-se também que a moagem do FG foi limitada pela forte tendência à aglomeração do material, sendo necessário o uso de aditivo dispersante (propilenoglicol). Diante disso, os autores concluíram que, o índice de moabilidade do material é também um fator determinante na otimização dos parâmetros de moagem.

A influência das características da matéria-prima no processo de moagem também foi avaliada por Ribeiro e Abrantes (2001), que verificaram a influência da natureza do material a ser moído (areia, calcita, dolomita e feldspato), a densidade da suspensão e da taxa de ocupação do moinho de bolas. Os autores concluíram que a dureza e a granulometria inicial de cada matéria-prima são fatores que condicionam a evolução do grau de moagem. Além disso, maiores densidades da suspensão e maiores taxas de ocupação (até 25% do volume útil) resultam em maiores rendimentos de moagem.

Barbosa *et al.* (2019) avaliaram a moagem do resíduo de granito (RG) em moinho planetário PM 100, variando o tempo (0 - 180 min) e meio de moagem (a seco, a úmido com álcool isopropílico e com aditivo de moagem) para uso em pastas de cimento. Foram utilizadas quantidades fixas do RG (80 g), volume de esferas (120 mL com 20, 10 e 5mm de diâmetro) e frequência de rotação (200 rpm). As moagens foram realizadas em frasco de 500 mL com revestimento ZrO₂, bem como as esferas, devido à alta dureza do material. Com base nos melhores desempenhos, avaliados a partir das curvas granulométricas, optou-se em utilizar as amostras do RG moído a seco por 30 min e moído a úmido por 60, 120 e 180 min respectivamente.

Yao *et al.* (2020) estudaram a moagem do quartzo em um moinho de bolas planetário (XQM-4), variando o tempo (5 - 160 min) e operando a uma velocidade de rotação de 500 rpm. Esferas de aço (600 g) com diâmetros de 5, 8 e 15 mm (em uma proporção de 3:5:2) foram usadas como meio de moagem. Cada moagem foi realizada usando 80g do quartzo em frasco de moagem de 500 mL. Para evitar temperatura excessiva durante o progresso da moagem, as amostras foram submetidas à moagem contínua por no máximo 20 min, seguida por um

intervalo de resfriamento de 30 min. Os resultados mostraram que, o tempo até 80 min influenciou significativamente a redução do tamanho das partículas em até 92%, porém para tempos superiores, a redução manteve-se constante. Por outro lado, a moagem acima de 80 min provocou a diminuição da cristalinidade relativa, indicando que a moagem foi benéfica para a amorfização do quartzo, associado ao efeito mecanoquímico.

Estes trabalhos mostraram que, cada uma das variáveis estudadas exerce influência na eficiência da moagem, seja de forma significativa ou não, pelas diferentes metodologias avaliadas. No entanto, não foram encontrados trabalhos que avaliassem a otimização do processo de moagem de resíduo de FCC em moinhos de bolas planetários.

3.4 IMPORTÂNCIA DA MOAGEM NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

As características granulométricas dos aditivos minerais desempenham um importante papel com relação à sua reatividade química, além do efeito de densificação da estrutura sólida da mistura constituída por estes materiais. Neste sentido, como a reação pozolânica ocorre com o hidróxido de cálcio, o aumento da superfície de contato é determinante para a obtenção de uma taxa de reação satisfatória (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006).

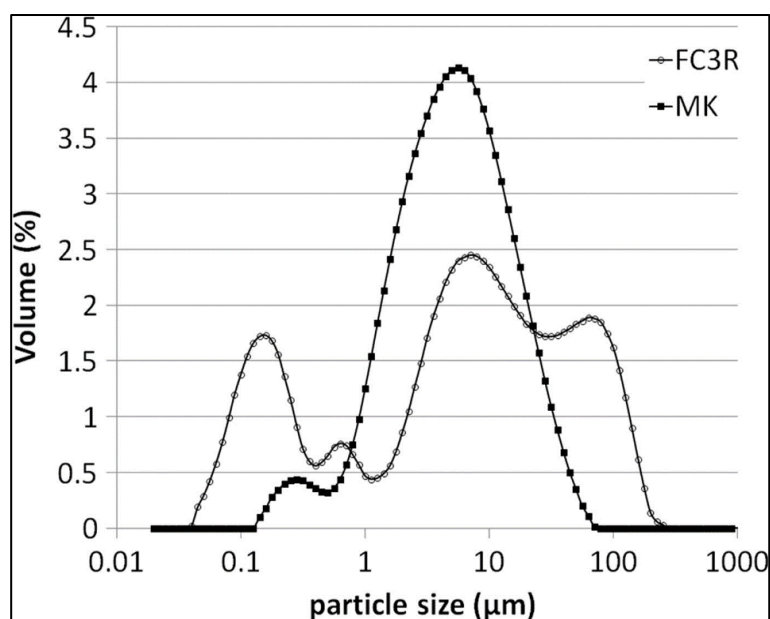
De acordo com Cordeiro *et al.* (2009) o aumento da área de superfície é diretamente responsável pela cinética de suas reações pozolânicas, que pode ser limitada no caso de pozolanas pouco reativas. O uso de pozolanas na faixa de tamanho ultrafino ($< 10 \mu\text{m}$) junto com cimento Portland também pode permitir atingir maior densidade de empacotamento da mistura cimentícia, devido ao chamado efeito microfiller. Outro efeito físico que se torna potencialmente importante com a redução do tamanho das partículas é a nucleação heterogênea. Neste caso, partículas finas de pozolana se depositam entre os cristais do clínquer, permitindo uma nucleação de hidratos em partículas finas estranhas pela redução da barreira de energia (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005).

Payá *et al.* (2003b) verificaram o efeito da moagem do catalisador de craqueamento catalítico (FC3R) na atividade pozolânica em pastas com substituição em 5%, 10%, 15% e 20% do cimento Portland. Para tal, o FC3R foi moído por 20 min em um moinho de bolas de laboratório, o tempo de moagem foi estabelecido com base em trabalhos anteriores (PAYÁ *et al.*, 1999), visto que, após este tempo, a moagem subsequente praticamente não afetou o diâmetro das partículas. Devido à composição química do FC3R ser semelhante ao metacaulim (MK), e sabendo que o MK tem uma alta atividade pozolânica, este último foi usado como um

material de comparação. O FC3R moído, mostrou uma reatividade semelhante ao MK, produzindo produtos pozolânicos semelhantes: C-S-H, C-A-H e C-A-S-H. A porcentagem ótima de substituição em pastas de cimento Portland ficou na faixa de 15-20%.

Em contrapartida, no estudo feito por Arizzi e Cultrone (2018) em que investigaram a atividade pozolânica do FC3R moído por 20 min, e comparado à do metacaulim (MK) em argamassas de cal aérea (com substituição de 10, 15 e 20% na massa do ligante). O FC3R apresentou menor atividade pozolânica do que o MK quando adicionado a argamassas, devido ao tamanho de partículas do FC3R que geram fases menos hidratadas e dão lugar a menores resistências mecânicas nas argamassas. A Figura 8 apresenta os resultados da distribuição do tamanho de partículas, sendo possível observar que o MK apresenta a maioria das partículas variando de 0,1 a 5 μm , enquanto o FC3R varia de 0,1, 7 e 63 μm .

Figura 8 – Distribuição do tamanho de partícula do FC3R e metacaulim (MK).



Fonte: (ARIZZI; CULTRONE, 2018)

A hipótese apontada pelos autores para o fato de mesmo o FC3R moído por 20 min, apresentar mais de 40% das partículas com tamanhos maiores de 10 μm , foi devido uma falha no aditivo (por exemplo, quantidade insuficiente), utilizado para reduzir a aglomeração de partículas. Essa deve ser a principal razão da presença de partículas maiores no FC3R. Este fato foi prejudicial à reatividade do FC3R, pois a reatividade de um material pozolânico não depende apenas de sua composição química, mas também do tamanho de suas partículas e de sua área superficial específica. Quanto menores as partículas, maior a área superficial específica e,

consequentemente, maior a taxa de dissolução das fases amorfas na água dos poros antes de sua reação com o hidróxido de cálcio (ARIZZI; CULTRONE, 2018).

Yao *et al.* (2020) investigaram a ativação mecânica do quartzo através da moagem de alta energia. Os autores perceberam que moagem prolongada resultou em um aumento gradual no índice de atividade pozolânica, bem como uma redução da cristalinidade relativa. Os resultados mostraram que o tamanho das partículas pareceu ter atingido um limite após 80 min de moagem. No entanto, a intensidade do pico do quartzo diminuiu gradualmente com a moagem prolongada, indicando um aumento nos defeitos de rede e no grau de amorfização.

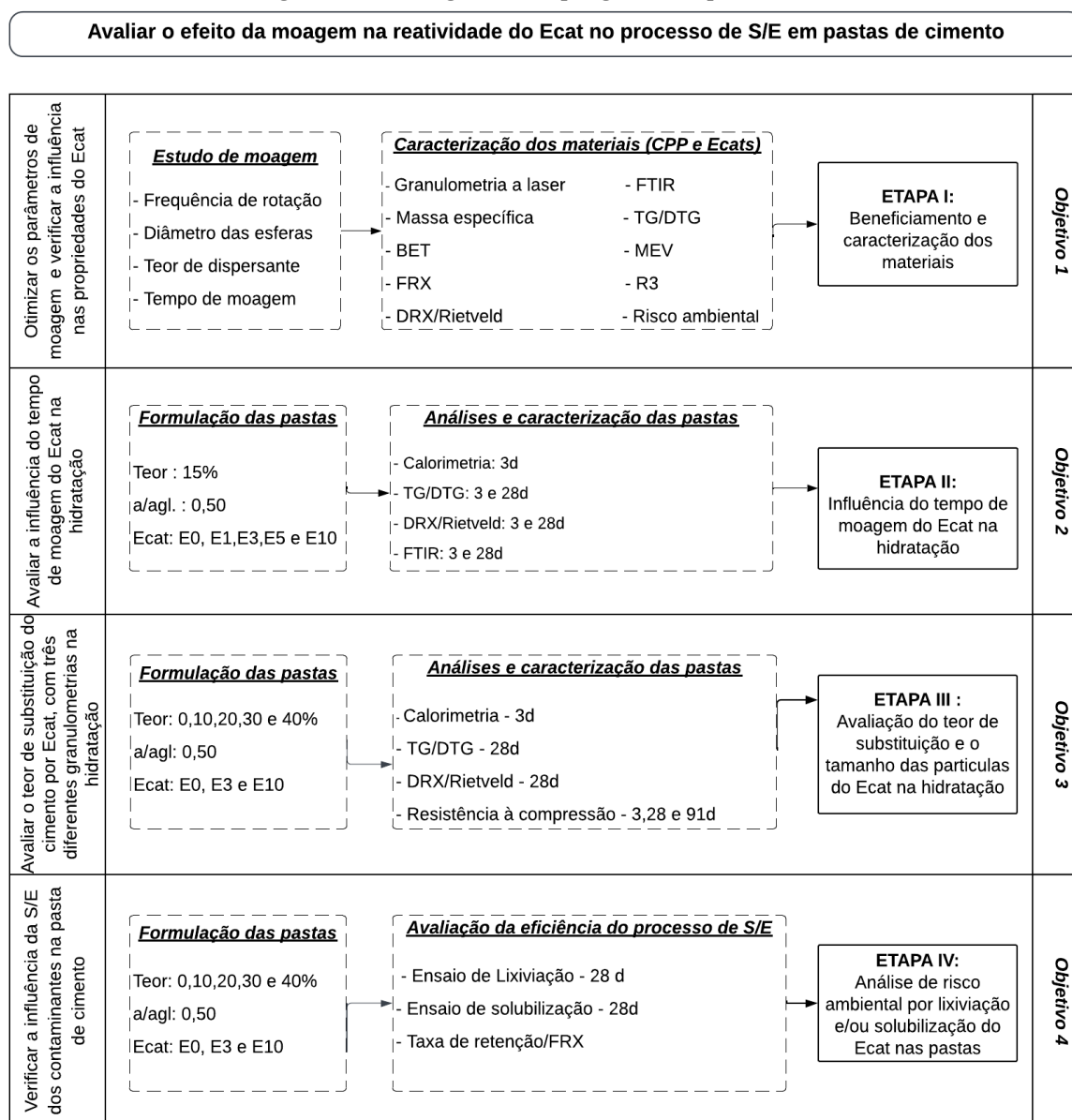
Diante do exposto, percebe-se que a moagem é uma técnica de beneficiamento e/ou pré-tratamento de fundamental importância nas propriedades dos materiais cimentícios suplementares, que pode aumentar a sua reatividade das seguintes maneiras: *i*) uma redução no tamanho das partículas e um aumento na área de superfície específica, o que pode contribuir para um aumento na área de reação, e *ii*) um aumento na desordem da microestrutura, levando a um aumento na quantidade de amorfização.

De acordo com Hamada *et al.* (2024) a presença de materiais cimentícios suplementares mais reativos é fundamental para aumentar a resistência à compressão e a durabilidade a longo prazo das matrizes cimentícias em que são incorporados. Contribuindo para a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicionais, reforçando a resistência. Além disso, materiais finamente moídos podem diminuir a lixiviabilidade da matriz cimentícia, aumentando a resistência à infiltração de água e aos ataques químicos

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Esta tese teve seu objetivo principal dividido em quatro estudos específicos, sendo eles: i) otimizar os parâmetros de moagem no moinho de alta energia e verificar a influência nas propriedades do Ecat; ii) avaliar a influência do tempo de moagem do Ecat na hidratação das pastas de cimento; iii) avaliar o teor de substituição do cimento por Ecat, com três diferentes granulometrias na hidratação e na resistência a compressão das pastas e iv) verificar a eficiência da solidificação/estabilização dos contaminantes na pasta de cimento. Para atingir os objetivos desta pesquisa, foi elaborado um programa experimental, dividido em quatro etapas, conforme fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma do programa experimental.



A primeira etapa deste programa experimental consistiu no estudo para otimizar os parâmetros de moagem para o beneficiamento do Ecat. Posteriormente, foi realizada a caracterização física, química e mineralógica dos materiais, além do teste de reatividade (R^3) e riscos ambientais (lixiviação e solubilização), com o intuito de verificar a influência da moagem nas propriedades do resíduo. Na segunda etapa, foram produzidas pastas contendo 15% do Ecat moído em diferentes tempos. As pastas foram avaliadas por calorimetria, DRX, FTIR e TG/DTG. As análises térmicas (TG/DTG) desta etapa foram feitas na UFRJ. Na terceira etapa, foram escolhidos três tempos de moagem para produzir pastas com teor de substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% na massa do cimento. Nesta etapa foi incluída a avaliação da resistência a compressão das pastas. A quarta etapa avaliou a estabilização dos contaminantes presentes nas pastas com as formulações da etapa anterior, através dos testes de lixiviação e solubilização.

Um resumo das técnicas de caracterização dos materiais e das pastas de cimento, bem como suas respectivas finalidades, equipamentos e os métodos aplicados são apresentados no Quadro 4. O detalhamento de cada técnica é apresentado na seção 4.2

Quadro 4 - Técnicas utilizadas para caracterização e as suas finalidades.

Técnica	Finalidade	Equipamento/método utilizado
Granulometria à laser	Analisar a distribuição granulométrica das matérias-primas de partida (Ecat antes e após as moagens e cimento).	<i>Mastersizer 3000 da Malvern Panalytical</i> , com análise a seco por dispersão a laser.
Picnometria a gás	Determinação da massa específica dos materiais.	<i>Micromeritics AccuPyc II 1340</i> , utilizando o gás hélio.
B.E.T	Medição da superfície específica dos materiais. Também é possível obter a caracterização textural.	<i>Micromeritics ASAP 2020</i> , através da fisissorção de nitrogênio nos poros do material.
FRX	Obtenção da composição química em óxidos dos materiais	<i>S8-Tiger da Bruker</i> , por dispersão de comprimento de onda, com análise em pastilhas.
DRX	Análise cristalográfica qualitativa dos materiais. Permite a identificação das fases mineralógicas nas matérias-primas e nas pastas de cimento.	<i>D8 Advance (Bruker AXS)</i> , com radiação $\text{CuK}\alpha$ (λ : 0,154nm), operando a 40 kV e 40 mA, com passo de 0,02°/s na faixa 5 a 60 (2θ) e rotação de 15 rpm.
FTIR	Identificar características estruturais de grupos funcionais e de ligações presentes na amostra.	<i>Perkin Elmer Spectrum 400 MIR-NIR</i> , com análise em pastilhas preparadas em KBr.
(TG/DTG)	Analisar a variação da perda de massa ao longo da temperatura. Permite a identificação e quantificação de fases das matérias-primas e das pastas de cimento.	Na etapa I e II : <i>SDT Q600-TA Instruments</i> (N_2 :100 mL/min) feito na UFRJ. Enquanto a etapa III : <i>DTG-60H – Shimadzu</i> (N_2 :50 mL/min) feito na UFBA. Ambos com isoterma em 35° C (60 min) e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.
MEV	Obter informações da morfologia do Ecat antes e após a moagem.	<i>S-3400N - Hitachi</i> , capturas feitas sem metalização do Ecat.

4.1 MATERIAIS

Ao longo de toda a pesquisa, utilizou-se um cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos, designado CPP – classe especial de moderada resistência a sulfato (MRS), especificado e classificado de acordo com a NBR 9831 (ABNT, 2020). A estratégia de utilizar este tipo de cimento se deve ao fato deste ser constituído apenas por clínquer Portland e a única adição permitida ser o sulfato de cálcio durante a moagem. Sua composição favorece avaliar a influência da substituição pelo resíduo, sem interferência dos materiais constituintes do cimento.

O resíduo catalítico denominado de Ecat (*Equilibrium catalyst*), foi fornecido por uma refinaria localizada no estado da Bahia, após vários processos de regeneração em uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). O material foi armazenado em recipientes hermeticamente fechados, para evitar contato e contaminação de agentes atmosféricos.

Para avaliar a influência do tamanho das partículas na reatividade do resíduo, uma parte desse material sofreu um processo de beneficiamento, através da moagem em moinho de bolas planetário de alta energia. Dessa maneira, neste trabalho foi utilizado o resíduo *in natura* e após ser moído.

4.2 ETAPA I - BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Estudo dos parâmetros de moagem do Ecat

O beneficiamento do Ecat foi realizado em um moinho de bolas do tipo planetário, modelo *PM 100* da marca *RETSCH*, no Laboratório de Cimentação (LabCim) do CIEnAM/UFBA. Estes moinhos são caracterizados por uma moagem de alta energia e, consequentemente, são amplamente utilizados no processo de redução do tamanho de partículas (SARTOR *et al.*, 2022). No entanto, a utilização desse tipo de moinho requer a análise de algumas variáveis de reação, a fim de obter melhores resultados.

Neste sentido, antes de definir o método de moagem, foi realizado o estudo de alguns parâmetros, e que atendesse basicamente os seguintes princípios: *i)* otimização na redução do tamanho das partículas do resíduo, para obter granulometria próxima a do cimento; *ii)* menor consumo de energia e *iii)* baixo consumo de aditivos. Os parâmetros avaliados neste estudo e suas respectivas variações estão elencados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros avaliados no estudo de moagem.

Parâmetros	Variação
Frequência de rotação (rpm)	200, 300 e 400
Diâmetro das esferas (mm)	05, 10 e 20
Teor de dispersante (%)	0,1; 0,2; 0,3 e 0,4
Tempo de moagem (min)	0, 1, 3, 5 e 10

As moagens foram realizadas a seco, em frasco com capacidade de 500 mL. Os parâmetros inicialmente fixados para o estudo de moagem, seguiu as recomendações do fabricante (RETSCH GMBH, 2017), no que se refere ao volume de amostra e a quantidade das esferas de moagem. Porém, este último, está relacionado ao diâmetro das esferas, conforme mostrado em destaque na Figura 10.

Figura 10 - Recomendação para o volume de amostra e quantidade de esferas

Grinding jar volume	Sample volume	Max. feed size	Ball filling (unit)						
			Ø 5 mm	Ø 7 mm	Ø 10 mm	Ø 15 mm	Ø 20 mm	Ø 30 mm	Ø 40 mm
12 ml	≤ 5 ml	< 1 mm	50	15	5	-	-	-	-
25 ml	≤ 10 ml	< 1 mm	100	25	8	-	-	-	-
50 ml	5 – 20 ml	< 3 mm	200	45	10	7	3	-	-
80 ml	10 – 35 ml	< 4 mm	250	70	25	10	5	-	-
125 ml	15 – 50 ml	< 4 mm	500	110	30	18	7	-	-
250 ml	25 – 120 ml	< 6 mm	1200	220	50	45	15	6	-
500 ml	75 – 220 ml	< 10 mm	2000	440	100	70	25	8	4

Fonte: (RETSCH GMBH, 2017)

Deste modo, para cada ciclo de moagem o volume de amostra foi fixado em 75 mL e a quantidade das esferas de aço inoxidável foi de respectivamente 2000, 100 e 25 unidades, atendendo os respectivos diâmetros de esferas avaliado de 5, 10 e 20 mm. O nível de enchimento do frasco de moagem também é de grande importância para o processo de moagem no moinho de bolas planetário. O enchimento deve consistir em aproximadamente um terço da amostra e um terço da quantidade de esferas. O terço restante é o volume livre do frasco de moagem, que é necessário para o movimento das esferas (RETSCH GMBH, 2017).

Para transformar o volume da amostra em massa, esta foi calculada a partir da massa específica do resíduo. Esse parâmetro foi determinado através de um picnômetro a gás hélio, modelo *AccuPyc II 340* da *Micromeritics* no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UFBA. A massa específica do Ecat sem moagem foi de 2,75 g/cm³, logo a quantidade de material utilizada em cada ciclo de moagem foi fixada em 206,25 g conforme representado na Figura 11 a).

Figura 11 – Pesagem da quantidade de material (a) e moinho planetário (b)



O critério utilizado para definir os parâmetros mais adequados, foi a análise da distribuição do tamanho de partículas do Ecat após cada ciclo de moagem. Para isso, foi utilizado um analisador de partículas a laser modelo *Mastersizer 3000* da *Malvern Panalytical*, com acessório *AERO S* para análise à seco. O equipamento utilizado para a realização da análise fica no Laboratório de Nanomateriais do CIEnAM/UFBA.

Influência da frequência de rotação

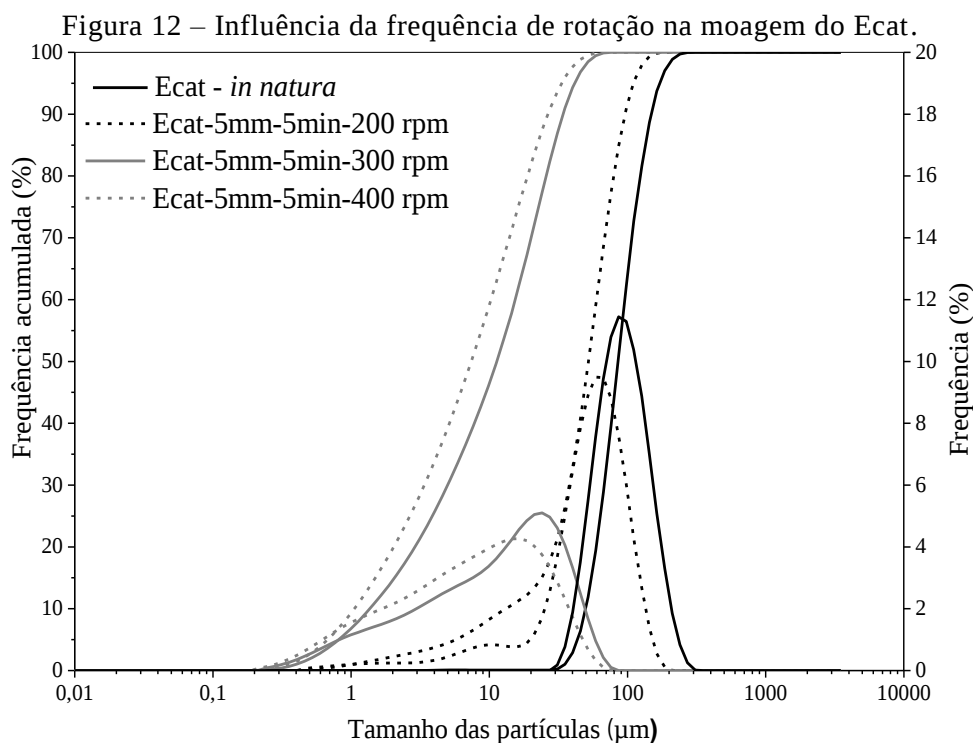
O primeiro parâmetro avaliado foi a frequência de rotação (200, 300 e 400 *rpm*), para isso, foi necessário que os demais parâmetros fossem inicialmente fixados, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros fixados para avaliar a frequência de rotação na moagem

Parâmetros	Valores fixados
Volume da amostra (cm ³)	75
Diâmetro das esferas (mm)	5
Quantidade de esferas (unid.)	2000
Tempo de moagem (min)	5
Teor de dispersante (%)	0

O critério utilizado para fixar o volume de amostra e quantidade de esferas foi a recomendação do manual de fabricante (Figura 10). Para essa primeira investigação, optou-se por utilizar as esferas com o diâmetro menor (5 *mm*). O tempo de moagem (5 *min*) foi escolhido no intervalo de variação inicialmente proposto, uma vez que esses últimos parâmetros também foram avaliados posteriormente. A moagem foi realizada a

seco, sem utilização de dispersante. A Figura 12 mostra as curvas granulométricas do Ecat obtidas nas diferentes frequências de rotação avaliadas.



Na Tabela 5 estão apresentados os diâmetros específicos das amostras do Ecat moído nas diferentes frequências de rotação, comparados com a amostra sem moagem (0 rpm).

Tabela 5 – Resultados da influência da frequência de rotação na moagem do Ecat

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Dmédio (μm)	Redução (%)
0 rpm	51,41	88,50	155,50	91,04	-
200 rpm	14,92	59,25	109,33	58,45	35,80
300 rpm	1,55	12,85	38,90	15,93	82,50
400 rpm	1,19	8,40	30,18	11,75	87,09

Nota-se que o aumento da frequência de 200 para 300 rpm ocasionou um aumento no rendimento de 46,70%. Por outro lado, quando elevado de 300 para 400 rpm, o rendimento não foi significativo, sendo de apenas 4,59%. De acordo com Sartor *et al.* (2022) esse parâmetro apresenta forte influência no rendimento da moagem em moinho de bolas, pois depende das características do material a ser moído e está diretamente relacionado com a entrada de energia fornecida ao equipamento. É importante ressaltar que, estes resultados iniciais estão sendo apresentados já neste Capítulo, para melhor demonstrar a sequência que foi utilizada para

definir o método de moagem do Ecat. A partir destes resultados iniciais, a frequência de rotação da moagem do Ecat foi definida em 300 *rpm*.

Influência do diâmetro das esferas

Após definir a frequência de rotação (300 *rpm*), o segundo parâmetro avaliado foi o diâmetro das esferas (5, 10 e 20 *mm*) e suas respectivas quantidades (2000, 100 e 25 *unidades*). Os demais parâmetros fixados, foram os mesmos apresentados anteriormente na Tabela 4. A influência do diâmetro das esferas na moagem no Ecat é mostrada na Figura 13 e na Tabela 6 respectivamente

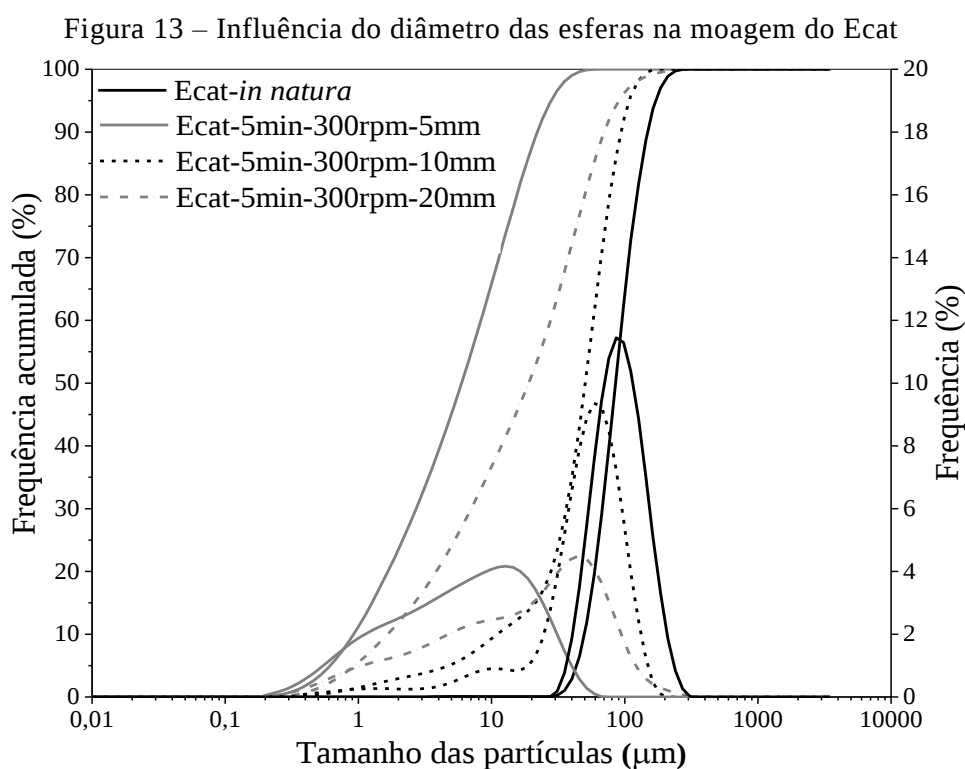


Tabela 6 – Resultados da influência do diâmetro das esferas na moagem do Ecat

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Dmédio (μm)	Redução (%)
0 mm	51,41	88,50	155,50	91,04	-
5 mm	1,55	12,85	38,90	15,93	82,50
10 mm	33,10	72,03	132,83	72,97	19,85
20 mm	3,16	39,68	105,33	46,78	48,62

Os resultados mostram que, utilizando as esferas com diâmetro de 5 *mm* (2000 unid.) obteve-se o melhor rendimento com 82,50% de redução no diâmetro médio, quando comparado

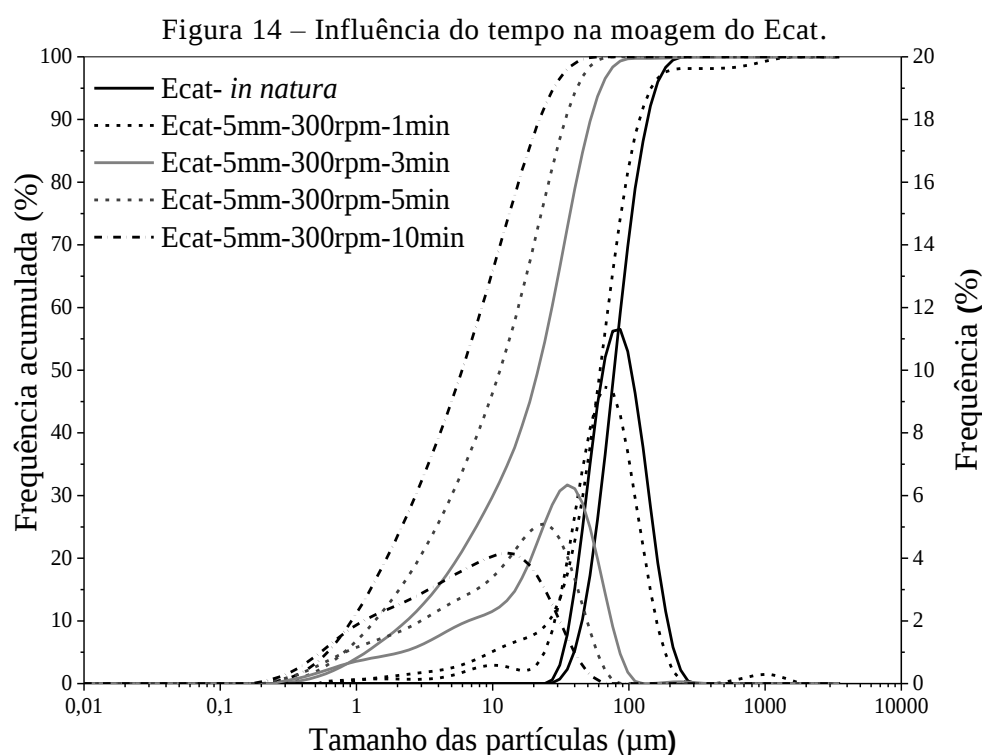
a amostra sem moagem. Por outro lado, quando utilizadas as esferas com diâmetro de 10 mm (100 unid.) e 20 mm (25 unid.) a redução foi respectivamente de 19,85 e 48,62%.

Como o volume total de esferas não foi mantido constante, esses resultados evidenciam que, além do diâmetro das esferas, a quantidade de esferas tem forte influência no rendimento da moagem em moinho de bolas, uma vez que, está diretamente relacionada com o volume total de esferas, a qual é responsável pela transferência de energia no processo de moagem (PAVEGLIO, 2013).

Influência do tempo de moagem

Com a definição da frequência de rotação (300 rpm) e o diâmetro das esferas (5mm), o terceiro parâmetro estudado foi o tempo de moagem (1, 3, 5 e 10 min). Este parâmetro é considerado um fator limitante no rendimento do processo de moagem, visto que, o aumento do tempo promove melhores rendimentos até um determinado limite de tempo. Por outro lado, também pode acarretar a diminuição do rendimento, devido a processos de aglomeração das partículas. Além disso, prolongados tempos de moagem em moinho de bolas planetário, provoca superaquecimento, podendo em alguns casos, ocorrer algum tipo de reação química, característico do efeito mecanoquímico (PAVEGLIO, 2013; RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A Figura 14 mostra as curvas granulométricas do Ecat obtidas nos diferentes tempos de moagem.



Na Tabela 7 estão apresentados os diâmetros específicos obtidos na granulometria a laser, das amostras do Ecat moído em diferentes tempos, comparados com a amostra sem moagem (0 min).

Tabela 7 - Resultados da influência do tempo de moagem do Ecat.

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Dmédio (μm)	Redução (%)
0 min	51,41	88,50	155,50	91,04	-
1 min	29,33	69,83	136,66	87,22	4,20
3 min	2,65	24,47	59,53	26,73	70,64
5 min	1,55	12,85	38,90	15,93	82,50
10 min	1,04	6,76	25,08	9,70	89,35

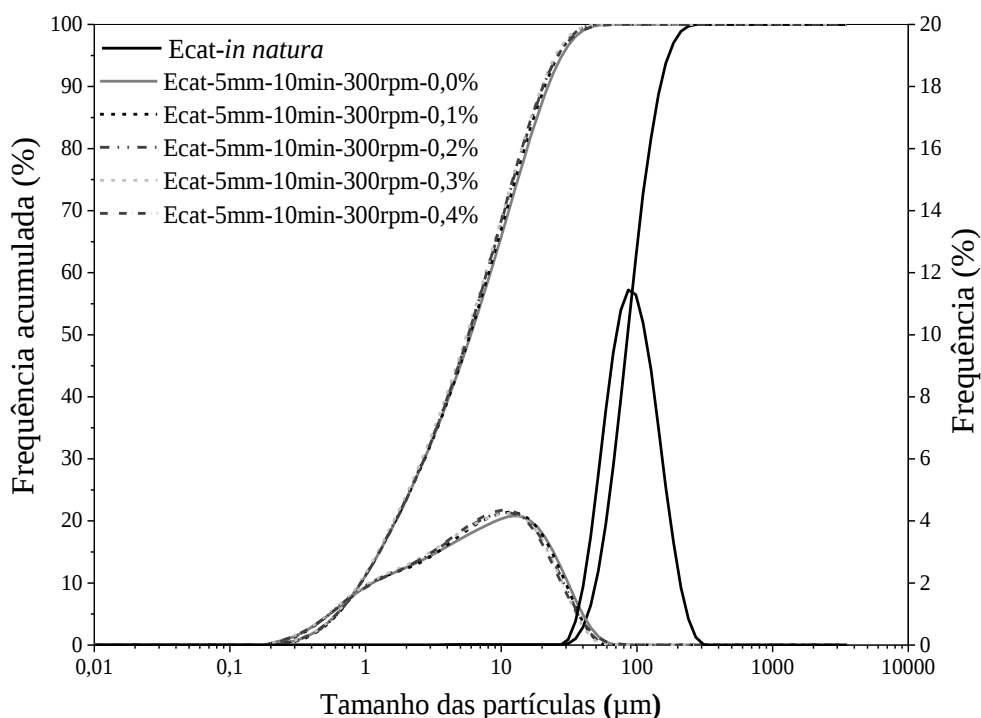
Os resultados obtidos evidenciam que o processo de moagem em moinho de bolas apresenta uma grande dependência do tempo, visto que, o aumento no tempo, melhora o seu rendimento, observado pela redução do diâmetro médio das partículas, comparado ao Ecat sem moagem. Nota-se que no primeiro minuto de moagem, a redução do diâmetro médio foi de apenas 4,20%. No entanto para os tempos de 3, 5 e 10 minutos essa redução foi de 70,64, 82,50 e 89,35%. Diante disto, o limite máximo do tempo de moagem foi estabelecido em 10 min, para evitar o superaquecimento do moinho e a aglomeração das partículas.

Influência do teor de aditivo de moagem

O último parâmetro avaliado foi o uso de aditivo de moagem (propilenoglicol) em diferentes teores (0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 %). Esse tipo de aditivo foi utilizado por Fernandes *et al.*, (2014) para moagem de materiais pozolânicos. Para avaliar esse parâmetro, optou-se em utilizar o tempo de 10 min, pois foi o que apresentou o melhor rendimento.

A Figura 15 apresenta as curvas granulométricas do Ecat obtidas com o uso de diferentes teores de dispersantes. O uso de aditivo de moagem, também chamado de dispersante visa aumentar a efetividade do processo de moagem, evitando a aglomeração das partículas. No entanto, os resultados mostraram que o uso de dispersante não acarretou mudanças significativas na efetividade do processo de moagem do Ecat. Mesmo quando utilizado o maior teor de dispersante (0,4%). Portanto, sendo dessa maneira desnecessária a sua utilização.

Figura 15 – Influência do uso de dispersante na moagem do Ecat



Método de moagem aplicado no Ecat

O estudo dos parâmetros permitiu a otimização da moagem do Ecat em curtos intervalos de tempo. Portanto, a cada moagem, 2000 esferas de aço com 5 mm de diâmetro e 75 cm³ de Ecat foram colocados no moinho planetário. O resíduo foi moído sob frequência de rotação de 300 rpm, sem uso de dispersante e variando o tempo em 0, 1, 3, 5 e 10 minutos, pois dessa maneira, foi possível obter amostras de Ecat com diferentes distribuições granulométrica para avaliar sua influência na reatividade do resíduo.

As amostras foram nomeadas de acordo com o tempo de moagem, sendo o E0 para a amostra *in natura* e E1, E3, E5 e E10 para as amostras moídas por 1, 3, 5 e 10 minutos respectivamente.

4.2.2 Granulometria a Laser

A distribuição do tamanho das partículas do cimento (CPP) e das amostras do Ecat foi determinada por meio do ensaio de granulometria a laser. O equipamento (*Mastersizer 3000 - Malvern Panalytical*) foi o mesmo utilizado no estudo dos parâmetros de moagem. A faixa limite de leitura das partículas foi de 0,01 - 3500 μm .

Neste ensaio, um feixe de laser é disparado sobre a amostra dispersa e o tamanho das partículas é determinado pela variação angular dos raios. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos e as partículas pequenas em grandes ângulos.

4.2.3 Massa Específica

A determinação da massa específica dos materiais foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UFBA, utilizando um picnômetro a gás (gás hélio), modelo *Micromeritics AccuPyc II 1340*.

O equipamento é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão). O picnômetro determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás.

Cada amostra foi colocada na respectiva câmara e submetida a um processo de degaseificação que consiste em ciclos de purgas com hélio (total de dez ciclos), para remoção de impurezas e umidade que eventualmente possa conter.

A massa específica foi calculada automaticamente pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (dado de entrada) e o volume, obtida em g/cm^3 .

4.2.4 Superfície Específica (B.E.T)

Os ensaios para medição da superfície específica dos materiais foram realizados no Laboratório de Catálise (LabCat) no Instituto de Química da UFBA, utilizando um aparelho *Micromeritics ASAP 2020*. O método aplicado, foi o proposto por Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.), no qual a área superficial é determinada em função da quantificação de moléculas de nitrogênio adsorvidas fisicamente (fisissorção) nos poros do material.

As amostras foram inicialmente pré-tratadas a 300°C, por 3 horas, sob alto vácuo, com a finalidade de limpar a superfície das amostras, removendo água e quaisquer outras substâncias fisissorvidas.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras do E0, E3 e E10 foram realizadas em um equipamento da marca *Hitachi* modelo *S-3400N*, no Laboratório Multitarefa (LabMulti) no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) da

UFBA. As micrografias das amostras do Ecat foram feitas com ampliações de 500x e 1000x. Para a captura das imagens não foi realizado nenhum tipo de tratamento nas amostras.

4.2.6 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química dos materiais foi determinada utilizando a técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda. As análises foram realizadas no Laboratório Multitarefa (LabMulti) do CIEnAM/UFBA, em um equipamento modelo *S8-Tiger* da *Bruker*.

As amostras foram moldadas em formato de pastilhas com diâmetro de 34 mm utilizando um molde metálico e aplicação de carga de 10 kgf com uma prensa mecânica manual durante 1 minuto. Para preparação das pastilhas foi utilizado 2,80 g da amostra e 0,20 g da cera aglomerante, para evitar a quebra das pastilhas, foi feito uma camada de base com ácido do bórico previamente compactada no mesmo molde.

O equipamento utilizado para a análise por FRX não mede os elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio, não sendo possível quantificar o CO₂ e H₂O que podem estar presente na amostra. Deste modo, os resultados obtidos pelo equipamento, sem considerar a perda ao fogo, são tidos como parciais.

A composição química final foi corrigida a partir do cálculo do índice de perda ao fogo (P.F), após submeter as amostras à análise termogravimétrica em ambiente oxidante (ar sintético) até 1000°C e com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

4.2.7 Difratometria de Raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

A identificação da composição mineralógica do cimento e das amostras do Ecat foi realizada por difratometria de raios X (DRX), com o uso do difratômetro de raios-X, modelo *D8 Advance* (*Bruker AXS*), com radiação Cu K α ($\lambda = 0,154\text{nm}$) e tubos de raios X operado a 40 kV e 40 mA. A medição foi realizada em superfície plana das amostras em pó compactadas em forma de pastilhas. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5 a 70° e varredura de modo contínuo a 0,02°/s. Durante a varredura as amostras foram rotacionadas a 15 rpm em torno do eixo vertical do goniômetro.

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com o auxílio do software *Highscore plus* versão 3.0.5, com base de dados centrados nos sistemas *Crystallography Open Database – COD* e *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*. As

fichas para cada fase, foram consideradas com bom ajuste, quando os três picos principais (de maiores intensidades) coincidiam com os picos da amostra.

O método utilizado para a análise quantitativa das fases cristalinas, foi o mesmo descrito no artigo de coautoria intitulado “*Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como materiais cimentícios suplementares (MCS)*”(MATOS et al., 2021) publicado no capítulo do livro dos anais do congresso ENARC (7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção - 2021).

A aplicação do refinamento pelo método de Rietveld consiste em otimizar diversos parâmetros para obter a melhor ajuste possível entre os padrões do difratograma experimental e o calculado, por meio de iterações de mínimos quadrados (CALLIGARIS et al., 2018).

No software *GSAS -II (General Structure Analysis System – II)* versão 4075 (TOBY; VON DREELE, 2013), os parâmetros globais refinados foram as frações de fase, a curva de *Background* (polinômio de Chebyshev de ordem 12), o deslocamento da altura da amostra, os parâmetros de rede das células unitárias e, por fim, os parâmetros instrumentais (*W*, *X* e *V*). Em que: o *W* refina a largura da gaussiana relacionada ao alargamento instrumental; o *X* refina a largura da lorentziana relacionada ao tamanho do cristalito e o *V* refina a largura gaussiana relacionada à microdeformação da rede, representando também uma contribuição instrumental (FRAGA et al., 2019).

O resultado do refinamento corresponde à fração mássica de cada fase cristalina identificada, bem como, o erro ou variação correspondente a cada quantificação. A qualidade do refinamento foi avaliada pelo valor de *Rwp* (R ponderado) e pelo GOF (*Goodnes of Fit*) que é a relação entre o R_{wp} (ponderado) e o *Rexp* (estatisticamente esperado). Em geral, um processo de refinamento é considerado de boa qualidade ou aceitável para a maioria dos casos, quando o valor de R_{wp} está abaixo de 15% enquanto o valor de GOF está abaixo de 4,0 (ABU; MOHAMED; AHMAD, 2014).

A quantificação pelo método de Rietveld apresenta percentuais de fases cristalinas presentes na amostra. No entanto, para amostras com índice de cristalinidade abaixo de 100%, os percentuais das fases acabam sendo superestimados. No presente estudo, a quantificação obtida pelo método de Rietveld foi corrigida com a determinação do teor de ACn (fases não cristalinas ou amorfas), estimado através do método das áreas.

O método mais acessível para essa quantificação é descrito detalhadamente em Mittemeijer e Scardi (2004). Este método consiste na estimativa do percentual de cristalinidade através da aplicação do cálculo das áreas referentes às fases cristalinas (pico agudos do

difratograma experimental) 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).

Nesse método, o teor de ACn foi determinado aplicando a Equação 1. Onde AA = *área amorfa*, corresponde à porção não cristalina da amostra. Seu valor foi obtido a partir da linha de base extraída do GSAS II após o refinamento. Já a AC = *área cristalina*, corresponde a diferença entre a área sob o difratograma experimental e AA.

$$ACn (\%) = 100(1 - \frac{AC}{AC + AA}) \quad \text{Equação 1}$$

4.2.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no espectrômetro modelo *Spectrum 400 MIR-NIR* (Perkin Elmer). Essa técnica foi aplicada para verificação de possíveis mudanças nas ligações químicas das fases do Ecat devido à moagem de alta energia. As pastilhas foram preparadas diluindo as amostras em KBr e os espectros coletados numa faixa de número de onda de 4000 e 450 cm⁻¹. As análises foram feitas no Laboratório Multitarefa (LabMulti) do CIEnAm/UFBA.

Com o intuito de verificar a influência da moagem, a análise por FTIR foi realizada no resíduo sem moagem e na amostra moída por 10 minutos.

4.2.9 Análises Térmicas por TG/DTG

As análises térmicas por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas em um equipamento de análise simultânea TG/DTA/DSC da marca *TA Instruments* modelo *SDT Q600*, no Laboratório de Análise Térmicas da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O cimento (CPP) e as amostras do Ecat (E0, E3 e E10) foram analisadas, a uma taxa de aquecimento de 1°C/min até 35°C, permanecendo por 60 min nesta temperatura para eliminação da água livre, seguindo-se aquecimento a 10°C/min até 1000°C, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, conforme procedimento utilizado por Dweck *et al.* (2013; 2008). Para cada ensaio, utilizou-se aproximadamente 10 ± 2 mg da amostra em cadinho aberto de alumina.

A análise dos resultados obtidos no equipamento da *TA Instrument* foi feita através do software *TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.7A*. No software foram realizadas as correções das curvas a partir do branco (ensaio com cadinho vazio nas mesmas condições das amostras), com intuito de eliminar possíveis interferências do equipamento.

4.2.10 Teste de Pozolanicidade pelo método R³

A reatividade pozolânica das amostras do Ecat antes e após a moagem, foi avaliada através do método de teste rápido, relevante e confiável, denominado de R³, pois deriva da abreviatura em inglês “*Rapid, Relevant and Reliable*”. Este método foi desenvolvido inicialmente por Avet *et al.* (2016) e foi utilizado por outros pesquisadores (LI *et al.*, 2018; SNELLINGS *et al.*, 2018; SNELLINGS; SCRIVENER, 2016).

A base do método R³ é utilizar um sistema simplificado que simule o ambiente químico de uma mistura hidratante, que seja capaz de isolar a reação do material pozolânico com a do clínquer. O objetivo de simular o sistema é reproduzir o ambiente de reação do material pozolânico em uma mistura o mais próximo possível de um cimento real, porém sem realmente incorporar fases de hidratação do clínquer, pois isso introduz variabilidade de acordo com o clínquer utilizado. Para tanto, foi necessário produzir uma pasta contendo as amostras, a portlandita, água e com níveis de sulfato e álcalis ajustados (AVET *et al.*, 2016).

Na Tabela 8 estão apresentadas as quantidades de massas dos materiais que foram utilizados para a preparação das pastas para aplicação do método R³.

A relação entre a portlandita e o Ecat apresenta uma proporção de 3:1, pois desta maneira, a portlandita estará sempre em excesso e o principal fator que controla a cinética da reação é o material pozolânico, ou seja, o Ecat. A quantidade de sulfato de potássio e o hidróxido de potássio visam reproduzir o pH da solução e levar à formação de produtos de reação semelhantes às do cimento. A pasta não contém carbonato de cálcio, pois considera que não houve carbonatação, e uma relação água/sólido de 1,2, para fornecer água em excesso para as reações de hidratação e obter uma pasta fluida e homogênea.

Tabela 8 - Relação de massas dos materiais para a preparação das pastas

Materiais	Fórmula química	Quantidade (g)
Portlandita	Ca(OH) ₂	37,50
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	0,00
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	1,47
Hidróxido de potássio	KOH	0,32
Água	H ₂ O	60
Ecat	-	12,50

Fonte: AVET *et al.* (2016)

Na Figura 16 estão apresentados os reagentes utilizados para preparação das pastas, todos os reagentes apresentam alto grau analítico.

Figura 16 – Reagentes utilizados na preparação das pastas para aplicação do método R³



Fonte: A autora (2020)

A preparação das pastas consistiu na pesagem de todos os materiais sólidos e da água deionizada, conforme as respectivas massas apresentadas na Tabela 8.

As misturas foram realizadas em um agitador da *Hamilton Beach* modelo *HMD 200*, durante 2 min em velocidade baixa (14000 rpm, conforme descrição do fabricante), utilizando um becker de polipropileno de 200 ml como recipiente. A reatividade das pastas foi avaliada através da liberação de calor de hidratação por calorimetria isotérmica e pela resistência à compressão axial. Como critério de comparação da reatividade do Ecat, foi produzida uma pasta com pó de quartzo, por ser um material não pozolânico.

Para a calorimetria isotérmica, foi transferida cerca de 4 g da pasta para as ampolas de vidro, lacradas e posicionadas no calorímetro isotérmico de 8 canais da *TA Instruments*, com precisão de $20 \mu W$. Para cada ampola com amostra, foi utilizada uma ampola de referência com areia quartzosa, com capacidade calorífica de $11,13 J/^{\circ}C$. A massa da amostra colocada na ampola foi determinada com base no calor específico dos reagentes e do Ecat. As pastas permaneceram no calorímetro por 7 dias (168 h) a $40^{\circ}C$, conforme método de (AVET *et al.*, 2016).

Para a análise por resistência a compressão axial, foram moldados 06 (seis) corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 1,84 cm e 2,76 cm de altura (Figura 17), utilizando a mesma mistura produzida para a calorimetria isotérmica. Os corpos de prova permaneceram em temperatura ambiente até completarem a idade de 28 dias. As rupturas dos corpos de prova

foram realizadas em uma prensa *Multitest 5-i da Mecmesin* com capacidade de carga de 5 kN e velocidade de aplicação de 0,1 mm/min.

Figura 17 - Corpos de prova das pastas R³ nas fôrmas cilíndricas



Fonte: A autora (2020)

A resistência à compressão axial das pastas produzidas pelo método R³ foi determinada através da Equação 2, com os resultados expressos em MPa.

$$R_c = \frac{F_c}{\pi \times r^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

R_c = Resistência à compressão axial em MPa;

F_c = Carga máxima aplicada no ensaio, em N;

r = raio do corpo de prova, em mm.

4.2.11 Avaliação do risco ambiental por ensaio de lixiviação e solubilização

A avaliação do risco ambiental do CPP e das amostras do Ecat (E0, E3 e E10) foi realizada através dos ensaios de lixiviação e solubilização. O ensaio de lixiviação consiste em determinar a capacidade de transferência de substâncias inorgânicas presentes no resíduo sólido para o meio líquido extrator, classificando o material analisado como perigoso (classe I), ou não perigoso (classe II) (ABNT, 2004a). Já o ensaio de solubilização permite diferenciar os resíduos por classe, sendo classe II A – não inerte e classe II B – inerte (ABNT, 2004a). Assim, após a obtenção dos extratos, foi feita a análise da concentração dos elementos presentes na solução, para comparar com os limites estabelecidos nas Normas ambientais vigentes.

O método utilizado para o ensaio de lixiviação foi uma adaptação da NBR 10005 - *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos* (ABNT, 2004d) e da TCLP 1311- *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (US-EPA, 1992). Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza analítica. Água ultrapura, obtida a partir de um sistema *Milli-Q (Master System, MS2000 - Gehaka)* foi empregada para preparar todas as soluções e padrões. As vidrarias e utensílios foram descontaminadas por imersão em solução de ácido nítrico p.a (*Merck*, 65%) a 10% por 24 horas e enxaguados em água ultrapura antes do uso.

Inicialmente foi necessário avaliar a solução de extração a ser utilizada no ensaio de lixiviação, determinada a partir do pH da amostra. Para isso, misturou-se 5 g do material com 96,5 mL de água ultrapura, a mistura ficou em agitação por 5 minutos em um agitador termomagnético (Figura 18.a)). Após esse período, o pH da mistura foi medido com auxílio de um pHmetro de bancada da *Mettler Toledo* (Figura 18.b)), caso o pH fosse menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução de extração nº 1 (ABNT, 2004d). Caso contrário, são adicionados 3,5 mL de HCl 1N, o sistema é homogeneizado, coberto com vidro de relógio, aquecido a 50 °C durante 10 min, esfriado e então o pH é novamente medido. Se o pH for menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução de extração nº 1. Caso contrário, usa-se a solução nº 2 (ABNT, 2004d).

Para a amostra do CPP, após o resfriamento, o pH da mistura permaneceu maior que 5,0. Definindo conforme NBR 10005/04 a solução extratora nº2 (5,7 mL de ácido acético glacial e 994,3 mL água ultrapura, com $\text{pH} = 2,88 \pm 0,05$). Já para as amostras do Ecat (E0, E3 e E10), após o resfriamento o pH das misturas ficou menor que 5,0, definindo, portanto, a solução extratora nº1 (5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de NaOH 1N e 930 mL água ultrapura, com $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$).

Em frasco Erlenmeyer de 250 mL, foram colocadas 10g da amostra e 200 mL da solução extratora, conforme determinação da norma que define uma quantidade de solução 20 vezes maior que a quantidade de amostra (proporção 1:20). As amostras foram feitas em triplicatas. As misturas foram mantidas em agitação mecânica em um *shaker* (Marconi, MA 420) (Figura 18.d)), com rotação de 230 ± 2 rpm por 22 ± 2 horas ininterruptas e temperatura de 25 ± 2 °C. Uma adaptação da norma foi necessária nos parâmetros de rotação e tempo, devido ao sistema de agitação utilizado ser diferente, e o tempo por uma questão de logística na análise. Essa adaptação já foi utilizada anteriormente por outros pesquisadores (DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Após o período de agitação, os lixiviados foram filtrados em filtro de seringa de fibra de vidro da marca *Analítica* (Figura 18.c)), isento de resinas e porosidade de 1µm. As soluções filtradas foram acondicionadas em tubos Falcon previamente descontaminados e mantidas refrigeradas para conservar suas características até a análise. As soluções filtradas foram

acidificadas usando solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% antes da análise no ICP-OES (DAI *et al.*, 2018). A acidificação da amostra tem o objetivo de disponibilizar o analito em solução e à escolha do percentual de acidez visa preservar a vida útil do sistema de introdução da amostra no equipamento (SANTOS, 2021).

Figura 18 - Procedimento para o ensaio de lixiviação



Fonte: A autora (2021)

As análises das soluções lixiviadas foram realizadas no Laboratório de Cimentação (LabCim) do CIEnAM/UFBA, em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES) (ICPE-9800, Shimadzu, version 1.03) equipado com nebulizador *Sea spray*, câmara de nebulização ciclônica e tocha de quartzo.

Inicialmente foi feita uma análise qualitativa na solução lixiviada, com o intuito de verificar todos os possíveis elementos presentes nas amostras e as estimativas de concentrações. A partir da análise qualitativa foi possível verificar as melhores linhas espectrais com a verificação de interferências e maior sensibilidade, e determinar a faixa de concentração de cada elemento através da análise estatística feita no software do equipamento utilizando a ferramenta “*Development Assistant*”. No software, a faixa de concentração foi determinada da seguinte maneira: O limite máximo (Upp) é cinco vezes (5x) a concentração máxima do determinado elemento encontrado na análise qualitativa, enquanto o limite mínimo (Low) é o valor da concentração máxima dividido por 10.

O método adotado para a análise quantitativa foi elaborado utilizando a ferramenta do software de análise estatística. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para cada elemento foi determinado pelo equipamento, através do método adotado. Para a quantificação dos elementos avaliados (Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, V e Zn) foram realizadas curvas de calibração, conforme parâmetros indicados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros das curvas analíticas para a quantificação dos elementos

Linhas espectrais (nm)	Elementos	Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)	R ²	LD* (3σ/s) (mg.L ⁻¹)	LQ* (10 σ/s) (mg.L ⁻¹)
205,552	Cr	0,0 – 5,0	0,9993	0,0002	0,0006
213,598	Cu	0,0 – 5,0	0,9991	0,0029	0,0097
238,204	Fe	0,0 – 5,0	0,9991	0,0003	0,0011
231,604	Ni	0,0 – 5,0	0,9990	0,0004	0,0012
206,833	Sb	0,0 – 5,0	0,9990	0,0018	0,0060
311,071	V	0,0 – 5,0	0,9998	0,0003	0,0009
213,856	Zn	0,0 – 5,0	0,9967	0,0143	0,0475

* limite de detecção (LD) (3σ/s) e limite de quantificação (LQ) (10σ/s), fornecidos pelo próprio equipamento

As soluções padrão de cada um dos elementos foram preparadas a partir de sucessivas diluições de padrões da marca *SpecSol* de 1000 ppm, utilizando água milli-Q. As curvas de calibração foram preparadas contendo 7 pontos de concentrações conhecidas, sendo eles: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 5,0 mg.L⁻¹ para cada elemento analisado. Os pontos de concentração das curvas foram definidos com base na análise qualitativa e nos valores permitidos pelas normativas ambientais utilizadas como critério de comparação.

Para cada série de amostras analisada, foi realizada uma prova em branco para verificar se não houve contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra (ABNT, 2004d).

O procedimento para obtenção do extrato solubilizado foi uma adaptação da NBR 10006:2004 - *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos*. O ensaio foi realizado apenas nas amostras do Ecat (E0, E3 e E10), pois ocorrerá a hidratação quando o cimento anidro entrar em contato com água. Em béqueres de vidro, foram colocadas 10 g de amostra e 40 mL de água milli-Q (proporção 1:4), feitas em duplicatas. A NBR 10006/04 recomenda que coloque 250 g da amostra e seja adicionado 1000ml de água, no entanto, para diminuir a geração de resíduos e consumo de materiais, a quantidade de amostra foi reduzida, mantendo a proporção.

As misturas foram mantidas em repouso por 7 dias, em temperatura ambiente. Atingido o período de repouso, as soluções foram filtradas em filtro de seringa de fibra de vidro (isento de resinas e porosidade de 1µm) e acondicionados em tubos Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10% por 24 h.

Os extratos solubilizados foram acidificados com solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% (SANTOS, 2021) e mantidos refrigerados até a análise no ICP-OES, seguindo o mesmo procedimento utilizado para analisar os extratos lixiviados.

4.3 ETAPA II – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

Para avaliar a influência do tempo de moagem do Ecat na hidratação das pastas de cimento, o estudo foi realizado com todas as amostras do Ecat moídas em diferentes tempos (E0, E1, E3, E5 e E10), mantendo fixo o teor de substituição em 15% na massa de cimento e a relação água/sólidos igual a 0,5.

A escolha do percentual de substituição foi baseado em alguns estudos (LEMOS; CUNHA; DWECK, 2017; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007; SILVA, 2015) que apontaram a faixa de 10 a 20% como sendo o teor ótimo de substituição, considerando que nessa faixa, não altera significativamente as propriedades gerais da pasta, e em alguns casos, melhora a resistência a compressão.

As pastas contendo as amostras do Ecat com diferentes tempos de moagem, foram analisadas através de ensaios por calorimetria isotérmica, difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análises térmicas por TG/DTG e DTA.

4.3.1 Calorimetria Isotérmica

A análise das reações iniciais das pastas foi realizada por calorimetria de condução isotérmica durante as primeiras 72h de hidratação, em temperatura constante a 30°C. Os ensaios foram realizados em um calorímetro isotérmico da *TAM Air - TA instruments*, com precisão de 20 μ W e oito canais de medição de câmara dupla: uma câmara contendo a amostra e na outra a referência inerte, ambas apresentando a mesma capacidade calorífica inicial, conforme recomendação do fabricante. A referência inerte utilizada foi uma areia quartzosa seca (WADSÖ, 2002).

Para cada medição, as pastas foram misturadas por 2 minutos, seguindo o método utilizado por outros pesquisadores (SONG et al., 2019; VITORINO; TOLEDO FILHO; DWECK, 2018). Posteriormente foram posicionadas no equipamento, com duração de aproximadamente 5 min após o contato do cimento com a água. Antes da mistura, todos os materiais foram previamente mantidos na temperatura do ensaio em estufa ($30 \pm 1^\circ\text{C}$), para minimizar a perturbação térmica.

A Equação 3, foi utilizada para determinar a quantidade de areia necessária, para ter uma capacidade calorífica equivalente a 6g da pasta. A capacidade calorífica inicial das pastas

foi calculada, a partir de sua composição. O calor específico de cada material (i), na temperatura de ensaio, foi adotado de acordo com a literatura, conforme Tabela 10.

$$m_R = \frac{\sum m_i \cdot c_{p,i}}{c_{p,R}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

m_R = massa da referência em g;

m_i = massa de cada componente da pasta em g,

$c_{p,i}$ = calor específico de cada componente da pasta em J/gK;

$c_{p,R}$ = calor específico da referência em J/gK.

Tabela 10 - Calor específico dos materiais utilizados

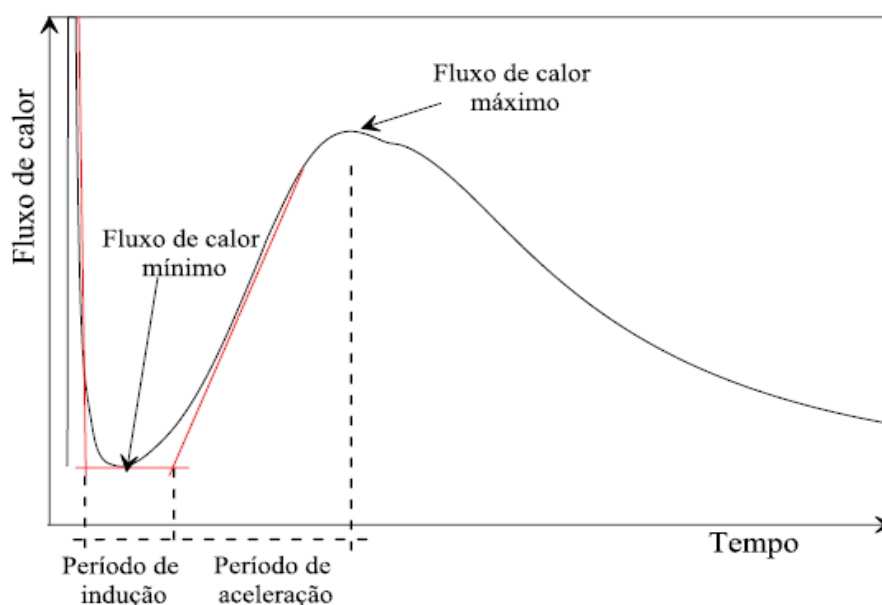
Material	Calor específico (J/gK)	Referência
Cimento	0,78	(PERRY; GREEN; MALONEY, 1997)
Água	4,18	(WADSÖ, 2005)
Areia	0,80	(PERRY; GREEN; MALONEY, 1997)
Ecat	1,08*	(PERRY; GREEN; MALONEY, 1997)

*Média ponderada da sílica e alumina

Todas as reações de hidratação do cimento são exotérmicas, de maneira que é possível monitorar as taxas de reação por meio da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação.

A Figura 19 mostra uma representação esquemática para determinar os períodos iniciais do processo de hidratação, obtidos por meio da curva de fluxo de calor normalizada pela massa de cimento. Três tangentes foram desenhadas na curva de fluxo de calor. O limite do período de indução foi obtido pela interseção das retas tangentes ao trecho linear decrescente do período de pré-indução e ao trecho crescente do período de aceleração, com a reta horizontal tangente ao ponto de mínimo fluxo de calor do período de indução (VITORINO; TOLEDO FILHO; DWECK, 2018).

Figura 19 - Representação esquemática para obtenção dos parâmetros de hidratação



Fonte: Adaptado de Rocha (2015)

Além disso, o fluxo de calor também pode fornecer informações relacionadas ao comportamento de pega das pastas (HU; GE; WANG, 2014). O procedimento para determinar o tempo inicial e final de pega de cada pasta, foi obtido com base na primeira derivada da curva do fluxo de calor no tempo ($d(q)/d(t)$). O início do tempo de pega é definido como o momento em que a curva da derivada atinge o valor máximo, neste ponto, o aumento na taxa de calor é mais rápido. O final do tempo de pega corresponde ao momento em que a curva da derivada cai para zero, ou seja, quando o fluxo máximo de calor é atingido (HU; GE; WANG, 2014).

4.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

Para a análise por difratometria de raios X, as pastas foram preparadas e conservadas em sacos de polietileno selados até completarem as idades de 3 e 28 dias respectivamente. Entretanto, como não foi possível realizar o ensaio logo após atingir a idade, a hidratação das pastas foi interrompida.

O método utilizado para interromper as reações de hidratação das pastas, seguiu os procedimentos definidos pela RILEM TC - 238 SCM (SNELLINGS *et al.*, 2018), o qual foi elaborado por pesquisadores pertencentes ao Comitê Técnico de Materiais Cimentícios Suplementares. O método é baseado na troca de solventes, ou seja, a água livre presente nas pastas é primeiramente substituída por um solvente orgânico miscível em água e, posteriormente, o solvente é removido por evaporação (SNELLINGS *et al.*, 2018).

Conforme a RILEM TC - 238 SCM, para a remoção da água livre, as pastas de cimento foram maceradas dentro de outro saco, com o auxílio de um pistilo. Em seguida, 3g da amostra foi imerso em 100 ml de isopropanol (> 95% de pureza), a mistura permaneceu imersa por 15 minutos. Atingido esse tempo, a solução foi filtrada em filtro de papel (para análise qualitativa) utilizando o filtro Büchner a vácuo. Após a filtração da suspensão, o material sólido foi lavado uma vez com 20 ml de isopropanol e mais duas vezes com 20 ml de Éter dietílico. Por fim, o material sólido retido no papel de filtro foi colocado em um vidro de relógio e levado para a secagem por 8 min na estufa a 40 °C.

As amostras após secagem foram colocadas novamente em sacos de polietileno selados, e armazenadas com cal sodada e silica gel para evitar absorção de CO₂ e umidade, até a realização das análises. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições e equipamento utilizado na análise dos materiais, conforme descrito na seção 4.2.7.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras das pastas com hidratação interrompida nas idades de 3 e 28 dias, conforme procedimento definidos pela RILEM TC - 238 SCM (SNELLINGS *et al.*,2018), foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro da *Perkin Elmer*. As pastilhas foram preparadas diluindo as amostras em KBr e os espectros coletados numa faixa de número de onda de 4000-450 cm⁻¹. As análises foram feitas no Laboratório Multitarefa (LabMulti) do CIEnAm/UFBA.

4.3.4 Análises Térmicas por TG/DTG

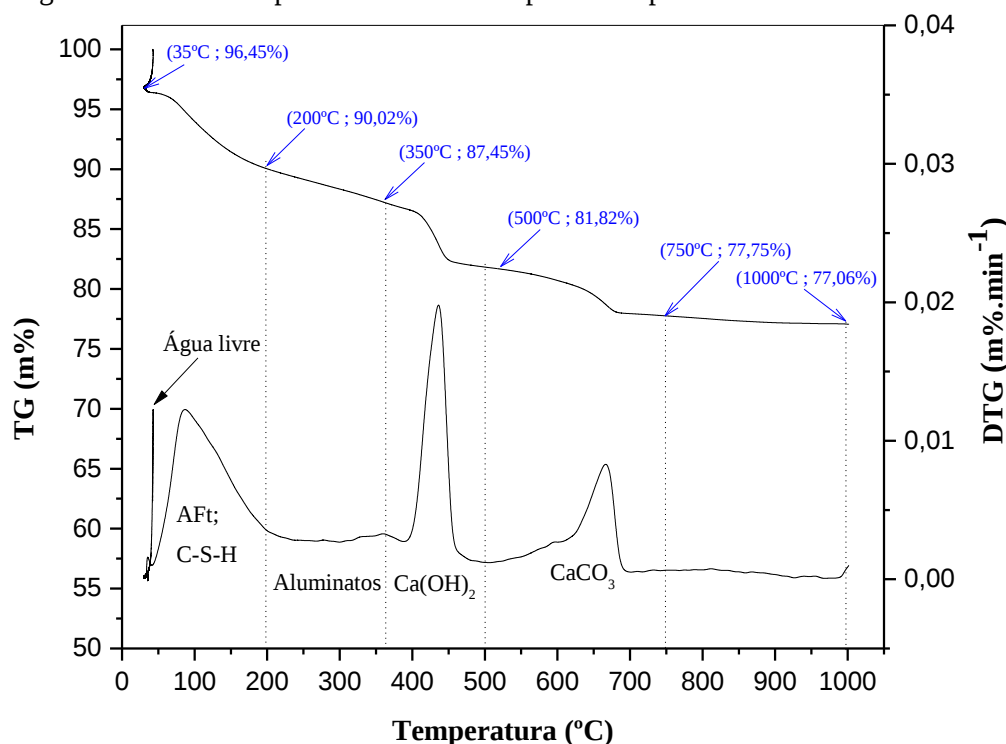
As análises térmicas por TG/DTG foram realizadas na Escola de Química da UFRJ. Para os ensaios de análises térmicas as pastas foram misturadas e mantidas em sacos de polietileno selados desde sua preparação até o ensaio, para evitar troca de CO₂ ou umidade com o ambiente. As misturas foram realizadas manualmente por ação de cisalhamento manual externo por cerca de 2 minutos.

As pastas foram analisadas com idades iniciais de 3 dias (mesma idade da calorimetria isotérmica) e após 28 dias, para verificar a influência da moagem na pozolanicidade do material. Atingidas as respectivas idades, uma alíquota da amostra foi retirada e moída manualmente dentro de outro saco de polietileno fechado, para obtenção de um pó homogêneo. Para cada análise, usou-se aproximadamente 10 ± 2 mg da amostra.

As análises térmicas das pastas foram realizadas em um equipamento da marca *TA Instruments* modelo *STD Q600*, utilizando o nitrogênio como gás de purga com vazão de 100 ml/min, taxa de aquecimento de 1°C/min até 35°C, permanecendo por 1 hora nesta temperatura para eliminação de água livre, seguindo-se aquecimento a 10°C/min até 1000°C, seguindo o mesmo procedimento realizado por Dweck et al. (2017).

Os resultados obtidos foram analisados com auxílio do software *TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.7A*. A Figura 20 apresenta um termograma típico com as curvas de TG e DTG para uma pasta de cimento classe especial com idade de 28 dias. As curvas TG tiveram suas massas normalizadas para porcentagem e as curvas DTG apresentada com valores positivos.

Figura 20 - Curvas típicas de TG e DTG para uma pasta de cimento com 28 dias



Na curva DTG é possível perceber três picos característicos das reações de decomposição ocorridas durante a análise térmica e as faixas de temperatura de sua ocorrência. Para quantificação dos produtos presentes nas pastas, a curva DTG é utilizada para identificar as temperaturas referentes às perdas de massa da curva TG. O Quadro 5 mostra resumidamente as reações que ocorrem em cada temperatura apontada na Figura 20.

Quadro 5 - Reações ocorridas nas temperaturas analisadas na curva TG

Temperatura	Reação
35 °C	A perda de massa obtida após a isoterma de 1h, permite verificar a água livre presente na amostra, e com isso, as perdas posteriores são quantificadas como água quimicamente combinada.
200 °C	Até essa temperatura a perda de massa é atribuída à desidratação da etringita (fase AFt) e do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; DWECK et al., 2009, 2013).
350 °C	A continuidade da perda de massa até 350 °C está relacionada com a desidratação dos aluminatos (C-A-S-H e C-A-H).
500 °C	Final do pico referente a perda de massa da desidroxilação do hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂). Entretanto essa temperatura pode variar para as amostras contendo Ecat.
750 °C	Final do pico referente a perda de massa da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO ₃) (DWECK et al., 2013, 2017; SILVA et al., 2015).
1000 °C	Resíduo final ou massa calcinada contendo apenas os óxidos que não se decompõem até essa temperatura.

Na quantificação dos produtos hidratados presente nas pastas, foi utilizada a perda de massa na curva TG, nos intervalos delimitados pelos seus respectivos picos na curva DTG. No intervalo de 35° a 350 °C, a perda de massa dos compostos hidratados (AFt, C-S-H, C-A-S-H e C-A-H), seus picos se sobrepõem, sendo difícil a identificação isoladamente na curva DTG e quantificação das fases separadas. As fases do CH e CaCO₃ foram quantificadas utilizando a perda de massa referente a seus respectivos picos.

A massa calcinada em temperatura de 1000 °C, contendo apenas os óxidos que não se decompõem foi utilizada para realizar as correções na quantificação dos produtos hidratados. Visto que, quando se tem pastas de cimento hidratadas com composições iniciais diferentes, a maneira mais correta de comparar os resultados é transformando para a mesma base de composição final.

O princípio do método de correção em base a massa calcinada proposto por Dweck *et al.* (2009, 2013) é a massa de referência de composição. Considerando que, a massa calcinada de uma pasta hidratada contendo apenas cimento e água, em 1000°C terá a mesma composição de óxidos do cimento anidro também calcinado nas mesmas condições, pois toda água e CO₂ presente na amostra foram eliminados.

As pastas com substituição parcial do cimento pelo resíduo contêm na massa calcinada, além dos óxidos do cimento, também os do resíduo. Por conta disso, para critério de comparação todas as curvas termogravimétricas das pastas foram corrigidas com base na massa calcinada do cimento (DWECK *et al.*, 2009, 2013, 2017) aplicando-se a Equação 4.

$$TG_{corrigido} = TG_{conv} \times \frac{M_{c,cim}}{Y \cdot M_{c,pasta}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$TG_{corrigido}$ = valores da curva do TG em base a massa inicial do cimento;

$TG_{conv.}$ = valores da curva do TG em base a massa inicial da pasta;

$M_{c,cim}$ = % massa calcinada do cimento anidro (CPP) a 1000 °C;

$M_{c,pasta}$ = % massa calcinada da pasta a 1000 °C;

Y = % de óxidos de cimento na massa calcinada da amostra (obtido pela Equação 5)

$$Y = \frac{\%_{cim} \cdot M_{c,cim}}{(\%_{cim} \cdot M_{c,cim} + \%_{Ecat} \cdot M_{c,Ecat})} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

$\%_{cim}$ = % teor de cimento na pasta;

$M_{c,cim}$ = % massa calcinada do cimento anidro (CPP) a 1000 °C;

$\%_{Ecat}$ = % teor de Ecat na pasta

$M_{c,Ecat}$ = % massa calcinada da amostra do Ecat a 1000 °C;

A correção das curvas termogravimétricas estabelece uma base comparativa entre as análises de pastas contendo teores de substituição do cimento pelo resíduo. Esta correção permite, por exemplo, verificar a formação de fases C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t) e a diminuição no teor de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) pela atividade pozolânica do Ecat sem a influência causada pelo cimento substituído (SOUSA, 2019).

4.4 ETAPA III - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO E O TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

A partir do estudo feito na Etapa II, para dar continuidade a pesquisa foram escolhidas três amostras do Ecat (E0, E3 e E10). A estratégia para a escolha das amostras do Ecat, foi avaliar a influência do resíduo com granulometria maior (E0) que a do cimento (CPP), uma muito próxima (E3), e a outra com granulometria menor (E10). Daí então, para cada amostra do Ecat, foi avaliado o teor de substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, mantendo a relação de água/sólidos igual a 0,5.

Na Tabela 11, estão apresentadas as quantidades de materiais utilizadas para a preparação das pastas. As pastas de cada lote do Ecat, foram produzidas em quantidades suficientes para que a mesma mistura fosse analisada nos ensaios de calorimetria, DRX, TG/DTG e resistência mecânica.

Tabela 11 - Relação das massas dos materiais para a preparação das pastas

Nomenclatura das pastas	Massa dos materiais (g)				
	CPP	E0	E3	E10	Água
REF	400	-	-	-	200
E0-10%	360	40	-	-	200
E0-20%	320	80	-	-	200
E0-30%	280	120	-	-	200
E0-40%	240	160	-	-	200
E3-10%	360	-	40	-	200
E3-20%	320	-	80	-	200
E3-30%	280	-	120	-	200
E3-40%	240	-	160	-	200
E10-10%	360	-	-	40	200
E10-20%	320	-	-	80	200
E10-30%	280	-	-	120	200
E10-40%	240	-	-	160	200

Fonte: A autora (2021)

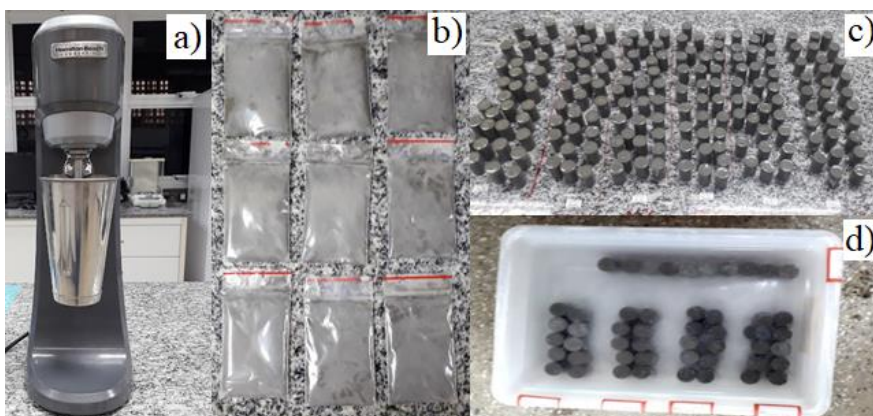
O procedimento para preparação das pastas seguiu a mesmo método utilizado por Maciel *et al.*, (2023), realizado em um misturador da *Hamilton Beach* modelo HMD 200 (FANN) (Figura 21.a)), seguindo os seguintes passos: 1) adicionar a água deionizada; 2) adicionar material anidro já homogeneizado; 3) misturar durante 1 min a 21.000 rpm; 4) 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; 5) misturar novamente durante 1 min a 14.000 rpm.

Após o preparo das misturas, seguiu o procedimento para preparação dos diferentes ensaios. Para a calorimetria isotérmica, 6 g das pastas foram colocadas nas ampolas de vidro com auxílio de uma seringa (50 ml), posteriormente lacradas e posicionadas do calorímetro da *TAM Air - TA instruments*, com aproximadamente 5 min após o contato do cimento com a água. A metodologia utilizada seguiu a mesma descrita na *seção 4.3.1*, com distinção apenas no método de mistura mecanizada das pastas.

Para as análises por DRX e TG/DTG, as pastas foram colocadas em sacos de polietileno (Figura 21.b)) e mantidas seladas desde a preparação até completar a idade de 28 dias. Atingido a idade, foi preciso parar a hidratação das pastas conforme procedimentos definidos pela RILEM TC-238 (SNELLINGS *et al.*, 2018).

Para a resistência à compressão, as pastas foram colocadas em pequenos moldes cilíndricos (1,84 x 2,76 cm) (Figura 21.c)), desmoldadas após 24 h e submetidas à cura submersa em água (Figura 21.d)) saturada com cal hidratada até completarem as idades de ensaio de 3, 28 e 91 dias.

Figura 21 –Preparação das pastas de cimento para os ensaios.



Fonte: A autora (2021)

4.4.1 Caracterização das pastas de cimento

A composição mineralógica das pastas foi determinada utilizando um difratômetro de raios-X *Bruker-D8* com $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA), com varredura $2\theta = (5 \text{ a } 60^\circ)$ e a uma velocidade de $0,02^\circ$ por segundos. A identificação das fases cristalina foi feita através do software *Highscore plus*, a partir de fichas cristalográficas existentes nos seguintes bancos de dados *Crystallography Open Database – COD* e *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*. O refinamento por Rietveld foi realizado usando o software *GSAS II*.

As análises térmicas por TG/DTG foram realizadas em um equipamento modelo *DTG-60H* da *Shimadzu*, no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UFBA. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 25 a 1000°C sob fluxo constante de nitrogênio de 50 mL/min, utilizando-se uma isoterma a 35°C durante 1 h, para a retirada da água livre. Para cada ensaio, utilizou-se aproximadamente 10 ± 3 mg da amostra em cadinho de platina.

4.4.2 Resistência à compressão das pastas

A análise da resistência à compressão axial das pastas com o E0, E3 e E10 com diferentes teores de substituição (0, 10, 20, 30 e 40%) nas idades de 3, 28 e 91 dias, foi realizado a partir de adaptações da NBR 7215/19 - *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estruturas (Timoshenko) na Escola Politécnica da UFBA, utilizando uma máquina universal da marca *INSTRON*, modelo 1000 HDX com capacidade de carga de 1000 kN e velocidade de carregamento de $0,5 \text{ MPa/s}$. Para cada composição e idade, foram moldados 05 (cinco) corpos de prova cilíndricos de $1,84 \times 2,76$ cm (diâmetro x altura). Posteriormente, após 24 h os corpos de prova foram desmoldados e

submetidas à cura submersa em água saturada com cal hidratada até completarem as idades de ensaio de 3, 28 e 91 dias.

O cálculo da resistência à compressão axial foi feito através da Equação 6.

$$F_c = \frac{F}{\pi \times r^2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

F_c = resistência à compressão axial em MPa;

F = força máxima obtida no ensaio, em N;

r = raio do corpo de prova, em mm.

4.5 ETAPA IV - ANÁLISE DE RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO E/OU SOLUBILIZAÇÃO DO ECAT NAS PASTAS DE CIMENTO

As pastas contendo o E0, E3 e E10 com diferentes teores de substituição (10, 20,30 e 40%) e a referência aos 28 dias de hidratação, foram analisadas através dos ensaios de lixiviação e solubilização.

4.5.1 Ensaio de lixiviação das pastas

O ensaio de lixiviação foi aplicado para avaliar o risco ambiental das pastas contendo as amostras do Ecat. O experimento 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).

A primeira etapa consistiu na determinação da solução de extração a ser utilizada no ensaio de lixiviação, determinada a partir do pH da amostra. Nesse processo, as pastas foram retiradas dos sacos de polietileno e maceradas com auxílio de pistilo e almofariz de porcelana, até a obtenção de um pó homogêneo com partículas menores que 9,5 mm, conforme a NBR 10005 (ABNT, 2004). Em seguida, misturou-se 5 g do material com 96,5 mL de água ultrapura, a mistura ficou em agitação por 5 minutos em um agitador termomagnético. O pH da solução foi medido com auxílio de um pHmetro de bancada da *Mettler Toledo*. Todas as amostras de pasta de cimento, ficaram com o pH maior que 5,0 ($\text{pH} > 5,0$), seguindo a norma adicionou-se 3,5 mL de ácido clorídrico (HCl 1N) e a mistura foi aquecida a 50°C durante 10 minutos no agitador termomagnético. Após resfriamento, mediu-se novamente, permanecendo o $\text{pH} > 5,0$. Definindo conforme NBR 10005/04 a solução extratora nº2 (5,7 mL de ácido acético glacial e 994,3 mL água ultrapura, com $\text{pH} = 2,88 \pm 0,05$).

Na etapa seguinte as pastas maceradas foram misturadas à solução extratora na proporção de 1:20 e submetida à agitação mecânica em um *shaker* (Marconi, MA 420) com velocidade de 230 rpm, durante 22±2 h a 25 °C. A mistura foi então filtrada em filtro seringas com porosidade de 1 µm e condicionada em tubos tipo Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10 % por 24 h. As soluções filtradas constituem a amostra do lixiviado, cujo pH foi medido. As amostras foram mantidas refrigeradas de forma a conservar suas características até que fossem submetidas às análises para determinação e quantificação dos elementos lixiviados.

As soluções filtradas foram acidificadas com solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2%. A acidificação da amostra tem o objetivo de disponibilizar o analito em solução e à escolha do percentual de acidez visa preservar a vida útil do sistema de introdução da amostra no equipamento (SANTOS, 2021).

As análises das soluções lixiviadas foram realizadas no Laboratório de Cimentação (LabCim) do CIEnAM/UFBA, em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado -ICP – OES (ICPE-9800, Shimadzu, version 1.03).

Os elementos avaliados (Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, V e Zn), as condições operacionais do equipamento, as linhas de emissão selecionadas e as curvas de calibração para cada elemento foram as mesmas utilizadas na análise dos materiais de partida, feita na Etapa I desta pesquisa, conforme descrita na seção 4.2.11.

4.5.2 Determinação da taxa de retenção

Para avaliar a eficiência da solidificação e estabilização do Ecat nas pastas, a taxa de retenção (R), foi calculada através da composição química determinada pela Fluorescência de raios-X (FRX) antes e depois do ensaio de lixiviação, conforme a Equação 7.

$$R = \frac{\% \text{ Óxidos após lixiviação}}{\% \text{ Óxidos antes lixiviação}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Os dados obtidos pelo FRX, foram utilizados sem a correção por perda ao fogo, pois devido a lixiviação do cálcio, os elementos após a lixiviação tendem a ser majorados, este efeito seria ampliado com a correção (SOUSA, 2019).

4.5.3 Ensaio de solubilização das pastas

O procedimento para obtenção do extrato solubilizado das pastas foi uma adaptação da NBR 10006:2004 - *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos*. Em béqueres de vidro, foram colocadas 10 g de amostra e 40 mL de água milli-Q (proporção 1:4), feitas em duplicatas. A NBR 10006/04 recomenda que coloque 250 g da amostra e seja adicionado 1000ml de água, no entanto, para diminuir a geração de resíduos, a quantidade de amostra foi reduzida, mantendo a proporção.

As misturas foram mantidas em repouso por 7 dias, em temperatura ambiente. Atingido o período de repouso, as soluções foram filtradas em filtro de seringa de fibra de vidro (isento de resinas e porosidade de 1 μ m) e acondicionadas em tubos Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10% por 24 h.

Conforme recomendação da norma (ABNT, 2004), para a análise de metais, deve ser feita a acidificação das amostras. Os extratos solubilizados foram acidificados com solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% (SANTOS, 2021) e mantidos refrigerados até a análise no ICP-OES, seguindo o mesmo procedimento utilizado para analisar os extratos lixiviados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

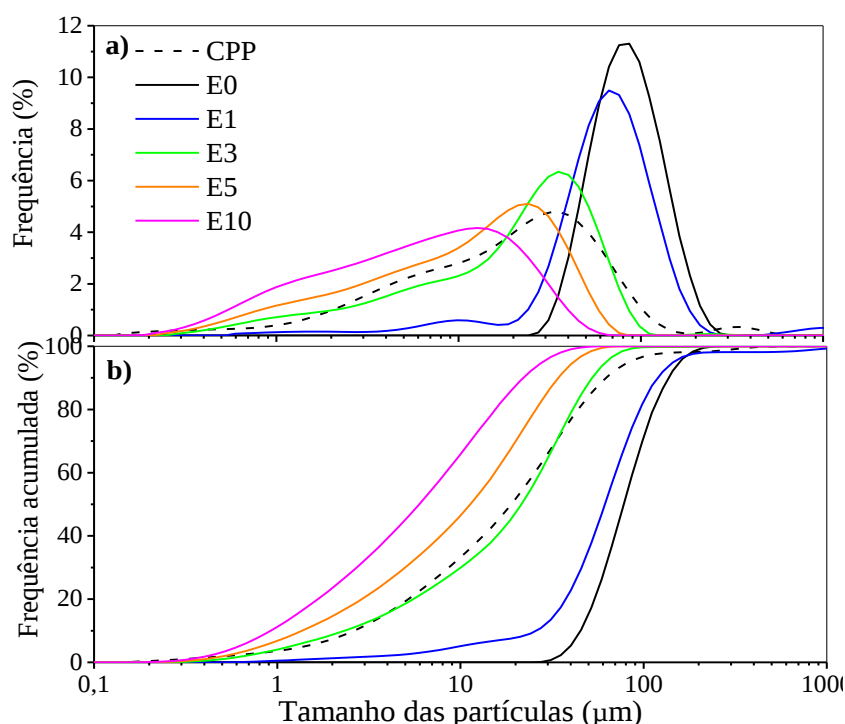
5.1 ETAPA I - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E INFLUÊNCIA DA MOAGEM NAS PROPRIEDADES DO ECAT

Em um processo de moagem de alta energia pode ocorrer reações químicas induzidas pela absorção direta de energia mecânica, resultando no termo também conhecido como *mecanoquímica* (PAVEGLIO, 2013). Por conta disso, para investigar se durante o processo de moagem do Ecat ocorreu algum tipo de reação química que acarretasse alterações nas suas propriedades, a caracterização do Ecat foi realizada antes e após a moagem, conforme resultados estão apresentados a seguir.

5.1.1 Distribuição do tamanho das partículas dos materiais

A Figura 22 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas do cimento (CPP) e das amostras do Ecat em diferentes tempos de moagem (E0, E1, E3, E5 e E10), obtidas por granulometria a laser. Para uma melhor visualização de cada amostra do Ecat, foram utilizadas linhas em cores diferentes. Estas cores foram mantidas, como padrão para todas as figuras.

Figura 22 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos materiais.



As curvas de distribuição de frequência (Figura 22.a) mostram como as partículas estão distribuídas, observa-se que o E0 apresenta uma curva mais estreita, com os diâmetros variando em menor intervalo, indicando maior uniformidade de tamanhos da amostra. Para a amostra E1, não houve variação significativa, quando comparado ao E0. Já para as amostras moídas durante 3 a 10 min (E3, E5 e E10 respectivamente), bem como, a do CPP, observa-se o aumento do intervalo de variação dos diâmetros, o que favorece o melhor empacotamento das partículas.

Os resultados das curvas de frequência acumulada (Figura 22.b) mostrou que o E0 apresenta tamanho de partículas superior à do CPP, notado pelo afastamento à esquerda da curva. A moagem por mais de 3 minutos reduziu o tamanho das partículas, de modo que praticamente toda a granulometria do Ecat tornou-se menor que a do cimento.

Na Tabela 12 estão apresentados os parâmetros D_{10} , D_{50} e D_{90} obtidos no ensaio de granulometria a laser, os valores mostram as dimensões das partículas abaixo das quais se situam 10%, 50% e 90% do volume do material, respectivamente. Além disso, também é mostrado o $D_{\text{médio}}$ (calculado pela média ponderada), e o percentual de redução do $D_{\text{médio}}$ das amostras do Ecat após a moagem.

Tabela 12 – Diâmetros específicos do CPP e Ecat antes e após a moagem

Amostra	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)	Redução (%)
CPP	1,93	18,65	67,45	26,18	-
E0	51,41	88,50	155,50	91,04	-
E1	29,33	69,83	136,66	87,22	4,20
E3	2,65	24,47	59,53	26,73	70,64
E5	1,55	12,85	38,90	15,93	82,50
E10	1,04	6,76	25,08	9,70	89,35

De acordo com a Tabela 12 observa-se que os diâmetros específicos das amostras E0 e E1 são significativamente maiores que o do CPP. Já para o Ecat moído por 3 minutos (E3), nota-se que os valores ficaram muito próximos e que as amostras moídas por 5 e 10 minutos, seus diâmetros tornaram-se inferiores ao do CPP. Quanto ao efeito da moagem, foi possível observar que o tempo influencia diretamente na redução do diâmetro médio das partículas. Para o tempo de 1 minuto a redução do diâmetro médio foi de apenas 4,20% enquanto para os outros tempos a redução foi respectivamente de 70,64%, 82,50% e 89,35%.

Os resultados evidenciaram que o método de moagem utilizado no moinho planetário foi eficiente na redução do tamanho das partículas em tempos relativamente curtos entre 3 a 10

minutos. O diâmetro médio obtido para a moagem do Ecat por 5 minutos (E5) foi semelhante ao encontrado por Borrachero *et al.* (2002) que realizaram a moagem do resíduo de FCC por 20 minutos em um moinho de bolas do tipo Gabrielli Mill-2 para aumentar sua reatividade.

5.1.2 Massa e Superfície específica

Na Tabela 13 estão apresentadas algumas propriedades físicas do CPP e das amostras do Ecat (E0, E1, E3, E5 e E10), sendo estas: As massas específicas, obtidas por picnometria a gás hélio, superfície específica e outras características texturais obtidas com a técnica de fisissorção de nitrogênio (N₂).

Tabela 13 - Propriedades texturais dos materiais

	Massa específica (g.cm ⁻³)	^a S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	S _{Langmuir} (m ² .g ⁻¹)	S _{ext} (t-plot) (m ² .g ⁻¹)	S _{micro} (t-plot) (m ² .g ⁻¹)	^b S _{poros} (m ² .g ⁻¹)	^b V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)
E0	2,747 ± 0,003	118,68	158,92	50,3	68,4	33,56	0,154
E1	2,761 ± 0,007	126,17	163,03	50,3	76,1	72,06	0,166
E3	2,757 ± 0,005	120,19	155,52	48,3	71,9	35,19	0,150
E5	2,784 ± 0,003	120,56	155,94	48,0	72,6	38,93	0,152
E10	2,793 ± 0,004	115,40	149,41	47,2	68,2	119,10	0,156
CPP	3,195 ± 0,006	< 5,0		-	-	-	-

^a Área superficial calculada pelo método B.E.T; ^b Área e volume total de poros calculados pelo método NLDFT

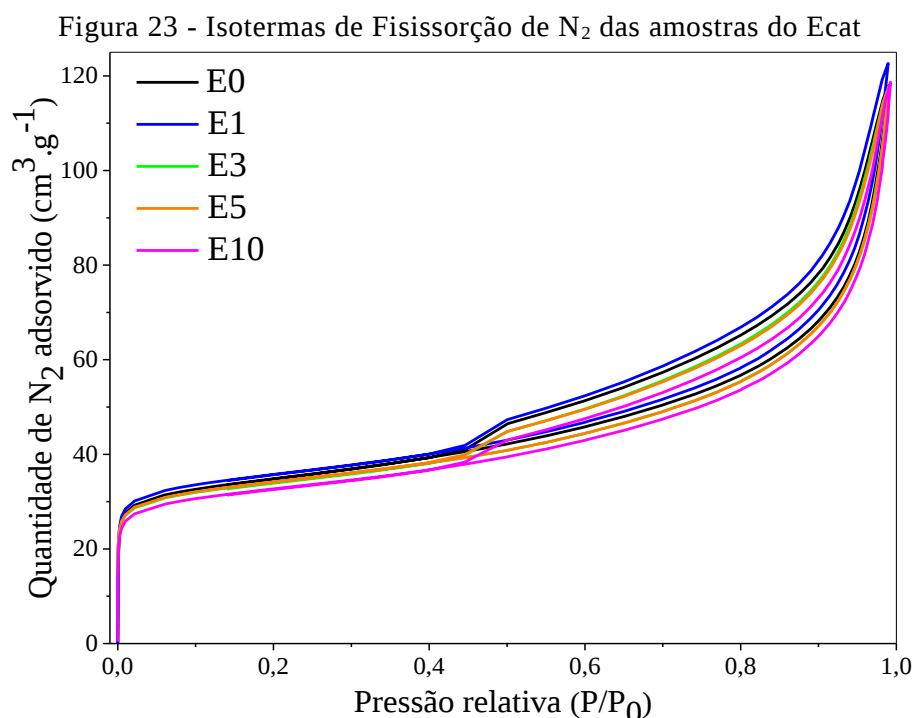
A partir dos dados apresentados na Tabela 13, observa-se que o cimento (CPP) apresenta massa específica maior que o resíduo. E que a moagem não acarretou mudanças significativas na densidade do Ecat, uma vez que a pequena variação entre os valores pode estar relacionada ao erro do próprio equipamento.

Analisando a área superficial específica (S_{BET}) das amostras do Ecat, obtidas pelo método B.E.T (*Brunauer, Emmett e Teller*) nota-se que houve um ligeiro aumento nas amostras moídas até 5 minutos, porém na amostra moída por 10 minutos houve um decréscimo ($\approx 2,7\%$) quando comparada ao E0. Embora a variação da área superficial entre o E0 e E10 tenha sido pequena e está dentro do erro experimental da técnica ($\leq 5\%$). No geral, espera-se que a redução do tamanho das partículas favoreça para o aumento da área superficial. Dessa maneira, a hipótese para a ocorrência da redução na área superficial do E10, é que tenha sido causada pela possível perda da porosidade interna do material em decorrência da moagem por maior tempo.

Além disso, a medição da área superficial específica foi realizada mediante a aplicação do método B.E.T, o qual se baseia na teoria de Langmuir, que construiu um modelo de adsorção em monocamada. Assim, esse método se aplica bem a materiais mesoporosos, no entanto, um material microporoso, ou da combinação de ambos, pode apresentar distorções na isoterma causadas pelas forças de adsorção, resultando numa medida imprecisa da área superficial específica (ALOTHMAN, 2012).

Na Tabela 13, também foram apresentados os valores referentes a área de superfície de Langmuir (S_{Langmuir}), a área externa (S_{ext}) e área de microporos (S_{micro}) obtidas pelo método *t*-plot, para as amostras do Ecat. Entretanto, esses valores são dependentes da avaliação do método BET, o qual pode subestimar os valores de microporos (ROQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

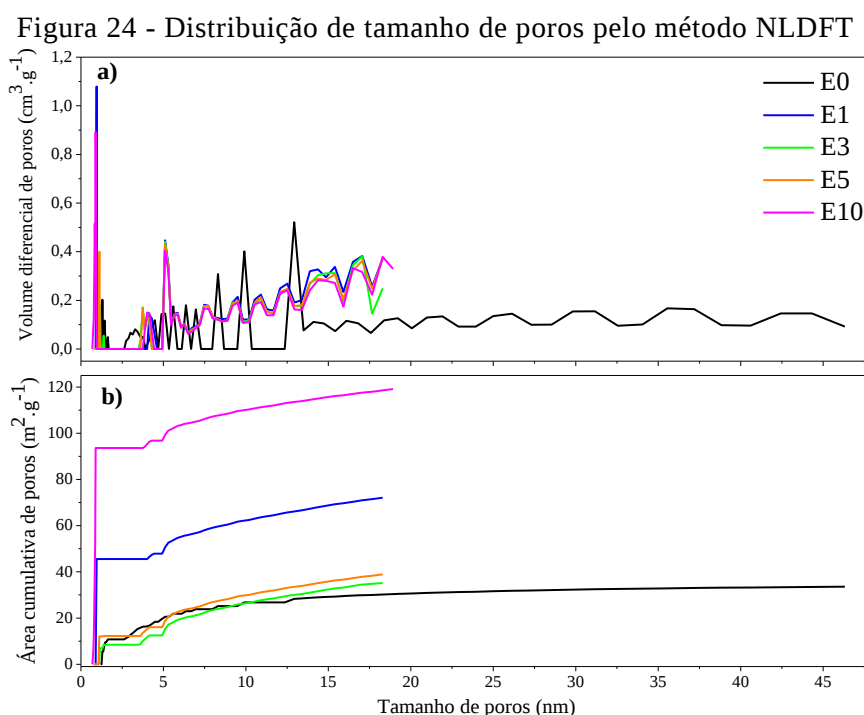
As isotermas de fisissorção de N_2 das amostras do Ecat estão apresentadas na Figura 23. Os perfis das isotermas foram semelhantes ao encontrado em outros estudos com resíduo de FCC proveniente de refinarias brasileiras (SANTOS, 2021; SILVA, 2017).



De modo geral, as isotermas das amostras do Ecat refletem o perfil da isoterma do tipo IV (classificação da IUPAC), típica de materiais mesoporosos no qual se pode observar o fenômeno da condensação capilar, resultando em um loop de histerese. No entanto, não forma *plateau* definido em altos valores de pressão relativa. Além disso, nota-se a existência de ponto de inflexão em baixas pressões, indicando uma pequena contribuição de microporos. Analisando o efeito da moagem, é possível observar que a isoterma do E10 ficou em posição

mais abaixo que as demais amostras, com menor quantidade de N₂ adsorvido, indicando material com menor mesoporosidade.

A distribuição de tamanho de poros das amostras do Ecat foi realizada através do método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) e os perfis de distribuição estão apresentados na Figura 24.



Os perfis do volume diferencial de poros (Figura 24.a) mostram como o tamanho de poros estão distribuídos para cada amostra do Ecat. A partir da análise dos perfis, observa-se que o E0 apresenta uma faixa de tamanho de poros mais ampla, com variação entre 0 a 45 nm, e com os maiores picos concentrados entre 5 e 15 nm, confirmando ser um material majoritariamente constituído por mesoporos (2-50 nm). Por outro lado, para todas as amostras após a moagem, o tamanho de poros permaneceu na faixa entre 0 e 18 nm.

Observando particularmente as amostras moídas, nota-se que a amostra E1 apresenta um pico expressivo em torno de 0,94 nm, sendo característico de microporos (0-2 nm), bem como, pequenos picos distribuídos na faixa de 5 - 15 nm. Já as amostras E3 e E5 apresentaram perfis semelhantes com os maiores picos concentrados entre 1 e 5 nm. Por fim, a amostra E10 apresenta um elevado pico para poros com 0,89 nm, depois disso, os maiores picos são concentrados entre 4 e 5 nm, confirmando assim sua menor mesoporosidade.

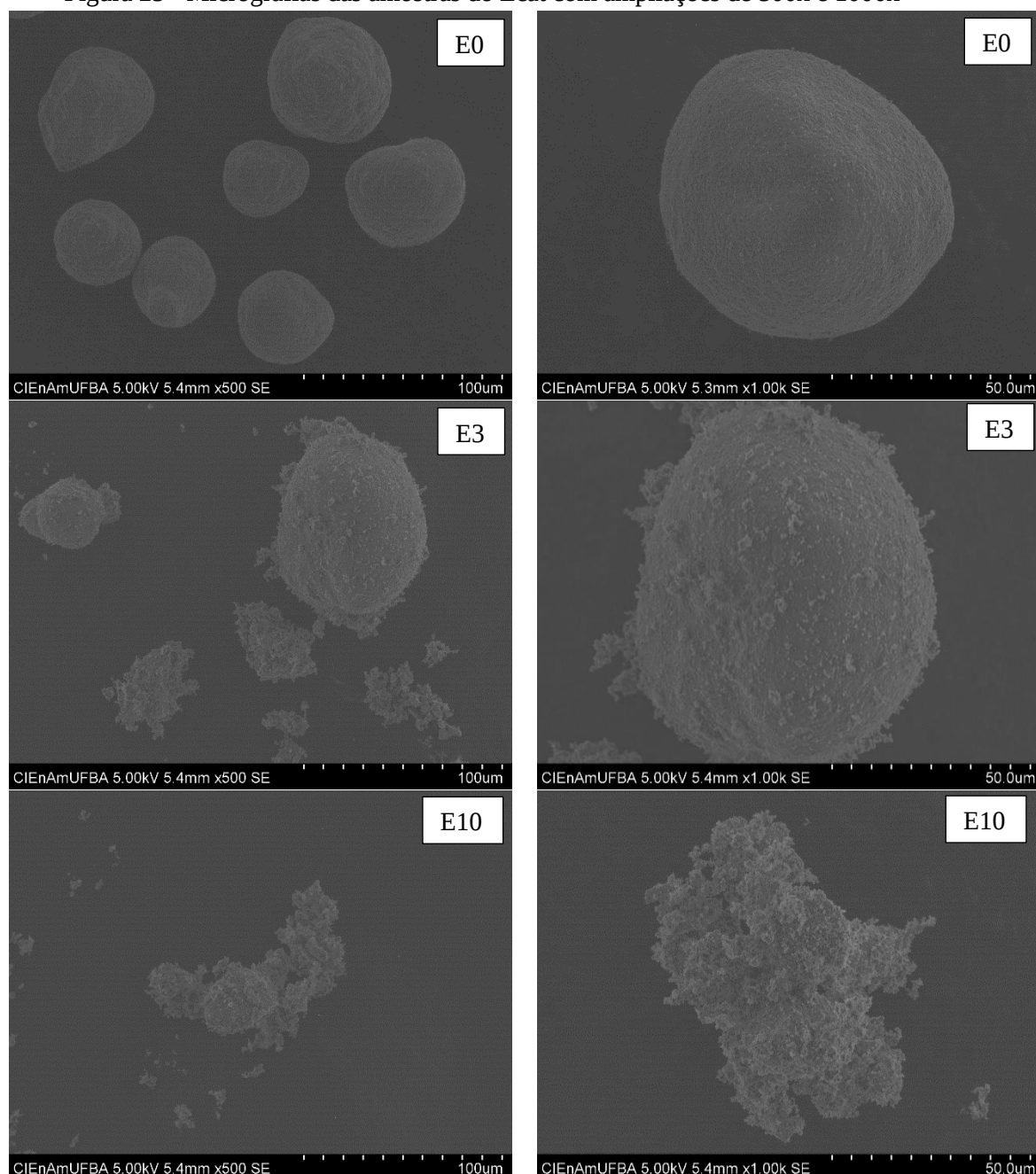
A partir da área cumulativa de poros (Figura 24.b) é possível perceber que a amostra E10 apresenta a mais elevada área total de poros, com aproximadamente $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dessa totalidade a maior contribuição cumulativa ($94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foi decorrente dos poros com tamanho

de 0,89 nm. Estes resultados confirmam que a moagem do Ecat durante 10 minutos, provocou a perda da mesoporosidade do material, e que embora tenha ocorrido o aumento da área total de poros, não foi possível verificar o aumento na área superficial específica, devido ter sido utilizado o método B.E.T para a medição.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) do E0, E3 e E10 estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Micrografias das amostras do Ecat com ampliações de 500x e 1000x



Fonte: A autora (2023)

Nas micrografias do E0 é possível perceber de maneira bastante definida o formato esférico das partículas do resíduo, corroborando com outros pesquisadores que utilizaram Ecat sem moagem, proveniente de refinarias brasileiras (SANTOS, 2021; SILVA, 2015). Além disso, apresenta uma superfície ligeiramente áspera e porosa, que proporciona grande afinidade para absorção de água (ABDOLPOUR *et al.*, 2022).

Nas imagens do E3 observa-se que houve uma razoável perda do formato esférico e a aglomeração na superfície ficou mais evidente quando comparado as imagens do E0. Na sequência, as imagens do E10 mostram que a moagem do resíduo durante 10 minutos destruiu o formato esférico das partículas do Ecat, tornando-o um aglomerado de partículas irregulares.

5.1.4 Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química do cimento (CPP), do Ecat sem moagem (E0) e moído por 10 minutos (E10) está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química do CPP, E0 e E10 expressa em óxidos

Óxidos	CPP (%)	E0 (%)	E10 (%)
CaO	60,38	0,10	0,10
SiO ₂	20,59	44,91	43,74
Al ₂ O ₃	3,83	43,45	45,37
SO ₃	4,66	0,14	0,12
La ₂ O ₃	-	3,15	3,13
Fe ₂ O ₃	3,48	0,92	0,91
MgO	3,29	-	-
K ₂ O	1,18	0,10	0,09
NiO	-	0,69	0,65
Na ₂ O	0,35	0,65	0,65
V ₂ O ₅	-	0,57	0,57
TiO ₂	0,24	0,38	0,36
P ₂ O ₅	0,14	0,25	0,23
SrO	0,13	-	-
ZnO	0,07	0,02	0,02
CuO	0,05	-	-
MnO	0,03	-	-
BaO	0,03	-	-
Cr ₂ O ₃	0,01	-	-
Sb ₂ O ₃	-	0,05	0,05
CoO	-	0,03	0,03
ZrO ₂	-	0,01	0,01
*P.F	1,47	3,61	3,96

*P.F = Perda ao Fogo (1000°C) obtida por TG

Os resultados apresentados na Tabela 14 mostram que o cimento Portland (CPP) é composto majoritariamente por CaO (60,38%), SiO₂ (20,59%) e SO₃ (4,66%), juntos estes óxidos compõem aproximadamente 86% da massa total do cimento. Também foram encontrados em menores quantidades ZnO (0,07%), CuO (0,05%) e Cr₂O₃ (0,01%), que podem ser provenientes das matérias-primas utilizadas no processo de produção do cimento (SANTOS, 2021). A perda ao fogo (PF) foi $1,47\% \leq 2,0\%$, estando em conformidade com o limite máximo estabelecido pela NBR 9831 (ABNT, 2020), o qual apresenta boa estabilidade térmica.

As amostras E0 e E10 tem respectivamente 89,28% e 89,17% de sua composição formada por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, atendendo quimicamente as exigências para materiais pozolânicos, de acordo com a NBR 12.653 (ABNT, 2015). A norma define que os materiais pozolânicos devem apresentar teor de SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ superior a 70% em sua composição.

Observa-se também nas amostras do Ecat, a presença de compostos potencialmente contaminantes como o óxido de níquel (NiO $\approx 0,7\%$), o pentóxido de vanádio (V₂O₅ $\approx 0,6\%$), o óxido de antimônio (Sb₂O₃ $\approx 0,1\%$) e óxido de zinco (ZnO $\approx 0,02\%$). Destes, apenas o óxido de antimônio é incorporado durante o processo de craqueamento catalítico para controlar os efeitos deletérios do níquel, enquanto os outros são depositados na superfície do catalisador, envenenando-o e contribuindo para a perda da sua capacidade catalítica.

A diferença da perda ao fogo encontrada nas amostras E0 (3,61%) e E10 (3,96%) está relacionada principalmente à perda de água de superfície e de desidratação e desidroxilação sob forma de água de componentes das amostras a alta temperatura.

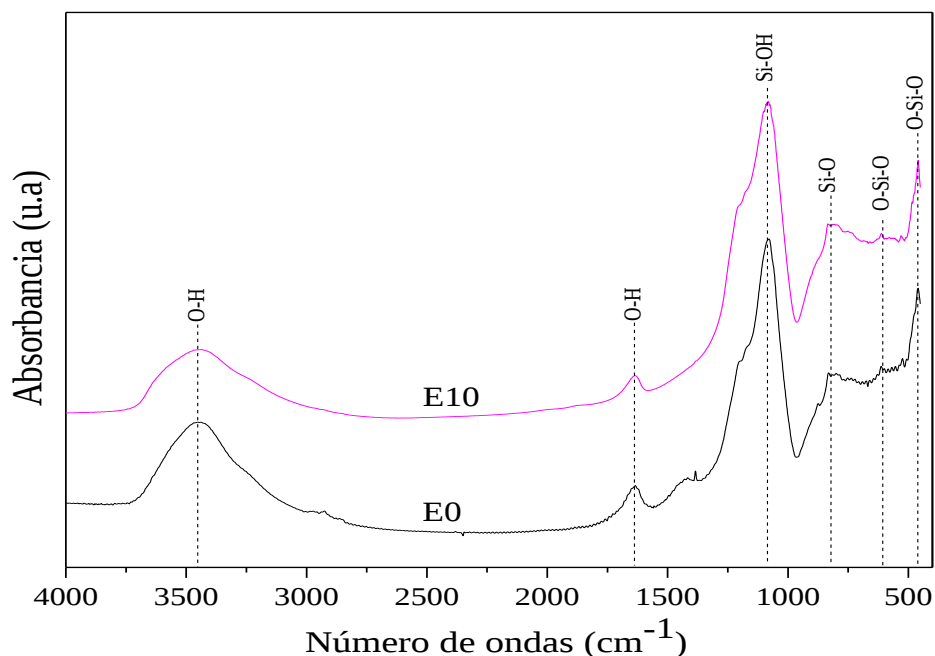
5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do E0 e E10 estão apresentados na Figura 26. Os espectros observados são típicos de aluminossilicatos. Ambas as amostras apresentaram as mesmas seis bandas de absorção, demonstrando que a moagem não acarretou mudanças nas ligações detectáveis.

As bandas de absorção nas frequências 3436 cm⁻¹ e 1627 cm⁻¹ de ambos os espectros são atribuídos à vibração simétrica e assimétrica do grupo hidroxila (O-H) da molécula de água e deformação da ligação (H-O-H), respectivamente (GARCES et al., 2011). As faixas que estão em torno de 1075 cm⁻¹ correspondem à vibração de valência do tetraedro de silício (Si-O). Em 612 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹ são identificadas bandas associadas à vibração de estiramento assimétrico das ligações (O-Si-O). A banda que aparece em um número de onda em torno de 824 cm⁻¹ é

atribuída à vibração de deformação angular da ligação (Si-OH) (ETIM *et al.*, 2016; GARCES *et al.*, 2011; PACEWSKA *et al.*, 2002).

Figura 26 - Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do E0 e E10.



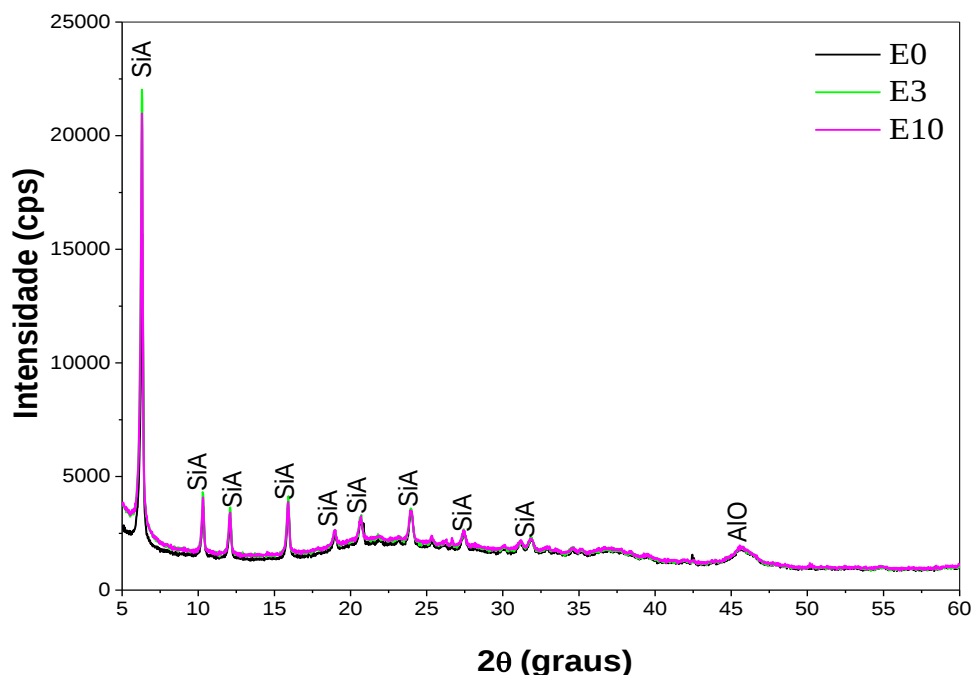
5.1.6 Difratometria de Raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras do E0, E3 e E10. As principais fases cristalinas identificadas nas amostras do Ecat foram o aluminossilicato hidratado (SiA), conhecida como uma zeólita desaluminada do tipo Y (COD: 1536105) e o óxido de alumínio (AlO) também denominado como alumina-gama (COD: 1533936).

Esses resultados corroboram com a composição química determinada pelo FRX, sendo fundamentalmente compostos pelos óxidos de silício e alumínio. Além disso, observa-se que as amostras do Ecat apresentam um baixo e largo halo nos respectivos difratogramas, característico de material parcialmente amorfo (ARIZZI; CULTRONE, 2018).

Os difratogramas das amostras do Ecat mostraram que, o tempo de moagem não acarretou mudanças nas fases cristalinas do resíduo, fato observado pela sobreposição dos difratogramas, com os picos encontrados nos mesmos valores de 2θ .

Figura 27 - Difratomogramas das amostras E0, E3 e E10.



A Tabela 15 apresenta a quantificação das fases obtida pelo método de Rietveld e a aplicação do teor de fases não cristalinas (ACn), das amostras do Ecat. Nota-se que os resultados obtidos para a amostra antes e após a moagem foram muito próximos, uma vez que a pequena variação entre os valores encontrados pode estar relacionada ao erro do próprio refinamento (<5%). A fase majoritária no Ecat estudado foi a γ -alumina ($\approx 34 - 37\%$), seguido do zeólito Y ($\approx 15 - 18\%$), além disso, contém aproximadamente 47% de fases não cristalinas (ACn) ou amorfa.

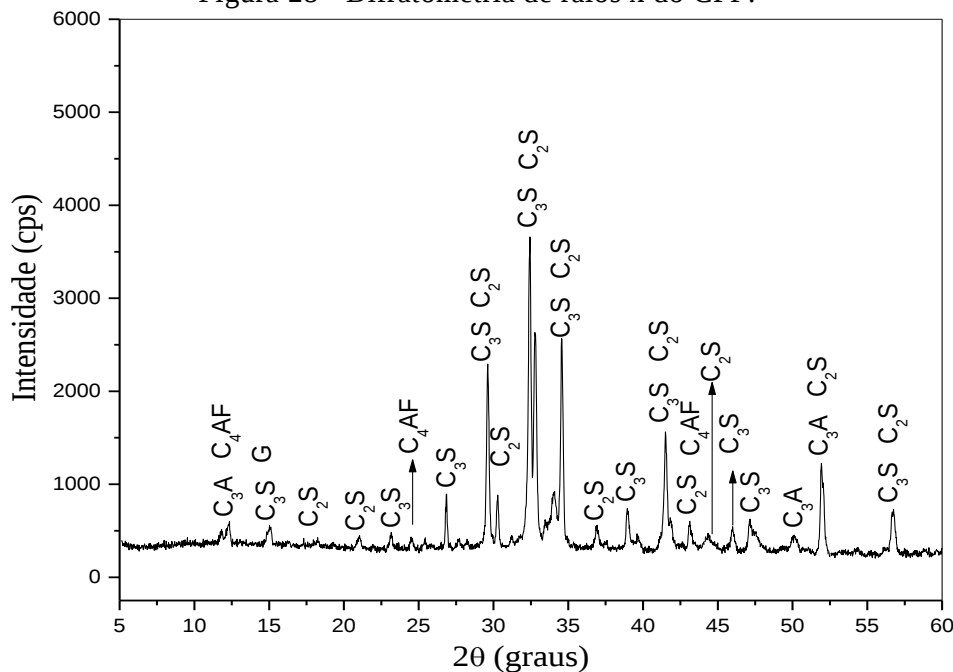
Tabela 15 – Quantificação das fases das amostras do Ecat pelo método de Rietveld.

COD	Fórmula química	Fases	E0	E3	E10
1533936	$\text{Al}_{10,64}\text{O}_{16,00}$	Alumina -gama	37,98 (1,25)	34,82 (1,18)	35,93 (1,23)
1536105	$\text{Al}_{9,92}\text{O}_{367,68}\text{Si}_{157,44}$	Zeólita tipo Y	14,98 (0,28)	18,43 (0,29)	17,14 (0,28)
		Rwp (%)	6,54	6,40	6,43
		GOF	2,52	2,55	2,58
		ACn (%)	47,04	46,76	46,92

O difratograma do cimento (CPP) com as respectivas fases cristalinas identificadas a partir do uso do software *HighScore plus*, está apresentado na Figura 28. Foram identificadas as principais fases cristalinas presentes no cimento Portland: Silicato tricálcico - C_3S ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), silicato dicálcico - C_2S ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), Aluminato tricálcico - C_3A ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico - C_4AF ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$). Além dessas fases, foi identificada a

presença de periclásio (MgO), quartzo (SiO₂) e a gipsita (CaSO₄.2H₂O), adicionada ao cimento no momento da moagem

Figura 28 - Difratometria de raios x do CPP.



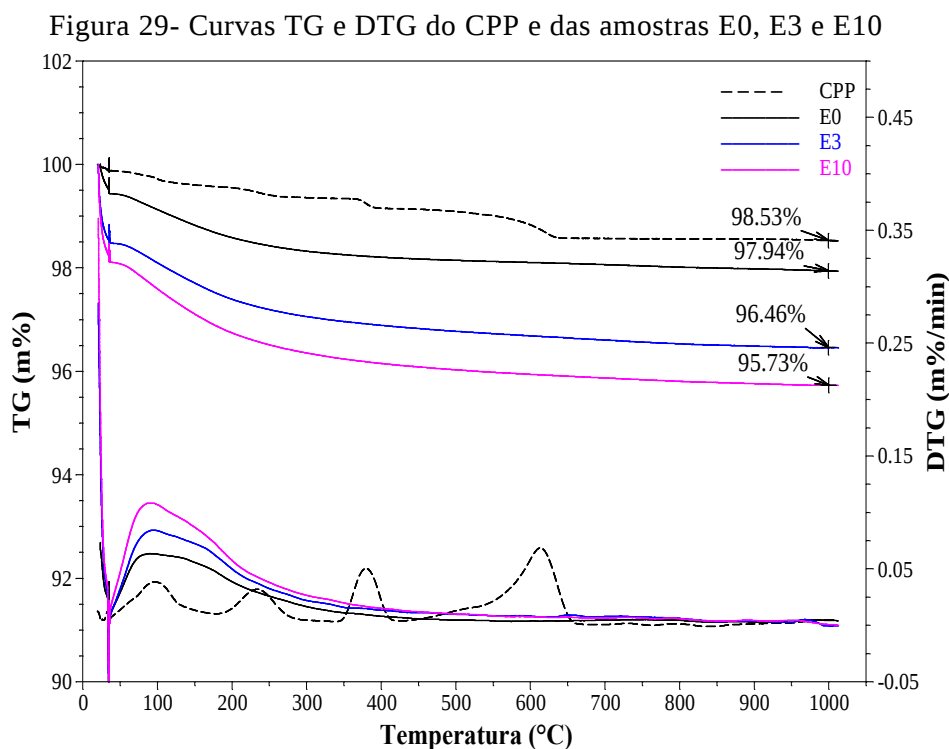
A composição mineralógica do CPP obtida por DRX e refinada pelo método de Rietveld (Tabela 16) identificou um teor de C₃S de 58,66%, estando de acordo com a NBR 9831 (ABNT, 2020), a qual estabelece uma faixa de 50-60%. Os teores de C₃A e C₄AF também atende as exigências químicas da referida norma.

Tabela 16 – Composição mineralógica do CPP pelo método de Rietveld

COD	Fases	Composição	Notação	Teor (%)	Erro (%)	Rwp(%)	GOF
1540704	Alita	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	58,66	0,63		
1535815	Belita-γ	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	21,26	0,62		
9197	Ferrita	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	11,39	0,26	10,17	1,55
1841	A. tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	1,59	0,19		
151692	Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	G	0,73	0,18		
9863	Periclásio	MgO	MgO	3,37	0,21		
62404	Quartzo	SiO ₂	Q	2,98	0,16		

5.1.7 Análises Térmicas por TG/DTG

As curvas das análises térmicas (TG e DTG) do CPP e das amostras do Ecat (E0, E3 e E10) estão apresentadas na Figura 29. A diferença de perda de massa encontrada nas amostras do Ecat antes e após a moagem está associada principalmente à eliminação da água adsorvida na superfície das partículas, visto que ocorre em temperaturas entre 35 a 200°C, evidenciando que os materiais mais finos tendem a adsorver uma maior quantidade de água.

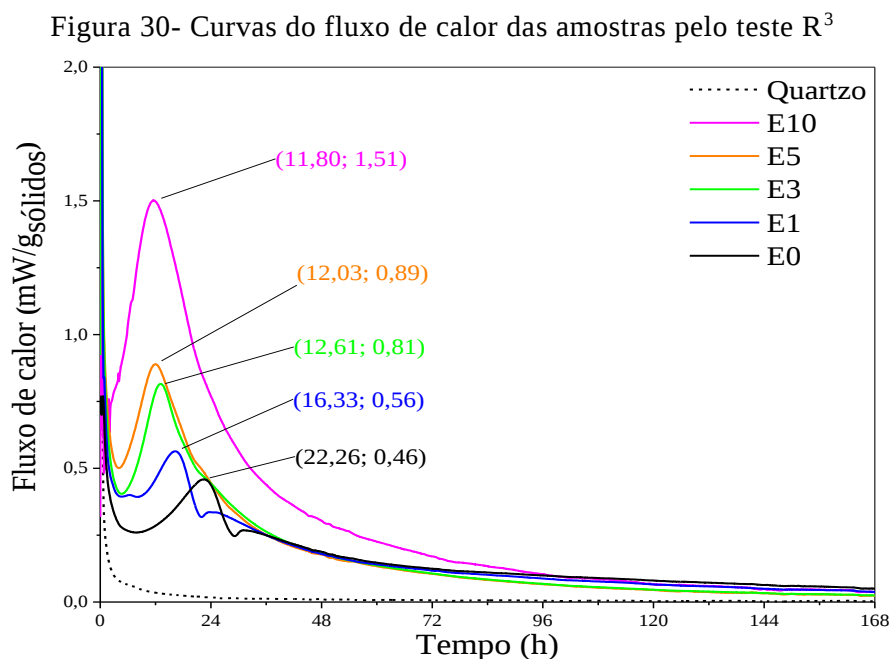


Analisando a curva DTG do cimento são observados quatro picos de perda massa. O primeiro entre 35-130°C, associado à desidratação do sulfato de cálcio hidratado (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; SILVA *et al.*, 2015). O segundo pico entre 180-300°C é relacionado à desidratação de compostos hidratados contendo Al_2O_3 (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017). O terceiro, entre 350 e 450°C é atribuído à desidroxilação do hidróxido de cálcio presente, que se forma na moagem do clínquer a partir da hidratação de cal livre (DWECK *et al.*, 2009; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; SILVA *et al.*, 2015). E o quarto pico entre 500 até 700°C é decorrente da decomposição do carbonato de cálcio (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007).

Para as amostras do resíduo, o único pico expressivo ocorre principalmente entre 35 e 200°C, associado à perda de água adsorvida nos poros ou na superfície externa dos cristalitos (SILVA *et al.*, 2015).

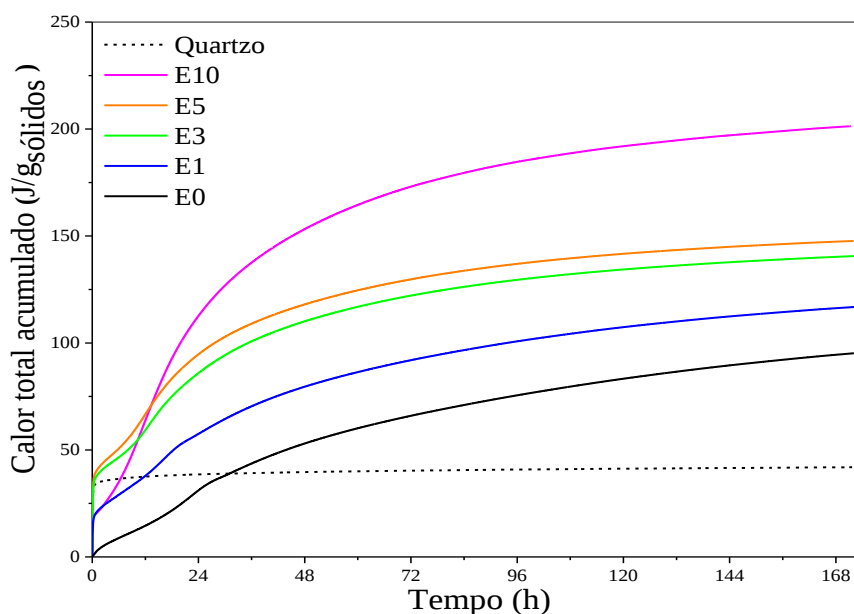
5.1.8 Teste de pozolanicidade pelo método R³

Os resultados dos testes R³ obtidos por calorimetria isotérmica (40°C) das amostras do Ecat (E0, E1, E3, E5 e E10) e do pó de quartzo, utilizado como material inerte, estão apresentados na Figura 30 e Figura 31 respectivamente. Todas as curvas foram normalizadas em base a massa de sólidos.



Nas curvas de fluxo de calor (Figura 30) nota-se que as amostras do Ecat apresentam o pico máximo de reação exotérmica, e que o mesmo não ocorre para o pó de quartzo. Esse fato mostra que houve reação entre as amostras do Ecat e a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente nas misturas, evidenciando a pozolanicidade do material. Além disso, é possível perceber o efeito da moagem na reatividade no material, pois quanto menor o tamanho das partículas do Ecat, maior é a liberação de calor e mais rápido é atingido o pico máximo, conforme demonstrado nos valores das coordenadas (x; y), indicadas nos picos de cada amostra.

Observando o calor total acumulado dos testes R³ (Figura 31), o grau de reatividade das amostras é distinguível. O maior calor liberado foi obtido para o E10, o que está relacionado ao alto consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, às contribuições das reações entre aluminatos e hidróxido de cálcio ocorre principalmente devido ao efeito nucleante, por conta do seu menor tamanho de partículas (BASTO; LIMA; NETO, 2023). Além disso, as reações começam desacelerar discretamente após cerca de 72 h (3 dias), porém ainda demonstra alguma reatividade até o final do teste (7 dias).

Figura 31- Curvas do calor acumulado das amostras pelo teste R^3 durante 168h (7 dias)

Esse comportamento é esperado em materiais pozolânicos, pois apresentam reação mais lenta, necessitando de idades maiores e da disponibilidade do Ca(OH)_2 para formar compostos cimentícios (AVET *et al.*, 2016). Também pode estar associado à dissolução gradual da fase amorfa em teores mais elevados de Ca(OH)_2 (SIVAKUMAR *et al.*, 2021).

As amostras do Ecat sem moagem e moídas até 5 minutos (E0, E1, E3 e E5 respectivamente) seguem o comportamento do E10 quanto a reação lenta, porém com diferença representativa na quantidade de calor liberada. De maneira geral, nota-se que o tempo de moagem do Ecat promoveu progressivamente o aumento na reatividade do material. O pó de quartzo provou ser um material inerte, observado pela limitada liberação de calor atribuída ao consumo de Ca(OH)_2 (SIVAKUMAR *et al.*, 2021).

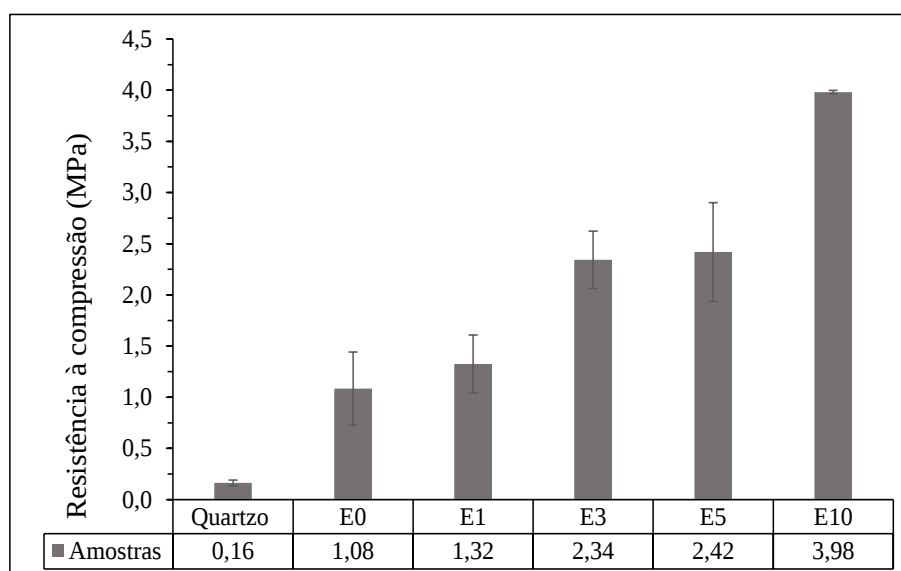
A Tabela 17 mostra o calor total acumulado das amostras após 3 e 7 dias do teste R^3 .

Tabela 17 – Calor total acumulado após 3 e 7 dias

Amostra	Calor total acumulado (J/g sólidos)	
	3 dias	7 dias
Quartzo	40,34	41,88
E0	65,99	94,49
E1	91,97	116,26
E3	122,16	140,26
E5	129,76	147,36
E10	173,08	200,88

A Figura 32 apresenta as resistências médias à compressão dos corpos de prova das misturas utilizadas para o teste R^3 aos 28 dias. A resistência à compressão pelo teste R^3 depende estritamente da reação entre a amostra e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível na mistura, para a formação dos compostos cimentícios atribuídos a resistência.

Figura 32 - Resistência à compressão das amostras pelo teste R^3 aos 28 dias



Os resultados evidenciam que a moagem do Ecat favoreceu a reatividade do material, corroborando com a calorimetria isotérmica. Além disso, confirma-se que o pó de quartzo é um material cimentício inerte, pois não apresenta reação pozolânica, apenas efeito *filler*.

5.1.9 Avaliação do risco ambiental por ensaio de lixiviação e solubilização

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização das amostras do Ecat (E0, E3 e E10) e do cimento (CPP), estão apresentados na Tabela 18. As concentrações dos elementos encontrados nos extratos lixiviados e solubilizados das amostras foram comparadas aos limites máximos estabelecidos em normativas nacionais. A NBR 10004:2004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde pública (ABNT, 2004a) e a Resolução do CONAMA nº 396 de 2008 dispõe sobre a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento de águas subterrâneas (BRASIL, 2008).

A NBR 10004:2004 é considerada a mais indicada para comparar as concentrações dos elementos encontrados na amostra, pois esta estabelece, em seu *Anexo F*, os parâmetros e

limites máximos de concentração no lixiviado (extraídos da USEPA¹ - *Environmental Protection Agency*, 40 CFR, Part 261.24-Toxicity Characteristics). Entretanto, esta norma não considera a lixiviação de elementos como Cu, Ni, Sb, V e Zn que são espécies que podem trazer riscos ao meio ambiente e à saúde humana e que são avaliados nesta pesquisa. Dos elementos estudados, apenas o cromo (Cr), tem o limite de concentração estabelecido em 5,0 mg.L⁻¹, comparando tanto as amostras do Ecat (E0, E3 e E10) quanto ao CPP, todas ficaram abaixo do valor determinado (ABNT, 2004a).

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização do E0, E3, E10 e CPP.

	Elemento	E0	E3	E10	CPP	NBR	CONAMA ¹
		(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	10.004 (mg.L ⁻¹)	396/08 (mg.L ⁻¹)
Lixiviação em ácido acético Proporção (20:1)	Cr	n.d ²	n.d	n.d	0,22	5,0	0,05 ³
	Cu	n.d	n.d	n.d	n.d	-	2,00
	Fe	0,11	0,13	0,14	0,11	-	0,30
	Ni	0,37	0,53	0,61	n.d	-	0,020
	Sb	0,56	0,44	0,40	n.d	-	0,005
	V	1,05	0,53	0,44	n.d	-	0,050
	Zn	1,17	0,49	0,12	0,02	-	5,00
Solubilização em água Proporção (4:1)	Cr	n.d	n.d	n.d		0,05	0,05 ³
	Cu	n.d	n.d	n.d		2,0	2,00
	Fe	0,12	0,13	0,12		0,30	0,30
	Ni	0,14	0,13	0,13		-	0,020
	Sb	2,29	1,38	1,36		-	0,005
	V	2,55	2,46	1,16		-	0,050
	Zn	1,95	1,43	1,26		5,0	5,00

¹ Valores Máximos Permitidos (VPM) pela Resolução CONAMA, em uso preponderante da água para o consumo humano;

² n.d = Não detectados, os valores encontrados foram negativos; ³ Valor máximo permitido para o Crômio total (Cr III + Cr VI)

No ensaio de solubilização, a NBR 10004:2004 estabelece em seu *Anexo G*, os parâmetros e limites máximos de concentração no extrato solubilizado. Porém, também não considera elementos como Ni, Sb e V, que são os principais elementos potencialmente contaminantes presentes no Ecat. Para todos os outros elementos estudados nas amostras do Ecat, e que tem os limites máximos estabelecidos na norma, observa-se que tiveram concentrações inferiores ao permitido.

¹ A NBR 10004:2004 diz que, “A não referência ao ano de publicação deste documento significa que deve ser utilizada a edição mais recente”. Portanto, a edição consultada foi atualizada em 09/04/2024 (40 CFR Part 261 (up to date as of 4/09/2024)).

A Resolução do CONAMA nº 396 de 2008, foi utilizada como critério de comparação, pois esta, apresenta em seu *Anexo I*, os parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, e os respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para uso preponderante da água para o consumo humano (BRASIL, 2008). Além disso, todos os elementos em estudo (Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, V e Zn) tem seus limites máximos estabelecidos nesta Resolução.

No cimento (CPP) a concentração de Cr lixiviada foi de $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$, essa concentração está abaixo do limite de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ permitido pela NBR 10004 (ABNT, 2004a), porém está acima do limite permitido ($0,050 \text{ mg.L}^{-1}$) pela resolução do CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008). Já para os demais elementos avaliados todos ficaram com concentração abaixo dos valores permitidos pela Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008). O teste de solubilização não foi realizado no cimento anidro, pois o contato com água provoca a hidratação.

Nas amostras E0, E3 e E10, as concentrações dos elementos Cr e Cu tanto no extrato lixiviado, quanto no solubilizado, não foram detectados, corroborando com os resultados do FRX. As concentrações médias de Fe e Zn ficaram abaixo do limite permitido pela Resolução do CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008). Por outro lado, os elementos Ni, Sb e V, que são os principais elementos potencialmente tóxicos presentes no Ecat, foram encontrados valores acima do permitido pela referida Resolução (BRASIL, 2008).

As concentrações lixiviadas de Ni atingiram valores de respectivamente 0,37; 0,53 e $0,61 \text{ mg.L}^{-1}$ para as amostras E0, E3 e E10. Estas concentrações ficaram muito acima do limite permitido ($0,020 \text{ mg.L}^{-1}$) pela Resolução do CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008). Além disso, observa-se que a moagem do resíduo favoreceu para um aumento de até 65% na concentração do Ni lixiviado. Este fato pode ser justificado pelo aumento da superfície de contato provocado pela redução do tamanho das partículas, pois este é dos fatores físicos que influenciam no processo de lixiviação (TOWNSEND; JANG; TOLAYMAT, 2003). No extrato solubilizado a concentração média do Ni foi em torno de $0,133 \text{ mg.L}^{-1}$, também estando acima do permitido pela Resolução, porém a influência do tamanho das partículas do Ecat foi insignificante.

A concentração lixiviada do Sb variou entre 0,56 e $0,40 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a concentração de V ficou entre 1,05 e $0,44 \text{ mg L}^{-1}$. Tais concentrações ficaram muito acima do permitido, $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,020 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2008). Além disso, nota-se que no extrato solubilizado as concentrações desses elementos, além de ficarem acima do permitido pela Resolução, também foram maiores do que no lixiviado. A semelhança no comportamento desses elementos, sugere que diferentes espécies com diferentes solubilidades podem ser formadas na superfície do Ecat, tanto no pH da solução extratora nº1 ($\text{pH} \approx 5,0$), quanto no da

água milli-Q ($\text{pH} \approx 6,5$). Porém, a relação líquido/sólido é muito menor no processo de solubilização ($\text{L/S} = 4:1$), do que na lixiviação ($\text{L/S} = 20:1$), resultando em concentrações mais elevadas (TOWNSEND; JANG; TOLAYMAT, 2003).

Os resultados obtidos demonstram que o Ecat estudado apresenta características potencialmente tóxicas e não inerte, que podem trazer riscos à saúde e ao meio ambiente. Além disso, corroboram com o estudo feito Santos *et al.*, (2021) que verificaram as concentrações de Ni, Sb e V no Ecat *in natura*, através do ensaio de lixiviação segundo a TCLP 1311, água doce e água do mar. Todas as concentrações observadas pelos autores estavam acima dos limites permitidos pelas normas ambientais consultadas.

A Ficha com Dados de Segurança (FDS) do Catalisador de Equilíbrio disponibilizado pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A, com última revisão feita em março de 2024, apresenta as características e classificação do produto. Assim, o Ecat é classificado como produto não perigoso, porém, quando descartado será considerado não inerte (FCC S.A, 2024). Essa descrição, confirma principalmente a solubilidade do Ecat em água.

Quanto à classificação em relação a periculosidade do Ecat, na literatura são encontrados resultados divergentes, classificando-o de inerte à perigoso (SOUSA, 2019). Essa divergência pode ser atribuída à variabilidade da composição do gasóleo processado, como também, relacionada ao critério de comparação aplicado. A exemplo disso, Guilhermino (2008) avaliou o Ecat por meio dos ensaios de lixiviação (NBR 10005/04) e solubilização (NBR 10006/04) para verificar o potencial risco ambiental do material. Os resultados obtidos foram comparados apenas com as substâncias contidas na NBR 10004/04, classificando-o como Classe II B – inerte, embora no extrato solubilizado tenha sido detectado uma concentração de vanádio de $5,15 \text{ mg.L}^{-1}$.

Conforme apontado por Gally (2012) recomenda-se que na revisão da NBR 10004/04 inclua-se substâncias como níquel, vanádio e antimônio que no processo de descarte podem causar danos à saúde e ao meio ambiente.

5.1.10 Conclusões parciais do capítulo

O uso de um moinho de alta energia mostrou ser eficiente na redução do tamanho das partículas, em tempos relativamente curtos. A moagem durante 3, 5 e 10 minutos, apresentou uma redução no diâmetro médio das partículas de respectivamente de 71%, 83% e 90% quando comparado ao Ecat sem moagem. Além disso, a moagem por mais de 3 minutos reduziu o tamanho das partículas, de modo que praticamente toda a granulometria do Ecat tornou-se inferior à do cimento.

As mudanças nas características texturais do Ecat após a moagem foram confirmadas por diferentes métodos. Por outro lado, não houve alterações significativas na sua composição química e mineralógica.

O teste de pozolanicidade pelo método R^3 mostrou que moagem do Ecat em diferentes tempos, promoveu o aumento gradual na reatividade do material.

Na análise de risco ambiental do Ecat antes e após a moagem, as concentrações lixiviadas e solubilizadas dos elementos Ni, V e Sb ficaram acima dos limites estabelecidos pelas normas nacionais consultadas. Destes, apenas o Ni teve a concentração aumentada devido a moagem. Ratificando a periculosidade do descarte deste resíduo no ambiente, mesmo no seu estado *in natura*.

Dessa maneira, a utilização deste resíduo em pastas cimentícias é uma alternativa para a solidificação e estabilização dos elementos potencialmente contaminantes presentes no mesmo. Além disso, o aumento da reatividade do material através da moagem pode proporcionar melhorias nas propriedades gerais da pasta.

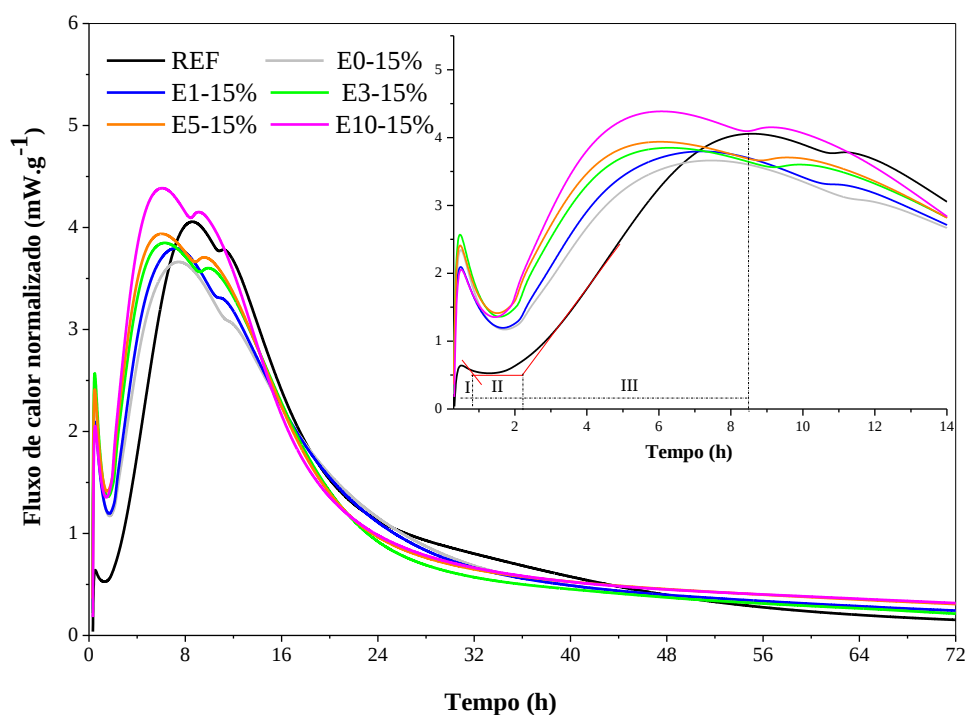
5.2 ETAPA II - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

Os resultados obtidos nesta etapa da pesquisa, foram publicados na revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, no artigo intitulado “*Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement*”(DE OLIVEIRA et al., 2022).

5.2.1 Calorimetria Isotérmica

A Figura 33 apresenta as curvas da evolução do fluxo de calor das pastas com substituição de 15% em massa de cimento por Ecat com diferentes tempos de moagem (0, 1, 3, 5 e 10 minutos) e a pasta de referência contendo apenas cimento e água. As amostras foram denominadas respectivamente por E0-15%, E1-15%, E3-15%, E5-15%, E10-15% e REF. As curvas foram normalizadas em base a massa de cimento.

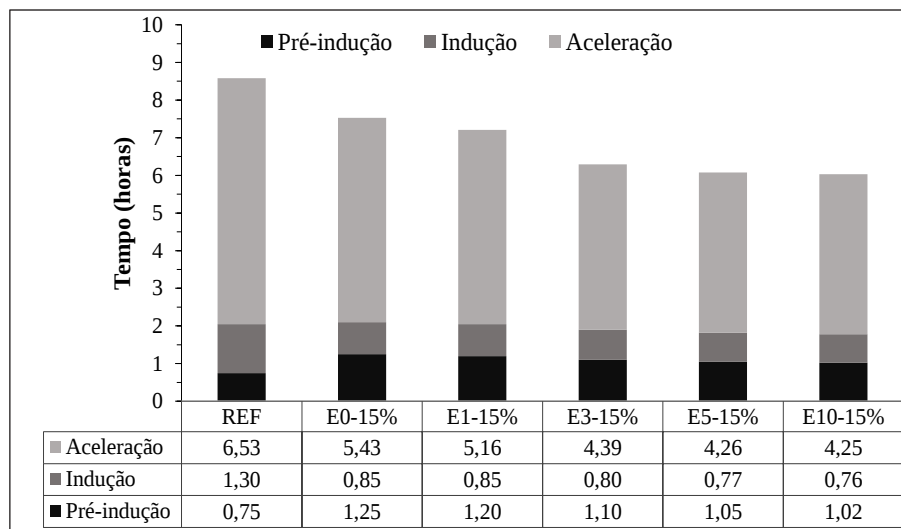
Figura 33 - Fluxo de calor das pastas com Ecat em diferentes tempos de moagem e a REF



Para melhor visualização dos períodos iniciais do processo de hidratação de cada amostra, foi feito um recorte nas primeiras 14 horas de hidratação, conforme detalhe mostrado na Figura 33. Exemplificando, na curva da amostra REF, como o período de indução (II) foi determinado e, conseqüentemente, o tempo de pré-indução (I) e o período de aceleração (III) (VITORINO;

TOLEDO FILHO; DWECK, 2018). Na Figura 34 está apresentado o tempo em horas, dos três principais períodos do processo de hidratação de cada amostra.

Figura 34 - Períodos do processo de hidratação de cada amostra



O primeiro evento térmico observado corresponde ao período de pré-indução (I) (com duração de alguns minutos). Este período é caracterizado pelo rápido crescimento da liberação de calor gerado pelo umedecimento das partículas, à dissolução e dissociação de espécies iônicas na fase líquida, bem como, o início da formação de fases hidratadas, como a etringita e uma pequena fração do C-S-H (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; PACEWSKA; WILÍŃSKA; BUKOWSKA, 2009). Nota-se que as amostras contendo o resíduo tiveram esse período estendido quando comparado a amostra de referência e maior liberação calor. Esse fato indica maior formação de etringita, que pode ter sido causado por uma ação nucleante do Ecat, que quanto mais fino gera mais núcleos de precipitação das fases que se formam (PAYÁ *et al.*, 2003b).

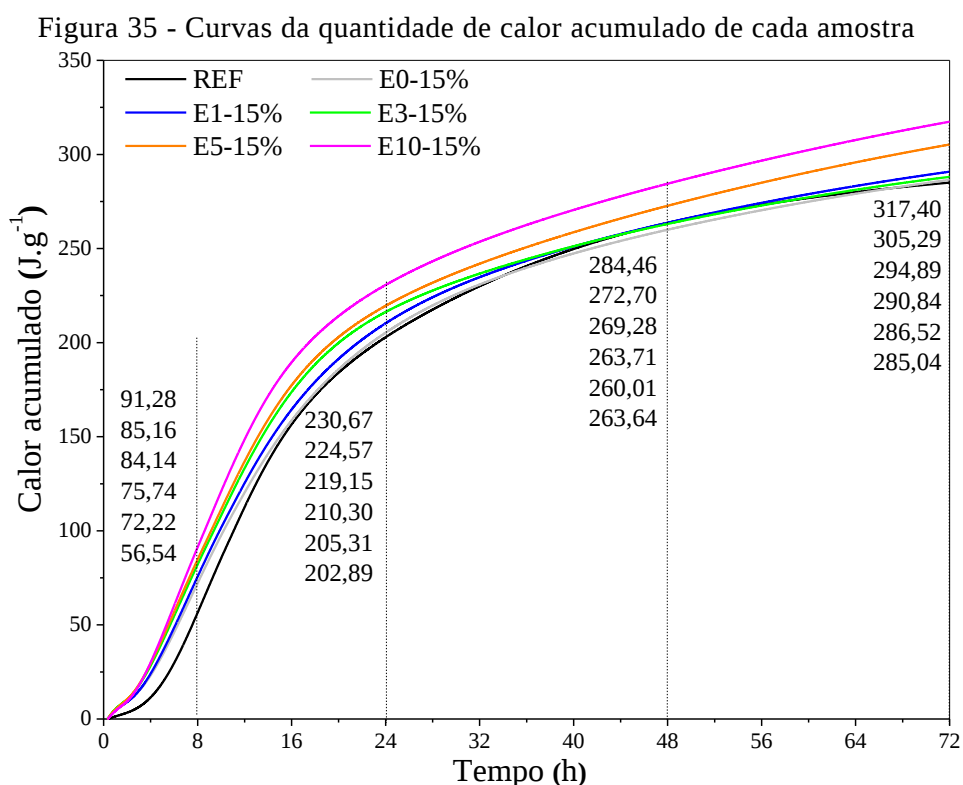
Na sequência, ocorre o período de indução (II), quando a etringita formada na etapa anterior recobre as partículas de cimento não hidratadas diminuindo a taxa de hidratação e, em consequência, o fluxo de calor resultante (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017). Nas pastas contendo Ecat, um menor teor de cimento contribui para que se reduza esse período.

Ao fim do período de indução, a concentração crítica de íons leva à retomada das reações de hidratação ocasionando um aumento na taxa de liberação de calor, ocorrendo o período de aceleração (III). Neste período, ocorre majoritariamente a dissolução do silicato tricálcico (C_3S) e a precipitação do CH e C-S-H, que confere rigidez ao cimento hidratado (LEMOS; DA

CUNHA; DWECK, 2017; PACEWSKA *et al.*, 2013; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2009; WILIŃSKA; PACEWSKA, 2014).

Analisando a Figura 33 e Figura 34, percebe-se que a presença do Ecat, para todos os casos, reduz o período de aceleração quando comparado com a amostra de referência e que, quanto menores as partículas do resíduo, mais rápido é atingido o pico máximo da reação. Para a amostra E10-15%, além de atingir o pico máximo cerca de 2,55 horas antes da amostra de referência, também apresentou maior fluxo de calor. Esses fatos, em uma primeira análise, podem ser decorrentes do efeito nucleante das partículas do Ecat, que aumenta com o grau de moagem, bem como da reação pozolânica de Ecat com o hidróxido de cálcio formado (WILIŃSKA; PACEWSKA, 2014).

A Figura 35 apresenta o calor acumulado de cada pasta durante o processo de hidratação. Foram indicados os respectivos valores seguindo uma ordem crescente, iniciando da pasta REF até a E10-15% em 8, 24, 48 e 72 horas.



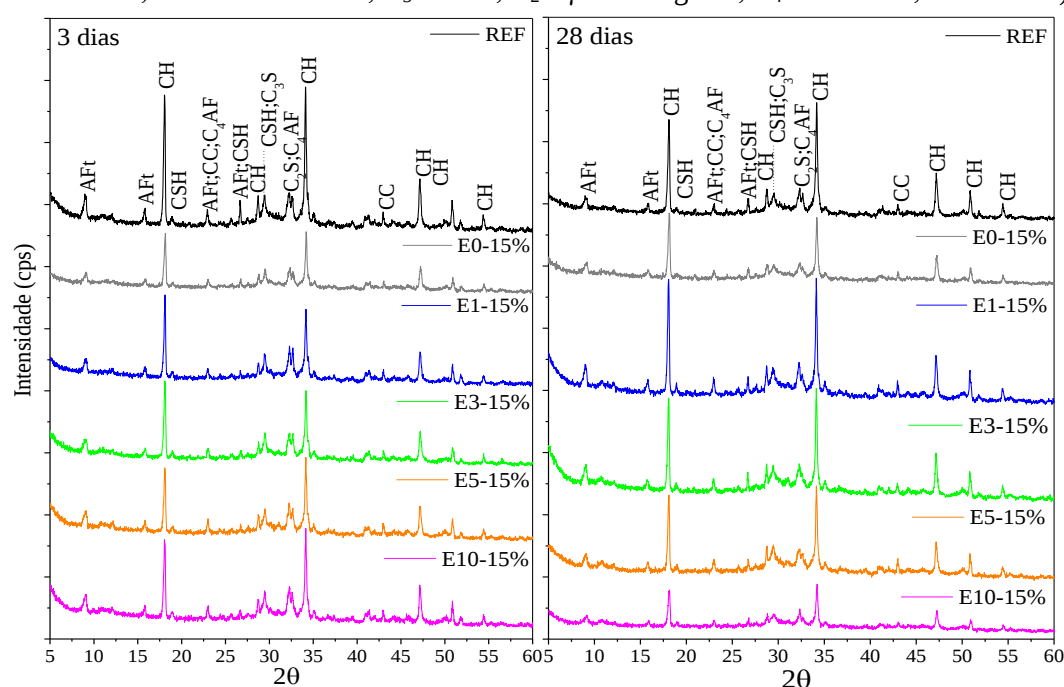
As curvas de calor acumulado mostram que a energia liberada aumenta de acordo com a presença e a finura do Ecat, o que indica que além das reações de hidratação do cimento podem estar ocorrendo outras reações. Nas primeiras 8 horas de hidratação, o calor acumulado obtido para a pasta E10-15% foi de $91,28 \text{ J.g}^{-1}$, enquanto para a referência foi de apenas $56,54 \text{ J.g}^{-1}$.

Ao final das 72 horas (3 dias) de hidratação, os calores acumulados das pastas contendo resíduo para todos os casos foram superiores ao da pasta de referência. Entretanto a diferença foi mais evidente nas pastas E5-15% e E10-15%, contendo resíduo com tamanhos de partículas menores que as do cimento, apresentando os maiores calores acumulados de 305,29 J.g⁻¹ e 317,40 J.g⁻¹ respectivamente. A pasta de referência, contendo apenas cimento e água, apresentou um calor acumulado total de 285,04 J.g⁻¹.

5.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das pastas com substituição de 15% em massa de cimento por Ecat com diferentes tempos de moagem (0, 1, 3, 5 e 10 minutos) e da pasta de referência contendo apenas cimento e água, estão apresentados na Figura 36. Como critério de comparação as pastas foram analisadas com idade de 3 dias (mesma idade da análise por calorimetria isotérmica) e com 28 dias. As amostras foram denominadas respectivamente por REF, E0-15%, E1-15%, E3-15%, E5-15% e E10-15%.

Figura 36 - Difratomogramas de Raios-x das pastas com idade de 3 e 28 dias (AFt:Etringita; CH: Portlandita; CSH:Tobermorita; C₃S:Alita; C₂S-γ: Belita-gama; C₄AF: Ferrita; CC:Calcita)



Nos difratogramas de raios-X (Figura 36) foram identificadas as principais fases de produtos hidratados como a Etringita (AFt) (COD: 9015084), portlandita ou hidróxido de cálcio (CH) (COD: 1008780), tobermorita (CSH) (COD:9005447), e calcita (CC) (COD:2310543), assim como, fases não hidratadas do cimento: Alita (C₃S) (COD: 2310872), belita gama (C₂S-

γ) (COD: 2310675), e ferrita (C_4AF) (COD:1200010). A presença de fases não hidratadas nas pastas indica a existência de grãos anidros residuais que não foram hidratados.

Analisando os difratogramas das pastas com 3 dias, nota-se que os picos característicos da portlandita (CH) em $2\theta = 18,2$ e $34,1^\circ$ na pasta REF apresenta maior intensidade, quando comparado ao das pastas contendo o Ecat. Entretanto, também é notado que nas pastas contendo o Ecat moído (E1-15% a E10-15%) apresentaram pico com maior intensidade em comparação à pasta E0-15% (resíduo sem moagem). Estes resultados apontam que a substituição do cimento pelo resíduo sem moagem, favorece principalmente para a atividade pozolânica, demonstrado pela redução dos picos da portlandita, em relação à pasta REF. Por outro lado, quando o resíduo apresenta partículas menores, contribui para a hipótese de maior ação nucleante, com maior formação da portlandita, ou seja, maior hidratação do cimento com a substituição do que Ecat moído.

Com 28 dias de hidratação, nota-se que a pasta E10-15% apresentou picos referente a Portlandita (CH) em $2\theta = 18,2^\circ$ e $34,1^\circ$ com intensidade significativamente menor do que o observado na pasta REF, bem como, para as pastas contendo Ecat com tamanho de partículas maiores. Este resultado ratifica a hipótese apontada com 3 dias de hidratação, pois os materiais pozolânicos têm reação mais lenta, necessitando de idades maiores e da disponibilidade do $Ca(OH)_2$ para formar compostos cimentícios. Desta maneira, no decorrer do processo de hidratação até os 28 dias, ocorre também a ação pozolânica, que reage com o hidróxido de cálcio formado a mais, devido a ação nucleante.

5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por Espectroscopia de Infravermelho das pastas com 3 e 28 dias estão apresentadas nas Figura 37 e Figura 38 respectivamente. Nos espectros de infravermelho observa-se que aparece uma primeira banda em 3650 cm^{-1} , a qual está associada ao grupo hidroxila do hidróxido de cálcio, sendo mais evidente para a pasta de referência. As bandas localizadas em 3430 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo hidroxila (O-H) correspondentes à molécula de água e flexão ou dobramento das ligações (H-O-H), respectivamente.

A banda em $1477\text{-}1431\text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos CO_3^{2-} do carbonato de cálcio. O pico em 1117 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento Si-O das unidades tetraédricas SiO_4 , características de um material rico em SiO_2 ou com presença de misturas de silicatos de cálcio hidratados. As bandas de estiramento Si-O

geralmente se sobrepõem às bandas dos grupos SO_4^{2-} da etringita em aproximadamente 1000 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} (GARCES *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2014; PACEWSKA *et al.*, 2013).

Figura 37 - Espectroscopia de infravermelho de pastas com idade de 3 dias

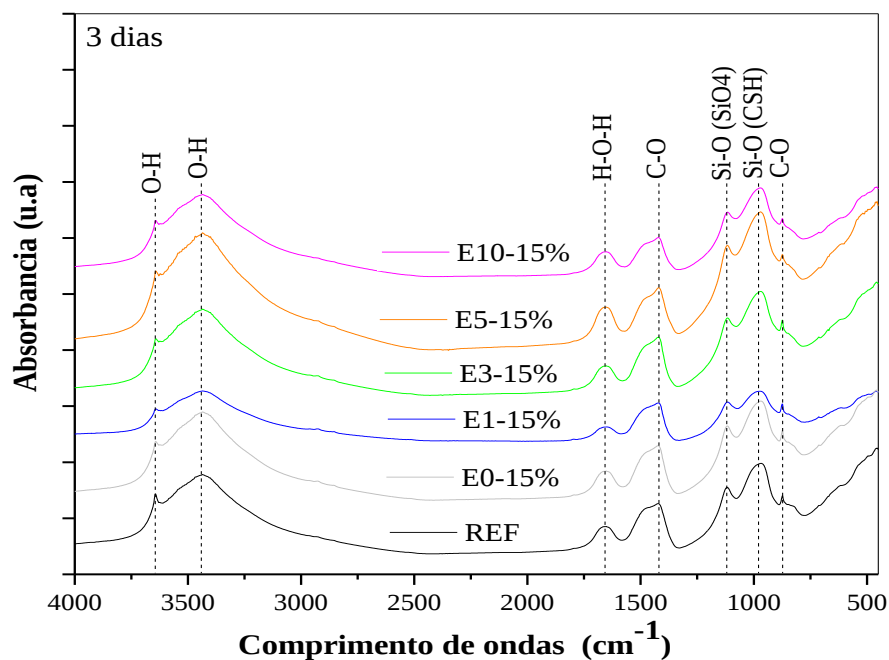
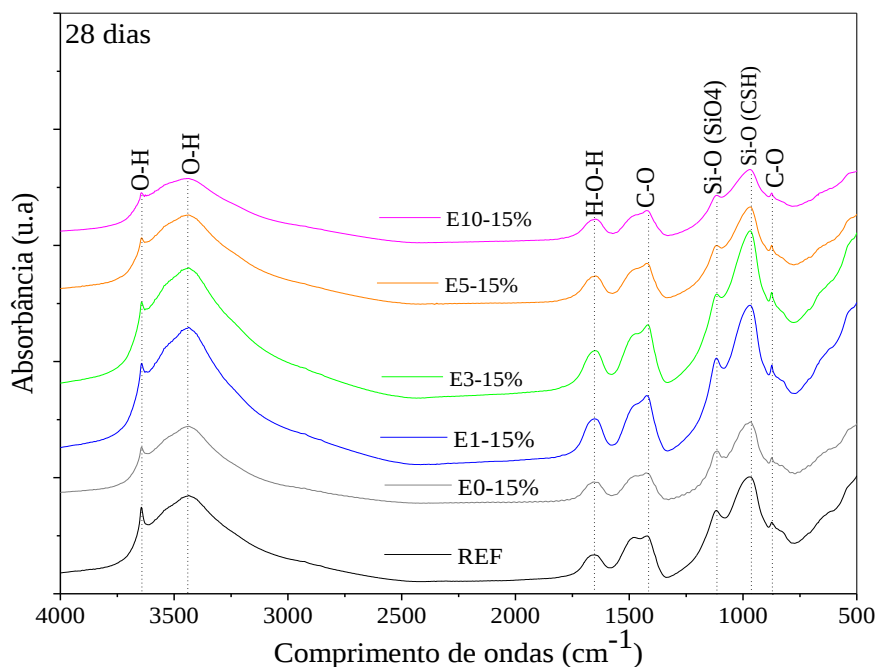


Figura 38 - Espectroscopia de infravermelho de pastas com idade de 28 dias



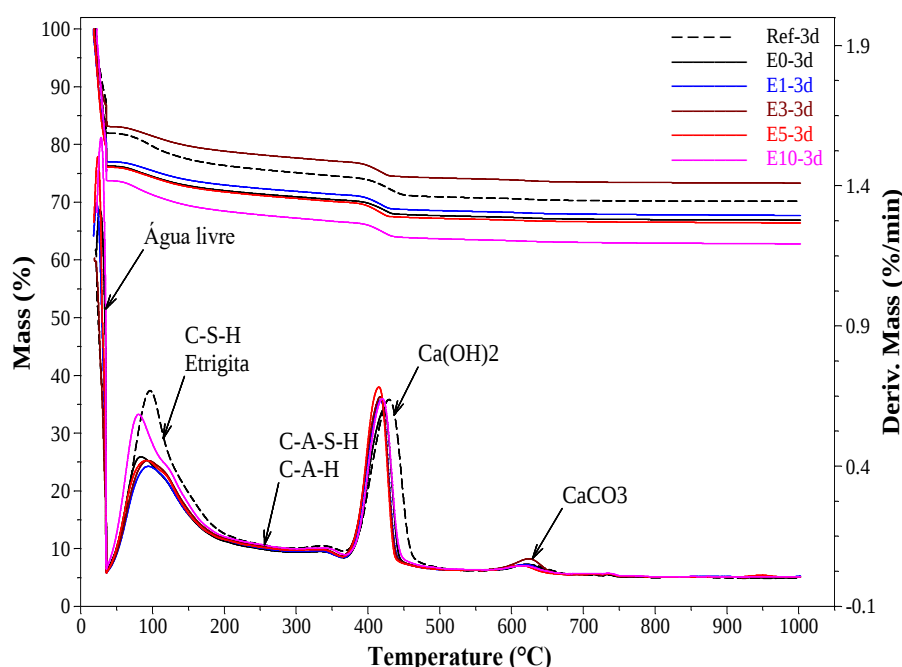
A banda característica da presença de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), devido às vibrações de estiramento Si-O, aparece em $989\text{--}978\text{ cm}^{-1}$. Em $874\text{--}873\text{ cm}^{-1}$, são encontradas

bandas características de carbonato de cálcio referentes às vibrações da ligação de C-O nos grupos CO_3^{2-} do carbonato de cálcio (GARCES *et al.*, 2011; PACEWSKA *et al.*, 2013).

5.2.4 Análise Térmica por TG/DTG

A Figura 39 mostra as curvas TG e DTG das pastas com 3 dias, em base à massa inicial de cada amostra. A partir das curvas DTG é possível avaliar as reações de decomposição ocorridas durante a análise térmica (TG), bem como as faixas de temperatura de sua ocorrência. Na Tabela 19 são apresentadas as reações atribuídas às perdas de massa identificadas nas análises térmicas.

Figura 39 - Curvas de TG/DTG das pastas com 3 dias em base a massa inicial da amostra



A isoterma em 35°C promoveu a evaporação da água livre, permitindo a quantificação separada da liberação da água combinada das fases hidratadas durante o aquecimento subsequente. Na faixa de temperatura entre 35 e 200°C observa-se o primeiro pico, associado à desidratação do C-S-H (tobermorita) e etringita (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; DWECK *et al.*, 2009, 2013). A continuidade da perda de massa até 350°C está relacionada com a desidratação de aluminatos (C-A-S-H e C-A-H), entre 350°C e 500°C ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), e entre 500 e 700°C, tem-se a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) (DWECK *et al.*, 2013, 2017; SILVA *et al.*, 2015).

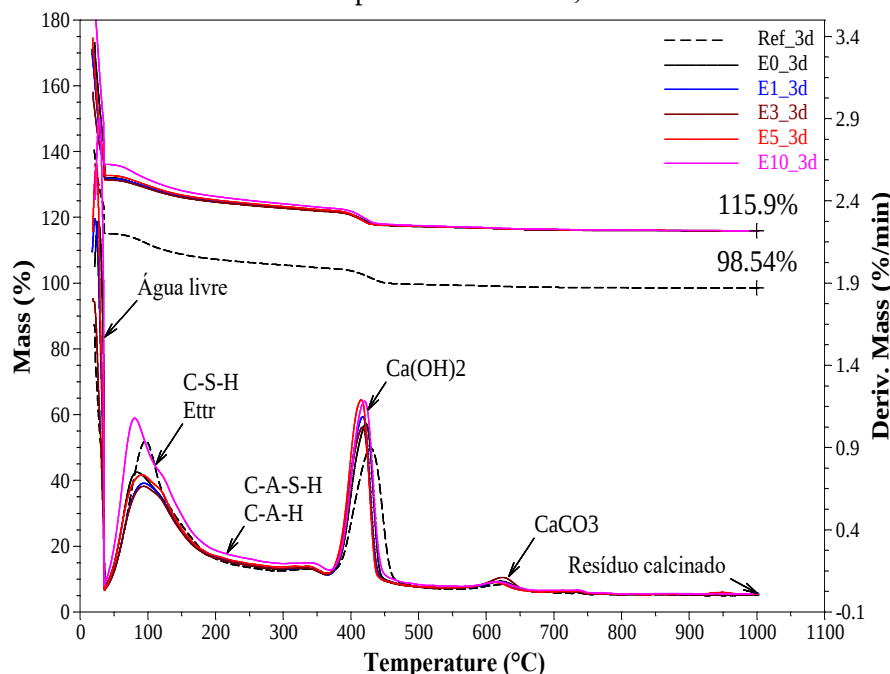
A Tabela 19 apresenta as reações atribuídas às perdas de massa identificadas nas análises térmicas (DWECK *et al.*, 2013, 2017; SILVA *et al.*, 2015).

Tabela 19 - Faixas de temperatura de decomposição das fases nas pastas de cimento

Temperatura	Fase	Reação
35 - 200 °C	C-S-H	$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}.2\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$
	Etringita	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$
200 - 350 °C	C-A-S-H	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2 + x.\text{H}_2\text{O}$
	C-A-H	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{H}_2\text{O}$
350 - 500 °C	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
500 – 700 °C	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

A Figura 40 mostra as curvas TG e DTG das pastas com 3 dias, em base à massa inicial de cimento.

Figura 40 - Curvas de TG e DTG das pastas com 3 dias, em base a massa inicial de cimento



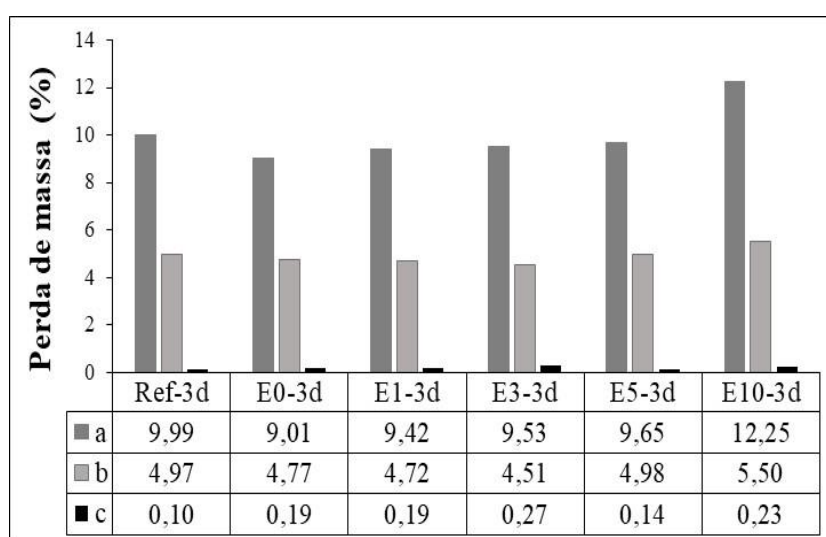
Observa-se que a massa calcinada em 1000°C da pasta de referência (98,54%) é a mesma obtida no cimento anidro (CPP). Este resultado mostra que, na pasta hidratada composta apenas por cimento e água, ao final da análise térmica tem a mesma composição química da massa calcinada do cimento, pois toda água foi eliminada. Quando ambos são analisados nas mesmas condições de operação (DWECK *et al.*, 2009, 2017).

Nas pastas contendo as amostras do Ecat, ao final da análise térmica, a massa calcinada foi 115,9% para todos os casos, pois o teor de substituição do cimento foi o mesmo. Como a massa calcinada está em base à massa inicial de cimento, os óxidos do cimento representam 85% desse valor final e o restante são os óxidos do Ecat.

O método da correção à base a massa inicial do cimento proposto por Dweck *et al.* (2008) permite avaliar as perdas de massa em relação ao cimento contido em cada amostra. Desta forma, podem ser associadas somente ao efeito pozolânico do Ecat. Além disso, a conversão permite uma melhor comparação usando base de mesma composição, e evita erros de cálculo inerentes a variações nas proporções (DWECK *et al.*, 2017).

Na Figura 41 é mostrada a quantificação das perdas de massa, das principais fases presentes nas pastas com 3 dias, em base à massa inicial de cimento.

Figura 41 - Quantificação das perdas de massa das principais fases das pastas com 3 dias: *a* = água combinada do C-S-H, etringita, C-A-S-H e C-A-H ; *b* = água combinada do CH e *c* = CO₂ do CaCO₃



Analisando a perda de massa referente à desidratação das fases C-S-H, etringita, C-A-S-H e C-A-H nas pastas contendo o resíduo, nota-se que houve ligeiro aumento gradativo de seu teor conforme a finura do Ecat, embora apenas a pasta E10-3d, com 12,25% de perda, foi superior à de referência com 9,99%. A presença do E10, com diâmetro médio das partículas cerca de 2,7 vezes menor que a do cimento, acelerou o processo de hidratação, favorecendo o aumento destas fases hidratadas.

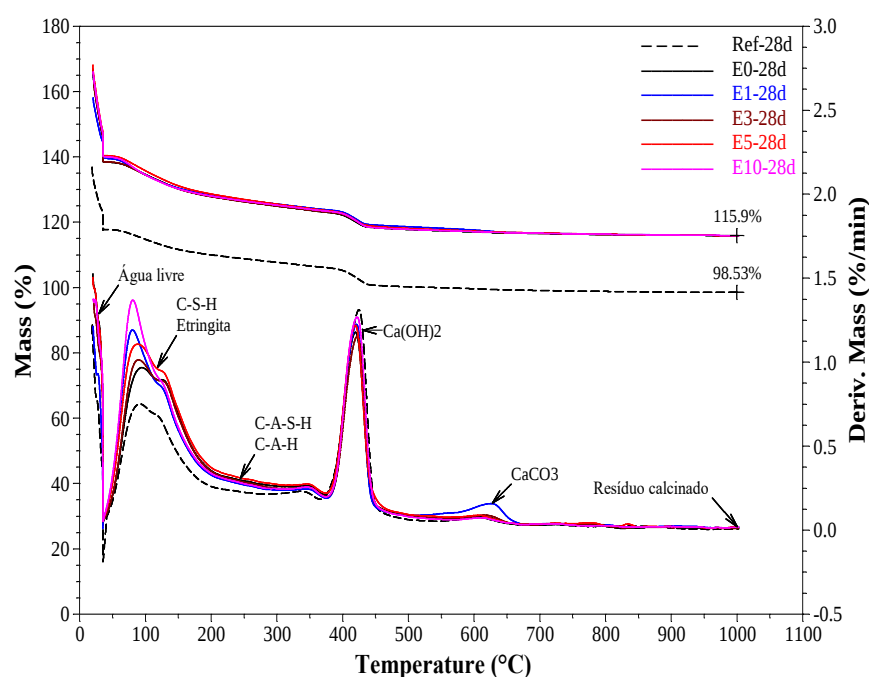
Os resultados apontam que a substituição do cimento pelo resíduo, quando este apresenta granulometria maior ou igual do cimento, promove redução da água liberada pela desidroxilação do Ca(OH)₂, visto que a redução ocorreu até a pasta E3-3d. Nestas condições, as partículas do Ecat tem efeito pozolânico, demonstrado pelo consumo de CH, quando se comparado com a pasta de referência.

Por outro lado, quando o resíduo apresenta granulometria inferior à do cimento, observa-se aumento nos teores da água combinada liberada, o que favorece a hipótese de maior

ação nucleante do Ecat mais moído do que sua ação pozolânica nos três primeiros dias de hidratação. Estes resultados corroboram com os resultados por calorimetria isotérmica, em que as pastas contendo o resíduo mais fino tiveram maior aumento na liberação de calor, associado a um maior grau de hidratação do cimento. O baixo teor de CaCO_3 mostra que a carbonatação das pastas foi insignificante.

Materiais pozolânicos têm reação mais lenta, necessitando de idades maiores e da disponibilidade do Ca(OH)_2 para formar compostos cimentícios (TAYLOR, 1997). Considerando este fato, a pasta de referência e as que continham Ecat foram também analisadas após 28 dias de hidratação, para verificar se, com maior tempo de hidratação seria evidenciada maior ação pozolânica. As curvas TG e DTG aos 28 dias em base à massa inicial do cimento são mostradas na Figura 42.

Figura 42 - Curvas de TG e DTG das pastas com 28 dias, em base a massa inicial de cimento

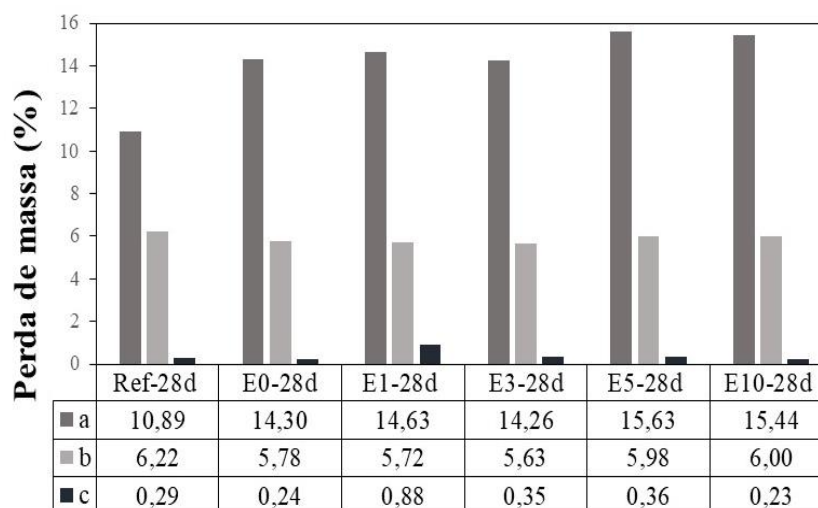


Nota-se que as curvas tiveram o mesmo comportamento das pastas com 3 dias, no que se refere às faixas de temperaturas das reações de decomposição das fases hidratadas. Entretanto observa-se que, todas as pastas contendo resíduo apresentaram pico DTG mais elevado na faixa de temperatura entre 35 a 350°C e razoavelmente menor na faixa entre 350 a 500°C, em comparação a pasta de referência. Esses fatos evidenciam que todas as amostras de Ecat apresentam atividade pozolânica, mostrada pelo aumento das fases C-S-H, Etringita, C-A-S-H e C-A-H e redução da fase CH. Esta diminuição ocorre exclusivamente por ação do resíduo,

visto estarem as curvas termogravimétricas das pastas em base da massa inicial de cimento (DWECK *et al.*, 2009).

A Figura 43, apresenta a quantificação das perdas de massa em base à massa inicial do cimento, das pastas com 28 dias.

Figura 43 - Quantificação das perdas de massa das principais fases hidratada das pastas com 28 dias: *a* = água combinada do C-S-H, etringita, C-A-S-H e C-A-H; *b* = água combinada do CH e *c* = CO₂ do CaCO₃



Os resultados confirmam que, a substituição do cimento pelo resíduo, quando este apresenta granulometria maior ou igual do cimento, favorece principalmente a atividade pozzolânica, fato observado nas pastas E0-28d, E1-28d e E3-28d, que apresentaram um aumento 3,37-3,74% no teor *a* (água combinada do C-S-H, Ett, C-A-S-H e C-A-H) e redução de 0,44-0,59% no teor *b* (água combinada do Ca(OH)₂), em relação a pasta de referência. Nas pastas E5-28d e E10-28d contendo o resíduo com granulometria inferior à do cimento, nota-se que houve, em relação à massa inicial de cimento, respectivamente um acréscimo de 4,74% e 4,55% no teor *a*, e redução de 0,24% e 0,22% no teor *b*, comparado a pasta de referência.

O aumento relevante das fases hidratadas (C-S-H, Ett, C-A-S-H e C-A-H), embora apresente um aparente baixo consumo do Ca(OH)₂, indica que com o Ecat mais fino predomina inicialmente a ação nucleante, com aumento de todos os produtos hidratados, inclusive o de hidróxido de cálcio, conforme visto nos resultados dos primeiros 3 dias de hidratação. No entanto, no decorrer do processo, ocorre também a ação pozzolânica, que reage com o hidróxido de cálcio formado a mais (LE MOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; SILVA *et al.*, 2015; SORIANO *et al.*, 2013; WILIŃSKA; PACEWSKA, 2014).

Como só é possível medir por termogravimetria, na respectiva idade, a quantidade de CH resultante, não é possível estimar de forma mais precisa todo o consumo que de fato ocorreu. Os resultados apontam que a moagem do Ecat melhora sua reatividade nas pastas cimentícias, favorecendo não só a atividade pozolânica, como também sua ação nucleante favorecendo a formação de produtos de hidratação.

5.2.5 Conclusões parciais do capítulo

Nos primeiros 3 dias de hidratação, quando o Ecat apresenta tamanhos médios de partículas maiores ou iguais aos do cimento, favorece apenas para a ação pozolânica, promovendo uma redução no teor de CH. Por outro lado, quando o Ecat possui um tamanho médio de partícula menor que o do cimento, favorece o seu efeito nucleante quando comparado à sua ação pozolânica, acelerando a formação dos produtos de hidratação.

Esses fatos indicam que a ação nucleante, que favorece a hidratação do cimento e, portanto, uma maior formação de CH, ocorre simultaneamente ao consumo de CH pela ação pozolânica do Ecat. Assim, por termogravimetria, com 3 dias de hidratação, apenas o efeito resultante dessas duas ações pode ser quantificado em relação ao conteúdo de CH das pastas.

A simultaneidade de ações é melhor percebida em um período de 28 dias, quando o grau de hidratação do cimento é praticamente muito semelhante em todos os casos, e a ação pozolânica das partículas menores do Ecat supera o efeito nucleante, mostrando no final desse período um conteúdo de CH resultante inferior ao da pasta de referência.

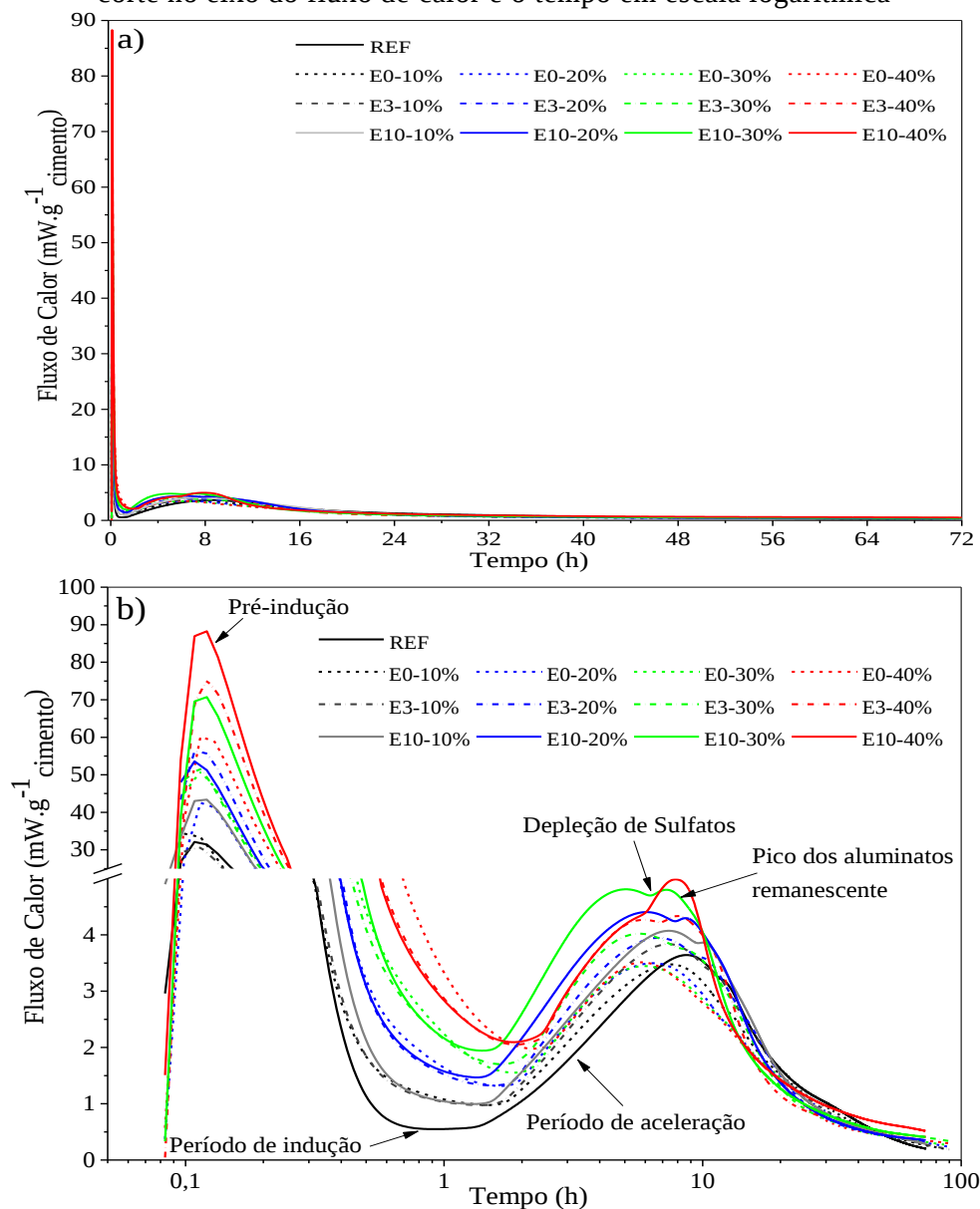
A partir desses resultados, para dar continuidade a pesquisa, com pastas produzidas com diferentes teores de substituição, foram escolhidas três amostras do Ecat. A estratégia para a escolha das amostras foi avaliar a influência do resíduo com granulometria maior que a do cimento, uma muito próxima e a outra com granulometria menor. Além disso, avaliar as propriedades mecânicas e a análise de risco ambiental das pastas.

5.3 ETAPA III - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SUBSTITUIÇÃO E O TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ECAT NA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

5.3.1 Análise da cinética de hidratação das pastas por calorimetria isotérmica

As curvas de fluxo de calor das pastas contendo o E0, E3 e E10, com substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, estão apresentadas em escala linear na Figura 44 a). Para uma melhor visualização dos períodos iniciais da hidratação de cada amostra, devido a discrepância da intensidade dos picos, foi feito um corte no eixo do fluxo de calor e o tempo apresentado em escala logarítmica, conforme mostrada na Figura 44 b).

Figura 44 – Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas (a) tempo em escala linear e (b) corte no eixo do fluxo de calor e o tempo em escala logarítmica



Os principais eventos associados à cinética de hidratação das pastas de cimento que podem ser identificados pela calorimetria isotérmica estão indicados na Tabela 20.

Na Figura 44.b) é possível distinguir claramente as etapas iniciais do processo de hidratação, sendo elas, o período de pré-indução, caracterizado pelo primeiro pico com rápido crescimento na liberação de calor atribuído à dissolução das espécies iônicas na fase líquida e ao início do processo da hidratação. Em seguida, ocorre o período de indução, no qual a liberação de calor é inibida, também chamado período de dormência. Após esse estágio, ocorre o período de aceleração, quando as reações retomam vigorosamente, o fluxo de calor aumenta novamente até atingir o pico máximo da hidratação do C_3S . Ao final do período de aceleração, ocorre a depleção de sulfatos e o surgimento de um pequeno ombro característico da retomada da hidratação dos aluminatos. Por fim, a taxa da evolução do calor diminui gradualmente, iniciando o período da desaceleração (ANTONOVIC *et al.*, 2020; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2009).

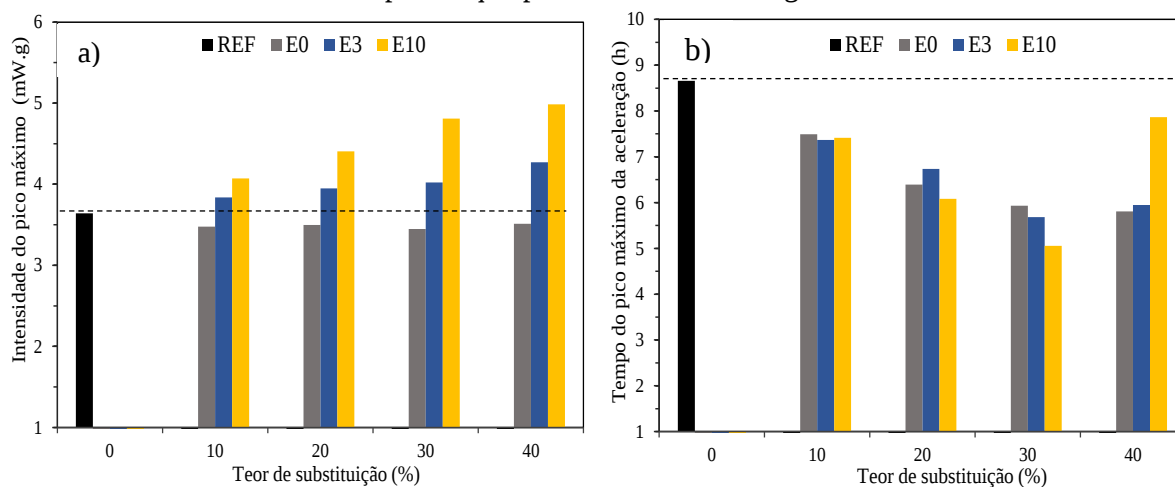
A partir das curvas de fluxo de calor (Figura 44 b)) e os dados apresentados na Tabela 20, nota-se que a intensidade do primeiro evento térmico (período de pré-indução) depende da quantidade de Ecat introduzido no sistema, bem como, do tamanho das suas partículas. Quanto mais fino e maior o teor de substituição do Ecat, contribui para o aumento na quantidade de calor liberada nesta primeira etapa da hidratação. A exemplo disso, a pasta E0-40% apresentou uma intensidade de 60,13 mW/g sendo este o mais elevado do lote com a amostra E0. Já para as pastas contendo o E3 e E10 para o mesmo teor de substituição, a intensidade alcançou valores de 75,28 e 88,27 mW/g respectivamente.

Considerando que, a primeira etapa é característica da hidratação dos aluminatos (C_3A) que, na presença do sulfato de cálcio ($CaSO_4$) reage formando etringita. Durante esta etapa também se inicia a reação da água com o C_3S , formando um gel amorfo de C-S-H e CH, embora com uma taxa de formação muito menor que a da etringita (BULLARD *et al.*, 2011). Os resultados mostraram que, à medida que aumenta o teor de substituição do cimento pelo Ecat moído (E3 e E10), maior é a formação de etringita. Este fato é atribuído inicialmente a maior formação dos produtos de hidratação, provocada por um efeito de nucleação, de modo que mais núcleos de precipitação são formados com o aumento da quantidade do Ecat com partículas mais finas (PAYÁ *et al.*, 2003b). Além disso, como o Ecat é um material pozolânico, com elevado teor de alumina ($\approx 45\%$, conforme visto na análise por FRX), que, após hidratação parcial do cimento reage com o hidróxido de cálcio (CH) formado, gerando mais aluminato de cálcio, que por sua vez reage com água e o sulfato de cálcio, formando mais etringita ($6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$) (LE MOS; DA CUNHA; DWECK, 2017).

Para todas as pastas avaliadas, observa-se um encurtamento do período de indução à medida que o teor de substituição do cimento pelo Ecat aumenta, quando comparadas a pasta REF. Neste período a etringita formada na etapa anterior, reveste as partículas de cimento não hidratadas, diminuindo sua taxa de hidratação. Consequentemente, uma menor quantidade de cimento contribui para que se reduza esse período. Estes resultados corroboram com outros estudos que avaliaram a substituição do cimento por materiais pozzolânicos (MACIEL *et al.*, 2023; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2009).

A análise do período de aceleração requer uma maior atenção, visto que, neste período ocorre majoritariamente a hidratação do C_3S , formando o C-S-H e CH principais produtos da hidratação. O grau de formação destes produtos hidratados, é identificado pela intensidade e área do segundo pico principal da calorimetria (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017). Para uma melhor identificação da intensidade do pico máximo de calor e o tempo em que foi atingido de cada pasta, estes são mostrados na Figura 45. As curvas do fluxo de calor para cada lote do Ecat (E0, E3 e E10) estão no apêndice B.

Figura 45 – Parâmetros do período de aceleração (a) intensidade do pico máximo de calor (b) tempo em que pico máximo foi atingido



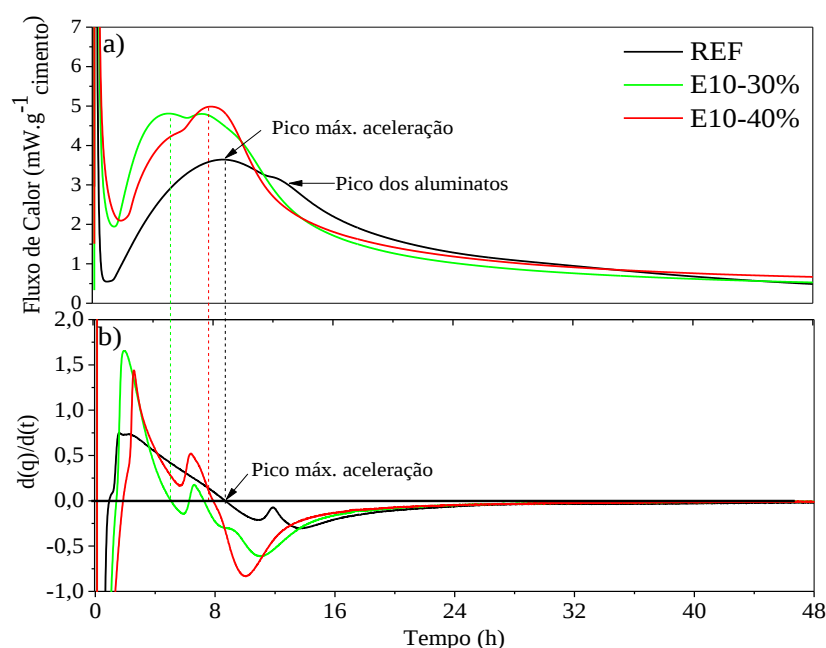
A substituição do E0, em quantidades crescentes de 10 a 40% com uma redução proporcional na quantidade de cimento, diminui a intensidade do pico máximo de calor, quando comparado a REF (Figura 45.a)). Por outro lado, as pastas contendo o E3 e E10 para todos os casos, tiveram a intensidade do pico mais elevada que a REF, além disso, o incremento do percentual de substituição, contribuiu para o aumento da liberação de calor. Tal efeito pode ser justificado pela mudança no empacotamento das partículas, nucleação heterogênea do sistema cimentício e maior atividade pozzolânica do Ecat moído.

Analisando a Figura 45. b), nota-se que de maneira geral, o aumento do percentual de substituição do cimento pelo Ecat, contribui para que mais rápido o pico máximo da aceleração

seja atingido, exceto para a amostra E10-40%. A hipótese é que ocorreu uma simultaneidade dos picos referentes a hidratação do C_3S e a retomada da hidratação dos aluminatos remanescente. Pois o C-S-H, principal produto da hidratação do C_3S , pode adsorver o SO_3 do sistema, aumentar a demanda por sulfato e consequentemente adiantar a sua depleção, fazendo com que os eventos de hidratação de silicatos e retomada da hidratação dos aluminatos se sobreponham (ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

Para confirmar essa hipótese, o pico dos aluminatos foi identificado a partir da derivada do fluxo de calor da pasta E10-40% (Figura 46). Como critério de comparação foram utilizadas a pasta E10-30% (mesmo lote E10, com menor teor) e a REF. O pico máximo da aceleração corresponde ao instante da derivada igual a zero (HU; GE; WANG, 2014), após este ponto, ocorre um segundo pico referente a hidratação dos aluminatos remanescente, característico da dissolução do C_3A (ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

Figura 46 - Curvas do fluxo de calor das pastas (a) e as derivadas das curvas de calor (b)



Na pasta REF é possível identificar nitidamente o momento em que o pico máximo da aceleração foi atingido, além disso, o pequeno pico a direita associado à hidratação dos aluminatos remanescentes. O tamanho do pico é justificado, por se tratar de um cimento para poços de petróleo, o qual o teor de C_3A é limitado pela norma a 3% (ABNT, 2020). A pasta E10-30% teve um comportamento semelhante, porém, nota-se que o pico máximo foi atingido mais rapidamente e houve um razoável aumento no pico dos aluminatos.

Na pasta E10-40% o momento em que a derivada é igual a zero, ocorre no pico correspondente a hidratação dos aluminatos. Este fato mostra que, a substituição do cimento

em 40% pelo Ecat mais fino, acarretou um aumento na intensidade do pico dos aluminatos remanescente de tal maneira, que este ficou mais elevado do que o pico máximo do C_3S . Além disso, confirma-se a hipótese apontada anteriormente de que houve o adiantamento da depleção do sulfato e conseqüentemente a retomada da hidratação dos aluminatos ocorreu mais rapidamente. Essa proximidade dos picos é melhor percebida na curva de calor da pasta contendo 30% do Ecat mais fino (E10-30%).

Os resultados mostraram que a incorporação do E10, e presumivelmente mais reativo contribuiu para uma outra fonte de aluminato na pasta, além do C_3A do cimento. Além disso, a presença das partículas mais finas favoreceu o aumento da taxa de reação do C_3S devido ao efeito de nucleação, acelerando a taxa de precipitação do C-S-H e aumentando a quantidade de sulfato adsorvido.

A Tabela 20 indica os parâmetros relacionados à cinética de hidratação, obtidos a partir da curva de calor, como tempo de pega, tempo de indução, intensidade dos principais picos e calor total acumulada nas primeiras 72 horas.

Tabela 20 – Parâmetros dos períodos de hidratação e calor total das amostras

Amostras	Período Pré-indução		Período Indução	Período aceleração				Calor total
	Máx. fluxo de calor (mW/g)	Duração (h)	Duração (h)	Máx. fluxo de calor (mW/g)	Início de pega	Fim de pega	Tempo de pega	72h (J/g)
REF	32,11	0,48	1,23	3,64	1,55	8,66	7,11	313,42
E0-10%	34,32	0,55	1,29	3,48	1,93	7,52	5,59	304,56
E0-20%	42,56	0,69	1,27	3,50	2,15	6,44	4,29	305,90
E0-30%	50,90	1,18	1,18	3,45	2,38	5,98	3,60	307,65
E0-40%	60,13	1,43	1,12	3,51	2,94	5,85	2,91	317,10
E3-10%	30,76	0,52	1,20	3,84	1,86	7,38	5,52	320,33
E3-20%	56,25	0,65	1,23	3,95	2,02	6,79	4,77	333,44
E3-30%	51,90	0,87	1,15	4,02	2,43	5,70	3,27	336,15
E3-40%	75,28	1,18	1,13	4,27	2,55	5,97	3,42	359,21
E10-10%	43,39	0,56	1,05	4,07	1,69	7,41	5,72	337,07
E10-20%	53,57	0,63	0,96	4,40	1,79	6,11	4,32	349,92
E10-30%	70,70	0,77	0,92	4,81	1,99	5,08	3,09	371,94
E10-40%	88,27	1,21	1,07	4,99	2,58	5,86*	3,28	399,92

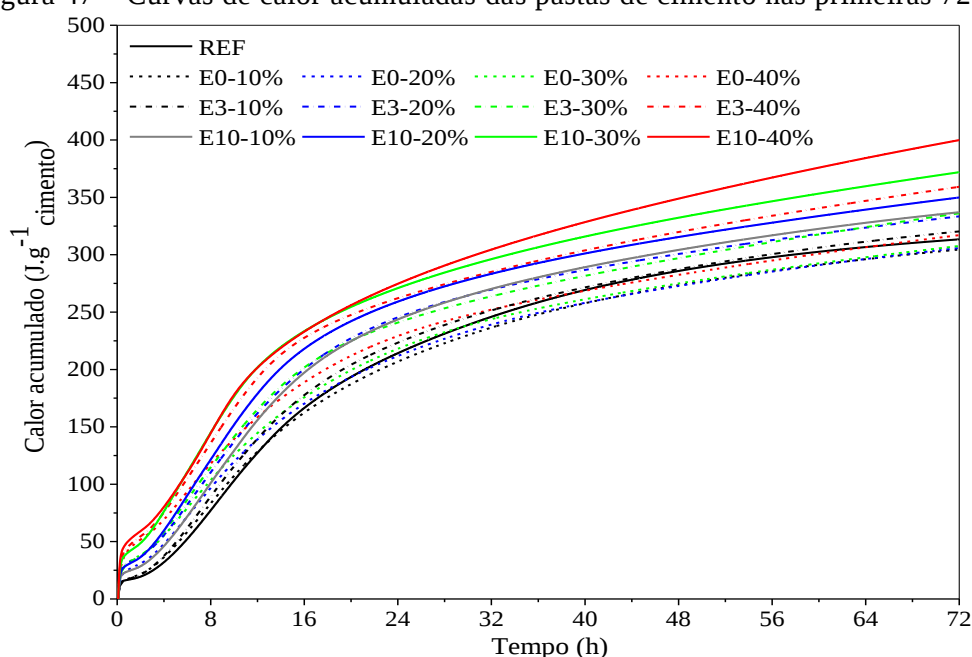
*obtido na curva da derivada antes do pico dos aluminatos, mesmo sem atingir o eixo zero

Analisando o tempo de pega das pastas (Tabela 20) observa-se que a presença do Ecat acarretou uma redução no tempo de pega, à medida que o seu percentual de substituição na massa de cimento foi aumentando, quando comparadas a REF. Este fato pode ser justificado pelas reações iniciais dos aluminatos (C_3A) e dos silicatos (C_3S). Conforme observado na

Tabela 20 o aumento do teor do Ecat retarda o início da pega, atribuído a maior quantidade de aluminatos, porém a menor quantidade de C_3S contribui para que mais rapidamente o pico máximo seja atingido, o qual caracteriza o fim de pega. No entanto, a influência no retardamento da pega inicial é mais evidente nas pastas contendo o Ecat sem moagem (E0), devido ao seu maior tamanho de partículas.

A Figura 47 mostra as curvas da evolução do calor acumulado nas primeiras 72 h das pastas contendo o E0, E3 e E10, com substituição de 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, e comparadas a REF. Todas as curvas foram normalizadas em base a massa de cimento.

Figura 47 – Curvas de calor acumuladas das pastas de cimento nas primeiras 72 h



A quantidade de calor total liberado (Figura 47 e Tabela 20) nas pastas de cimento contendo até 30% do E0, diminuiu cerca de 3% em comparação a amostra de referência, apenas para o teor de 40%, o calor total foi superior em 1,18% em relação a REF. Em contrapartida, nas pastas contendo o E3 e E10, em todos os casos, a quantidade de calor foi superior a REF, com o aumento diretamente associando ao incremento do percentual de substituição e ao menor tamanho de partículas do Ecat.

As diferenças foram mais expressivas quando 30% e 40% do E10 foram utilizados em substituição ao cimento. Em comparação a REF ($313,42 \text{ J.g}^{-1}$) o calor total liberado nas pastas E10-30% ($371,94 \text{ J.g}^{-1}$) e E10-40% ($399,92 \text{ J.g}^{-1}$), tiveram um aumento de aproximadamente 19% e 28% respectivamente. Estes resultados evidenciam que além das reações de hidratação do cimento, ocorrem outras reações decorrentes da presença do E10, o que pode ser atribuído a sua ação nucleante inicial promovendo o aumento da atividade pozolânica (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2009)

5.3.2 Difratometria de raio X e refinamento pelo método de Rietveld

Os resultados da difração de raio X das pastas contendo o E0, E3 e E10, com substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, com idade de 28 dias, estão apresentados nas Figura 48 a Figura 50 respectivamente. Nas pastas foram identificadas fases dos produtos de hidratação (CH, CSH, AFt e CaCO_3) e fases do cimento anidro (C_3S , $\text{C}_2\text{S}-\gamma$ e C_4AF). A presença de fases não hidratada nas pastas, indica a existência de grãos anidros residuais que não foram hidratados (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Figura 48 - Difratogramas das pastas de cimento contendo o E0 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; $\text{C}_2\text{S}-\gamma$: Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)

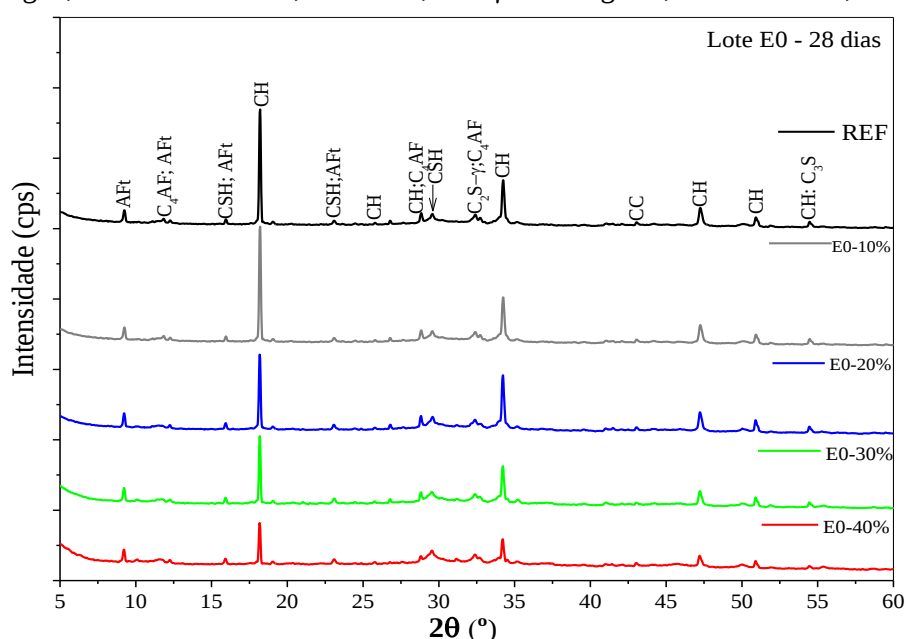


Figura 49 - Difratogramas das pastas de cimento contendo o E3 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; $\text{C}_2\text{S}-\gamma$: Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)

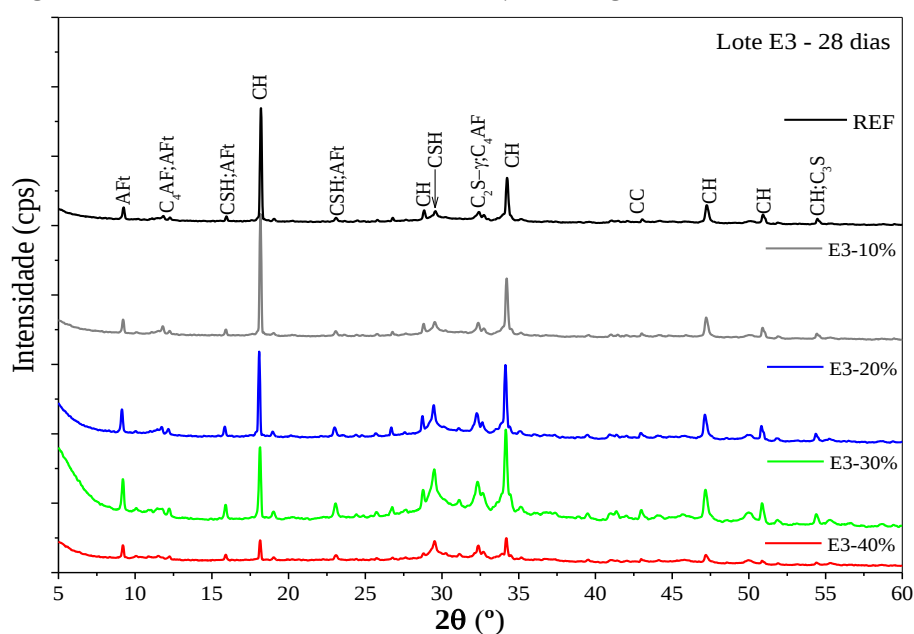
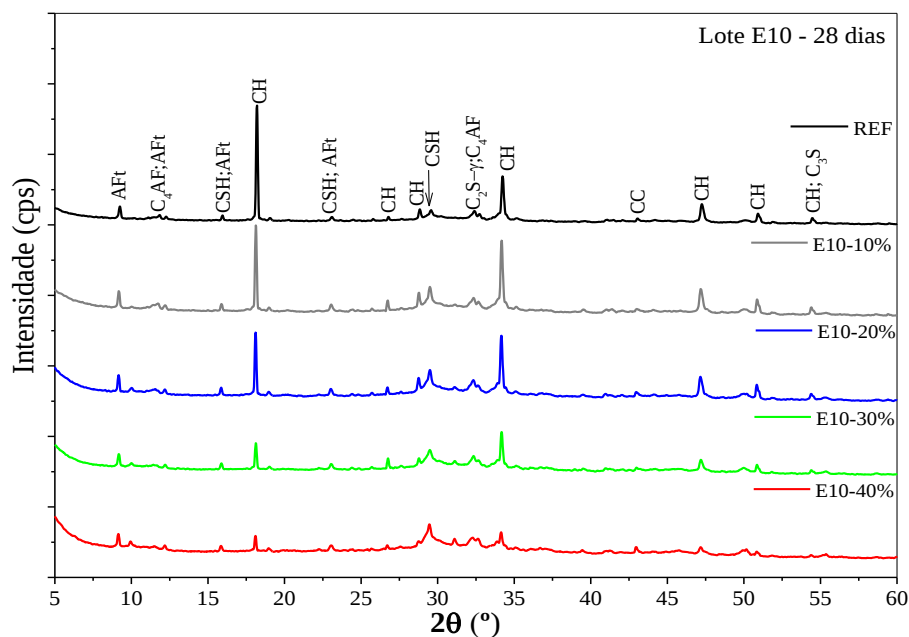


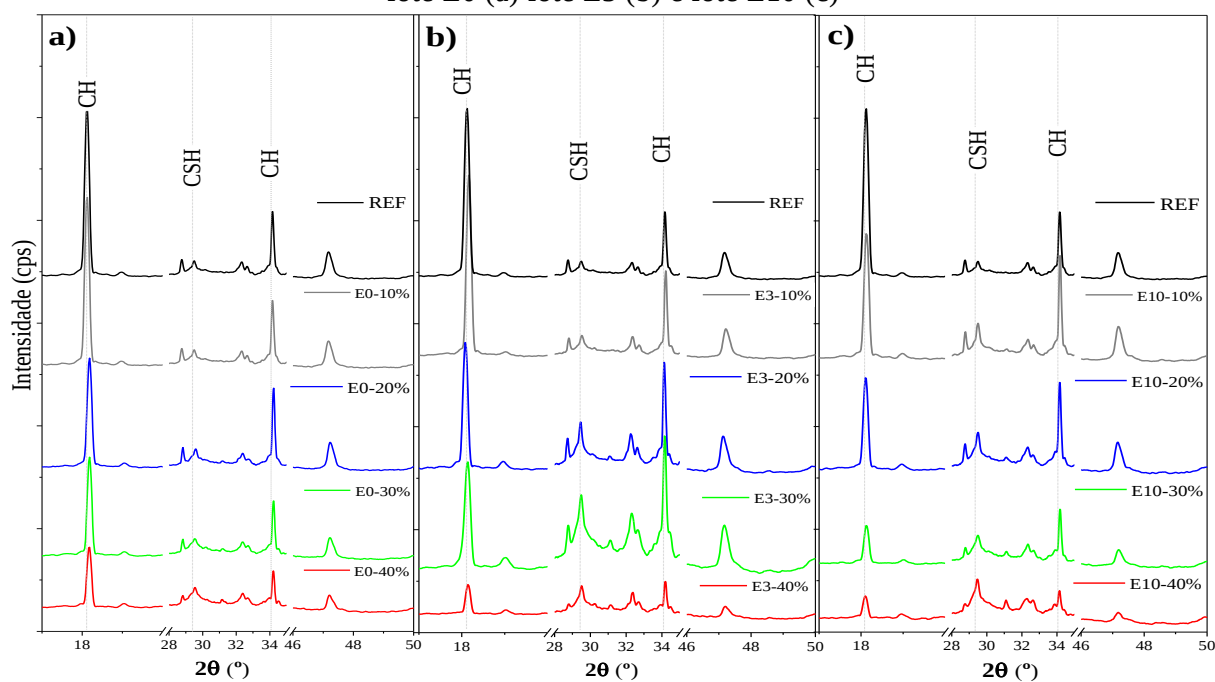
Figura 50 - Difratoogramas das pastas de cimento contendo o E10 aos 28 dias (CH: Portlandita; AFt:Etringita; CSH:Tobermorita; C_3S :Alita; C_2S - γ : Belita-gama; C_4AF : Ferrita; CC:Calcita)



Fonte: A autora (2022)

Para uma melhor visualização dos picos e comparação das pastas, foram feitos cortes no eixo 2θ , conforme apresentado na Figura 51. A ampliação dos difratogramas visa identificar o efeito da substituição do cimento pelas amostras do Ecat na intensidade dos principais picos da portlandita (CH) posicionados em $2\theta = 18,2^\circ$ e $34,1^\circ$, bem como, o da tobermorita (CSH) em $2\theta = 29,5^\circ$ respectivamente.

Figura 51 - Ampliação da faixa de identificação da portlandita (CH) e tobermorita (CSH) do lote E0 (a) lote E3 (b) e lote E10 (c)



A análise da intensidade e posição dos picos permitiu avaliar qualitativamente as fases presentes nas pastas. Os principais picos referentes a fase da portlandita ($18,2^\circ$ e $34,1^\circ$) mostraram que a pasta REF apresentou maior intensidade do que as pastas contendo resíduo. Além disso, nas pastas com o Ecat, a redução na intensidade do pico da portlandita ocorreu à medida em que teve o incremento no teor de substituição, bem como, diminuiu a sua granulometria. Esse fato é mais perceptível nas pastas contendo 40% do Ecat moído (E3 e E10), indicando um maior efeito da atividade pozzolânica.

Nota-se ainda, que o incremento do teor de substituição do cimento pelo E3 e E10, acarretou um aumento na intensidade do pico da tobermorita ($29,5^\circ$), além do seu alargamento, quando comparado a REF. Isto confirma que a moagem do Ecat favorece o aumento da atividade pozzolânica, corroborando com as análises por calorimetria isotérmica.

As fases identificadas na análise qualitativa foram então utilizadas no refinamento aplicando o método de Rietveld. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos na análise quantitativa das fases presentes nas pastas, com os indicadores estatísticos (R_{wp} e GOF), e corrigidas pelo teor de ACn estimado pelo método das áreas. Os gráficos oriundos do refinamento das pastas contendo o E0, E3 e E10 estão no Apêndice D.

As principais fases cristalinas das pastas de cimento contendo o E0, E3 e E10 são Portlandita (CH), tobermorita e etringita. Além disso, são identificadas as demais fases do cimento Portland, como Alita (C_3S), Belita (C_2S - γ), Ferrita (C_4AF) e a calcita.

Os resultados do refinamento pelo método de Rietveld corrobora com a análise qualitativa. Os dados sugerem uma tendência de aumento do teor de tobermorita + Etringita e redução da portlandita, diretamente relacionado ao teor de Ecat incorporado à mistura. Além disso, o teor de fase amorfa (ACn) apresenta um leve incremento, à medida que o teor de Ecat também aumenta no sistema.

Sabe-se que o teor de amorfo pode estar associado ao gel C-S-H, que apresenta baixa cristalinidade e composição química variável. Por conta disso, quando se refere a este gel, utiliza a sigla hifenizada do C-S-H indicando as diferentes e variáveis relações molares entre estes elementos (cálcio, sílica e hidrogênio). De modo geral, os silicatos de cálcio hidratado são complexos e apresentam picos de baixa intensidade para detecção por DRX (tobermorita é a fase mais presente), por apresentarem estruturas semi-cristalinas e amorfas (NOBRE *et al.*, 2022). Portanto, os dados sugerem a presença das fases C-S-H e carbonatos amorfos, que não são identificáveis no DRX por não serem cristalinos.

Tabela 21- Quantificação das fases presente nas pastas aos 28 dias de hidratação, corrigidas pelo teor de ACn (amorfas e/ou cristalinas não identificadas) calculado pelo método das áreas

	Pastas	Portlandita (CH) COD: 1008780	Tobermorita (CSH) COD: 9005447	Etringita (AFt) COD: 9015084	Alita (C ₃ S) COD: 2310872	Belita (C ₂ S- γ) COD: 2310675	Ferrita (C ₄ AF) COD: 1200010	Calcita (CaCO ₃) COD: 2310543	ACn (%)	Rw (%)	GOF
Lote E0	REF	23,65 (0,56)*	8,15 (0,92)	7,73 (0,61)	5,49 (0,46)	2,56 (0,54)	4,37 (0,54)	2,34 (0,33)	45,72	9,75	1,62
	E0-10	23,11 (0,63)	8,76 (0,55)	7,34 (0,76)	5,05 (0,74)	2,49 (0,80)	4,56 (0,81)	1,79 (0,56)	46,91	12,02	3,29
	E0-20	25,27 (0,55)	9,63 (0,18)	9,66 (0,62)	3,91 (0,53)	3,59 (0,60)	n.d	1,86 (0,44)	47,33	7,62	2,26
	E0-30	19,44 (0,70)	9,74 (0,34)	9,15 (0,74)	4,25 (0,64)	3,48 (0,77)	3,57 (0,67)	2,41 (0,51)	47,95	7,64	2,34
	E0-40	13,06 (0,57)	14,73 (0,46)	9,07 (0,76)	4,52 (0,64)	5,22 (0,73)	2,24 (0,56)	2,99 (0,50)	48,17	6,66	2,14
Lote E3	E3-10	24,43 (0,70)	7,43 (0,44)	7,13 (0,74)	4,85 (0,70)	3,24 (0,56)	3,37 (0,74)	2,86 (0,51)	46,68	11,36	3,33
	E3-20	17,44 (0,50)	8,62 (0,99)	9,09 (0,57)	5,09 (0,48)	4,25 (0,56)	3,82 (0,52)	4,32 (0,38)	47,36	7,16	2,71
	E3-30	12,77 (0,43)	13,79 (1,04)	9,02 (0,56)	5,77 (0,46)	5,02 (0,69)	2,67 (0,50)	3,61 (0,37)	47,36	5,85	2,99
	E3-40	8,84 (0,45)	12,92 (0,30)	9,57 (0,75)	5,81 (0,59)	6,08 (0,59)	3,52 (0,60)	5,05 (0,49)	48,21	5,89	1,92
Lote E10	E10-10	22,15 (0,51)	7,32 (0,11)	7,92 (0,58)	4,12 (0,52)	3,44 (0,58)	3,61 (0,55)	4,56 (0,43)	46,88	8,33	2,72
	E10-20	17,39 (0,51)	12,34 (0,11)	7,98 (0,57)	3,69 (0,48)	3,93 (0,56)	3,30 (0,53)	3,86 (0,40)	47,51	7,04	2,48
	E10-30	8,31 (0,35)	8,21 (0,36)	11,49 (0,94)	4,53 (0,77)	7,05 (0,91)	4,98 (0,85)	7,07 (0,63)	48,35	6,72	2,27
	E10-40	5,24 (0,38)	19,33 (0,59)	8,86 (0,76)	3,53 (0,67)	6,39 (0,87)	2,71 (0,72)	5,56 (0,54)	48,37	6,19	2,37

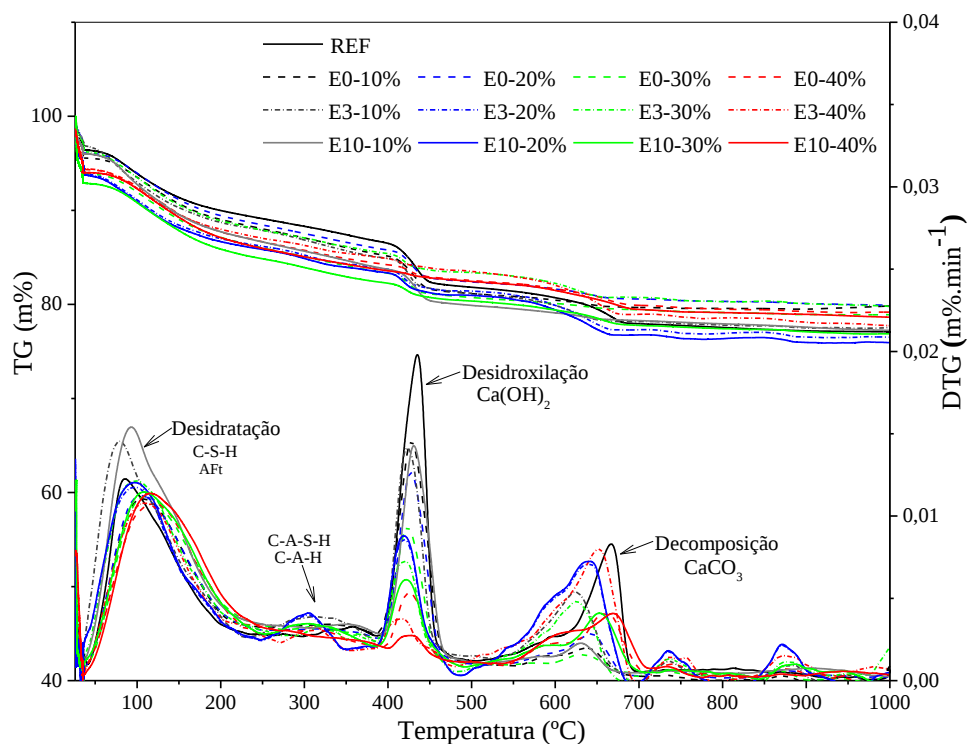
* Os valores entre parênteses são os erros associados a cada teor fornecido pelo software GSAS II

5.3.3 Identificação e quantificação dos produtos hidratados por TG/DTG

As curvas das análises térmicas por TG e DTG das pastas contendo o E0, E3 e E10 com teores de substituição de 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, e a referência estão apresentadas na Figura 52. As pastas foram analisadas com idade de 28 dias.

As curvas de TG apresentaram as perdas de massa típicas que ocorrem para pastas cimentícias quando submetidas a um incremento de temperatura (DWECK *et al.*, 2013). Até a temperatura de 400°C, todas as pastas contendo o Ecat tiveram uma maior perda de massa, quando comparado a pasta de referência (REF), independentemente do tamanho das partículas e teor de substituição. No entanto, com o aumento da temperatura foi observado uma variação entre as amostras.

Figura 52- Curvas de TG e DTG das pastas com base na massa inicial de cada amostra



Analisando as curvas DTG é possível visualizar os picos decorrentes das reações de decomposição das principais fases presentes nas pastas. Na faixa de temperatura entre 35 e 200°C observa-se o primeiro pico, associado à desidratação da etringita e do C-S-H (CUNHA; GONÇALVES; DWECK, 2015; DWECK *et al.*, 2009, 2013). A continuidade da perda de massa até 380°C está relacionada com a desidratação de aluminatos (C-A-S-H e C-A-H), entre 380°C e 500°C ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), e entre 500 e 700°C,

tem-se a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) (DWECK *et al.*, 2013, 2017; SILVA *et al.*, 2015).

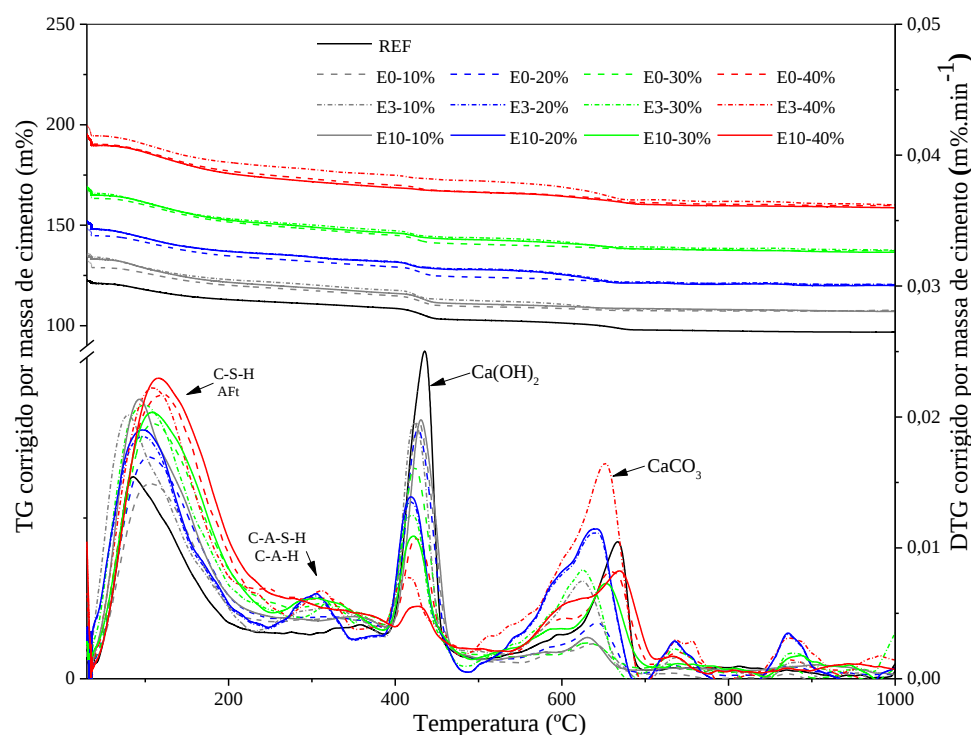
Na região do primeiro pico das curvas DTG (35 a 200°C), observa-se que as pastas contendo 10% do Ecat moído (E3-10% e E10-10% respectivamente) apresentaram picos centrados em aproximadamente 85°C e estes foram mais alongados do que a pasta REF, que pode ser atribuído a uma maior quantidade de etringita (ROCHA, 2015). Para as outras pastas contendo o Ecat, houve um discreto deslocamento para a direita da REF, com picos centrados em torno de 100°C, indicando a sobreposição da desidratação do C-S-H e etringita. A continuidade da perda de massa até 380°C está relacionada com a desidratação de aluminatos. Nas pastas contendo o Ecat moído (E3 e E10), notou-se o surgimento de um suave ombro (~240 a 380°C), que inicialmente indica maior formação de aluminatos.

No segundo pico da DTG (380 a 500°C), correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), observa-se que, a intensidade do pico da pasta REF foi superior as pastas contendo o Ecat para todos os casos. Além disso, nas pastas com o Ecat os picos diminuem de intensidade com o acréscimo no teor de substituição, bem como, com a redução no tamanho das partículas do resíduo. Estes resultados são esperados, devido principalmente à atividade pozolânica do Ecat, que reage com o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento (ANTONOVICH *et al.*, 2020; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007).

O terceiro pico (500 a 700°C) devido à descarbonatação do CaCO_3 , está atribuída a uma inevitável carbonatação das pastas. Com o incremento da temperatura até 1000°C, notou-se o surgimento de pequenos ombros centrados em aproximadamente 740 °C e 880°C respectivamente, estes foram mais evidentes nas pastas contendo os diferentes teores do E3, e com até 20% do E10. Estes pequenos ombros podem ser atribuídos inicialmente a formação de novas fases a serem investigadas ou devido a uma instabilidade.

A Figura 53 apresenta as curvas TG e DTG das pastas, corrigidas com base na massa inicial de cimento. A conversão para a base de massa inicial de cimento permite uma melhor comparação, usando base de mesma composição, e evita erros de cálculo inerentes a variações nas proporções (DWECK *et al.*, 2017).

Figura 53 - Curvas TG/DTG corrigidas com base na massa inicial de cimento de cada amostra



De acordo com Dweck *et al.*(2017), na utilização de material em substituição ao cimento, se forem utilizadas curvas de base de massa inicial para calcular as perdas de massa, quanto maior for a quantidade do material adicionado, maior poderá ser a “diluição” do cimento pelo material na massa inicial da amostra. Por exemplo, a substituição por um material que não possua propriedades pozolânicas, ocorrem menores perdas de massa devido à desidroxilação do CH. Assim, menores quantidades de CH são calculadas a partir da respectiva menor perda de massa, devido ao menor teor de cimento na composição da massa inicial.

Analisando as curvas de TG corrigidas em base a massa inicial do cimento (Figura 53) observa-se que a massa final em 1000°C da REF foi de 96,76% sendo a mesma obtida no cimento anidro (CPP), analisado nas mesmas condições de ensaio. Assim, considerou-se que a massa calcinada da pasta hidratada contendo apenas cimento e água, tem a mesma composição de óxidos do cimento anidro, pois toda água e CO₂ presente na amostra foram eliminados (DWECK *et al.*, 2013). Já nas pastas contendo as amostras do Ecat, nota-se a diferença das curvas para cada teor de substituição, pois considerou a quantidade de óxidos correspondentes à fração do E0, E3 e E10 analisado nas mesmas condições e os óxidos de cimento.

Nas curvas DTG é possível perceber que nas pastas contendo o Ecat, para todos os casos, apresentaram a intensidade do primeiro pico acima da pasta REF. Por outro lado, no segundo

pico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a REF apresentou o pico mais alto e o aumento do teor do Ecat de 10 para 40% diminui este pico gradativamente.

A quantificação das perdas de massa nas faixas identificadas é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Quantificação das perdas de massa das principais fases das pastas de cimento aos 28 dias

		Perda de Massa (%)			
	Pastas	C-S-H + AFt	C-A-S-H+C-A-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3
		35 – 200°C	200 – 380°C	380 – 500°C	500 – 700°C
Lote E0	REF	8,16	3,93	6,31	4,87
	E0-10%	9,68	3,97	6,09	1,73
	E0-20%	11,28	3,86	5,82	2,47
	E0-30%	13,53	4,51	5,33	1,95
	E0-40%	15,15	4,89	4,27	4,93
Lote E3	E3-10%	12,19	4,21	5,86	3,79
	E3-20%	12,31	3,70	4,03	6,45
	E3-30%	14,36	4,10	3,93	4,54
	E3-40%	15,21	3,97	3,25	9,37
Lote E10	E10-10%	12,75	3,85	6,06	1,95
	E10-20%	12,40	3,81	4,14	6,64
	E10-30%	14,32	4,19	3,78	4,60
	E10-40%	16,47	4,10	2,78	6,03

Nas pastas contendo o resíduo sem moagem (E0), em comparação a pasta REF, o incremento no grau de substituição de 10 a 40% na massa de cimento, provocou o aumento gradativo no teor da massa do C-S-H e etringita de 1,52 a 6,99% respectivamente. Além disso, houve um acréscimo no teor dos aluminatos (C-A-S-H e C-A-H). Enquanto, o teor de perda da água combinada do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teve uma redução de 0,23 a 2,05% em relação a pasta de referência. Quanto a perda do CO_2 pela descarbonatação do CaCO_3 , observa-se que, na pasta E0-40% foi semelhante a REF, enquanto nas pastas com até 30% houve uma redução.

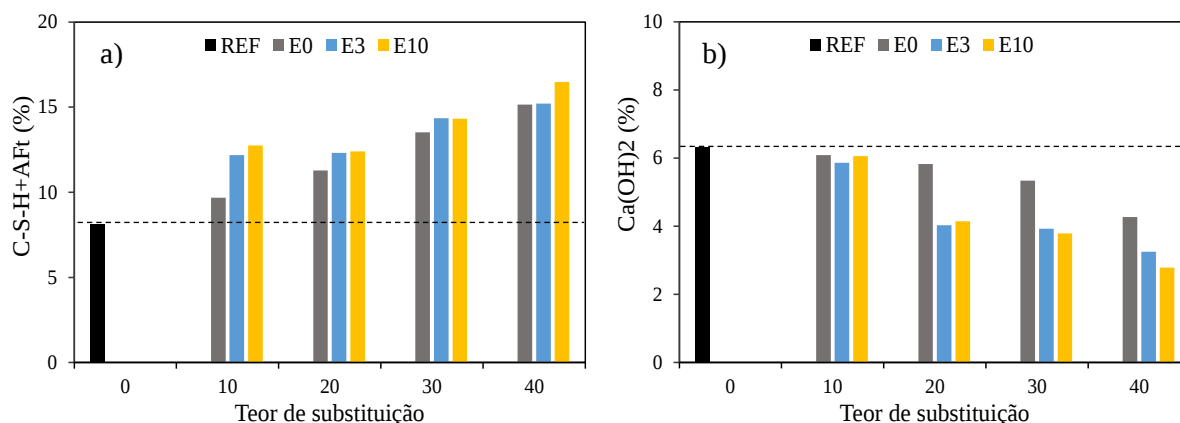
Para as pastas com o resíduo moído por três minutos (E3), quando comparado inicialmente a REF, nota-se que houve um aumento no teor de massa do C-S-H e etringita de 4,03 a 7,06%, à medida que ocorreu o incremento no percentual de substituição na massa de cimento, bem como, houve um razoável acréscimo no teor dos aluminatos. Enquanto, a perda pela desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reduziu de 0,46 a 3,07 % respectivamente. Por outro lado,

percebe-se que, o teor de perda do CO_2 nas pastas com 20 e 40% do E3, teve um respectivo aumento de 1,58 e 4,50% quando comparado a REF. Assim, embora tenha ocorrido uma maior carbonatação das pastas contendo o E3, tanto em relação a REF, quanto em comparação as pastas com o lote E0, os resultados mostram que, ainda assim, teve um aumento no efeito pozolânico.

Nas pastas contendo o resíduo moído por 10 minutos (E10), em relação a REF, o aumento no teor de massa do C-S-H e etringita foi de 4,60 a 8,31%, à medida que houve o incremento no percentual de substituição na massa de cimento, bem como, houve um gradual acréscimo no teor dos aluminatos. Já em relação a perda do Ca(OH)_2 , a redução foi de 0,25 a 3,53% respectivamente. Em relação a perda do CO_2 , as pastas do lote E10, apresentaram comportamento semelhante as pastas do lote E3, em que, mesmo considerando que tenha ocorrido o consumo do Ca(OH)_2 pela carbonatação, houve também o aumento das outras fases, evidenciando a maior reatividade do resíduo moído.

A Figura 54 apresenta a perda de massa referente a água combinada das fases do primeiro pico (até 200°C) e do segundo (380-500°C) das pastas de cimento. Possibilitando a análise comparativa da evolução do teor das fases C-S-H e etringita (AFt), bem como, o consumo do Ca(OH)_2 para todas as amostras.

Figura 54 – Perda de massa da desidratação das fases a) C-S-H+AFt e b) Ca(OH)_2



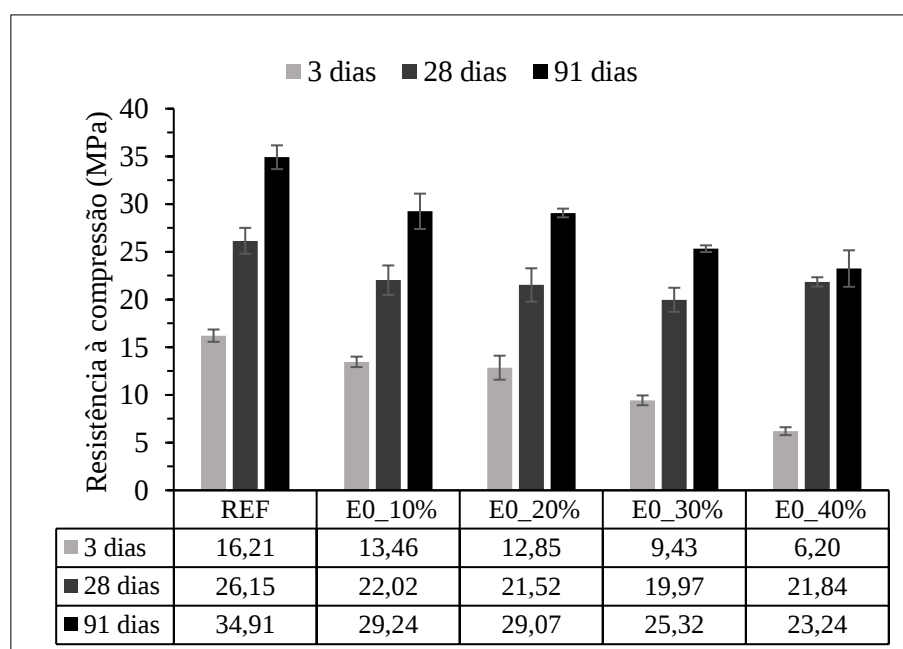
A partir da quantificação das perdas de massa das principais fase das pastas aos 28 dias, contendo as amostras do Ecat (E0, E3 e E10) e com variação nos teores de substituição de 10 a 40% em massa de cimento. Foi evidenciado que, a substituição do cimento pelo resíduo, quando este apresenta granulometria maior (E0) que a do cimento, predomina apenas a ação pozolânica. Por outro lado, quando o resíduo possui granulometria semelhante (E3) ou menor (E10) que a do cimento, são obtidos melhores resultados, pois favorece inicialmente a ação nucleante, com aumento dos produtos hidratados, inclusive a do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

Posteriormente, durante o decorrer do processo de hidratação, ocorre também a ação pozolânica, que reage com o hidróxido de cálcio excedente, provocando o aumento das fases hidratadas (C-S-H, Etringita, C-A-S-H e C-A-H) (LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; SILVA *et al.*, 2015; SORIANO *et al.*, 2013; WILIŃSKA; PACEWSKA, 2014).

5.3.4 Avaliação da resistência à compressão axial

Nas Figura 55 a Figura 57 estão apresentadas as médias da resistência à compressão axial das pastas contendo o E0, E3 e E10, com teores de substituição de 10, 20, 30 e 40% na massa de cimento, e da pasta de referência (REF). As pastas foram avaliadas nas idades de 3, 28 e 91 dias de hidratação. No Apêndice C são mostrados os valores individuais, bem como, os parâmetros estatísticos para cada pasta, nas respectivas idades.

Figura 55 - Resistência à compressão das pastas com o E0 e a REF com 3, 28 e 91 dias

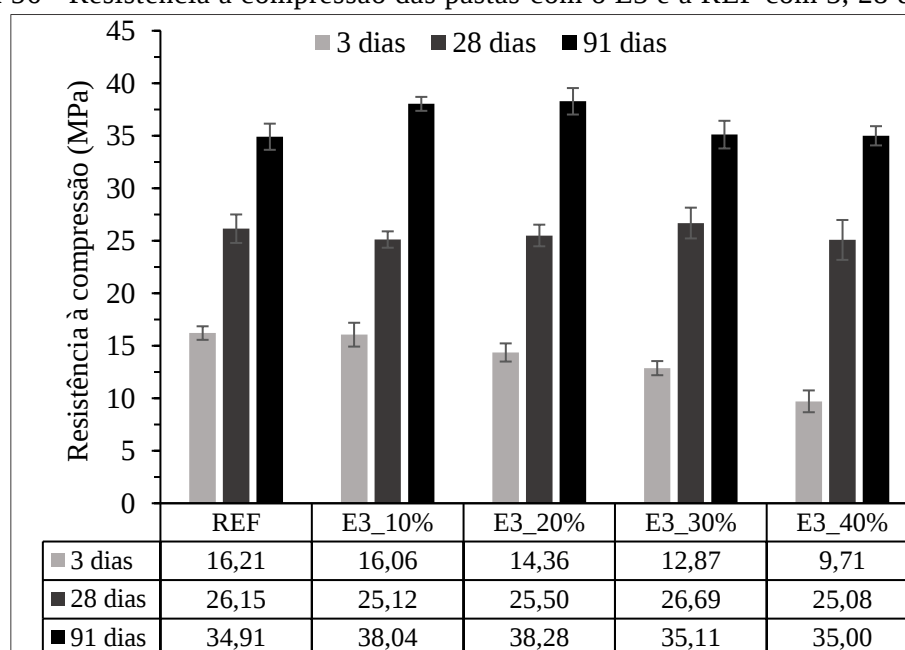


Os resultados de resistência à compressão (Figura 55) mostraram que, o aumento do teor de substituição do cimento pelo Ecat sem moagem (E0), promoveu a diminuição da resistência, quando comparadas a REF, nas três idades analisadas. Pode-se observar que durante os primeiros 3 dias de hidratação, as pastas contendo o E0 desenvolvem resistência mais lentamente do que a REF. Nesse estágio, a taxa reduzida na qual as pastas desenvolvem resistência é proporcional à quantidade de Ecat que substituiu o cimento. É evidente que a introdução do Ecat (na forma como recebido) não pode compensar a perda equivalente dos constituintes do clínquer que são responsáveis pela evolução da resistência na idade inicial, (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006). Após 28 dias de hidratação, os valores de

resistência das mesmas amostras, foram mais competitivos com os da REF, com a pasta incorporando 10% do E0 apresentando melhor desempenho em comparação com as de maiores teores. A melhoria progressiva da resistência das pastas se torna mais pronunciada aos 91 dias, quando a lacuna de resistência diminui gradativamente. Isto é uma indicação de que o Ecat *in natura* não é prontamente reativo quando inserido no ambiente cimentício, mas em vez disso, sua reatividade aumenta com o tempo de cura (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006).

A resistência à compressão das pastas contendo Ecat pode ser incrementada por efeito de nucleação, efeito *filler* e reações pozolânicas ao longo do tempo de hidratação (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001; SORIANO *et al.*, 2013). Nas pastas contendo o Ecat moído por 3 min (E3), observa-se que, tanto o aumento do teor de substituição quanto o avanço da idade de hidratação, influenciaram positivamente na resistência à compressão das pastas de cimento, conforme mostra os dados tabelados na Figura 56.

Figura 56 - Resistência à compressão das pastas com o E3 e a REF com 3, 28 e 91 dias

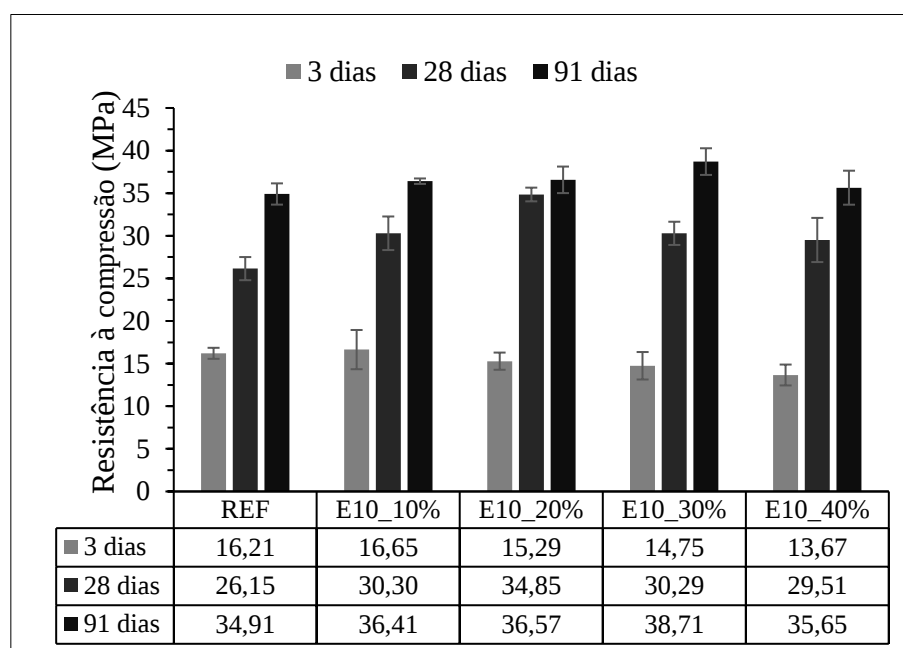


Na idade de 3 dias, as pastas com 30% (12,87 Mpa) e 40% (9,71Mpa) do E3 apresentaram perda na resistência de respectivamente 20,60% e 40,11% em comparação a REF (16,21 Mpa), entretanto, quando comparado as pastas contendo o E0 (Figura 55), para os mesmos teores de substituição, observa-se que a redução na resistência foi menor. Aos 28 dias de hidratação, o incremento no teor de substituição favoreceu para o aumento na resistência das pastas, direcionando à valores equiparáveis a amostra de referência. Já para a idade de 91 dias,

as pastas apresentaram ganho na resistência, para todos os teores de substituição. Os valores atingidos, ultrapassaram a pasta de referência. As pastas com 10% (38,04 Mpa) a 40% (35,00 Mpa), apresentaram um aumento na resistência de $\approx 109\%$ a 101% respectivamente, em relação a REF (34,91 Mpa). Este ganho de resistência nas pastas mesmo com o aumento do teor de substituição do cimento pelo E3, está associado aos produtos pozolânicos C-S-H + etringita e C-A-S-H + C-A-H contribuindo com o aumento na resistência à compressão, corroborando com os ensaios de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria, em que, estas pastas tiveram uma maior quantidade de calor liberado e maior perda de massa decorrente da formação dessas fases.

Nas pastas contendo o E10 (Figura 57), é possível perceber que a presença do Ecat com tamanho de partículas menores que a do cimento, contribui substancialmente na resistência à compressão. Para todas as idades avaliadas, e nos diferentes teores de substituição, nota-se que houve um acréscimo na resistência, quando comparado as amostras contendo tanto o E0, quanto o E3, para os mesmos teores de substituição.

Figura 57 - Resistência à compressão das pastas com o E10 e a REF com 3, 28 e 91 dias



De modo geral, espera-se que a substituição do cimento por aditivos minerais inicie um efeito de diluição e reduza as propriedades mecânicas das pastas (ou argamssas), a menos que o material seja fino o suficiente para melhorar a empacotamento da estrutura e reativo o suficiente para acelerar a taxa de hidratação do cimento e, além disso, gerar C-S-H secundário adicional, aumentando a resistência da pasta (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006). Obviamente, nas pastas contendo o Ecat moído, ambos os fenômenos ocorreram, pois as pastas

com o E10, são competitivas com a amostra de referência desde os primeiros 3 dias de hidratação (a amostra E10-10% é superior a REF), enquanto após 28 dias, elas exibem superioridade significativa que aumenta com a idade, notado pela resistência aos 91 dias.

Aparentemente, quando a idade de hidratação é curta (3 dias), apenas uma quantidade limitada de CH gerada durante a hidratação do cimento foi liberada no sistema, portanto, apesar de reativo, o Ecat não pôde sofrer totalmente reações pozolânicas. Subsequentemente, uma porção significativa do resíduo atua como um microenchimento em oposição a uma adição pozolânica reativa (DA *et al.*, 2020). Esta é a razão pela qual a pasta com pequena adição do E10 (ou seja, 10%) apresentou melhor desempenho no estágio inicial de endurecimento e, à medida que a cura progride (e mais CH está disponível), pastas com maiores teores de substituição, também apresentaram desempenho impressionantemente melhor. Observa-se que a superioridade do catalisador moído em termos de contribuição de resistência está em conformidade com o aumento da sua reatividade que foi mostrada no teste de pozolanicidade pelo método R^3 na seção 5.1.8.

A taxa de ganho de resistência à compressão notada nas pastas contendo o E3 e E10 após 28 dias hidratação, confirma a hipótese de maior ação nucleante do resíduo moído, apontada nas análises anteriores por calorimetria e termogravimetria (TG/DTG). A ação nucleante favorece inicialmente a maior quantidade de Ca(OH)_2 . Como os materiais pozolânicos têm reação mais lenta, necessitando de idades maiores e da disponibilidade do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) para formar compostos cimentícios. Assim, o Ca(OH)_2 reage com o Ecat contido nas pastas formando compostos que contribuem para o aumento da resistência à compressão.

5.3.5 Conclusões parciais do capítulo

As análises por calorimetria isotérmica realizadas nas primeiras 72 horas de hidratação das pastas de cimento, evidenciaram a pozolanicidade do Ecat neste período, pelo maior efeito exotérmico promovido por essas reações, e aceleração do processo de hidratação, quanto maior o grau de substituição e menor o tamanho das partículas.

A análise qualitativa por difratometria de raios X nas pastas aos 28 dias, mostrou que a redução na intensidade do pico da portlandita ocorreu à medida em que teve o incremento no teor de substituição do Ecat, bem como, diminuiu a sua granulometria. Além disso, a análise quantitativa por Rietveld evidenciou o aumento de fases hidratadas como tobermorita e etringita com redução da portlandita.

Por TG/DTG percebeu-se que, a substituição do cimento pelo resíduo, quando este apresenta granulometria maior (E0) que a do cimento, predomina apenas a ação pozolânica. Por outro lado, quando o resíduo possui granulometria semelhante (E3) ou menor (E10) que a do cimento, são obtidos melhores resultados, pois favorece inicialmente a ação nucleante, com aumento dos produtos hidratados, inclusive a do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Posteriormente, durante o decorrer do processo de hidratação, ocorre também a ação pozolânica, que reage com o hidróxido de cálcio excedente, provocando o aumento das fases hidratadas.

A resistência a compressão axial das pastas contendo o Ecat sem moagem (E0), mostrou que, em todas as idades avaliadas o aumento do teor de Ecat promoveu a redução da resistência quando comparado a referência. Por outro lado, nas pastas contendo o Ecat moído (E3), o avanço na idade a partir de 91 dias de hidratação, foi observado o aumento na resistência para todos os teores de substituição.

Nas pastas contendo o E10, a presença do Ecat com tamanho de partículas menores que a do cimento, contribuiu positivamente na resistência à compressão. Para todas as idades avaliadas, e nos diferentes teores de substituição houve um acréscimo na resistência, quando comparado as amostras contendo o E0 e o E3, para os mesmos teores de substituição. Além disso, após 28 dias de hidratação todas as pastas contendo o E10, os valores da resistência ultrapassaram a pasta de referência.

5.4 ETAPA IV - ANÁLISE DO RISCO AMBIENTAL POR LIXIVIAÇÃO E/OU SOLUBILIZAÇÃO DO ECAT NAS PASTAS DE CIMENTO

5.4.1 Teste de Lixiviação

A Tabela 23 apresenta os resultados de lixiviação das pastas contendo o E0, E3 e E10, com teores de 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição na massa de cimento. Como critério de comparação também são mostrados os valores lixiviados dos materiais (CPP e Ecats) puro. Na parte superior da Tabela estão apresentados os limites máximos estabelecidos em normativas nacionais consultadas e na parte inferior estão os limites de detecção (LD - 3s) e quantificação (LQ - 10s) do método utilizado.

Tabela 23 – Resultados dos ensaios de lixiviação das pastas de cimento

	Cr (mg.L ⁻¹)	Cu (mg.L ⁻¹)	Fe (mg.L ⁻¹)	Ni (mg.L ⁻¹)	Sb (mg.L ⁻¹)	V (mg.L ⁻¹)	Zn (mg.L ⁻¹)
NBR 10004	5,00	-	-	-	-	-	-
Con.396/08 ¹	0,050 ³	2,00	0,300	0,020	0,005	0,050	5,00
CPP	0,220		0,110	n.d	n.d	n.d	n.d
REF	0,117	n.d	0,09	n.d	n.d	n.d	n.d
E0	n.d	n.d	0,109	0,37	0,560	1,05	1,17
E0-10%	0,114	n.d	0,09	n.d	n.d	n.d	n.d
E0-20%	0,111	n.d	0,05	n.d	n.d	n.d	n.d
E0-30%	0,111	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E0-40%	0,112	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E3	n.d	n.d	0,137	0,53	0,436	0,53	0,49
E3-10%	0,114	n.d	0,110	n.d	n.d	n.d	n.d
E3-20%	0,115	n.d	0,109	n.d	n.d	-	n.d
E3-30%	0,119	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E3-40%	0,133	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E10	n.d	n.d	0,143	0,61	0,401	0,44	0,12
E10-10%	0,112	n.d	0,110	n.d	n.d	n.d	n.d
E10-20%	0,110	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E10-30%	0,118	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
E10-40%	0,131	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
LD (3s)	0,0002	0,0029	0,0003	0,0004	0,0018	0,0003	0,0143
LQ (10s)	0,0006	0,0097	0,0011	0,0012	0,006	0,0009	0,0475

¹ Valores Máximos Permitidos (VPM) pela Resolução CONAMA, em uso preponderante da água para o consumo humano;

² n.d = Não detectados, os valores encontrados foram negativos; ³ Valor máximo permitido para o Crômio total (Cr III + Cr VI)

Os resultados evidenciam que a solidificação/estabilização do resíduo na pasta de cimento diminui o potencial de lixiviação dos elementos potencialmente contaminantes presentes no Ecat. Nota-se que dos elementos analisados, apenas o Cr foi detectado em todas as pastas de cimento. Além desse, apenas o Fe foi detectado esporadicamente em algumas

pastas, porém em concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas normativas utilizadas como critério de comparação. As concentrações lixiviadas de Cu, Ni, Sb, V e Zn não puderam ser quantificadas, por estarem abaixo do limite de quantificação (LQ) do método utilizado.

A presença do Cr no extrato lixiviado das pastas, mesmo estando abaixo dos limites estabelecidos pelas normativas, pode estar associado a diversos fatores. O Cr pode ter encapsulamento físico, entre as superfícies sólidas das fases hidratadas, e químico no C-S-H, ao substituir o silício contido no C-S-H (CHENG *et al.*, 2018). No entanto, o encapsulamento pode ser afetado, em casos de menor disponibilidade de Ca(OH)_2 , e/ou elevado grau de carbonatação, pois resulta na alteração do pH da pasta (SOUSA, 2019). Assim, a diminuição do pH e polimerização da estrutura do C-S-H são fatores que podem ocasionar a lixiviação do Cr (ALBA *et al.*, 2001).

Comparando os resultados obtidos nas pastas e as concentrações lixiviadas nas amostras do Ecat (E0, E3 e E10) puro, observa-se que houve uma diminuição significativa em todos os elementos analisados, independente do teor de substituição e grau de moagem, mostrando a eficiência da solidificação e estabilização dos mesmos na matriz cimentícia aos 28 dias de hidratação.

Estes resultados corroboram com os estudos realizados por Santos (2021) que avaliou as concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V em pastas cimentícias contendo 15, 20 e 30% de Ecat sem moagem nas idades de 28 e 91 dias. No entanto, nenhum dos elementos estudados puderam ser quantificados, pois ficaram abaixo do limite de quantificação (LD) do método aplicado. Além disso, percebeu que o incremento do teor em até 30% de Ecat, bem como, o aumento da idade das pastas até 91 dias, não mudaram as concentrações lixiviadas.

Muitos estudos têm demonstrado que metais pesados podem ser fixados em uma estrutura cristalizada como fases hidratadas de metal, hidróxidos metálicos e compostos de cálcio-metal, ou ser imobilizada por aprisionamento físico na fase de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento (CHEN *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2017). Além disso, alguns estudos apontam que a etringita ($6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) é muito flexível, pois pode suportar várias substituições iônicas podendo atuar como hospedeira de diversos oligoelementos e oxoânions. A etringita pode incorporar também vários íons de metais pesados na estrutura cristalina substituindo o lugar do alumínio e do cálcio. Por exemplo, os íons trivalentes como Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{3+} podem substituir o Al^{3+} , enquanto o Ca^{2+} pode ser substituído por íons bivalentes como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} (CHEN *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2017)

Corroborando com Silva (2007), percebe-se que os mecanismos de aprisionamento dos resíduos são um tanto complexos e ainda não completamente compreendidos. Porém, de

maneira geral, os processos de S/E utilizando cimento têm demonstrado grande versatilidade. É possível formar compósitos resíduo/cimento que apresentem boa resistência, durabilidade e que aprisionam o resíduo efetivamente.

5.4.2 Taxa de retenção

A eficiência da S/E dos elementos potencialmente contaminantes presente nas pastas, também foi avaliada através da taxa de Retenção (R), obtida por Fluorescência de raios-X, antes e depois do ensaio de lixiviação. As análises foram realizadas nas pastas com o maior teor de substituição (40%) e na referência, os resultados estão apresentados na Tabela 24. A escolha das pastas contendo o maior percentual de substituição foi feita por serem as mais representativas, uma vez que, o aumento na quantidade de resíduo presente na pasta pode favorecer a lixiviação dos contaminantes, como isto não ocorreu, foi desnecessário realizar as análises nas pastas com menores percentuais de substituição.

Tabela 24 - Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) das pastas de cimento antes e depois do procedimento de lixiviação

	REF			E0-40%			E3-40%			E10-40%		
	Antes	Depois	R (%)	Antes	Depois	R (%)	Antes	Depois	R (%)	Antes	Depois	R (%)
CaO	67,92	63,07	92,85	49,36	41,91	84,91	44,24	38,13	86,19	42,48	37,95	89,33
SiO ₂	18,41	22,14	120,26	27,00	30,64	113,48	27,78	30,80	110,87	28,01	30,00	107,10
Al ₂ O ₃	2,87	3,59	125,08	12,59	15,48	122,96	17,67	20,59	116,52	19,63	21,94	111,76
Fe ₂ O ₃	3,66	4,23	115,44	3,00	3,25	108,26	2,67	2,87	107,52	2,57	2,84	110,69
SO ₃	3,00	3,62	120,54	2,48	2,89	116,45	2,16	2,01	93,06	1,85	2,03	110,10
MgO	2,13	2,36	110,79	1,94	2,18	112,37	1,60	1,80	112,50	1,48	1,56	105,40
La ₂ O ₃	-	-	-	1,48	1,59	107,43	1,58	1,72	108,86	1,57	1,69	107,64
K ₂ O	0,94	0,10	10,67	0,41	0,31	76,96	0,52	0,34	64,44	0,61	0,29	47,48
NiO	0,007	0,008	114,29	0,33	0,36	107,86	0,30	0,32	107,01	0,28	0,29	105,80
V ₂ O ₅	-	-	-	0,31	0,32	106,23	0,31	0,32	101,94	0,29	0,30	104,79
Sb ₂ O ₃	-	-	-	0,033	0,029	87,87	0,031	0,028	90,32	0,028	0,023	82,14
CuO	0,06	0,05	93,65	0,045	0,04	106,92	0,04	0,043	101,90	0,04	0,042	106,26
Cr ₂ O ₃	0,009	0,008	88,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	0,06	0,06	98,59	0,049	0,053	109,43	0,04	0,048	107,55	0,043	0,048	111,88
Outros	0,92	0,75	-	0,968	0,926	-	1,04	0,980	-	1,10	0,96	-

Na Tabela 24 estão apresentados os compostos majoritários (CaO-K₂O) e os compostos potencialmente tóxicos (NiO -ZnO) presentes nas pastas e que foram analisados no ensaio de lixiviação. A partir da análise dos resultados, nota-se a lixiviação do CaO, cuja retenção foi de

85-89,3% para as pastas com Ecat, enquanto foi de aproximadamente 93% na pasta REF. Todavia, a diminuição na massa do cálcio durante o processo de lixiviação, resulta aparentemente o aumento dos outros óxidos presentes na amostra, em relação a massa total (DE WEERDT *et al.*, 2015; SOUSA, 2019).

A lixiviação dos compostos majoritários como o CaO e K₂O, diminuiu a concentração total de óxidos da amostra, por conta disso, os óxidos SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e MgO apresentaram aumento na concentração após a lixiviação e retenção superior a 100%. Além deste efeito, soma-se o erro experimental na determinação do FRX que é mais pronunciado em óxidos de menores concentrações como os compostos analisados no ensaio de lixiviação.

Analizando a retenção dos compostos potencialmente tóxicos, nota-se que o NiO e V₂O₅, apresentaram o mesmo comportamento dos elementos majoritários em relação a um inesperado aumento na concentração após a lixiviação e consequentemente uma retenção superior a 100%. Estes resultados corroboram com o ensaio de lixiviação, visto que, não foram detectados no lixiviado, possivelmente por não estarem presentes ou estarem abaixo do limite de quantificação do método utilizado.

A retenção do Sb₂O₃ nas pastas contendo 40% das amostras do Ecat ficou em torno de 83% e 90%, indicando que a maior parte ficou retido nas pastas de cimento. De acordo com Santos (2021), os mecanismos de lixiviação do Sb são complexos e altamente influenciado pelo aumento do pH da solução ($\geq 11,0$). De modo geral, as espécies como hidróxido de antimônio (Sb(OH)₃), pode se dissociar, com o aumento do pH, para formar [H₂SbO₃]⁻, um ânion altamente solúvel em água. No entanto, em pH altamente alcalino, espécies de Sb(V) predominam e a lixiviação pode ser controlada por um mecanismo no qual o [SbO₃]⁻ é incorporado em estruturas cristalinas, substituindo outros ânions.

Quanto aos óxidos de CuO, Cr₂O₃ e ZnO, os resultados mostraram que a pasta REF apresentou retenção em torno de 94%, 89% e 99% respectivamente. No entanto, nas pastas contendo o Ecat, ficaram acima de 100% ou não foram detectados.

5.4.3 Teste de solubilização

As concentrações solubilizadas Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, V e Zn das pastas cimentícias contendo E0, E3 e E10 não puderam ser quantificadas por ICP-OES, por estarem abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado. As concentrações solubilizadas Cr, Cu, Fe, Ni, Sb, V e Zn ficaram abaixo de 0,0006; 0,0097, 0,0011, 0,0012, 0,006, 0,0009, 0,0475 mg L⁻¹, respectivamente. Estes valores estão bem abaixo dos limites permitidos pelas normas ambientais consultadas (NBR 10004:2004 e Resolução do CONAMA nº 396 de 2008). Os

resultados evidenciam que, quando o Ecat é utilizado na pasta de cimento, reduz significativamente a solubilidade dos contaminantes em água.

5.4.4 Conclusões parciais do capítulo

As concentrações lixiviadas e solubilizadas de Ni, Sb e V da pasta de cimento contendo de 10 a 40% do Ecat antes e após a moagem, não puderam ser quantificadas, pois estão abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado, porém esses valores estão bem abaixo dos limites estabelecidos pela NBR 10004 (ABNT, 2004a) e pela resolução do CONAMA n° 396 de 2008 (BRASIL, 2008).

A taxa de retenção dos compostos potencialmente tóxicos, como o NiO e V₂O₅ foi afetada pela lixiviação do cálcio, acarretando um aparente aumento na concentração após a lixiviação, e, portanto, uma retenção superior a 100%. Já a retenção do Sb₂O₃ nas pastas ficou em torno de 83% e 90%, indicando que a maior parte ficou retido. Assim, a utilização do Ecat principalmente após a moagem é uma alternativa para a valorização do resíduo e imobilização das impurezas.

6. CONCLUSÕES

A pesquisa proposta para esta tese foi elaborada de maneira a contribuir para o conhecimento do efeito da moagem do Ecat no processo de solidificação e estabilização em cimento Portland. As conclusões apresentadas a seguir referem-se aos resultados obtidos no processo de beneficiamento e nas pastas produzidas com Ecat com diferentes granulometrias e teores de substituição na massa de cimento. Sua representatividade deve ser confirmada através de novos estudos, que devem ser realizados levando em consideração aspectos que confirmarão e complementarão o comportamento do Ecat moído em matrizes cimentícias.

- **Em relação a otimização dos parâmetros de moagem e a influência nas propriedades do Ecat, conclui-se que:**

O estudo dos parâmetros de moagem no moinho planetário é fundamental para otimização da moagem do Ecat, permitindo a aplicação de um método eficiente na redução do tamanho de partículas em curtos períodos de tempos. Além disso, a variação no tempo de moagem permitiu obter amostras do Ecat com diferentes granulometrias para serem comparadas com a do cimento utilizado.

O uso de um moinho de alta energia no processo de moagem, acarretou mudanças na distribuição granulométrica e nas características texturais do Ecat, no entanto, não houve alterações significativas na sua composição química e mineralógica, demonstrando que não ocorreu o efeito mecanoquímico.

O teste de pozolanicidade pelo método R^3 mostrou que a redução do tamanho das partículas do Ecat, favoreceu significativamente a sua reatividade com o hidróxido de cálcio, acarretando o aumento no calor de hidratação e a resistência à compressão das misturas.

Sob condições de lixiviação e solubilização, as concentrações dos contaminantes potencialmente tóxicos presentes no Ecat, como o Ni, V e Sb ficaram acima dos limites estabelecidos pelas normas nacionais consultadas (NBR 10004/04 e CONAMA 396/08). Destes, apenas o Ni teve a concentração aumentada devido a moagem, reforçando a periculosidade do descarte deste resíduo no ambiente, mesmo no seu estado *in natura*.

- **Quanto a influência do tempo de moagem do Ecat na hidratação das pastas, conclui-se que:**

O tempo de moagem do Ecat e consequentemente a redução do tamanho de suas partículas, apresenta forte influência na hidratação das pastas de cimento. Nos primeiros 3 dias de hidratação, quando o Ecat apresenta tamanhos médios de partículas maiores ou iguais as do cimento, favorece apenas para a ação pozolânica, promovendo uma redução no teor da

portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Por outro lado, quando o Ecat possui um tamanho médio de partícula menor que o do cimento, favorece o seu efeito nucleante quando comparado à sua ação pozolânica, acelerando a formação dos produtos de hidratação.

A simultaneidade da ação nucleante e pozolânica do Ecat foi melhor percebida nas pastas com idade de 28 dias, pois é quando o grau de hidratação do cimento é praticamente muito semelhante em todos os casos, e a ação pozolânica das partículas menores do Ecat supera o efeito nucleante, mostrando no final desse período um conteúdo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resultante inferior ao da pasta de referência.

- **Em relação ao teor de substituição do cimento por Ecat, com três diferentes granulometrias na hidratação e na resistência a compressão das pastas, concluiu-se que:**

O Ecat moído (E3 e E10) em substituição em até 40% na massa de cimento, afetou a cinética de hidratação das pastas, contribuindo para uma outra fonte de aluminato, além do C_3A do cimento. Além disso, a presença das partículas mais finas favoreceu o aumento da taxa de reação do C_3S devido ao efeito de nucleação, a aceleração da taxa de precipitação do C-S-H e aumento da quantidade de calor liberada em relação a referência.

Quando utilizado em pastas para substituir o cimento, foi observado que o uso do Ecat *in natura* de 10-40% acarretou uma perda de resistência em relação a referência, que diminuiu com o tempo de cura. Ao contrário, nas pastas contendo até 40% do Ecat moído, melhorou notavelmente o desenvolvimento da resistência à compressão das pastas de cimento, como resultado de uma combinação de efeitos de nucleação e pozolânico. Após 28 dias de hidratação todas as pastas contendo o E10, os valores da resistência ultrapassaram a pasta de referência.

- **Em relação a eficiência da solidificação/estabilização dos contaminantes na pasta de cimento, conclui-se que:**

Os testes de lixiviação e solubilização mostram que o Ecat moído pode ser utilizado em substituição parcial do cimento não conferindo risco ambiental nas condições avaliadas.

Portanto, com base nas conclusões acima, a moagem do Ecat possibilitou maximizar sua reatividade para uso em substituição ao cimento Portland e a estabilização dos contaminantes. Dessa maneira, o Ecat moído ($D_{50\%} \leq 24 \mu\text{m}$) pode ser usado em até 40% de substituição ao cimento, reduzindo os impactos ambientais associados ao seu descarte e à extração de matérias-primas naturais na produção do cimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar as propriedades físicas e mecânicas de outros compósitos cimentícios como argamassas e concreto contendo o Ecat após a moagem;
- ✓ Realizar testes com diferentes percentuais de Ni e V em matriz cimentícia e verificar como acontece o processo de lixiviação nas amostras;
- ✓ Realizar ensaios de lixiviação com as amostras na forma monolítica, como por exemplo ensaio de tanque, utilizando diferentes tipos de soluções lixiviantes para verificar o seu comportamento
- ✓ Fazer a análise do ciclo de vida (ACV) na utilização do Ecat como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS).

8. PUBLICAÇÕES REALIZADAS DURANTE A PESQUISA

8.1 PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- [1] **Josinorma Silva de Oliveira**, Kuelson Rândello Dantas Maciel, Jo Dweck, Heloysa Martins Carvalho Andrade, Jardel Pereira 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, 2022. (<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10688-4>)
- [2] Kuelson Rândello D. Maciel, Ana Rita D. Costa, **Josinorma S. de Oliveira**, Heloysa M.C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Optimization 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>)

8.2 CAPÍTULOS DE LIVROS

- [1] **Josinorma S. de Oliveira**, Heloysa M. C. Andrade, Jardel Pereira Gonçalves. *Estudo da influência da moagem do resíduo de FCC na hidratação inicial do cimento por calorimetria isotérmica*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. 1 ed. Ponta Grossa, Paraná: Atena, v. 1, p. 33-42, 2021. (<https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108115>)
- [2] 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://doi.org/10.22533/at.ed.8192108116>).

REFERÊNCIAS

ABDOLPOUR, H. et al. Self-compacting ultra-high performance mortars produced with waste catalysts from petrochemical industry: Rheological, mechanical and microstructural properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 369, n. March, 2022.

ABNT. **NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004a.

ABNT. **NBR 10007 - Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004b.

ABNT. **NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004c.

ABNT. **NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004d.

ABNT. **NBR 12653: Materiais Pozolânicos- Requisitos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2015.

ABNT. **NBR 9831 - Cimento Portland para poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020.

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.

AFNOR. **X 31-210: Déchets: Essai de lixiviation de residus solides**. X ed. France: ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALIZATION, 1992.

AFONSO, D. A. P. **Efeito da moagem do catalisador exausto Cracking catalítico nas propriedades de argamassas de cimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Lisboa: Área Departamental de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2013.

AGREDO, J. T.; BAQUERO, E. A.; SILVA, A. R. Evaluación de la actividad puzolánica de un residuo de la industria del petróleo. **DYNA (Colombia)**, v. 76, n. 158, p. 49–53, 2009.

AGREDO, J. T.; SERNA, J. T.; GUTIERREZ, R. M. DE. Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland. **Ingeniería y Ciencia**, v. 8, n. 15, p. 141–156, 2012.

AKCIL, A. et al. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420–433, 2015.

ALBA, N. et al. Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation. **Waste Management**, v. 21, n. 4, p. 313–323, 2001.

ALMEIDA NT, E.; SECCHI, A. R. Dynamic optimization of a FCC converter unit: Numerical

analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 01, p. 117–136, 2011.

ALONSO-FARIÑAS, B. et al. Sustainable management of spent fluid catalytic cracking catalyst from a circular economy approach. **Waste Management**, v. 110, p. 10–19, 2020.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

ANCHEYTA-JUÁREZ, J.; RODRÍGUEZ-SALOMÓN, S.; VALENZUELA-ZAPATA, M. A. Experimental evaluation of vacuum gas oil - Light cycle oil blends as FCC feedstock. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 3, p. 675–679, 2001.

ANP. **Produção de derivados do petróleo e processamento de gás natural**. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS, , 2020. Disponível em: <www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural>. Acesso em: 10 jul. 2020

ANTIOHOS, S. K.; CHOULIARA, E.; TSIMAS, S. Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. **China Particuology**, v. 4, n. 2, p. 73–76, 2006.

ANTONOVIC, V. et al. Effect of milled fluidised bed cracking catalyst waste on hydration of calcium aluminate cement and formation of binder structure. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, p. 75–84, 2020.

ARIZZI, A.; CULTRONE, G. Comparing the pozzolanic activity of aerial lime mortars made with metakaolin and fluid catalytic cracking catalyst residue: A petrographic and physical-mechanical study. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 382–390, 2018.

ASGHARI, I. et al. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1069–1081, 2013.

ASIM, N. et al. Wastes from the petroleum industries as sustainable resource materials in construction sectors: Opportunities, limitations, and directions. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021.

AVET, F. et al. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 2016.

BAI, P. et al. Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 61, n. 3, p. 333–405, 2019.

BARBOSA, J. M. et al. Influence of grinding on the pozzolanic activity of granite residue. **Civil Engineering**, v. 72, n. 3, p. 395–404, 2019.

BASTO, P. DE A.; LIMA, V. E. DE; NETO, A. DE M. Capability of R3 test to evaluate pozzolanicity of ground raw and calcined sugarcane bagasse ashes. **Materials Today: Proceedings**, v. ARTICLE IN, n. xxx, p. xxx, 2023.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste Management**, v. 26, p. 689–698, 2006.

BINNEMANS, K. et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 17–38, 2015.

BORRACHERO, M. V. et al. **El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento Portland: Las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica**. VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. **Anais...**Gandia: 2002

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002**. Brasília: Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, Publicada no DOU em 22 de novembro de 2002, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2002.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005**. Brasília: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008**. Brasília: Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2008.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Brasília: Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências, 2010.

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

BUSCA, G. et al. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176–186, 2014.

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, p. 51–60, 2018.

CAUDURO, F. **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)—Florianópolis-SC: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CETESB. **Vanádio e seus compostos - Ficha de Informações Toxicológica (FIT)**São Paulo. Atualizado em maio de 2017, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, , 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Vanadio.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2020

CETESB. **Níquel e seus compostos - Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**São Paulo. Atualizado em dezembro de 2018, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, , 2018a. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Niquel.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2020

CETESB. **Antimônio - Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**São Paulo. Atualizado em maio de 2018, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, , 2018b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Antimonio.pdf>>.

Acesso em: 20 ago. 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.

CHENG, S. et al. Durability and environment evaluation of an eco-friendly cement-based material incorporating recycled chromium containing slag. **Journal of cleaner production**, v. 185, p. 23–31, 2018.

CONNER, J. R.; HOFFNER, S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 397–462, 1998.

CORDEIRO, G. C. et al. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 2, p. 110–115, 2009.

CORRADI, S. R. **Ecoeficiência na Indústria de petróleo: O estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobrás**. Dissertação (Mestrado Executivo em Gestão Empresarial)—Rio de Janeiro: Escola Brasileira de Administração Pública e Empresas, FGV - EBAPE, 2008.

CORREA, S. R.; MACHADO, R. L. ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE PUBLICAÇÕES NA TEMÁTICA. **Revista Gestão, Inovação e Negócios**, v. 4, n. 1, p. 1–12, 2018.

COSA, J. et al. Influence of addition of fluid catalytic cracking residue (FCC) and the SiO₂ concentration in alkali-activated ceramic sanitary-ware (CSW) binders. **Minerals**, v. 8, n. 123, p. 01–18, 2018.

COSTA, A. R. D.; GONÇALVES, J. P. Otimização dos parâmetros de moagem de resíduos sólidos para aplicação como Materiais Cimentícios Suplementares. In: ATENA (Ed.). **7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção**. Porto Alegre - RS: ENARC, 2021. p. 17–25.

CUNHA, A. L. C.; GONÇALVES, J. P.; DWECK, J. Evaluating the pozzolanic activity of spent catalyst partially substituting type II Portland cement. **Key Engineering Materials**, v. 634, p. 131–138, 2015.

CUNHA, A. L. C. DA et al. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 805–809, 2011.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 719–730, 2005.

DA, Y. et al. The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 231, n. 117203, p. 2–11, 2020.

DAI, Z. et al. Speciation analysis and leaching behaviors of selected trace elements in spent SCR catalyst. **Chemosphere**, v. 207, n. x, p. 440–448, 2018.

DE FARIA, É. F. **Concretos autoadensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (Ecat) de refinarias de petróleo**. Tese (Doutorado em

Engenharia Civil)—Rio de Janeiro: Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

DE OLIVEIRA, J. S. et al. 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**, v. 147, n. 4, p. 2923–2934, 2022.

DE WEERDT, K. et al. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196–202, 2015.

DIN. **38414-S4: German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment Testing (Group S)**. Institut für ed. Berlín: Determination of Leachability by Water, 1984.

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. 48, p. 1–17, 2021.

DWECK, J. et al. Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 85–89, 2009.

DWECK, J. et al. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 3, p. 1481–1490, 2013.

DWECK, J. et al. A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 3, p. 1335–1342, 2017.

DWECK, J.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M. Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 121–127, 2008.

EL-ESWED, B. I.; ALDAGAG, O. M.; KHALILI, F. I. Efficiency and mechanism of stabilization/solidification of Pb(II), Cd(II), Cu(II), Th(IV) and U(VI) in metakaolin based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 148–156, 2017.

ETIM, U. J. et al. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 667–676, 2016.

FCC S.A. **Ficha com Dados de Segurança (FDS) - Catalisador de Equilíbrio**. Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, Rio de Janeiro, , 2024. Disponível em: <https://www.fccsa.com.br/media/filer_public/01/4d/014dfbdb-b372-4a23-a4a3-5124372015a7/ecat_port_2024.pdf>. Acesso em: 14 maio. 2024

FERELLA, F. et al. Spent FCC E-Cat: Towards a circular approach in the oil refining industry. **Sustainability**, v. 11, n. 113, p. 1–19, 2019.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10–20, 2016.

FERNANDES, J. I. et al. **Uso de propileno glicol como aditivo de moagem de cinzas de**

casca de arroz para sua adequação como material pozolânico. Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis. **Anais...**Guimarães, Portugal: 2014

FLORES, Y. C. **Incorporação de aditivos minerais comerciais e produzidos por moagem otimizada nas diferentes escalas de tamanho e natureza em pastas visando aplicação na cimentação de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)—Rio de Janeiro: Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

FRAGA, E. et al. Rietveld quantitative phase analysis of oil well cement: In Situ hydration study at 150 Bars and 150 °C. **Materials**, v. 12, n. 1897, p. 1–13, 2019.

GALLY, C. R. **Potencialidade do uso de resíduo catalítico gerado em refinaria de petróleo para produção de materiais cimentícios de baixo impacto ambiental.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana)—Salvador: Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2012.

GARCES, P. et al. Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 3, p. 105–111, 2011.

GARCÍA DE LOMAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; FRÍAS, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 2, p. 443–447, 2007.

GUILHERMINO, R. L. **Estudo de laboratório de um resíduo catalisador de equilíbrio para utilização em alvenaria na construção civil.** Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil)—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

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.

HAMADA, H. M. et al. Enhancing pozzolanic activity of fly ash via dry and wet milling: A comparative study for sustainable construction material enhancement. **Journal of CO2 Utilization**, v. 83, n. 102811, p. 01–10, 2024.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 657–663, 2014.

LAPPAS, A. A. et al. Effect of metals poisoning on FCC products yields: Studies in an FCC short contact time pilot plant unit. **Catalysis Today**, v. 65, p. 233–240, 2001.

LEI, Z.; PAVIA, S. Potential of spent fluid cracking catalyst (FCC) waste for low-carbon cement production. Effect of treatments to enhance reactivity. **Cement**, v. 14, n. 100081, p. 2–15, 2023.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C. DA; DWECK, J. A study of cement type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part II. Pozzolanic activity quantitative evaluation by TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 585–593, 2017.

LEMOS, M. S.; DA CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 573–584, 2017.

LI, X. et al. Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 51, n. 6, 2018.

LIN, K.-L. et al. Characteristics of waste catalyst reused as latent hydraulic materials. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 32, n. 1, p. 94–98, 2013.

LIN, K.-L. et al. Hydration characteristics of waste catalysts used as pozzolanic materials. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 33, n. 2, p. 353–358, 2014.

LIU, L. et al. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent. **Fuel**, v. 243, n. November 2018, p. 406–412, 2019.

LIU, Z. et al. Iron Contamination Mechanism and Reaction Performance Research on FCC Catalyst. **Journal of Nanotechnology**, v. 2015, n. 273859, p. 1–6, 2015.

LU, C. C.; HSU, M. H.; LIN, Y. P. Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and solidification/stabilization products for construction reuse using TCLP, multi-final pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, n. September 2018, p. 336–344, 2019.

LU, H. et al. Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 319–327, 2016.

MACHADO, C. L. et al. Effect of supercritical carbon dioxide on cement pastes containing waste FCC catalyst. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, p. 1–18, 2020.

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, 2023.

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, p. 944–955, 2011.

MAIDEL, M.; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE, M. J.; DE ARAÚJO PONTE, H. Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 251–257, 2019.

MALAISKIENE, J. et al. The effect of nano SiO₂ and spent fluid catalytic cracking catalyst on cement hydration and physical mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 299, n. February, p. 124281, 2021.

MARTÍNEZ-LÓPEZ, C. et al. Uso de test de lixiviación para determinar la migración de contaminantes en morteros de sustitución con residuos de catalizador de craqueo catalítico (FCC). **DYNA (Colombia)**, v. 80, n. 181, p. 163–170, 2013.

MARTÍNEZ-LÓPEZ, C. et al. Evaluation of the toxicity characteristics of two industrial wastes valorized by geopolymerization process | Evaluación de las características de toxicidad de dos residuos industriales valorizados mediante procesos de geopolimerización. **DYNA (Colombia)**, v. 82, n. 190, p. 74–81, 2015.

MATOS, S. R. C. et al. Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). In: ATENA (Ed.). **7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção**. Porto Alegre - RS: ENARC, 2021. p. 42–50.

MATOS, S. R. C. et al. Synthesis and hydration of ye'elinite-containing cement (YCC) produced with spent fluid catalytic cracking catalyst. **Construction and Building Materials**, v. 359, n. October, 2022.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 674 p, 2008.

MIKKONEN, A. et al. Changes in hydrocarbon groups, soil ecotoxicity and microbiology along horizontal and vertical contamination gradients in an old landfarming field for oil refinery waste. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 374–380, 2012.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. **Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials**. Springer ed. Berlin: Springer Series in MATERIALS SCIENCE, 2004. v. 68

MONTEIRO, J. H. P. et al. **Manual Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. IBAM ed. Rio de Janeiro: coordenação técnica Victor Zular Zveibil, 200 p., 2001.

MOREIRA, F. J. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ARANDA, D. A. G. FCC Catalyst Accessibility - A Review. **Catalysts**, v. 13, n. 784, p. 1–26, 2023.

NEN. 7375: **Determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials with a diffusion test**. Milieukwal ed. Holanda: Leaching characteristics - Solid earthy and stony materials, 2004.

NEVILLE, A. **Properties of concrete**. : John Wil ed. New York: [s.n.].

NGUYEN, L. P. et al. Production of high purity rare earth mixture from iron-rich spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst using acid leaching and two-step solvent extraction process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 5, p. 1195–1202, 2018.

NOBRE, T. R. S. et al. Characterization of Portland Cement Phases Using X-Ray Diffraction and 29 Si Solid State Nuclear Magnetic Resonance Techniques. **Revista IPT Tecnologia E Inovação**, v. 6, n. 19, p. 67–88, 2022.

NUNES, S.; COSTA, C. Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 109–121, 2017.

PACEWSKA, B. et al. Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1823–1830, 2002.

PACEWSKA, B. et al. An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, n. 1, p. 133–142, 2004.

PACEWSKA, B. et al. Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 1, p. 129–140, 2011.

PACEWSKA, B. et al. Early hydration of calcium aluminate cement blended with spent FCC catalyst at two temperatures. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 844–850, 2013.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; BUKOWSKA, M. Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 1, p. 71–78, 2000.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; BUKOWSKA, M. Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 61–66, 2009.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; KUBISSA, J. Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. **Thermochimica Acta**, v. 322, n. 2, p. 175–181, 1998.

PALANIANDY, S. et al. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 4, p. 195–202, 2007.

PAVEGLIO, G. C. **Estudo de parâmetros reacionais em moinho de bolas na síntese de Aril (heteroaril)-1H-pirazóis**. Dissertação (Mestrado em Química)—Santa Maria, RS: Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química orgânica, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

PAYÁ, J. et al. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1085–1091, 2003a.

PAYÁ, J. et al. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 603–609, 2003b.

PAYÁ, J. et al. Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland. **Materiales de Construcción**, v. 59, n. 296, p. 37–52, 2009.

PAYÁ, J. et al. Reuse of industrial and agricultural waste in the fabrication of geopolymeric binders: Mechanical and microstructural behavior. **Materials**, v. 14, n. 9, 2021.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 11, p. 1773–1779, 1999.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 57–61, 2001.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK - 7th ed.** McGraw-Hill ed. [s.l.: s.n.].

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade 2023**. Brasil, Petrobras, , 2023. Disponível em: <<https://sustentabilidade.petrobras.com.br/>>. Acesso em: 17 mar. 2024

PETTI, T. F. et al. Investigation of nickel species on commercial FCC equilibrium catalysts-implications on catalyst performance and laboratory evaluation. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, p. 95–109, 1998.

PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J. Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration: Evaluation by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 715–720, 2007.

PRADO, U. S. et al. **Características dos resíduos de catalisador gerado no Brasil e as potencialidades do seu reuso**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. **Anais...**Natal, RN: 2013

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - Estudo em pasta**. Tese (Doutorado em Engenharia)—São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

RETSCH GMBH. **Manual Planetary Ball Mill PM100 / PM100 CM / PM200**. version 04 ed. Germany: Retsch-Allee, 68 p., 2017.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7–11, 2001.

ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)—Rio de Janeiro: Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

RODRÍGUEZ, E. D. et al. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, v. 109, p. 493–502, 2013.

ROQUEROL, F. R. J. S.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications. **Academic Press, London**, v. 54, p. 15893–15899, 1999.

RUIZ, G. et al. Synthesis of a Geopolymer Binders Using Spent Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 660, n. 1, p. 1–10, 2019.

SANCHEZ, F. et al. Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 113–128, 2000.

SANTOS, K. R. DOS et al. **Estudo da Solidificação/Estabilização de elementos potencialmente tóxicos presentes no ECAT utilizando cimento Portland como aglomerante**. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **Anais...**2018

SANTOS, K. R. DOS. **Solidificação/Estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento contendo um Catalisador de Equilíbrio (Ecat)**. Tese (Doutorado em Química)—Salvador: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2021.

SARTOR, B. A. et al. Otimização do processo de moagem em moinho planetário. **Cerâmica industrial**, v. 27, n. 1, p. 1–9, 2022.

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.

SHI, H. S.; KAN, L. L. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 750–754, 2009.

SILVA, J. S. DA. **Aproveitamento do Catalisador de Equilíbrio de uma planta de refino de petróleo (FCC) na captura de CO₂**. Tese (Doutorado em Química)—Salvador: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2017.

SILVA, F. G. S. et al. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system: Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 2, p. 1089–1098, 2015.

SILVA, F. G. S. **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente)—Salvador: Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 2015.

SILVA, F. G. S.; ANDRADE, H. M. C.; GONÇALVES, J. P. Estudo do comportamento reológico de pastas de cimento contendo resíduo catalítico de petróleo por squeeze-flow e reometria rotacional. **Ambiente Construído**, v. 19, p. 343–363, 2018.

SILVA, J. S. et al. Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 1–12, 2016.

SILVA, M. A. D. R. **Solidificação e Estabilização de resíduos inorgânicos industriais: Estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização**. Tese (Doutorado em Química)—Florianópolis-SC: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SIVAKUMAR, P. P. et al. Reactivity assessment of modified ferro silicate slag by R3 method. **Applied Sciences**, v. 11, n. 366, p. 1–14, 2021.

SNELLINGS, R. et al. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures**, v. 51, n. 172, p. 1–4, 2018.

SNELLINGS, R.; SCRIVENER, K. L. Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. **Materials and Structures**, v. 49, p. 3265–3279, 2016.

SONG, J. et al. Effect of the fineness of copper slag on the early hydration properties of cement–copper slag binder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 243–253, 2019.

SORIANO, L. et al. Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at

low temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 41–48, 2013.

SOUSA, L. R. DE. **Avaliação de pastas de cimento contendo resíduo de craqueamento catalítico (Ecat) em exposição à névoa salina e ao dióxido de carbono supercrítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Salvador: Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2019.

STRUBINGER, A.; MORALES, F.; APONTE, K. Environmental risk and use of FCC spent catalyst in mortars mixtures. **Revista de la Facultad de Ingenieria**, v. 29, n. 4, p. 93–106, 2014.

SU, N. et al. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773–1783, 2000.

SU, N.; CHEN, Z.-H.; FANG, H.-Y. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 1, p. 111–118, 2001.

SUN, D. et al. Encapsulation of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst. **Water Science and Technology**, v. 38, p. 211–217, 1998.

SUN, D. D. et al. Stabilization of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst using marine clay. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 285–291, 2001.

SUN, D. D. Stabilization treatment for reutilization of spent refinery catalyst into value-added product. **Energy Sources**, v. 25, n. 6, p. 607–615, 2003.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford TETTENHORST, R.; HOFMANN, A. Crystal chemistry of boehmite. *Clays and Clays Minerals*: [s.n.].

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**. UFSM ed. Santa Maria, RS: Apostila do Curso de Química Industrial, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97 p., 2005.

TOWNSEND, T.; JANG, Y.; TOLAYMAT, T. A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making. **The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management**, v. 01, n. Report#03-01, p. 1–31, 2003.

TROCHEZ, J. J.; AGREDO, J. T.; DE GUTIÉRREZ, R. M. Study of hydration of cement pastes added with used catalytic cracking catalyst (FCC) from a Colombian refinery. **Revista Facultad de Ingenieria**, n. 55, p. 26–34, 2010.

US-EPA. **Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**. SW-846 ed. United States: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Revision 0, 1992.

US-EPA. **Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)**. SW-846 ed. United States: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Revision 0, 1994.

US-EPA. **Method 1315: Mass Transfer Rates of Constituents in Monolithic or Compacted Granular Materials Using a Semi-Dynamic Tank Leaching Procedure**. SW-846 ed. United States: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Revision 1, 2017. v. Revision 1

VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. Leaching properties of stabilised/solidified cement-admixtures-sewage sludges systems. **Waste Management**, v. 22, p. 37–45, 2002.

VELÁZQUEZ, S. et al. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. **Thermochimica Acta**, v. 632, p. 29–36, 2016.

VITORINO, F. DE C.; TOLEDO FILHO, R. D.; DWECK, J. Hydration at early ages of styrene-butadiene copolymers cementitious systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 2, p. 1041–1054, 2018.

WADSÖ, L. Choosing a proper reference sample for a heat conduction calorimeter. **Building Materials, Lund University**, n. March, p. 1–2, 2002.

WADSÖ, L. Applications of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies. **Cement International**, v. Jg. 3, n. Nr 5, p. 94–101, 2005.

WALLENSTEIN, D. et al. Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 1, p. 89–106, 2000.

WARD, O.; SINGH, A.; VAN HAMME, J. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 260–270, 2003.

WELLENKAMP, F.-J. **Moagens fina e ultrafina de Minerais Industriais: uma revisão**. CETEM/MCT ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral, 75, 1999.

WILIŃSKA, I.; PACEWSKA, B. Calorimetric and thermal analysis studies on the influence of waste aluminosilicate catalyst on the hydration of fly ash-cement paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, p. 689–697, 2014.

WILL, R. **Incorporação do resíduo catalítico do refino de petróleo em compósitos cimentícios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, 2022.

XUE, Y. et al. Interaction of spent FCC catalyst and asphalt binder: Rheological properties, emission of VOCs and immobilization of metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, n. 120830, p. 1–8, 2020.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 3, p. 243–249, 2001.

YAO, G. et al. Effects of mechanical grinding on pozzolanic activity and hydration properties of quartz. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 11, p. 4500–4509, 2020.

ZHANG, H. Z. et al. Geopolymer synthesized from spent fluid catalytic cracking catalyst and its heavy metal immobilization behavior. **Journal of Material Cycles and Waste**

Management, v. 23, n. 3, p. 976–984, 2021.

ZHANG, R. et al. Immobilization of vanadium and nickel in spent fluid catalytic cracking (SFCC) catalysts-based geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 332, n. July 2021, p. 130112, 2022.

ZHAO, J. et al. Influence of mechanical grinding on pozzolanic characteristics of circulating fluidized bed fly ash (CFA) and resulting consequences on hydration and hardening properties of blended cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 3, p. 1459–1470, 2018.

ZHAO, S. et al. Solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash using uncalcined coal gangue-based alkali-activated cementitious materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 25, p. 25609–25620, 2019.

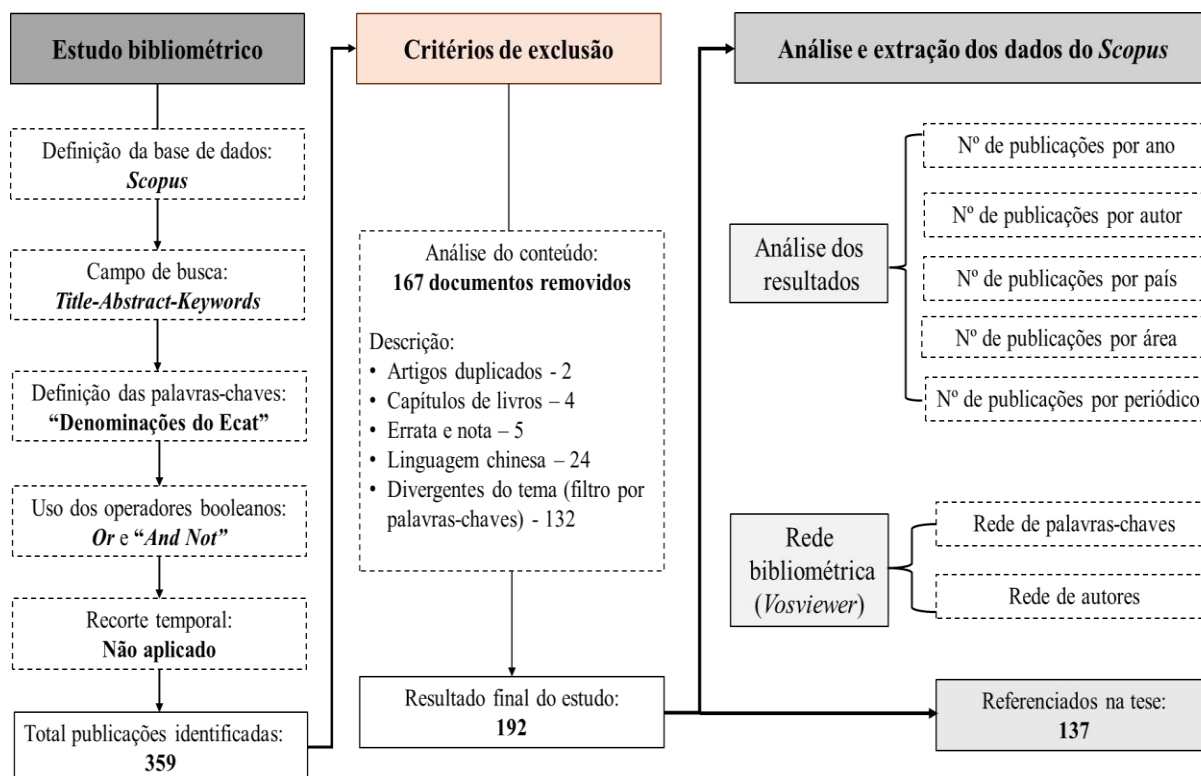
ZORNOZA, E. et al. Compatibility of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) with various types of cement. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 3, p. 117–124, 2007.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105918, 1 dez. 2019.

APÊNDICE A – Estudo Bibliométrico

O estudo bibliométrico foi realizado através da base de dados *Scopus*, conforme fluxograma apresentado na Figura 58.

Figura 58 – Fluxograma do estudo bibliométrico



Fonte: A autora (2024)

De modo resumido, as publicações sobre o Ecat foram obtidas da seguinte maneira: i) Foram selecionadas diferentes denominações usadas na literatura referentes ao catalisador gasto de FCC (Quadro 6); ii) As palavras-chave foram colocadas entre aspas no campo de busca (*Title-Abstract-Keywords*) e separadas por operadores booleanos “OR” e “AND NOT” para o refinamento da pesquisa; iii) Foram excluídos artigos não relacionados e repetitivos e iv) Nenhum recorte temporal foi feito, com intuito de obter o panorama geral das publicações relacionadas a utilização desse resíduo.

Ao final, foram encontrados 192 documentos, publicados desde 1998 até os dias atuais (Mai/2024). É importante frisar que o levantamento foi iniciado em 2020, porém a pesquisa permaneceu salva na plataforma, sendo periodicamente atualizada, a fim de obter as novas publicações.

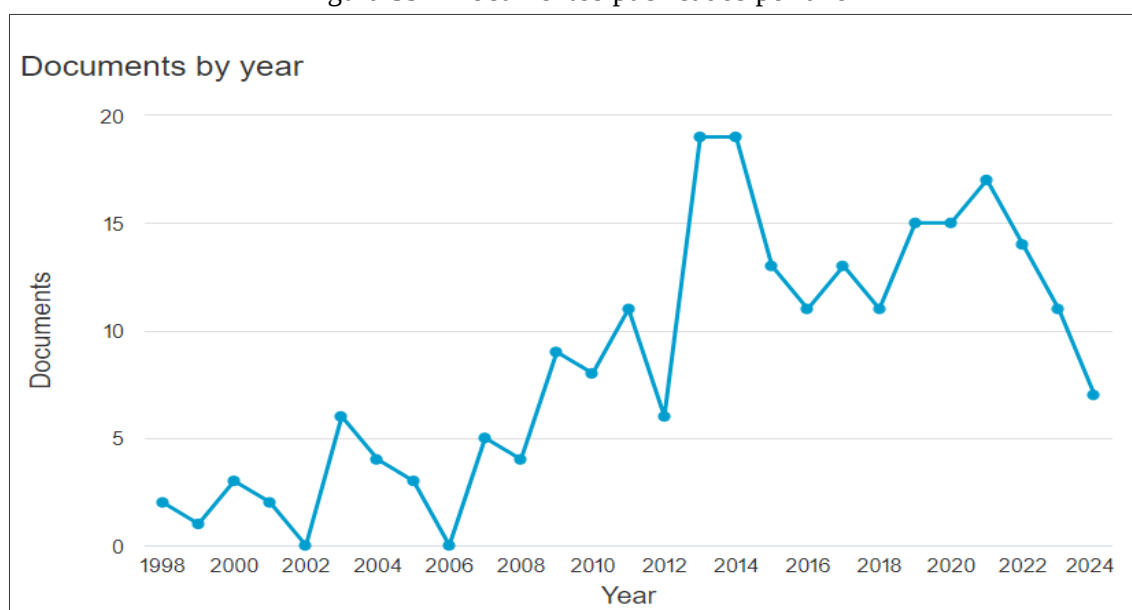
Quadro 6 – As diferentes denominações do Ecat utilizadas como palavras-chaves

"Equilibrium catalyst"	OR	"Spent cracking catalyst"
"Exhausted equilibrium catalyst"		"Spent petroleum catalyst"
"Exhausted FCC catalyst"		"Spent fluid catalytic cracking catalyst"
"Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)"		"Spent fluid catalytic cracking (SFCC)"
"Fluid catalytic cracking residue"		"Spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed"
"Fluidized bed cracking catalyst waste"		"Spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC)"
"Fluid catalytic cracking spent catalysts"		"Spent equilibrium fluid cracking catalyst"
"Fluid catalytic cracking catalyst exhausted"		"Spent catalytic cracking catalyst"
"Reused FCC catalytic waste"		"Waste catalyst reused"
"Residue spent catalytic cracking catalyst"		"Wastes from the petroleum industries"
"Spent equilibrium catalyst"		"Waste FCC catalyst"

Fonte: A autora (2020)

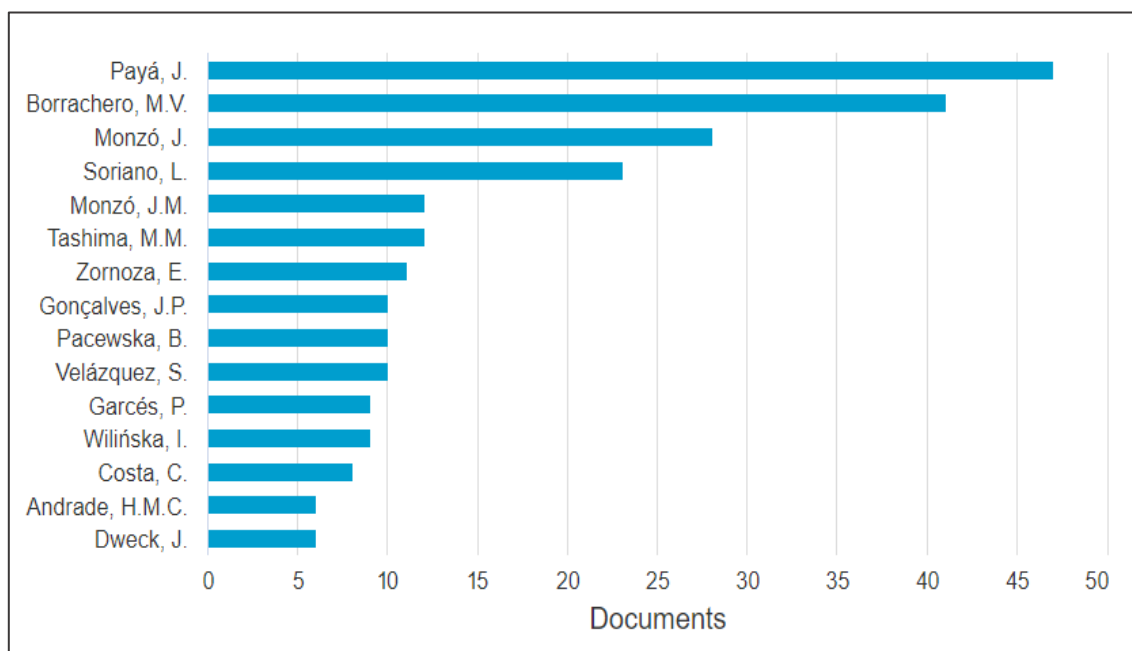
A análise dos resultados obtidos no Scopus está apresentada na Figura 59 a Figura 61 respectivamente. O estudo bibliométrico permitiu observar que a curva temporal dos trabalhos sobre Ecat está em ascensão desde o ano de 1998, com destaque para o recorde de publicações no ano de 2013. Foram identificados os principais autores, países e periódicos que publicam sobre o Ecat.

Figura 59 - Documentos publicados por ano



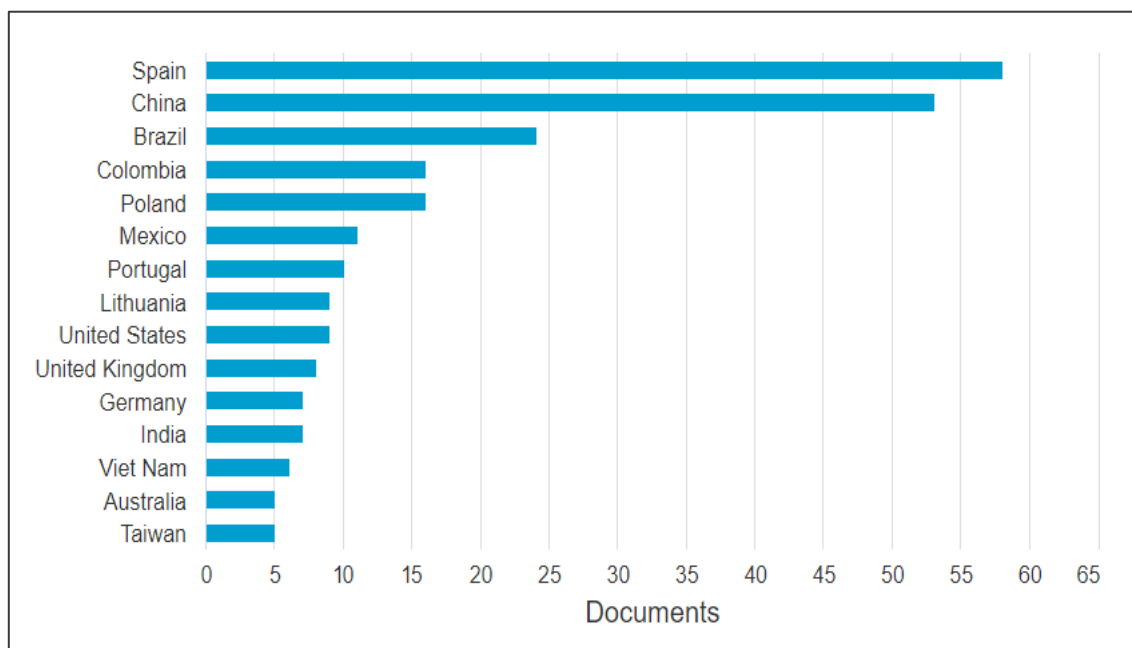
Fonte: Scopus (2024)

Figura 60 - Lista dos 15 autores que mais publicaram trabalhos sobre o resíduo de FCC



Fonte: Scopus (2024)

Figura 61 – Os principais países que mais publicaram sobre o tema



APÊNDICE B – Curvas do fluxo de calor das pastas contendo o E0, E3 e E10

Figura 62 – Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E0

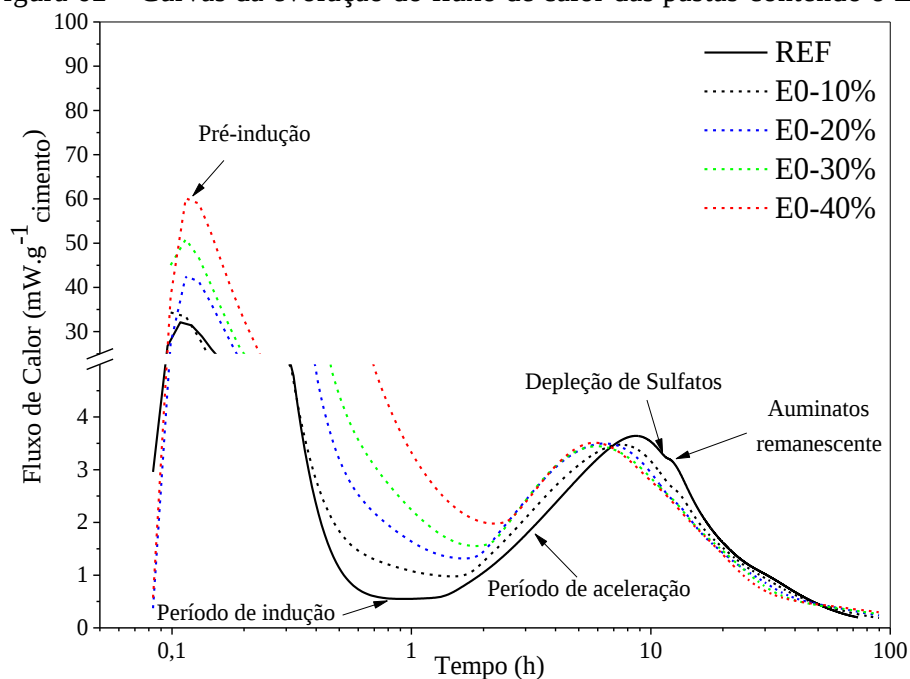


Figura 63 - Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E3

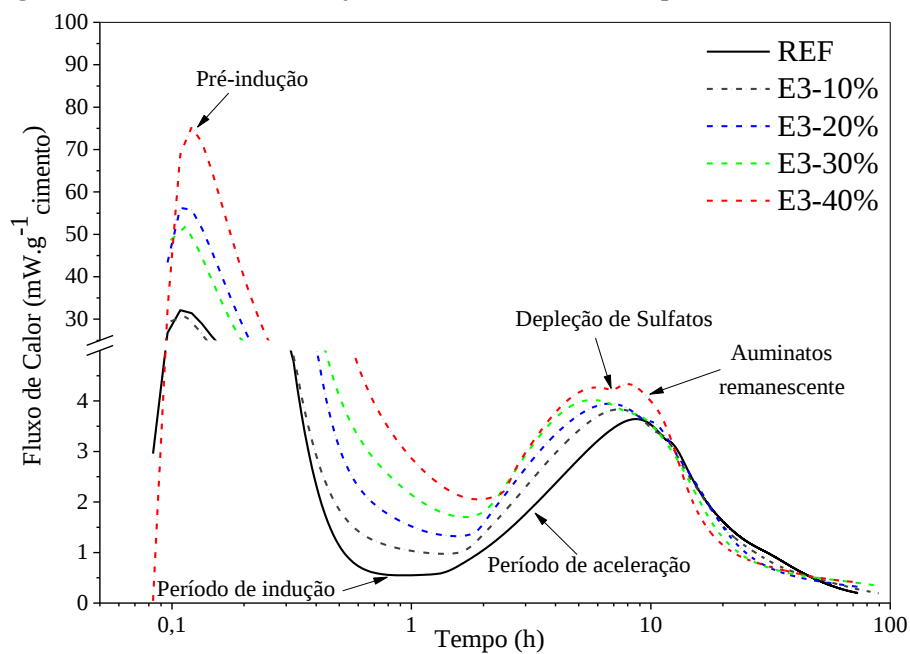
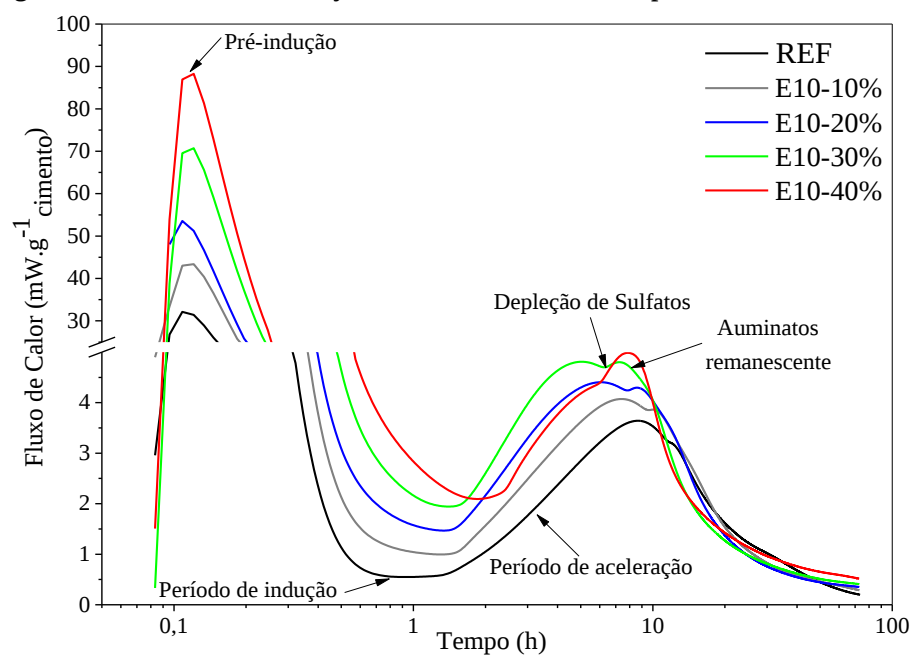


Figura 64- Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas contendo o E10



APÊNDICE C - Dados referentes a resistência a compressão axial das pastas de cimento

Tabela 25- Valores individuais e os parâmetros estatísticos de resistência à compressão axial das pastas de cimento (continuação)

	REF			E0-10%			E0-20%			E0-30%			E0-40%		
	3 d	28 d	91 d	3 d	28 d	91 d	3 d	28 d	91 d	3 d	28 d	91 d	3 d	28 d	91 d
CP 01	17,03	25,38	-**	13,45	23,61	28,76	14,92	-	-	-	18,58	25,51	5,84	22,19	-
CP 02	15,82	25,01	35,89	12,84	19,93	27,25	-	-	-	9,00	19,68	24,83	6,05	21,15	21,56
CP 03	15,60	28,70	33,15	14,49	22,53	31,71	11,58	23,81	29,71	9,42	21,64	25,63	6,92	-	22,24
CP 04	15,64	25,28	35,68	13,31	-	-	12,73	21,19	28,73	9,04	-	-	5,79	-	25,92
CP 05	16,97	26,37	-	13,23	-	-	12,17	19,57	28,75-	10,28	-	-	6,39	22,19	-
Média	16,21	26,15	34,91	13,46	22,02	29,24	12,85	21,52	29,07	9,43	19,97	25,32	6,20	21,84	23,24
D.P*.	0,65	1,36	1,25	0,55	1,55	1,85	1,26	1,75	0,46	0,51	1,26	0,35	0,42	0,49	1,91
CV (%)	3,99	5,19	3,57	4,09	7,02	6,34	9,81	8,12	1,58	5,45	6,33	1,39	6,74	2,25	8,23
	REF			E3-10%			E3-20%			E3-30%			E3-40%		
CP 01	17,03	25,38	-**	15,91	26,09	38,02	-	24,81	36,84	-	28,26	-	8,88	21,90	-
CP 02	15,82	25,01	35,89	18,01	25,08	-	14,29	-	37,55	12,90	23,89	34,31	9,07	-	34,65
CP 03	15,60	28,70	33,15	16,07	-	-	-	26,96	38,55	12,15	25,16	-	9,41	25,99	36,25
CP 04	15,64	25,28	35,68	14,46	-	37,23	13,34	-	40,19	13,94	25,29	34,05	11,48	26,90	-
CP 05	16,97	26,37	-	15,84	24,17	38,86	15,45	24,75	-	12,48	28,04	36,97	-	25,53	34,09
Média	16,21	26,15	34,91	16,06	25,17	38,04	14,36	25,50	38,28	12,87	26,13	35,11	9,71	25,08	35,00
D.P	0,65	1,36	1,25	1,14	0,78	0,66	0,87	1,03	1,26	0,67	1,72	1,32	1,04	1,90	0,92
CV (%)	3,99	5,19	3,57	7,07	3,11	1,75	6,03	4,03	3,29	5,23	6,59	3,75	10,70	7,58	2,62

Tabela 26- Valores individuais e os parâmetros estatísticos de resistência à compressão axial das pastas de cimento (conclusão)

	REF			E10-10%			E10-20%			E10-30%			E10-40%		
CP 01	17,03	25,38	-**	-	29,10	-	17,16	34,33	36,54	16,51	29,77	-	12,56	-	38,66
CP 02	15,82	25,01	35,89	19,40	29,23	36,65	14,23	-	34,68	-	28,95	36,75	15,29	33,99	37,39
CP 03	15,60	28,70	33,15	17,63	33,71	-	14,91	-	38,49	16,18	32,16	-	14,92	28,45	34,30
CP 04	15,64	25,28	35,68-	13,09	29,16	36,62	15,42	34,23	-	12,90	-	38,81	13,29	28,53	34,16
CP 05	16,97	26,37	-	16,47	-	35,96	14,72	35,98	-	13,41	-	40,58	12,28	27,06	33,72
Média	16,21	26,15	34,91	16,65	30,30	36,41	15,29	34,85	36,57	14,75	30,29	38,71	13,67	29,51	35,65
D.P	0,65	1,36	1,25	2,30	1,97	0,32	1,01	0,80	1,56	1,61	1,36	1,56	1,22	2,59	1,99
CV (%)	3,99	5,19	3,57	13,83	6,50	0,87	6,60	2,31	4,26	10,93	4,49	4,04	8,95	8,78	5,59

*D.P = Desvio padrão calculado pelo Excel através da fórmula DESVPAD.P; ** - Resultado descartado, pois apresentou variação superior a 15% em relação á média;

APÊNCIDE D – Gráficos obtidos após refinamento por Rietveld no *Gsas II* dos materiais e das pastas de cimentos

Figura 65 – Difratomogramas do refinamento por Rietveld do E0 ($R_{wp} = 6,54\%$ e $GOF = 2,52$)

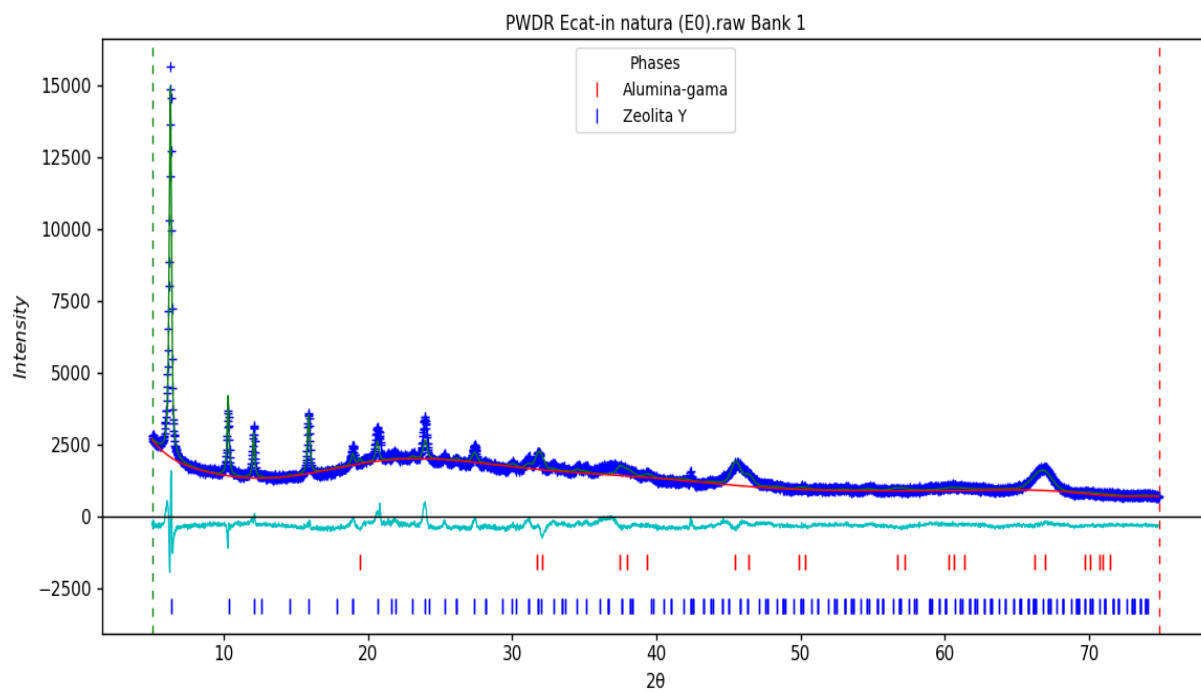


Figura 66 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld do E10 ($R_{wp} = 6,43\%$ e $GOF = 2,58$)

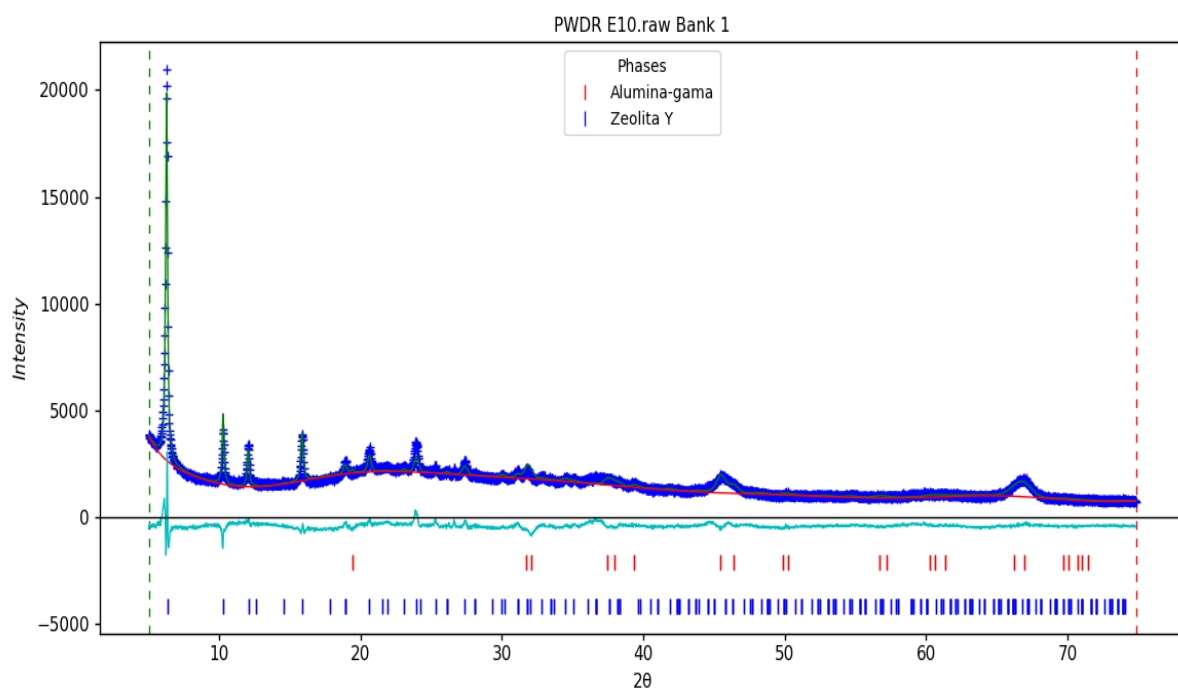


Figura 67- Difratomogramas do refinamento por Rietveld do CPP ($R_{wp} = 10,17\%$ e $GOF = 1,55$)

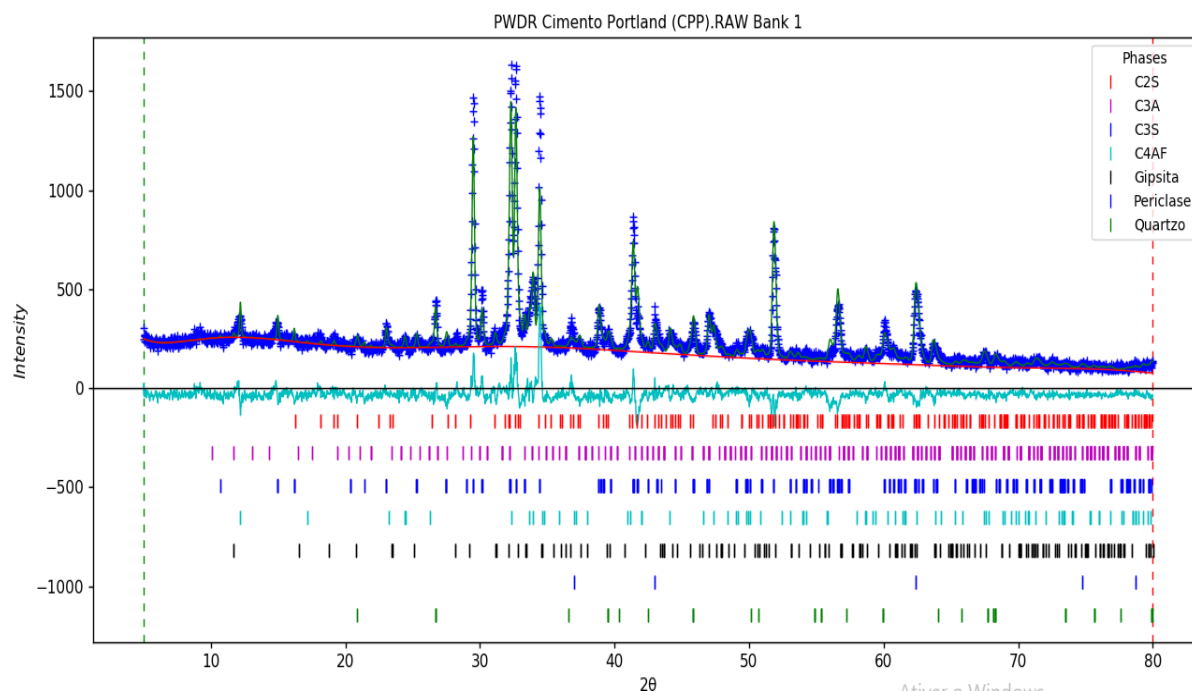


Figura 68 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta REF com 28 dias ($R_{wp} = 9,75\%$ e $GOF = 1,62$)

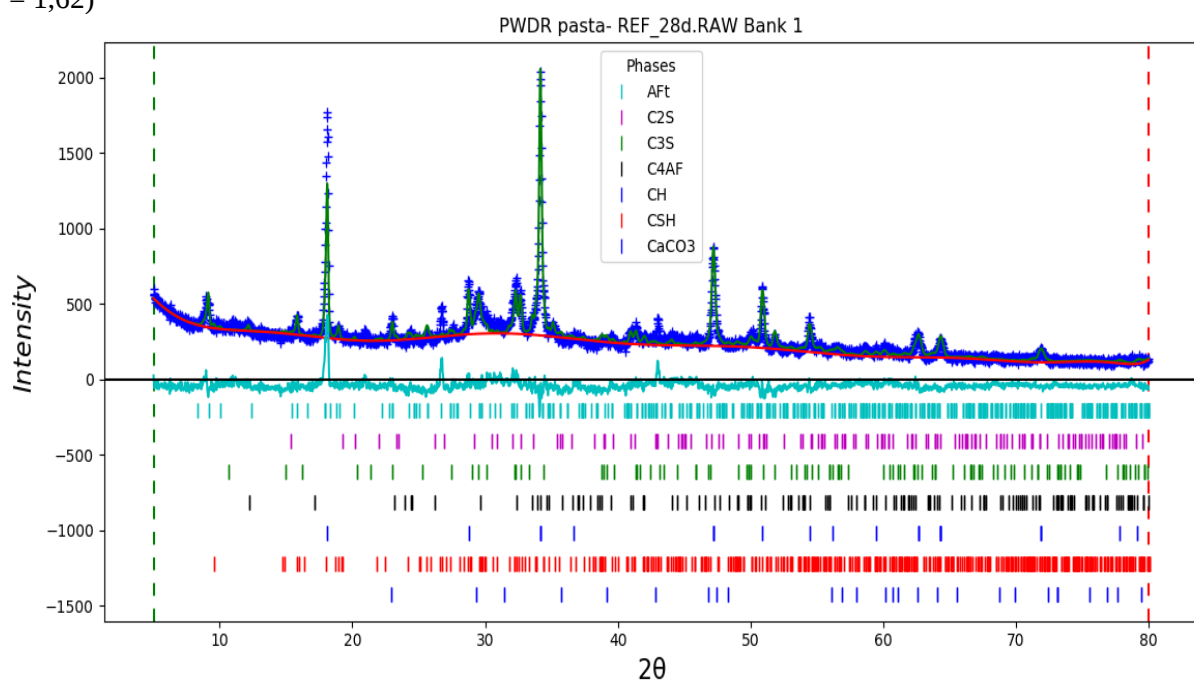


Figura 69 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-10% com 28 dias ($R_{wp} = 12,02\%$ e $GOF = 3,29$)
PWDR E0_10_28D.RAW Bank 1

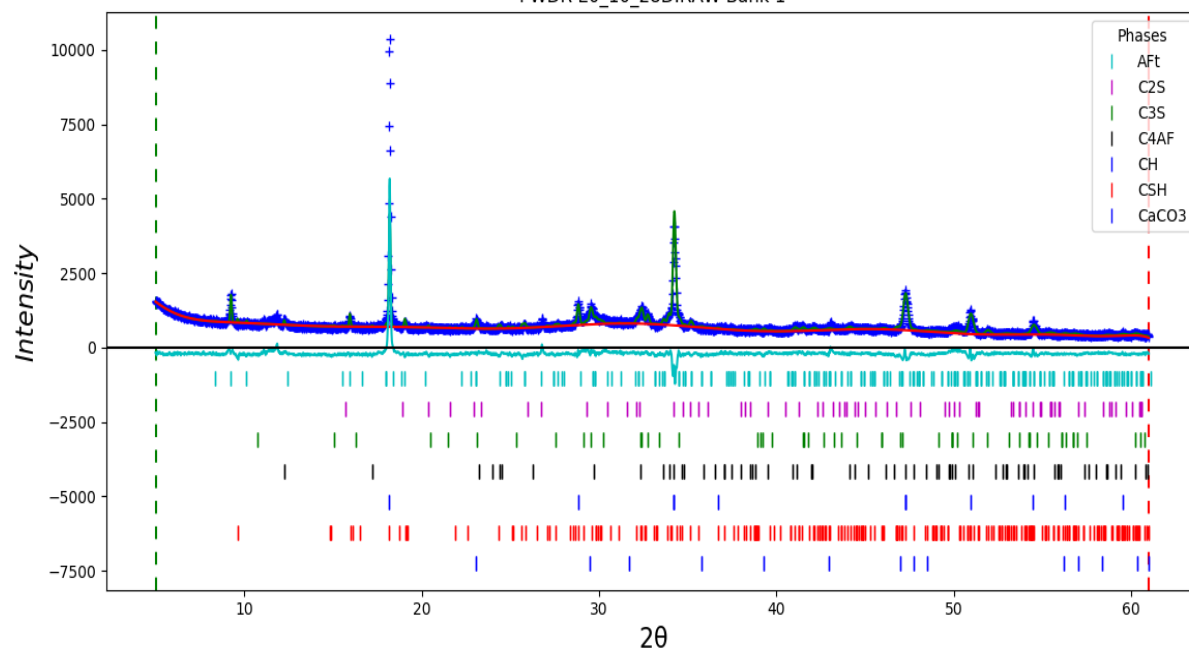


Figura 70 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,62\%$ e $GOF = 2,26$)
PWDR E0_20_28D_sem titulos.RAW Bank 1

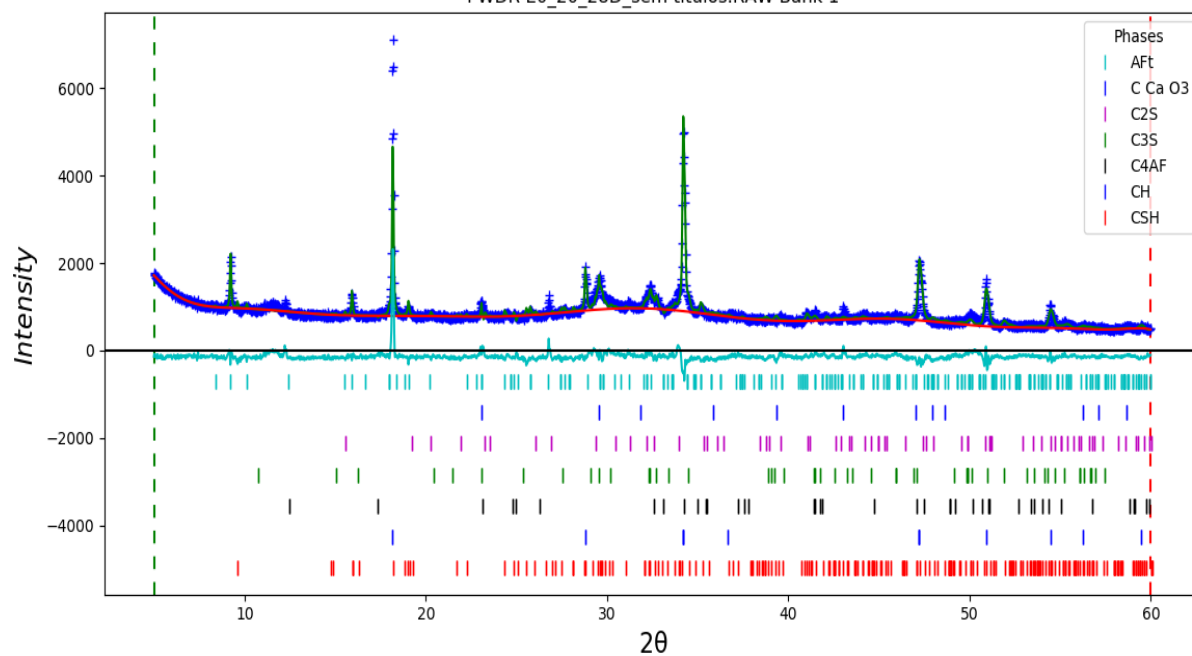


Figura 71 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-30% com 28 dias ($R_{wp} = 7,64\%$ e $GOF = 2,34$)
PWDR E0_30_28D.RAW Bank 1

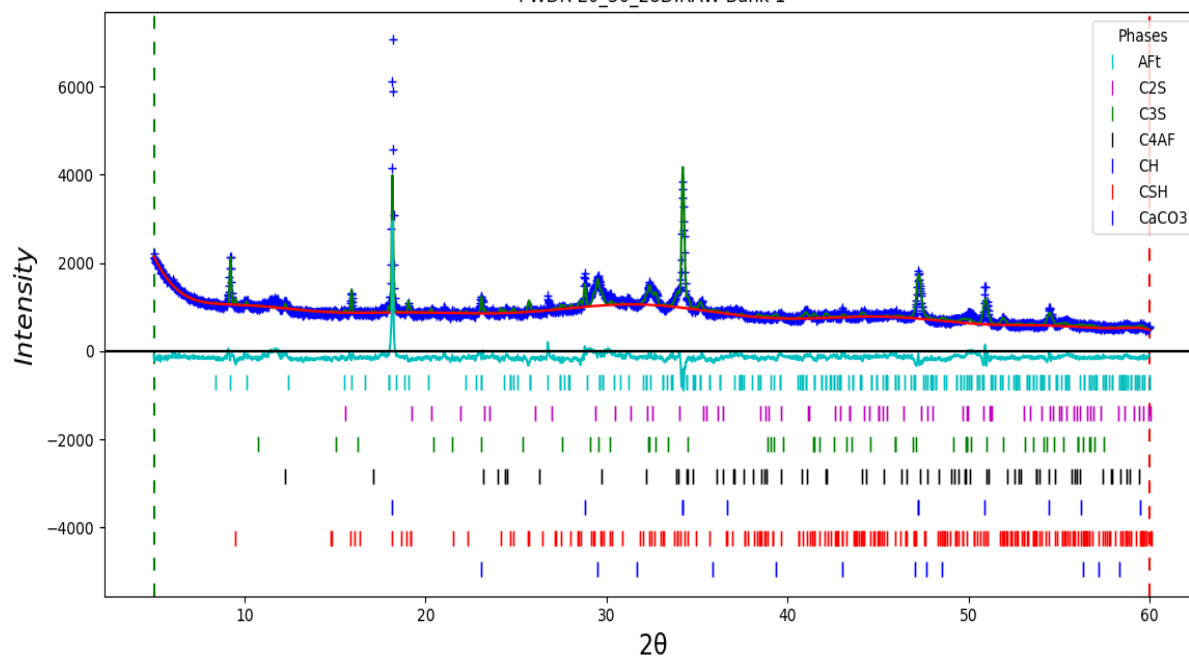


Figura 72 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E0-40% com 28 dias ($R_{wp} = 6,66\%$ e $GOF = 2,14$)
PWDR E0_40_28D.RAW Bank 1

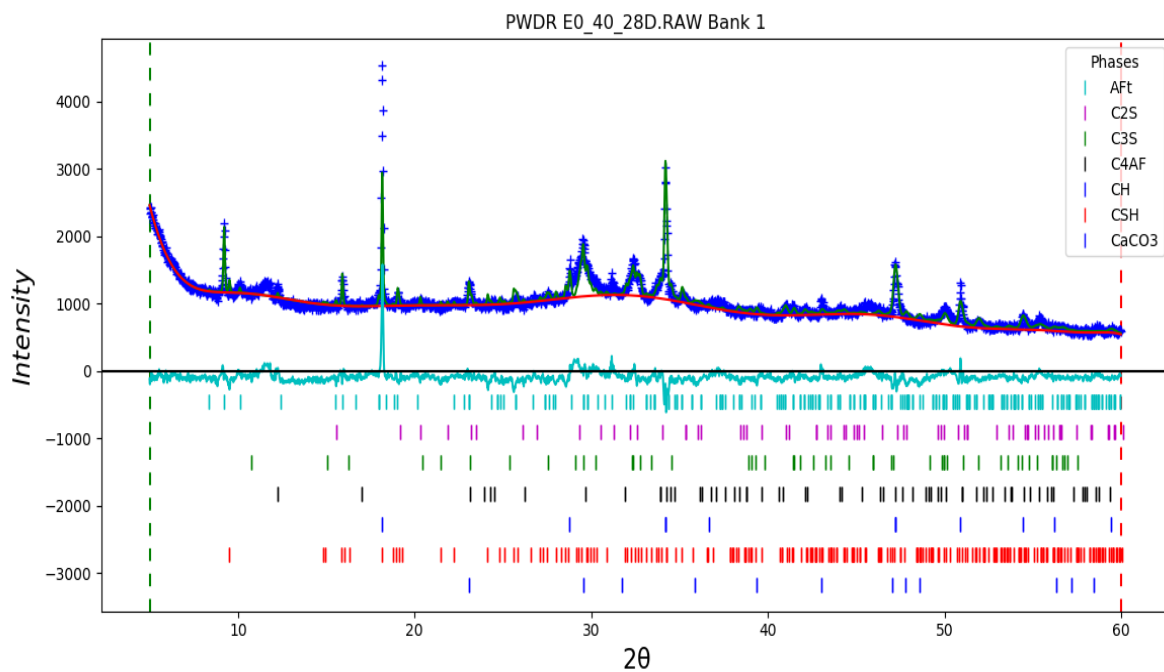


Figura 73- Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-10% com 28 dias ($R_{wp} = 11,36\%$ e $GOF = 3,33$)

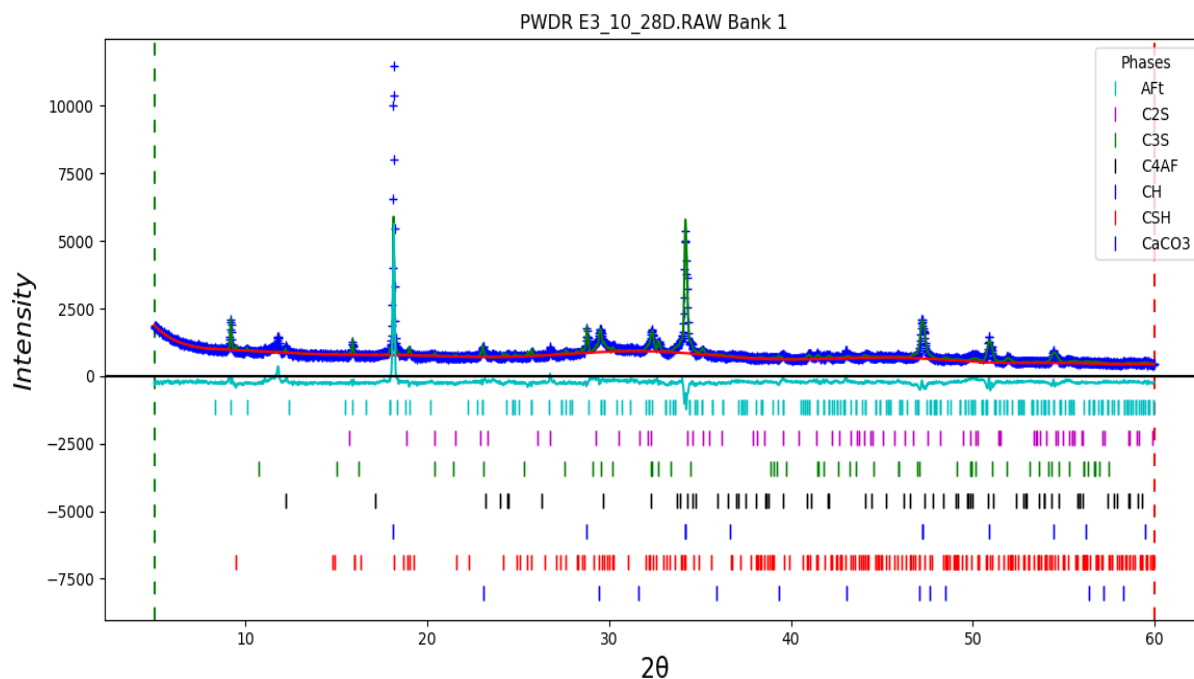


Figura 74 - Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,16\%$ e $GOF = 2,71$)

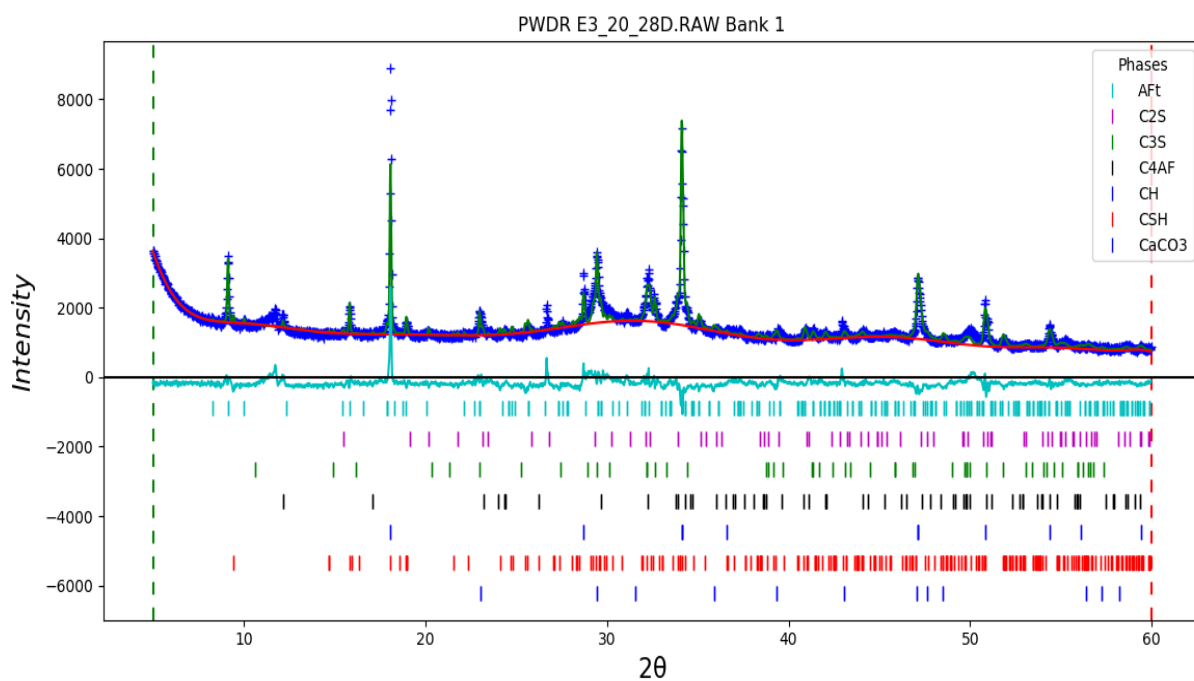


Figura 75- Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-30% com 28 dias ($R_{wp} = 5,85\%$ e $GOF = 2,99$)

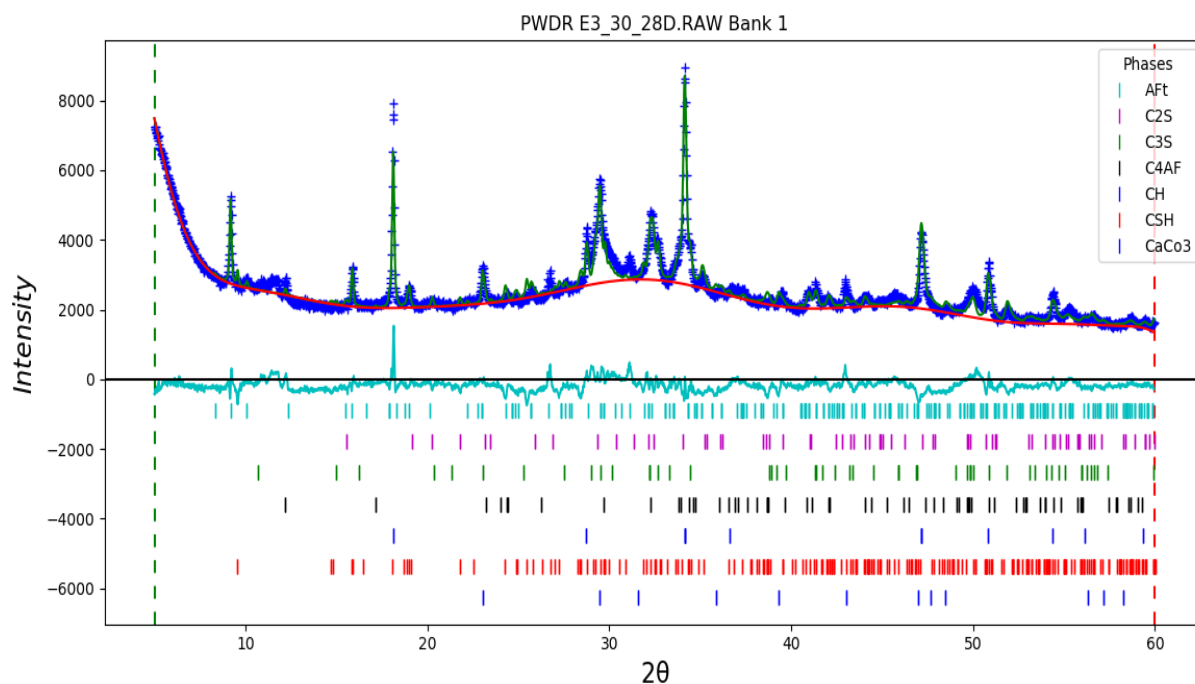


Figura 76- Difratomogramas do refinamento por Rietveld da pasta E3-40% com 28 dias ($R_{wp} = 5,89\%$ e $GOF = 1,92$)

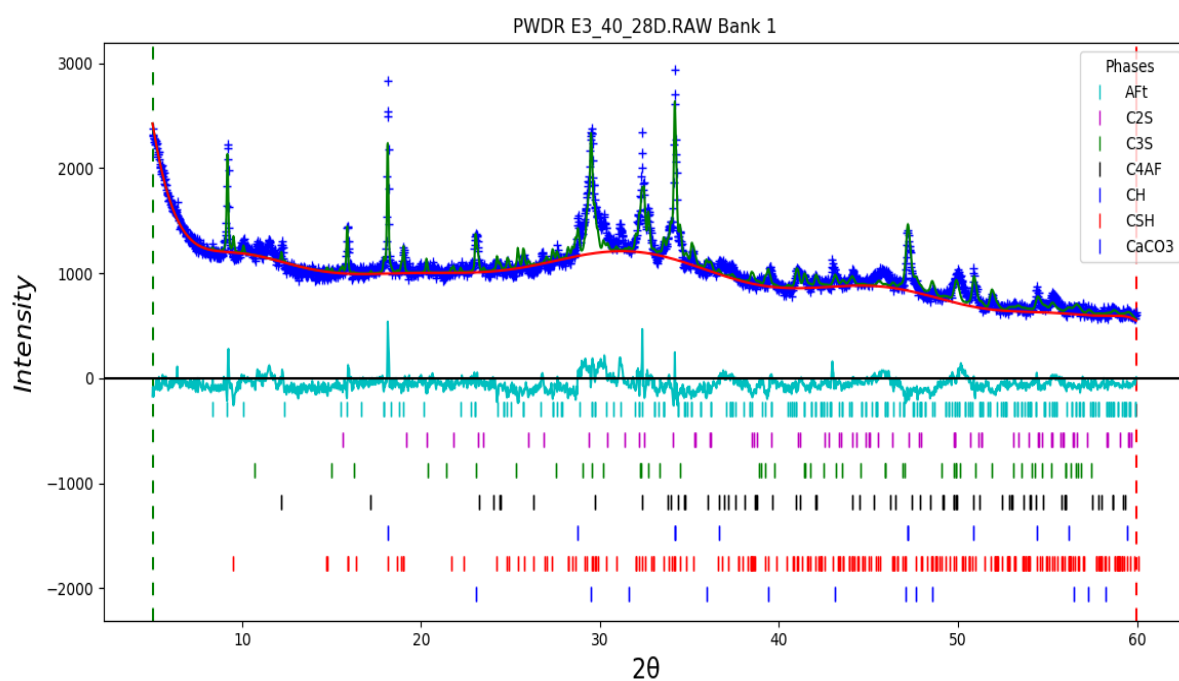


Figura 77 -Difratogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-10% com 28 dias ($R_{wp} = 8,33\%$ e $GOF = 2,72$)

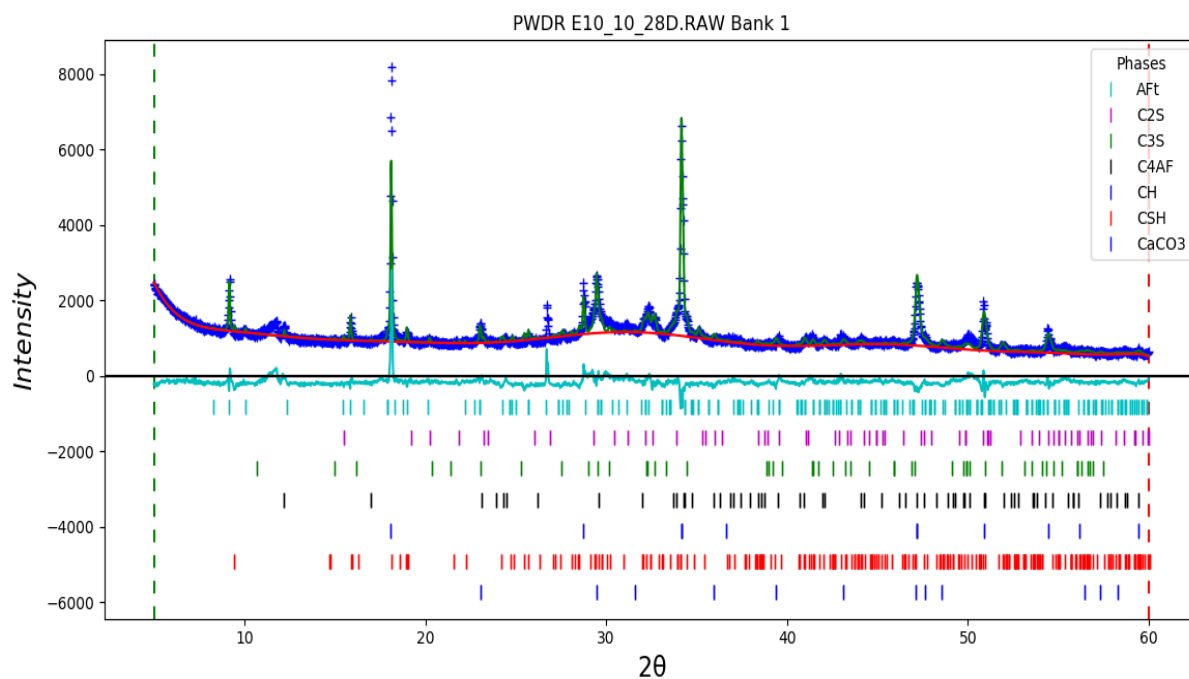


Figura 78 -Difratogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-20% com 28 dias ($R_{wp} = 7,04\%$ e $GOF = 2,48$)

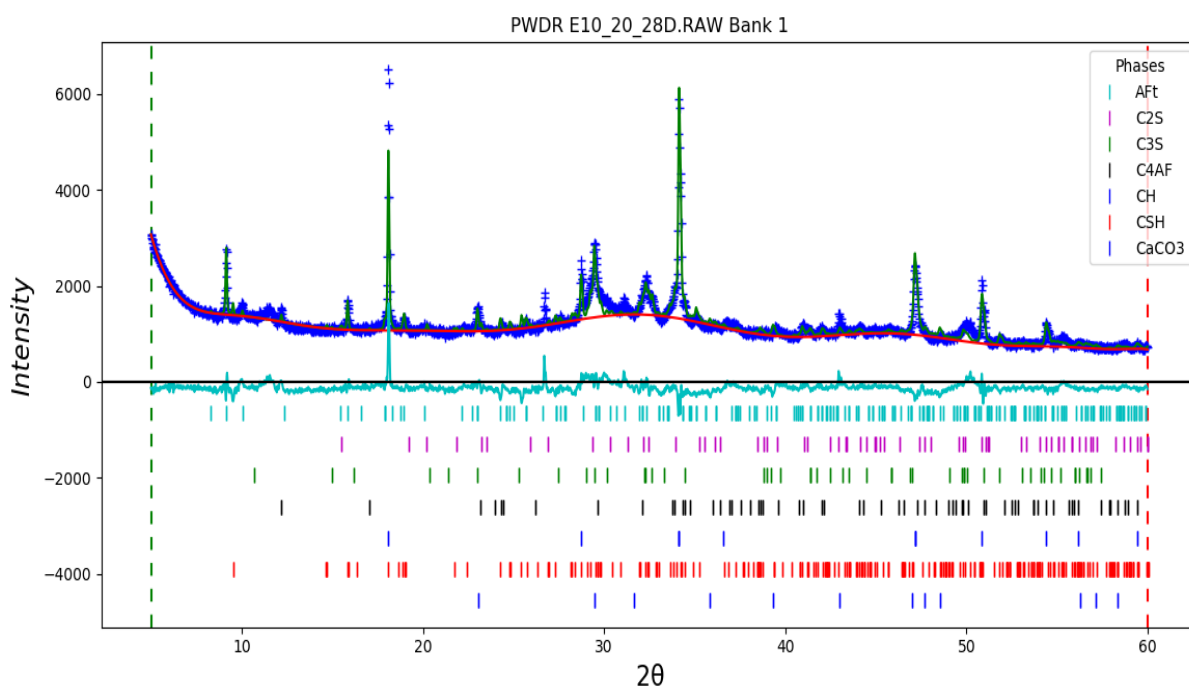


Figura 79 -Difratogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-30% com 28 dias ($R_{wp} = 6,72\%$ e $GOF = 2,27$)

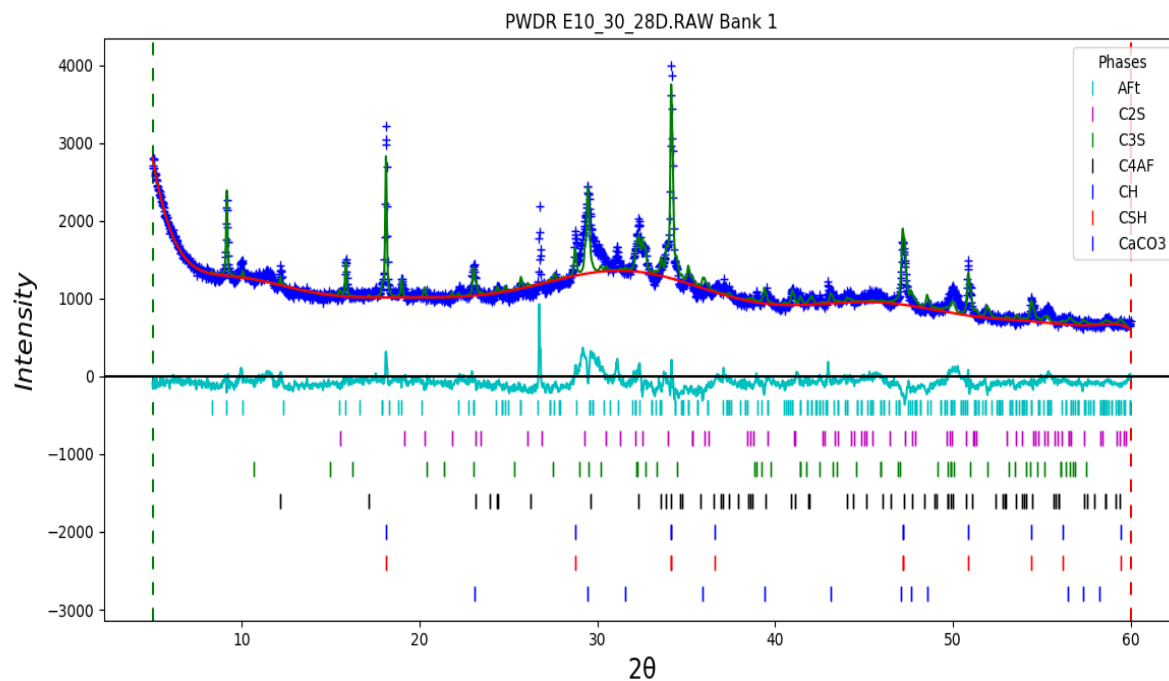


Figura 80 -Difratogramas do refinamento por Rietveld da pasta E10-40% com 28 dias ($R_{wp} = 6,19\%$ e $GOF = 2,37$)

