UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA FRAÇÃO DE FINOS DE CATALISADOR GASTO DE UMA UNIDADE DE FCC

MARIANA SANTOS LEMOS

RIO DE JANEIRO
2012

SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA FRAÇÃO DE FINOS DE CATALISADOR GASTO DE UMA UNIDADE DE FCC

Mariana Santos Lemos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

APROVADA POR:

_____
Prof. Jo Dweck, Dr.Eng.

_____
Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

_____
Prof. Lídia Yokoyama, D.Sc.

_____
Maria Luisa Aleixo Gonçalves, D.Sc.

_____
Maura Berger Maltez Melchert, Dr.Eng.

SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA FRAÇÃO DE FINOS DE CATALISADOR GASTO DE UMA UNIDADE DE FCC

Mariana Santos Lemos

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do curso de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. Jo Dweck, Dr.Eng.
Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Rio de Janeiro
2012

L557s Lemos, Mariana Santos.

Solidificação e Estabilização da fração de finos de catalisador gasto de uma unidade de FCC./ Mariana Santos Lemos. – 2012.
96 f.:Il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha.

1. Solidificação. 2. Catalisador. 3. Epcat. – Teses. I. Dweck, Jo. (Orient.).II. Cunha, Armando Lucas Cherem da. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 660.2995

AOS MEUS PAIS E

MINHAS IRMÃS

MAÍSA E MORGANA

Agradecimentos

A Deus por ter estado presente em todos os momentos da minha vida e me impulsionar a continuar na caminhada mesmo quando tudo me estimula a desistir.

Ao meu orientador Jo Dweck pelos ensinamentos, conselhos, incentivo, confiança e orientação ao longo desses anos de trabalho conjunto.

Ao meu orientador Armando Lucas Cherem da Cunha pela parceria nestes 3 anos de grupo de pesquisa e principalmente pela objetividade na orientação desta dissertação.

Aos amigos do grupo de pesquisa pelo apoio e incentivo durante a execução deste trabalho.

Aos meus queridos amigos do Labtare, funcionários e professores do Departamento de Processos Inorgânicos pela fraterna convivência, pelas festas e momentos de descontração nestes últimos anos. Em especial agradeço ao Ysrael Marrero e às minhas parceiras de aula e bailes de dança Natasha Louzada e Maria Julia Muri.

Aos meus queridos amigos do Labtech pela ajuda na execução de alguns ensaios laboratoriais bem como pela companhia nas festas. Em especial, Jaqueline Costa Marrero parceira das aulas de dança e salsa e Leonel Virginio Neri pelas saídas à Lapa. Também agradeço à professora Mariana Mattos por ter disponibilizado seu laboratório para execução de alguns experimentos.

Aos professores e amigos das aulas de dança e Yoga do CT pelos momentos de descontração.

À minha professora do Prominp Débora Lage pelo esclarecimento sobre a unidade de FCC e indicação de literatura

Ao professor Romildo Toledo por ter permitido a realização dos ensaios mecânicos e algumas caracterizações em seu laboratório. Agradeço também aos técnicos e alunos da COPPE CIVIL pela ajuda e esclarecimento nos ensaios mecânicos. Em especial, Clodoaldo, Adaílton, Rodrigo, Flávio, Reila, Samanta, Saulo, Otávio, Luciane, e é claro à grande amiga Rosangela da Silva Leonardo.

À MSc Lílian Irene Dias da Silva do Centro de Tecnologia Mineral pela gentileza de analisar os extratos lixiviados em seu laboratório.

Agradeço, também, a todos aqueles que, de alguma maneira, me incentivaram e contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

LEMOS, M.S. –Solidificação e Estabilização da fração de finos de catalisador gasto de uma unidade de FCC. Orientadores: Prof. Jo Dweck e Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

RESUMO

A presente dissertação trata de pesquisa que teve como objetivo solidificar e estabilizar com cimento Portland tipo II a fração de finos de catalisador gasto (Epcat), que possui metais pesados em sua composição, e que foi gerada no processo de unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma refinaria de petróleo. Visando atender ao novo modelo de sustentabilidade, a presente dissertação indica também uma possível aplicação para o produto final solidificado. Foram feitos ensaios de caracterização do cimento e Epcat utilizando diversas técnicas instrumentais. Para avaliação do processo de solidificação e estabilização do resíduo catalítico foram preparadas pastas com relação água/cimento (A/C) de 0,5 e substituições de 0, 10, 20 e 30% em massa do cimento por Epcat, que foram analisadas a diferentes tempos de reação por análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA), termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), análise térmica diferencial (DTA) e ensaios de lixiviação e de resistência à compressão. A deconvolução das curvas NCDTA obtidas para as etapas iniciais de hidratação mostrou que, quanto maior o grau de substituição de cimento por Epcat, maiores eram os efeitos na aceleração do processo de hidratação do cimento e da atividade pozolânica daquele resíduo catalítico. As análises por TG, DTG e DTA mostraram que a quantidade de produtos hidratados aumenta com o aumento do grau de substituição e com o tempo de reação de hidratação e que a atividade pozolânica dos componentes do Epcat prossegue nos 28 dias de solidificação. Os resultados de lixiviação realizados para as pastas após este período indicaram que, para todos os casos de substituição os valores obtidos para as concentrações de Ni e V nos lixiviados foram muito baixos não conferindo risco ambiental. Os resultados de resistência à compressão mostraram que para todos os casos de substituição estudados, os produtos solidificados apresentaram resistências superiores ao mínimo exigido para disposição em aterro industrial e para utilização em argamassas para assentamento e revestimento de parede e teto.

Palavras-chave: Solidificação e Estabilização com cimento, catalisador gasto, Epcat

Abstract of the Manuscript presented to the School of Chemistry, as a partial fulfillment of the requirements to obtain the degree on Master of Science

Lemos, M.S. – Solidification/Stabilization of the fine fraction of a spent FCC unit catalyst. Advisors: Prof. Jo Dweck and Prof Armando Lucas Cherem da Cunha, School of Chemistry, Rio de Janeiro Federal University, RJ, Brazil, 2012.

ABSTRACT

This dissertation is about a research that had the objective to solidify and to stabilize the fine fraction of a spent catalyst (Epcat), which contains heavy metals in its composition, with a type II Portland cement and that was generated in a fluidized bed cracking process of an oil refinery. Aiming to attend the new sustainable model, the present dissertation also indicates a possible application for the final solidified product. Using several instrumental techniques characterization analyses were performed for the cement and Epcat. To evaluate the Solidification / Stabilization process of the catalytic waste, pastes were prepared with a 0.5 water to cement mass ratio (W/C) with 0, 10, 20 and 30 mass% substitution of cement by Epcat, which were analyzed at different ages by non-conventional differential thermal analysis (NCDTA), thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG) and differential thermal analysis (DTA), as well as by lixiviation and compressive strength essays. The deconvolution of the NCDTA curves obtained for the early cement hydration stages indicated that, the higher was the substitution degree of cement by Epcat, the higher was the accelerating effect on the cement hydration process, and the higher was the pozzolanic activity of the residue. TG, DTG and DTA analyses have shown that the amount of the hydrated products increases with the increase of the degree of substitution and with the hydration age and that the pozzolanic activity of the Epcat components proceeds during the 28 days of hydration. The lixiviation essay results for the pastes after this period indicated that for all the substitution cases, the content values for Ni and V were quite low, which does not confer any environmental risk. The compressive strength essay results have shown that for all studied substitution cases, the solidified products presented mechanical resistances higher than the minimum necessary to be disposed in industrial landing as well as to be used in mortars for floor, wall and ceiling coating applications.

Keywords: Solidification and Stabilization with cement, spent catalyst, Epcat

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de Blocos do Processo de Gerenciamento de Resíduos Sólidos.....19
Figura 2.2: Fluxograma esquemático do processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado.....27
Figura 3.1: Epcat.....41
Figura 3.2: (a) Analisador simultâneo (TG/DTG/DTA) em operação, (b) Vista lateral dos cadinhos de platina utilizados para a referência e amostra no interior do forno, a aproximadamente 900ºC 43
Figura 3.3: Equipamento de DSC (a) Vista frontal da célula fechada em operação, (b) Vista superior da câmara de aquecimento destampada.....44
Figura 3.4: Sistema de análises por NCDTA.....46
Figura 3.5: Agitador rotatório em operação.....50
Figura 3.6: (a) corpos de prova, (b) corpo de prova submetido à compressão na máquina AGX 100kN, (c) corpo de prova após ruptura.....52
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do cimento CP II F 32.....54
Figura 4.2 : MEV do cimento com aumento de: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 4000X.....55
Figura 4.3 : Curvas TG, DTG e DTA do cimento em base à massa de amostra inicial.....56
Figura 4.4: Curvas DSC do cimento, vazio-vazio e da safira para determinação de calor específico.....57
Figura 4.5: Difratograma de raios X do Epcat.....61
Figura 4.6: Distribuição de tamanho das partículas de Epcat.....61
Figura 4.7: Análises por MEV do Epcat com aumento de: (a) 500X, (b) 1000X.....62
Figura 4.8 - Curvas TG, DTG e DTA do Epcat em base à massa de amostra inicial.....63
Figura 4.9: Curva DSC do Epcat e dos casos vazio vazio e safira, para determinação de calor específico do catalisador gasto.....64
Figura 4.10: Curvas NCDTA das pastas com diferentes graus de substituição de cimento por Epcat.....65
Figura 4.11: Curvas NCDTA normalizadas das pastas com diferentes graus de substituição de cimento por Epcat.....65
Figura 4.12: Energia liberada acumulada para cada caso de substituição.....68

Figura 4.13 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 0%.....69
Figura 4.14 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 10%.....69
Figura 4.15 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 20%.....70
Figura 4.16: Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 30%.....71
Figura 4.17: Energia liberada em unidades arbitrárias das hidratações de C_3A e C_3S em função do grau de substituição.....72
Figura 4.18: Diminuição do tempo de taxa máxima de hidratação do C3S em função do grau de substituição de cimento por Epcat.....73
Figura 4.19: Curvas das amostras com 0% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c)DTA.....75
Figura 4.20: Curvas das amostras com 10% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c)
TG.....76
Figura 4.21: Curvas das amostras com 20% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c)
TG.....77
Figura 4.22: Curvas das amostras com 30% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c)
TG.....78
Figura 4.23: Variação do teor de água total combinada das pastas com diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.....80
Figura 4.24: Variação do teor de água de decomposição de tobermorita mais etringuita das pastas com diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.....81
Figura 4.25: Variação do teor de água de outras fases formadas das pastas com
diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.....81
Figura 4.26: Variação do teor de hidróxido de cálcio das pastas com diferentes substituições em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.....82
Figura 4.27: Consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias nas pastas contendo Epcat.....83
Figura 4.28: Resistência à compressão das amostras a diferentes graus de substituição.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resíduos sólidos industriais gerados por classe no estado do RJ.....20
Tabela 2.2: Resíduos sólidos de cada processo de refinarias de petróleo.....24
Tabela 2.3: Composição e características do cimento CPII.....31
Tabela 2.4: Composição típica do clínquer do cimento Porland.....31
Tabela 2.5: Fases de hidratação do cimento Portland e seus respectivos tempos de duração..33
Tabela 4.1: Algumas propriedades físicas e químicas do cimento CPII F32 utilizado.....59
Tabela 4.2: Resultado análise por fluorescência de raios X da amostra de Epcat.....60
Tabela 4.3: Resultados do ensaio de lixiviação das amostras a diferentes graus de substituição.....84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP	Agência Nacional do Petróleo.
BET	Método de análise de área superficial específica.
CPI	Cimento Portland comum.
CPII	Cimento Portland composto.
CPIII	Cimento Portland de alto-forno.
CPIV	Cimento Portland pozolânico.
DRX	Difração de raios X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
DTA	Análise térmica diferencial.
DTG	Derivada termogravimétrica.
ECAT	Catalisador de equilíbrio.
ECO92	Conferência mundial para meio ambiente e desenvolvimento realizada em 1992 no Rio de Janeiro.
EPA	Environmental Protection Agency.
EPCAT	Fração de finos de catalisador gasto separado por precipitador eletrostático ou ciclone.
FCC	Fluid Catalytic Cracking ou Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado.
FRX	Fluorescência de raios X.
GLP	Gás liquefeito de petróleo.
IAP	Índice de atividade pozolânica.
INEA	Instituto Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro.
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura..
NBR	Norma brasileira, preconizada pela ABNT.
NCDTA	Análise térmica diferencial não convencional.
PCI	Poder calorífico inferior.
Rio+20	Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável realizada no Rio de Janeiro em 2012.
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequeanas Empresas.
TG	Termogravimetria.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1:Introdução e objetivos.....14
1.1 Introdução.....14
1.2 Objetivos gerais e específicos.....15
1.3 Estrutura da dissertação.....15
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica.....17
2.1 Resíduos Sólidos.....17
2.1.1 Conceituação.....17
2.1.2 Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos Industriais.....18
2.1.3 Resíduos sólidos de Refinarias de Petróleo.....23
2.2 Catalisador gasto da Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC).....25
2.2.1 Características principais.....25
2.2.2 Processo de produção.....26
2.2.3 Aplicações.....28
2.3 Cimento Portland.....28
2.3.1 Características.....28
2.3.2 Química de hidratação.....32
2.3.2.1 Hidratação do cimento Portland.....32
2.3.2.2 Hidratação do cimento Portland parcialmente substituído por catalisador gasto.....36
2.4 Solidificação e estabilização de resíduos.....38
CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos.....41
3.1 Materiais.....41
3.1.1 Cimento.....41
3.1.2 Água e areia.....41
3.1.3 Catalisador gasto (Epcat).....41
3.2 Métodos.....42
3.2.1 Caracterização das matérias-primas.....42
3.2.1.1 Difração de raios X (DRX).....42
3.2.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....42
3.2.1.3 Massa Específica.....42
3.2.1.4 Granulometria.....42
3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....43
3.2.1.6 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica diferencial (DTA).....43
3.2.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....44
3.2.2 Análise do efeito da substituição em massa de cimento por catalisador gasto (Epcat).....45
3.2.2.1 Estudo das primeiras etapas de hidratação por Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA).....45
3.2.2.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....48
3.2.2.3 Ensaio de Lixiviação.....50
3.2.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão.....51

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões.....54
4.1 Caracterização das Matérias-primas.....54
4.1.1 Cimento.....54
4.1.2 Epcat.....54
4.2 Análise do efeito da substituição em massa de cimento por Epcat.....64
4.2.1 Estudo das primeiras etapas de hidratação por Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA).....64
4.2.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia porTermogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....73
4.2.3 Ensaio de Lixiviação.....83
4.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão.....84
CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões para futuros trabalhos.....87
5.1 Conclusões.....87
5.2 Sugestões para futuros trabalhos.....88
CAPÍTULO 6: **Referências Bibliográficas.....89**

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

O mundo está passando por uma mudança de paradigma. O desenvolvimento desenfreado de outrora baseado em um modelo consumista dá lugar, hoje, ao desenvolvimento sustentável. Crescer economicamente levando em consideração a inclusão social e a proteção ambiental passa a ser a nova regra. Conferências internacionais vêm sendo realizadas nas últimas décadas a fim de estabelecer metas para que se atinja a sustentabilidade (ECO-92, Rio+20). Governos do mundo todo tem decretado leis ambientais cada vez mais severas para que esse objetivo seja cumprido (lei de crimes ambientais[1], lei 12305/2010[2]).

O crescimento da população mundial nas últimas décadas juntamente com o aumento de seus hábitos consumistas resultaram num aumento significativo no volume dos resíduos sólidos gerados. A geração, tratamento e disposição destes apresentam-se como grandes desafios para governo, indústrias e sociedade como um todo.

De acordo com a lei estadual 3007/98 do Rio de Janeiro, compete ao gerador do resíduo sólido industrial, ou seja, a indústria, a responsabilidade pelos resíduos produzidos, compreendendo também as etapas de acondicionamento, coleta, armazenamento, tratamento e destinação final. Neste contexto, a ecologia industrial vem ganhando cada vez mais espaço como forma de solucionar a geração destes resíduos.

Ecologia industrial baseia-se no modelo 3Rs (Reduzir, Reciclar e Reutilizar) e consiste em um conjunto de medidas tomadas no âmbito industrial que visam prevenir a poluição, reduzindo a demanda por matérias-primas, água e energia e a devolução de resíduos à natureza, entretanto enfatizando a sua obtenção através de sistemas integrados de processos ou indústrias, de forma que resíduos ou subprodutos de um processo possam servir como matéria-prima de outro (MARINHO E KIPERSTOK, 2001).

Durante o craqueamento catalítico em leito fluidizado, o catalisador sofre deposição de coque ao entrar em contato com a carga que está sendo craqueada. A esse catalisador dá-se o nome de catalisador gasto (Epcat e Ecat). Estima-se que em uma refinaria de petróleo de 6-10

[1] Também chamada de lei 9.605/98 estabelece sanções para quem praticar condutas e atividades lesivas ao meio ambiente englobando o gerenciamento inadequado de resíduos sólidos

[2] Instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos que visa o gerenciamento do resíduo sólido incentivando a sua reciclagem e reaproveitamento

toneladas de catalisador gasto sejam produzidas diariamente (SU *et al* , 2000). Furimisky (1996) afirma que cerca de 400.000 toneladas sejam produzidas anualmente no mundo. Esta quantidade significativa de resíduo gera um problema de disposição e de poluição, já que estes catalisadores possuem metais pesados.

Esta dissertação apresenta o estudo da solidificação e estabilização de um desses rejeitos catalíticos, o Epcat, utilizando como agente de solidificação e estabilização o cimento Portland.

1.2 Objetivos gerais e específicos

A presente dissertação tem como objetivo geral utilizar a técnica de solidificação e estabilização com cimento Portland, considerada uma técnica de baixo custo, para tratar a fração de finos do catalisador gasto (Epcat) de uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma refinaria de petróleo.

Visando um maior domínio das propriedades do rejeito catalítico no processo de solidificação e estabilização com cimento e uma solução para o problema da sua destinação final têm-se como objetivos específicos:

- Caracterizar o rejeito catalítico;
- Avaliar o efeito da substituição do cimento por rejeito catalítico em seu processo de solidificação e estabilização;
- Indicar uma possível aplicação para o produto solidificado final.

1.3 Estrutura da dissertação

Para melhor entendimento dos objetivos propostos, a presente dissertação foi dividida em cinco capítulos além dessa introdução.

O segundo capítulo traz a revisão bibliográfica com o objetivo de expor os fundamentos básicos necessários para o entendimento do assunto proposto. Primeiramente, trata de resíduos sólidos, o seu gerenciamento, as formas de tratamento existentes e a sua geração na refinaria de petróleo.

O terceiro capítulo retrata todos os materiais e métodos utilizados na execução dos experimentos. Para a caracterização das matérias-primas utilizou-se: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), determinação da massa específica, distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC). Já para avaliação da substituição do cimento por Epcat em seu processo de solidificação e estabilização, estudaram-se as reações de hidratação por análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA), por termogravimetria e análise térmica diferencial. Também foram feitos os ensaios de lixiviação e de resistência à compressão para validação do estudo proposto.

O quarto capítulo traz os resultados e discussões do referido estudo, primeiramente analisando a etapa de caracterização das matérias-primas e posteriormente o processo de solidificação/estabilização do Epcat com cimento.

O quinto capítulo apresenta as considerações finais através das conclusões e sugestões para futuros trabalhos . Por fim o sexto apresenta as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Resíduos Sólidos

2.1.1 Conceituação

Muitos autores definem e classificam os resíduos sólidos de diferentes formas. Com o objetivo de padronizar essa classificação a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) criou a norma NBR 10.004 – Resíduos Sólidos.

Segundo esta norma, resíduos sólidos são os que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Geralmente, são resíduos sólidos e semi-sólidos, mas incluem-se também líquidos cujas particularidades tornem inviáveis o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Ainda de acordo com a mesma norma, os resíduos sólidos podem ser classificados quanto a sua periculosidade em:

a) Resíduos Classe I – Perigosos

Estes resíduos apresentam periculosidade, ou seja, são resíduos que em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente quando manuseados e destinados de forma inadequada.

Resíduos sólidos que apresentem pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade também podem ser classificados como Resíduos Sólidos Classe I.

b) Resíduos Classe II – Não Perigosos

São subdivididos em:

b.1) Resíduo Classe II A –Não Inertes

São os que não se enquadram nas classificações de Classe I ou II B. Esses resíduos podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

b.2) Resíduos Classe II B – Inertes

São aqueles que não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme anexo G da NBR 10.004.

2.1.2 Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos Industriais

O gerenciamento de resíduos sólidos é uma parte da gestão ambiental que corresponde ao planejamento e à implementação de ações para o manejo dos resíduos sólidos gerados bem como sua minimização. O gerenciamento de resíduos corresponde às etapas de geração, caracterização, classificação, segregação, coleta, acondicionamento, armazenamento, transporte, tratamento e destinação final (ARAÚJO, 2003). A Figura 2.1 apresenta o diagrama de blocos simplificado deste processo de gerenciamento.

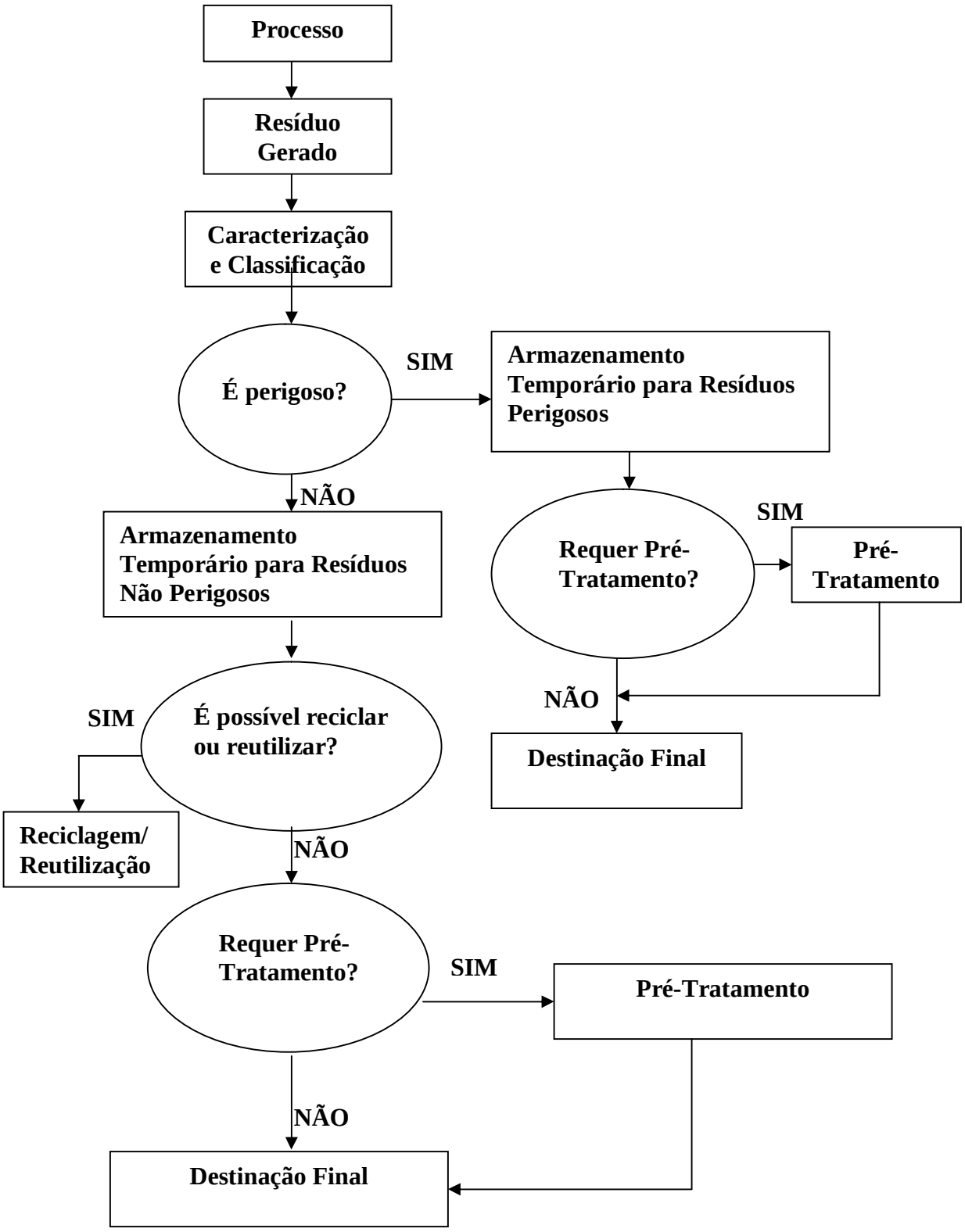


Figura 2.1: Diagrama de Blocos do Processo de Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Fonte: Adaptado de Sebrae (2006)

De acordo com a lei estadual 3007/98 do Rio de Janeiro, compete ao gerador do resíduo sólido industrial, ou seja, à indústria, a responsabilidade pelos resíduos produzidos, compreendendo também as etapas de acondicionamento, coleta, armazenamento, tratamento e destinação final. Cabe à indústria também, conforme DZ-1310.R-73, fornecer por meio do formulário de Manifesto de Resíduos as informações referentes ao resíduo desde sua origem até a disposição final ao Instituto Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro. Esta foi uma medida adotada pelo Instituto, para controle ambiental dos resíduos gerados. A tabela 2.1 apresenta a quantidade de resíduos sólidos industriais gerados no estado do Rio de Janeiro.

Tabela 2.1: Resíduos sólidos industriais gerados por classe no estado do RJ

Classe de Periculosidade	Quantidade (t/ano)	Quantidade (%)
Classe I	666.832,21	5,51
Classe IIA	8.831.705,76	73,05
Classe IIB	2.591.201,88	21,43
Total	**12.089.739,85**	**100**

Fonte: INEA (2012)

Para muitos autores o gerenciamento dos resíduos sólidos industriais começa antes de sua geração através de práticas que a minimizem. A agenda 21 foi um plano de ação elaborado por diversos países presentes na conferência mundial para meio ambiente e desenvolvimento, realizada em 1992 no Rio de Janeiro (ECO-92) que visa a partir deste século fomentar em escala mundial um modelo de desenvolvimento sustentável. A mesma apresenta como algumas das áreas prioritárias de atuação para manejo de resíduos a minimização da produção de resíduos e maximização de práticas de reutilização e reciclagem ambientalmente corretas.

Desde a vigência desse plano, o conceito dos 3Rs, Reduzir, Reutilizar e Reciclar ganhou cada vez mais força no setor industrial. Uma plataforma de exploração de petróleo, por exemplo, gera entre outros resíduos, sucata metálica, restos de tinta, produtos químicos, borra oleosa (resultante do processo de separação do petróleo) e embalagens plásticas. Estes resíduos estão sendo reaproveitados ou estão sendo objetos de estudos para eventual reaproveitamento. A borra

[3] Diretriz criada pelo INEA que institui o Sistema de Manifesto de Resíduos com o objetivo de subsidiar o controle dos resíduos gerados no Estado do Rio de Janeiro, desde sua origem até a destinação final.

oleosa da Bacia de Campos está sendo enviada para as unidades de tratamento de resíduos oleosos e utilizada em fornos de cimento; a sucata metálica está sendo leiloada e reutilizada pela indústria siderúrgica. Pesquisas já estão sendo realizadas para o reaproveitamento de cascalho, que é um dos resíduos gerados na perfuração de poços, para que possa ser usado na indústria de pisos cerâmicos (tipo porcelanato), e na utilização de borras oleosas como componentes de asfalto (PETROBRAS, 2012).

Seguindo este mesmo conceito de modelo 3R's, foi criado em muitos países, inclusive no Brasil, a Bolsa de Resíduos que é um sistema de troca de informações e de compra e venda de resíduos sólidos entre as indústrias. Os interessados em vender ou doar algum material anunciam na bolsa indicando nome, composição química e quantidade de resíduo. Os interessados em comprar ou receber entram em contato com a bolsa ou diretamente com o vendedor ou doador e acertam os aspectos econômicos e operacionais da transação (ARAÚJO, 2003).

Conforme visto na Figura 2.1, mesmo o resíduo sendo não perigoso pode requerer tratamento antes da disposição. Os tratamentos de resíduos sólidos industriais mais utilizados no Brasil são: incineração, coprocessamento, "blend" energético, "landfarming". Quanto à disposição final, o aterro sanitário é o mais utilizado pelas indústrias brasileiras.

De acordo com Tocchetto (2005) e Araújo (2003), a incineração consiste numa decomposição térmica na presença de oxigênio em temperaturas superiores a 1000ºC. Este processo tem como principal objetivo: destruir os resíduos, inertizando-os na forma de cinzas, reduzir drasticamente o volume do resíduo e gerar energia quando os resíduos forem combustíveis. Os resíduos mais adequados para este processo são os orgânicos, constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e/ou oxigênio; resíduos que contém carbono, oxigênio e cloro com teor inferior a 30% em peso e resíduos que apresentem seu poder calorífico inferior (PCI), maior que 4.700 $kcal.kg^{-1}$ (não necessitando combustível auxiliar para a queima). Como a combustão incompleta gera gases que são nocivos ao meio ambiente são utilizados lavadores de gases, scrubbers e precipitadores para controle dessas emissões.

O coprocessamento é a técnica de utilização de resíduos sólidos industriais como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível em fornos. Também utiliza a decomposição térmica via oxidação com finalidade de tornar o resíduo atóxico ou ainda através da combustão eliminar o resíduo tóxico transformando-o em gás carbônico e água. O coprocessamento é uma prática muito utilizada em cimenteiras onde as altas temperaturas

alcançadas nos fornos, a presença de oxigênio, a turbulência e o alto tempo de residência são condições propícias para a destruição térmica do resíduo. Outro fator que torna o processo atraente para as cimenteiras é o fato do resíduo (se tiver um bom poder calorífico) substituir o carvão ou óleo combustível utilizado na alimentação dos fornos para a queima. As cinzas do processo são totalmente incorporadas ao clínquer, matéria-prima para a fabricação do cimento, não havendo necessidade de disposição em aterro. Os principais resíduos utilizados para essa técnica são: borras oleosas, borrachas não cloradas, solventes, ceras, carvão ativado usado como filtro, borras ácidas, pneus, borras de tintas, resinas fenólicas e acrílicas e elementos filtrantes de filtros de óleo (PINHEIRO DA CUNHA, 2009; SEBRAE, 2006; TOCCHETTO, 2005; ARAÚJO, 2003).

O blend energético é semelhante ao coprocessamento só que o resíduo utilizado no processo tem que necessariamente possuir poder calorífico alto, respeitando o limite de temperatura do forno. O resíduo é inserido perto do maçarico sendo utilizado em substituição parcial ao combustível. É um processo que requer cuidado, pois como o resíduo tem um alto poder energético ao entrar juntamente com a matéria-prima pode gerar emissões atmosféricas ou causar a explosão do forno (TOCCHETTO, 2005; ARAÚJO, 2003).

Landfarming é uma técnica de biorremediação baseada na capacidade dos microrganismos em degradar a matéria orgânica. Os resíduos sólidos são colocados e misturados à camada fértil do solo para que os microrganismos presentes sejam responsáveis pela degradação. A biodegradação é realizada na camada superior do solo, onde são encontradas as maiores concentrações da população microbiana e a aerobiose é garantida necessitando de uma grande área superficial para isto. É aplicado para tratamento de óleos e outras substâncias biodegradáveis. Compostos clorados e nitrogenados, por exemplo, não devem ser tratados por este método, pois são compostos de difícil degradação (GUILHERMINO, 2008; PINHEIRO DA CUNHA, 2009; TOCCHETTO, 2005; ARAÚJO, 2003).

O aterro industrial é o local utilizado para a disposição final de resíduos sólidos industriais. Os resíduos são dispostos em camadas compactadas e cobertas por uma camada de terra que serve de base para uma nova camada de resíduos. Este aterro requer impermeabilização rigorosa de sua base, com materiais naturais ou sintéticos, mantas plásticas especiais, e também uma cobertura impermeável para as células que já tiverem sido preenchidas, a fim de evitar a infiltração de águas de chuva e possibilitar o controle de emanações gasosas. Os resíduos

dispostos nestes aterros devem ser estáveis, secos, pouco solúveis e não voláteis. Os resíduos que não possuírem estas características podem ser dispostos também desde que passem por tratamento tal como: estabilização, encapsulamento, solidificação e vitrificação, tornando-os insolúveis e estáveis (MARIANO, 2001; GUILHERMINO, 2008; TOCCHETTO, 2005; ARAÚJO, 2003).

2.1.3 Resíduos Sólidos de Refinarias de Petróleo

De acordo com ANP (2012), o refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados.

De forma mais completa Mariano (2001) define refino do petróleo como sendo a série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e dar-lhes acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis.

O refino, como a maioria das atividades da indústria do petróleo, é considerado uma atividade poluidora (ARAÚJO, 2003). O potencial poluidor de seus resíduos está relacionado ao tipo de petróleo processado, aos derivados produzidos e aos processos que os geraram (PINHEIRO DA CUNHA, 2009).

Os resíduos sólidos gerados em refinarias de petróleo incluem as borras oleosas dos separadores de água e óleo e dos flotadores, dos sedimentos encontrados no fundo de tanques de armazenamento do óleo e de derivados, as argilas de tratamento, os lodos biológicos, as borras oriundas da limpeza dos trocadores de calor, além de materiais sólidos contaminados com óleo (ARAÚJO, 2003).

A tabela 2.2 , apresenta os resíduos sólidos existentes em cada etapa de processo de refino.

Tabela 2.2: Resíduos sólidos de cada processo de refinarias de petróleo

Etapas de Refino	Processo	Resíduos Sólidos Gerados
Processos de Separação	Destilação Atmosférica	Normalmente pouco ou nenhum resíduo sólido gerado
	Destilação a Vácuo	Normalmente pouco ou nenhum resíduo sólido gerado
Processos de Conversão	Craqueamento Térmico/Visco-redução	Normalmente pouco ou nenhum resíduo sólido gerado
	Coqueamento	Resíduo de coque (partículas de carbono e de hidrocarbonetos
	Craqueamento Catalítico	Catalisador exausto (metais pesados do óleo cru), finos do catalisador exausto que vem dos precipitadores eletrostáticos (silicato de alumínio e metais)
	Hidrocraqueamento Catalítico	finos do catalisador exausto
	Hidrotratamento/Hidroprocessamento	finos do catalisador exausto que vem dos precipitadores eletrostáticos (silicato de alumínio e metais)
	Alquilação	Lama de alquilação neutralizada (ácido sulfúrico ou fluoreto de cálcio, hicrocarboneto)
	Isomerização	Lama de cloreto de cálcio da neutralização do HCl
	Polimerização	Catalisador exausto contendo ácido fosfórico
	Reforma Catalítica	Finos do catalisador exausto que vem dos precipitadores eletrostáticos (silicato de alumínio e metais)
Processo de Tratamento	Tratamento Merox	Solução Merox cáustica gasta, efluente de óleo e dissulfeto
Operações de Suporte	Tratamento de Efluentes	Lama do separador API (fenóis, metais e óleo), Lama de precipitação química (coagulantes, óleo), lamas biológicas (metais, óleo, sólidos em suspensão), cal exausta, sobrenadante dos flotadores
	Tratamento de Gás e Recuperação de Enxofre	Catalisador Exausto
	Composição	Pouco ou nenhum resíduo sólido gerado
	Limpeza dos trocadores de calor	Lama dos trocadores de calor (óleo, metais e sólidos em suspensão)
	Tanques de Estocagem	Lama de fundo (ferrugem, argilas, areias, água, cera e óleo emulsionados, metais)

Fonte: Mariano (2001)

Devido à periculosidade de alguns destes resíduos, a disposição inadequada destes pode desencadear uma seqüência de problemas ambientais, além da migração dos componentes perigosos através do solo e água subterrânea, tais como, aspecto estético desagradável, maus odores, liberação de gases tóxicos e poluição do ar. Estes resíduos podem ainda causar alterações nas características químicas do solo agredindo a fauna e flora da região do impacto, bem como restringir o uso agrícola do solo e afetar as fundações das construções existentes na região (PINHEIRO DA CUNHA, 2009).

Segundo Pinheiro da Cunha (2009), a técnica de tratamento mais indicada para os resíduos sólidos perigosos gerados na refinaria é o landfarming, especialmente para lamas oleosas, excetuando-se os resíduos que contenham metais pesados, pois estes não são destruídos e podem acumular no solo. Entretanto, a técnica mais utilizada pelas refinarias é o coprocessamento, visto que as refinarias eliminam um grande passivo ambiental enviando-o para as cimenteiras a um custo menor do que aquele associado a outras metodologias de tratamento como a incineração. Pinheiro da Cunha conclui ainda, que o aterro industrial é imprescindível como forma de destinação final destes resíduos, visto que a maioria dos processos de tratamento apenas reduzem volume e periculosidade, sendo necessário os aterros industriais para dispor os resíduos destes processos.

2.2 Catalisador gasto da Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)

2.2.1 Características principais

De acordo com Creplive (2008), atualmente, os catalisadores que são utilizados no craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo em leito fluidizado são compostos de: zeólita, alumina, argila (usualmente caulim) e um ligante (geralmente um sol de sílica), sendo a zeólita o componente ativo desses catalisadores.

Zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1994).

Segundo Luz (1994), dentre as características das zeólitas as que estão relacionadas à sua propriedade catalítica são: superfície ativa da sua estrutura, sistema interno de passagens e vazios, tamanho das cavidades internas e propriedade de troca catiônica. Cherem da cunha (2012) acrescenta ainda a morfologia da zeólita e a sua estabilidade térmica.

Catalisador gasto é a denominação dada ao catalisador retirado do processo após seu uso em reações de craqueamento. Ele também é chamado de catalisador usado, desativado, residual e exausto. No processo de craqueamento catalítico, são gerados dois tipos de catalisadores exaustos, que se constituem como resíduos sólidos: o Ecat é parte do catalisador regenerado que é substituído por catalisador virgem na base da unidade do FCC; o Epcat é parte do catalisador que, após usado é separado por ciclone ou precipitador eletrostático da corrente de gás que sai do regenerador arrastando partículas mais finas de catalisador. Detalhes do processo de craqueamento catalítico são a seguir apresentados.

2.2.2 Processo de produção

O craqueamento catalítico consiste na quebra de moléculas pesadas presentes nos gasóleos de vácuo produzidos na destilação e resíduos de vácuo, pela ação catalítica em altas temperaturas, promovendo um aumento de produção global de frações de menor peso molecular e que tem maior valor agregado como GLP, gasolina e diesel (CHEREM DA CUNHA, 2012; DANTAS NETO E GURGEL, 2012).

A carga, após ser pré-aquecida em uma bateria de trocadores de calor e forno, é alimentada um pouco acima da base do *riser* (Figura 2.2) onde é nebulizada com auxílio de vapor de água por dispersores de carga. A seguir entra em contato com o catalisador aquecido e fluidizado oriundo do regenerador.

A carga nebulizada, ao entrar em contato com o catalisador a altas temperaturas (650ºC a 710ºC), é vaporizada instantaneamente carreando partículas do catalisador em alta velocidade em direção ao topo do *riser* no intervalo de tempo de 2 a 3s. Durante esse percurso, o craqueamento catalítico vai ocorrendo, enquanto coque oriundo do craqueamento da carga deposita-se no catalisador levando a sua parcial desativação. Os vapores de hidrocarbonetos resultantes do craqueamento, seguem juntamente com o catalisador gasto arrastado para o *vaso separador,* onde há uma bateria de ciclones que promove a separação da fase sólida da corrente gasosa.

Os vapores saem no topo do ciclone sendo enviados à *fracionadora* onde serão obtidos GLP, nafta leve que comporá o pool de gasolina, nafta pesada que será utilizada para a produção de diesel e um produto de fundo chamado de óleo decantado que será utilizado como matéria-prima para fabricação de negro de carbono ou utilizado como diluente de óleo combustível. O catalisador gasto sai no fundo e segue para o *retificador* onde, pela ação de vapor d'água recuperam-se hidrocarbonetos ainda presentes nos poros e entre as partículas do catalisador gasto.

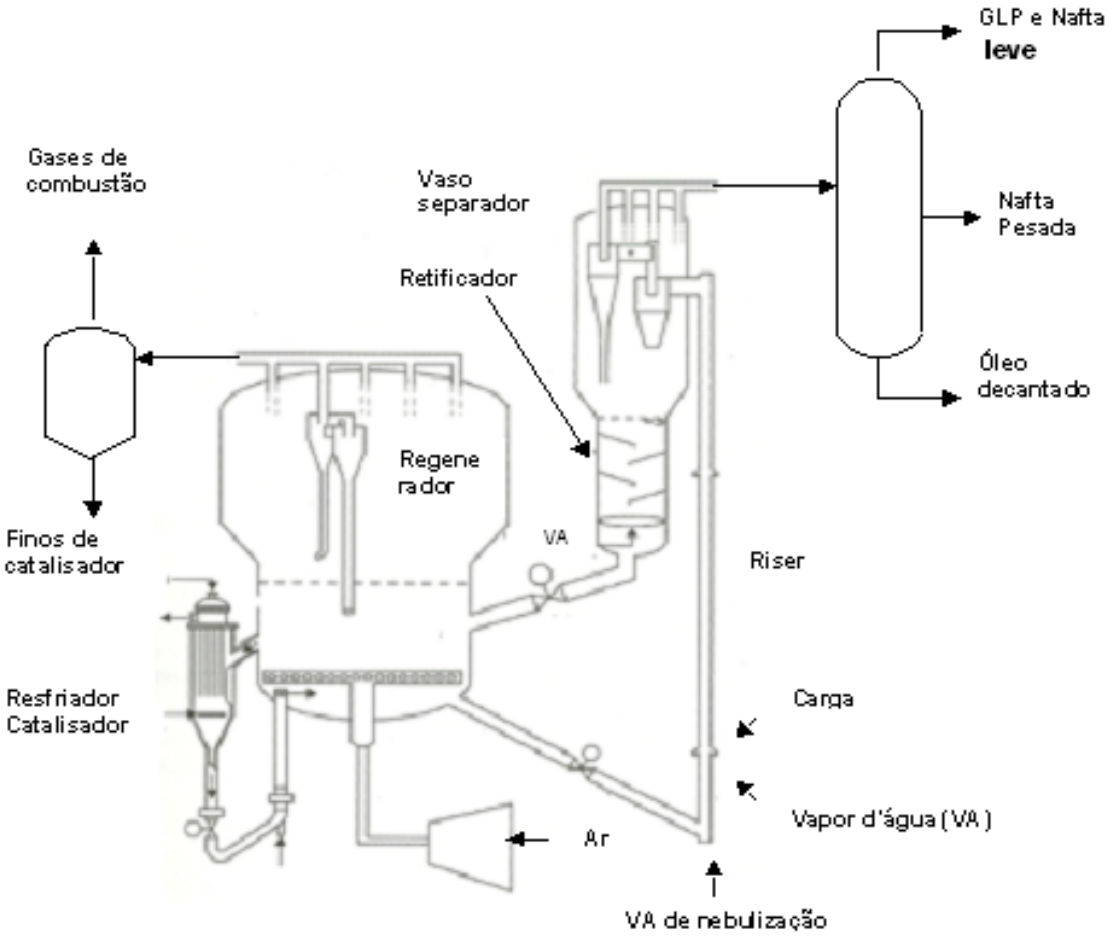


Figura 2.2: Fluxograma esquemático do processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
Fonte: Adaptado de Brasil *et al* (2012)

Do fundo do retificador, o catalisador gasto vai para o *regenerador* onde é queimado com ar para eliminar o coque nele depositado, bem como gerar energia necessária para o processo de

FCC, visto que a combustão do coque é exotérmica. Os gases de combustão formados juntamente com os finos de catalisador gasto passam por um conjunto de ciclones com o objetivo de recuperá-los. Entretanto alguns finos saem no topo do ciclone juntamente com os gases de combustão e por isso têm que passar por um outro ciclone onde serão separados dos gases de combustão constituindo-se no Epcat. O catalisador que foi regenerado é levado à base do *riser*, onde entra em contato novamente com a carga. Para manter a atividade desse catalisador uma parte dele é continuamente substituído por catalisador virgem após o *regenerador*. A parte retirada se constitui no Ecat (BRAZIL *et al*, 2012; LETZCHE, 2006; CHEREM DA CUNHA, 2012; ARAÚJO, 2003; CREPLIVE, 2008; LEMOS, 2011).

Durante o craqueamento catalítico, o catalisador sofre desativações físicas e químicas. Envenenamento é a desativação química, já a sinterização e deposição de coque são as físicas. Envenenamento é uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios ativos do catalisador bloqueando-os e levando a perda de atividade catalítica. A deposição de coque é a deposição física de espécies carbonosas resultantes do craqueamento da fase fluida sobre a superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos da matriz suporte. A sinterização é a perda da área catalítica a altas temperaturas pela densificação da matriz cerâmica do catalisador; quando esta sinterização ocorre pela formação de uma fase líquida com nova composição passa a ser química. A desativação por deposição por coque é considerada reversível, visto que o coque é queimado com ar no regenerador. Já as demais são irreversíveis (FURIMISKY, 1996; BAPTISTA *et al*, 2002; MANN, 1997).

2.2.3 Aplicações

Segundo Su *et al* (2000) uma refinaria diariamente produz de 6-9 toneladas de Ecat e de 200-300 kg de Epcat. Furimisky (1996) afirma que cerca de 400.000 toneladas de catalisador gasto são produzidos anualmente no mundo. Devido à quantidade significativa produzida desse rejeito muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de reaproveitá-lo.

Paceswka *et al* (2002) afirmam que devido à composição química e boa característica térmica, os catalisadores gastos podem ser utilizados na produção de refratários e materiais

cerâmicos, como material de enchimento na produção de asfalto ou como material pozolânico do cimento Portland.

A maioria das aplicações estudadas para os catalisadores gastos concentram-se na construção civil. Su *et al* (2000), por exemplo, avaliaram a substituição de Ecat e Epcat em argamassas, já Guilhermino (2008) verificou a viabilidada técnica de se usar Ecat como material pozolânico para fabricação de tijolos.

No Brasil, o grupo de pesquisa dos orientadores foi o pioneiro no estudo de aplicações de Ecat como substituto do cimento para aplicação na construção civil:

Em 2007, Pinto *et al* estudaram o efeito do Ecat em substituição parcial ao cimento por TG, DSC e NCDTA e constataram que este possuia atividade pozolânica, Em 2008, Pinto *et al* complementaram o estudo avaliando a subtituição de 15, 20 e 25% do Ecat ao cimento por TG, DTG e DTA e por resistência à compressão constatando que apesar do rejeito apresentar atividade pozolânica para esta faixa de subtituição diminuia a resistência mecânica final.

Em 2011, Cherem da Cunha *et al* estudaram o efeito do tamanho de patículas do Ecat de outra refinaria na atividade pozolânica em pastas e observaram que a fração mais fina (menor que 37 μm) apresentava maior atividade pozolânica. Em 2012, Cherem da Cunha constatou que o Ecat moído apresentava bons índices de atividade pozolânica tanto quimicamente por análise térmica quanto por resistência mecânica através do ensaio de índice de atividade pozolânica, indicando sua aplicação como cimento pozolânico e resolvendo um problema ambiental de disposição deste rejeito e de emissão de CO_2, visto que a indústria do cimento emite cerca de 7% da emissão mundial de CO_2 para a atmosfera.

O grupo de pesquisa mostra-se também pioneiro, no Brasil, no estudo do Epcat através da presente pesquisa estudando um processo de tratamento deste resíduo, como também indicando uma aplicação na construção civil para o mesmo.

Entretanto, outros pesquisadores também estão estudando outras aplicações para esse tipo rejeito: Garcia *et al* (2009) estudaram a utilização de catalisador gasto como matéria-prima principal para produção de cerâmica comum e refratária, Baptista (2005) e Creplive (2008) avaliaram a recuperação de metais pesados como vanádio através da técnica de remediação eletrocinética obtendo resultados satisfatórios.

2.3 Cimento Portland

2.3.1 Características

Cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água, face aos produtos de hidratação formados por reações com a mesma, assim como pela estrutura entrelaçada dos produtos hidratados cristalinos que se formam. Após endurecimento não se desagrega mais, mesmo que seja novamente submetido à ação da água. Quando misturado com água e outros materiais de construção, tais como a areia, a pedra britada, o pó-de-pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção civil (ABCP, 2002).

O cimento Portland é composto de clínquer e de adições. O clínquer é constituído principalmente de silicatos e aluminatos de cálcio, obtidos da queima de calcário e argila, tendo a função de quando hidratados, promover o endurecimento dos corpos assim formados, adquirindo resistência e durabilidade. As adições, que são matérias-primas que são misturadas ao clínquer, podem ser: gesso, que atua como um retardante do tempo de endurecimento do clínquer moído; escória de alto-forno e materiais pozolânicos que são utilizados como ligantes hidráulicos e materiais carbonáticos, ou *filler* calcário, que tornam concretos e argamassas mais trabalháveis atuando como lubrificantes. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são, principalmente, elas que definem os diferentes tipos de cimento (MACPHEE e LACHOWSKI, 1998; LAWRENCE, 1998; CHEREM DA CUNHA, 2007; ABCP, 2002).

Os principais tipos de cimento oferecidos no mercado são: cimento Portland comum (CPI), cimento Portland composto (CPII), cimento Portland de alto-forno (CPIII) e cimento Portland pozolânico (CPIV). A título de exemplo, a tabela 2.3 apresenta a composição, identificação e classe de resistência após 28 dias de hidratação do cimento CPII, cimento este utilizado no presente trabalho (ABCP, 2002).

Tabela 2.3: Composição e características do cimento CPII

Tipo de cimento	Sigla	Composição				Classe de Resistência (MPa)	Identificação
		Clínquer + Gesso	E*	Z*	F*		
Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10	25	CP II-E-25
						32	CP II-E-32
						40	CP II-E-40
	CP II-Z	94-76	-	6-14	0-10	25	CP II-Z-25
						32	CP II-Z-32
						40	CP II-Z-40
	CP II-F	94-90	-	-	6-10	25	CP II-F-25
						32	CP II-F-32
						40	CP II-F-40

* Onde **E**-escória granulada de alto-forno; **Z**-material pozolânico; **F**-material carbonático.
Fonte: ABCP, 2002.

O conhecimento das características dos componentes do clínquer é fundamental para que se entenda a química de hidratação e consequentemente o processo de solidificação e estabilização do resíduo catalítico com cimento. A seguir são apresentados os principais componentes do clínquer (tabela 2.4), bem como suas principais características.

Tabela 2.4: Composição típica do clínquer do cimento Porland

Clínquer	Fórmula	Sigla	Quantidade (%)
Silicato Tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C_3S	42-60
Silicato Dicálcico	$2CaO.SiO_2$	C_2S	14-35
Aluminato Tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	6-13
Ferro Aluminato de Cálcio	$4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$	C_4AF	5-10

Fonte: Cherem da Cunha (2007); Taylor (1978).

De acordo com Odler (1998), Cherem da Cunha (2012) e Ramachandran *et al* (2002):

O C_3S não se encontra em sua forma pura, sendo a fase $3CaO.SiO_2$ uma estrutura sólida contendo magnésio e alumínio, conhecida como alita. O C_2S ocorre na forma (belita) e contém em sua estrutura alumínio, magnésio e K_2O.

O C_3S no clínquer é o maior responsável pela resistência à compressão do cimento após hidratação, especialmente até o fim do primeiro mês de cura, liberando grande quantidade de calor de hidratação. O C_2S tem pega4 lenta até os 28 dias tendo maior importância no processo de endurecimento num período com um maior tempo de pega, sendo largamente responsável pelo ganho de resistência ao fim de um ano ou mais, apresentando baixo calor de hidratação durante todo o processo.

O C_3A apresenta pega instantânea com altíssimo calor de hidratação. A adição de gipsita ou gesso, que agem como retardantes de pega, permite o início de hidratação do C_3A seja controlado, formando antes a etringita. Grandes quantidades de C_3A podem causar propriedades indesejáveis como aumento de calor de hidratação, baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica.

O C_4AF tem pega rápida mas não instantânea, apresentando baixa resistência e age como fixador de alumina na mistura.

2.3.2 Química de hidratação

2.3.2.1 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento é bastante complexa devido ao fato do cimento Portland ser um sistema multicomponente e leva 28 dias para atingir um elevado grau de conversão. Ela é bem detalhada e descrita por Odler (1998) e Dweck *et al* (2000).

Segundo os mesmos autores, hidratação do cimento é a reação do cimento não hidratado ou um dos seus constituintes com a água, associada às mudanças químicas e físico-mecânicas do sistema, em particular a pega e o endurecimento[5]. Quando água e cimento se misturam com uma relação água/cimento entre 0.3 e 0.6 formam uma suspensão com consistência pastosa denominada pasta fresca.

Alguns fatores influenciam o progresso da hidratação e sua cinética, são eles: composição da fase de cimento e presença de outros íons na matriz cristalina de cada fase do clínquer; o tamanho das partículas, sua distribuição granulométrica e superfície específica; relação água-

[4] Chama-se de pega ao processo de solidificação que ocorre durante a hidratação
[5] Dureza é a resistência mecânica a um efeito de compressão que o material sólido apresenta com o tempo

cimento utilizado; temperatura de cura; presença de agregados químicos, isto é, substâncias químicas adicionadas em pequenas quantidades para modificar a taxa de hidratação e propriedades da pasta de cimento; presença de aditivos, isto é, materiais que são misturados ao cimento em grande quantidade, tais como escória de alto forno granulada ou cinzas volantes pulverizadas.

A hidratação do cimento Portland pode ser dividida em quatro períodos: pré-indução, indução, aceleração e pós-aceleração. A tabela 2.5 apresenta esses períodos com seus respectivos tempos de duração no processo de hidratação.

Tabela 2.5: Fases de hidratação do cimento Portland e seus respectivos tempos de duração

Período	**Tempo de duração**
Pré-indução	Primeiros minutos de hidratação
Indução	Primeiras horas de hidratação
Aceleração	De 3-12 horas de hidratação
Pós-aceleração	Após 12 horas de hidratação

Fonte: Adaptado de Aderne (2005)

Pré-indução

Imediatamente após o contato do cimento com água ocorre uma rápida dissolução e dissociação de espécies iônicas na fase líquida e formação de fases hidratadas. Sulfato de cálcio, por exemplo, é dissolvido até saturação contribuindo com íons Ca^{2+} e SO_4^{2-}. Íons SiO_4^{4-} e Ca^{2+} provenientes dos silicatos tricálcicos e dicálcicos juntamente com os AlO_3^{3-} e Ca^{2+} dos aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico também ficam em solução. Pode-se notar um crescimento na concentração de íons Ca^{2+} e OH^- característico deste período de hidratação. Em seguida, os íons Ca^{2+}, AlO_3^{3-} e SO_4^{2-} reagem entre si formando a etringuita conforme reação (1) com liberação de calor e em consequência, a concentração de Al^{3+} cai na fase líquida. A etringuita precipita na superfície das partículas de cimento não hidratadas, promovendo o retardamento de sua hidratação. Uma pequena fração do silicato tricálcico (C_3S) hidrata-se formando tobermorita (C-S-H) conforme reação (2) contribuindo também para o aumento da concentração de Ca^{2+} e OH^-.

$$3\ CaO.Al_2O_3 + 3\ (CaSO_4.2\ H_2O) + 26\ H_2O \Rightarrow 3CaO.Al_2O_3\ .3CaSO_4.32\ H_2O \quad (1)$$

(etringuita)

$$3CaO.SiO_2 + (3+m-n)H_2O \Rightarrow nCaO.SiO_2.mH_2O + (3-n)Ca(OH)_2 \quad (2)$$

(tobermorita)

Indução

Neste período, a taxa de hidratação global desacelera significativamente devido à etringuita formada, consequentemente, a hidratação de todos os componentes do clínquer progride lentamente.

Aceleração

Nesta fase, a hidratação acelera novamente e é controlada pela nucleação e crescimento dos produtos de hidratação resultantes. A taxa de hidratação de silicato tricálcico (C_3S) acelera e a tobermorita é novamente formada pela reação (2). A formação de hidróxido de cálcio é intensa, precipitando entre os outros produtos cristalinos formados. O sulfato de cálcio, nesta fase, continua reagindo e a concentração de SO_4^{2-} também começa a decair devido à formação de etringuita e também pela adsorção deste íon na superfície da tobermorita.

Período de pós-aceleração

Neste período, a taxa de hidratação baixa gradualmente, já que a quantidade de material não-reagido diminui, sendo controlada por difusão. A tobermorita continua sendo formada predominantemente pela hidratação do C_2S conforme reação (3).

$$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \Rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3)$$

(tobermorita)

Cherem da Cunha (2012) baseado em estudos de Mehta e Monteiro (1994) afirma que após a hidratação há três fases presentes na pasta de cimento: sólidos, vazios e água.

a) Sólidos

Os sólidos apresentam quatro fases principais:

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H) – corresponde a todas as espécies de silicatos de cálcio hidratados que podem ser formados, incluindo a tobermorita que se apresenta como a principal fase presente, correspondendo a 50-60% do volume de sólidos do cimento Portland completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. Nas fases iniciais de hidratação também é conhecido como gel de tobermorita em virtude da presença de um maior número de moléculas de água presentes neste período formarem um gel.

- Hidróxido de cálcio – representa de 20-25% do volume de sólidos na pasta endurecida. Tende a formar cristais grandes sob a forma de prismas hexagonais. Possui uma área específica menor que a do C-S-H e por isso apresenta uma resistência limitada.

- Sulfoaluminatos de cálcio – também chamados de etringuita. Representam de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta.

- Grãos de clínquer não hidratado – podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado mesmo após longo período de hidratação.

b) Vazios

Podem ocorrer devido ao espaço interlamelar no C-S-H, capilares vazios ou com ar incorporado, que pode estar aprisionado na pasta fresca durante a mistura. Este ar incorporado pode afetar negativamente a resistência e impermeabilidade.

c) Água

Pode estar presente sob as seguintes formas:

- Água capilar – pode estar como água livre em vazios maiores (>50nm) e como água retida por tensão capilar, em capilares pequenos. Quando está presente como água

livre sua remoção é possível sem haver variação de volume, já quando está retida por tensão capilar sua remoção pode causar a retração da matriz.

- Água adsorvida – fica fisicamente adsorvida à superfície dos sólidos. Sua remoção por meio da secagem pode retrair a pasta.
- Água interlamelar – fica entre as camadas C-S-H. Dificilmente é removida.
- Água quimicamente combinada – é a água que faz parte da estrutura de vários produtos hidratados do cimento, como exemplo, temos: $3CaO.Al_2O_3 .3CaSO_4.32\ H_2O$ (etringuita)

O progresso da hidratação do cimento pode ser avaliado experimentalmente pela determinação da quantidade de sulfato de cálcio e minerais do clínquer não reagidos e/ou por determinação da quantidade de fases hidratadas formadas em função do tempo. Odler (1998) cita algumas técnicas que podem ser utilizadas com esta finalidade: para determinação da quantidade de constituintes não reagidos do cimento, a difração de raios X (DRX) pode ser utilizada como também análise térmica diferencial (DTA) no caso da gipsita (sulfato de cálcio) não reagida; para quantificar fases hidratadas e hidróxido de cálcio são aceitos vários métodos tais como DTA, Termogravimetria ou DRX.

A título de exemplo, Scrivener *et al* (2004) utilizaram a técnica de DRX para quantificar os minerais do cimento não hidratados, Dweck *et al* (2000) quantificaram fases hidratadas de cimento Portland por TG, DTG e DTA. Sha *et al* (1999) identificaram as fases hidratadas de cimento Portland por calorimetria exploratória diferencial (DSC) juntamente com a técnica de DRX.

2.3.2.2 Hidratação do cimento Portland parcialmente substituído por catalisador gasto

O catalisador gasto, ao substituir parcialmente o cimento, modifica o processo de hidratação do mesmo. De acordo com Perraki *et al* (2003) e Paceswka *et al* (2002), quando uma mistura cimento e água entra em contato com uma zeólita, a rede aluminosilicática da zeólita sofre ataque de OH^- em uma solução com pH alto e se decompõe formando $[SiO(OH)_3]^-$ e $[Al(OH)_4]^-$, conforme reações (4) e (5) . Essas espécies em solução reagem com Ca^{2+} proveniente do $Ca(OH)_2$ gerado no processo de hidratação formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados similares aos formados na hidratação de cimento Portland, que aumentam a

resistência mecânica final da pasta. A este consumo de Ca(OH)2 para formar produtos com propriedades cimentícias dá-se o nome de atividade pozolânica.

$$^{3+}Si\text{-}O\text{-}Si^{3+} + 6OH^- \Rightarrow 2[SiO(OH)_3]^- \quad (4)$$

$$^{3+}Si\text{-}O\text{-}Al^{3+} + 7OH^- \Rightarrow [SiO(OH)_3]^- + [Al(OH)_4]^- \quad (5)$$

O consumo de hidróxido de cálcio formado pode ser avaliado através da termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG), pela perda de massa correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio residual, ou ainda, por análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) pelo menor efeito endotérmico de sua desidroxilação quando comparados à amostra sem substituição. Já a resistência à compressão pode ser avaliada pelo IAP (índice de atividade pozolânica) preconizado na norma NBR 5752 – Materiais Pozolânicos-Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland (PINTO *et al*, 2007; CHEREM DA CUNHA *et al*, 2008a, 2008b; CHEREM DA CUNHA, 2012).

Estudos vem sendo realizados para avaliar o efeito da substituição deste tipo de catalisador na hidratação do cimento. Pinto *et al* (2007) utilizando a técnica de NCDTA notaram que a substituição do Ecat ao cimento acelera a hidratação do mesmo e através da TG/DTG constataram que quanto maior o grau de substituição por Ecat maior é sua atividade pozolânica. Chen *et al* (2004) fizeram um estudo comparativo da atividade pozolânica de Ecat e Epcat por DSC após 3 dias de cura da mistura cimentícia e constataram que a mistura que continha Epcat apresentou menor efeito endotérmico na desidroxilação que a que continha Ecat, indicando que o Epcat possui maior atividade pozolânica que o Ecat. Hsu *et al* (2001) utilizaram o ensaio de resistência à compressão para determinar a atividade pozolânica em argamassas contendo superplastificantes e Epcat, verificando que a resistência foi maior no caso que continha este resíduo catalítico.

2.4 Solidificação e estabilização de resíduos

Para dispor resíduos industriais em aterros industriais é necessário um pré-tratamento dos mesmos para atenuar seus efeitos. Dentre os pré-tratamentos existentes, a solidificação e estabilização tem sido muito empregada por ser segura e de baixo de custo (BRITO, 2004).

Estabilização é uma técnica em que as fases ativas tóxicas dos resíduos são reduzidas a formas mais brandas com a utilização de agentes químicos (aditivos) na sua composição. Tem como objetivos: melhorar as características físicas e de manuseio do resíduo, diminuir a área superficial de transferência ou perda de constituintes para o meio, limitar a solubilidade de qualquer constituinte do resíduo, imobilizar constituintes perigosos (ADERNE, 2005; TOCCHETTO, 2005).

Solidificação é uma técnica de imobilização do material perigoso através de agentes aglomerantes ou processos físicos. Esta imobilização se dá por meio de encapsulamento que pode ser macro, aprisionando fisicamente os poluentes perigosos numa matriz estrutural (porosa) ou micro, aprisionando na estrutura cristalina (ADERNE, 2005; TOCCHETTO, 2005).

Tochetto (2005) cita como agentes utilizados no processo de solidificação e estabilização: cimento Portland, cinzas de fornos de calcinação, óxidos, cal, calcário, cinzas finas, *fly ash*, misturas destes materiais e aglutinantes orgânicos como, asfalto, plásticos termocurados, borracha.

Aderne (2005) ressalta ainda que deve-se ter cuidado na escolha do tipo de agente utilizado na estabilização, pois ele pode interagir quimicamente com os elementos e/ou substâncias tóxicas contidos nos resíduos. Por isso, é de extrema importância que se faça teste químico com o material estabilizado para validação do agente estabilizante.

Segundo Pinto (2005), cimento Portland é o agente mais utilizado para solidificação e estabilização. Isso se deve ao fato deste necessitar como único material para a sua ativação, a água para seu processo de hidratação, fato amplamente conhecido. O processo de imobilização química do cimento está relacionada à absorção do resíduo dentro da matriz; adsorção na superfície de C-S-H; precipitação dos metais na forma de hidróxido e formação de silicatos com cálcio e o metal do resíduo.

Pablos *et al* (2009), utilizaram a técnica de solidificação e estabilização em matrizes de cimento Portland para reutilizar um resíduo sólido industrial siderúrgico visando aplicação como

tijolos maciços para a construção civil e na composição de peças decorativas. Castilhos Jr *et al*, utilizaram esta técnica para encapsular Cromo e Zinco provenientes de lodo galvânico na matriz de cimento Portland. Sun *et al* (1998) também utilizaram esta técnica com cimento Portland para estabilizar Vanádio e Níquel contidos no rejeito de catalisador gasto de uma unidade de FCC.

Segundo Malviya *et al* (2006), geralmente utiliza-se de 5 a 20% de cimento no processo de solidificação e estabilização. Quantidades inferiores a esta não envolvem as partículas de rejeito adequadamente. Já Karamalidis e Voudrias (2007) estudaram a solidificação e estabilização de lodo de refinaria de petróleo com cimento e constataram que ao aumentar o teor de cimento Portland nas amostras de resíduos solidificados aumentou-se a lixiviação dos alcanos contidos no lodo, indicando que a adição de cimento resultou na desestabilização do resíduo.

Após solidificação e estabilização, o bloco contendo resíduo e cimento deve passar por testes físico e químico para certificação de que não haverá contaminação para o ambiente quando este for disposto. Como teste físico pode-se citar a resistência à compressão (NBR 7215—Cimento Portland—Determinação da resistência à compressão) e químico a lixiviação (NBR 10005—Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos).

Resistência à compressão é um teste em que um bloco cilíndrico contendo o material solidificado após certo tempo de cura (28 dias) é submetido à compressão. EPA considera como resistência satisfatória para disposição em aterro uma resistência de 0,35 MPa (MALVIYA, 2006).

Vários fatores podem influenciar a resistência. Para Malviya *et al* (2006) fatores como razão resíduo/cimento, água/cimento e densidade aparente podem alterar a resistência. Eles verificaram que a resistência à compressão também depende da qualidade da estrutura do poro do material cimentício, que por sua vez depende dos produtos de hidratação do cimento e da reação desses produtos com o resíduo.

Wu *et al* (2003) estudaram argamassas contendo Epcat em diferentes substituições (de 0 a 30% em peso) ao cimento e constataram que nos casos de 5% a 15% de substituição a resistência à compressão após 28 dias de cura aumentou de 13-41% em relação à mistura de controle (sem substituição de Epcat). Chen *et al* (2004) avaliaram a resistência à compressão do Ecat e Epcat em misturas com 5% a 15% de substituição ao cimento Portland. Os resultados mostraram que a mistura com Epcat melhora a resistência em 10-36% e é maior que a mistura contendo Ecat e a que contêm sílica ativa. Além desses, Payá *et al* (1999), Pacewska *et al* (2002), Lomas *et al*

(2007) ao substituírem parcialmente catalisador gasto de FCC ao cimento Portland obtiveram uma melhor resistência à compressão quando comparado à mistura controle. Pinto (2008) e Cunha (2012) que estudaram o uso de Ecats provenientes de diferentes refinarias em substituição parcial de cimentos Portland tipo II, não observaram aumento de resistência mecânica nos corpos de prova com cimento substituído. Cabe mencionar, como será visto na parte de resultados da presente Dissertação, que o uso de Epcat pode levar ao aumento da resistência mecânica final, dependendo do grau de substituição.

O ensaio de lixiviação tem como objetivo verificar a estabilidade química do resíduo tratado quando ele está em contato com soluções aquosas provindas de chuvas ácidas que podem ocorrer no aterro onde ele será disposto (EPA, 1980). Sun *et al* (1998) utilizaram o teste de lixiviação para verificar se níquel e vanádio após solidificação e estabilização com cimento Portland poderiam ou não ser carreados para o ambiente. Substituíram até 60% do resíduo em peso no cimento. Os resultados mostraram uma concentração significativa de vanádio no extrato lixiviado nessas condições.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento

Foi utilizado o cimento Portland Tipo II fabricado pela *Lafarge Brasil* sob o código CPII F32 composto de clínquer, sulfato de cálcio como retardante de pega e calcário para a composição das pastas analisadas por análise térmica e argamassas preparadas para ensaio mecânico para as quais adiciona-se areia.

3.1.2 Água e areia

A areia utilizada para os ensaios mecânicos foi a especificada pela NBR 7214 - Areia normal para ensaio de cimento, proveniente do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Em todos os ensaios, quando necessário, utilizou-se água deionizada.

3.1.3 Catalisador gasto (Epcat)

Foi utilizada a fração de finos do catalisador gasto (Figura 3.1) de uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma refinaria de petróleo do Rio de Janeiro.

Figura 3.1: Epcat

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização das matérias-primas

3.2.1.1 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes no catalisador gasto foi realizada no difratômetro da *Bruker* modelo D8 Focus, com radiação de cobre, operando a 35kV e 35mA. Foi realizada varredura entre 10 e 70º e velocidade de $0{,}05º.s^{-1}$.

3.2.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química de Epcat foi feita por fluorescência de raios X com medida de energia dispersiva da *Shimadzu* modelo EDX –700/800, já a do cimento foi cedida pelo fabricante. Os resultados foram expressos em termos de óxidos do elemento.

3.2.1.3 Massa específica

As análises de massa específica do cimento e do Epcat foram determinadas por picnômetro a gás modelo Accupyc 1340 da *Micromeritics* utilizando como gás o hélio.

3.2.1.4 Granulometria

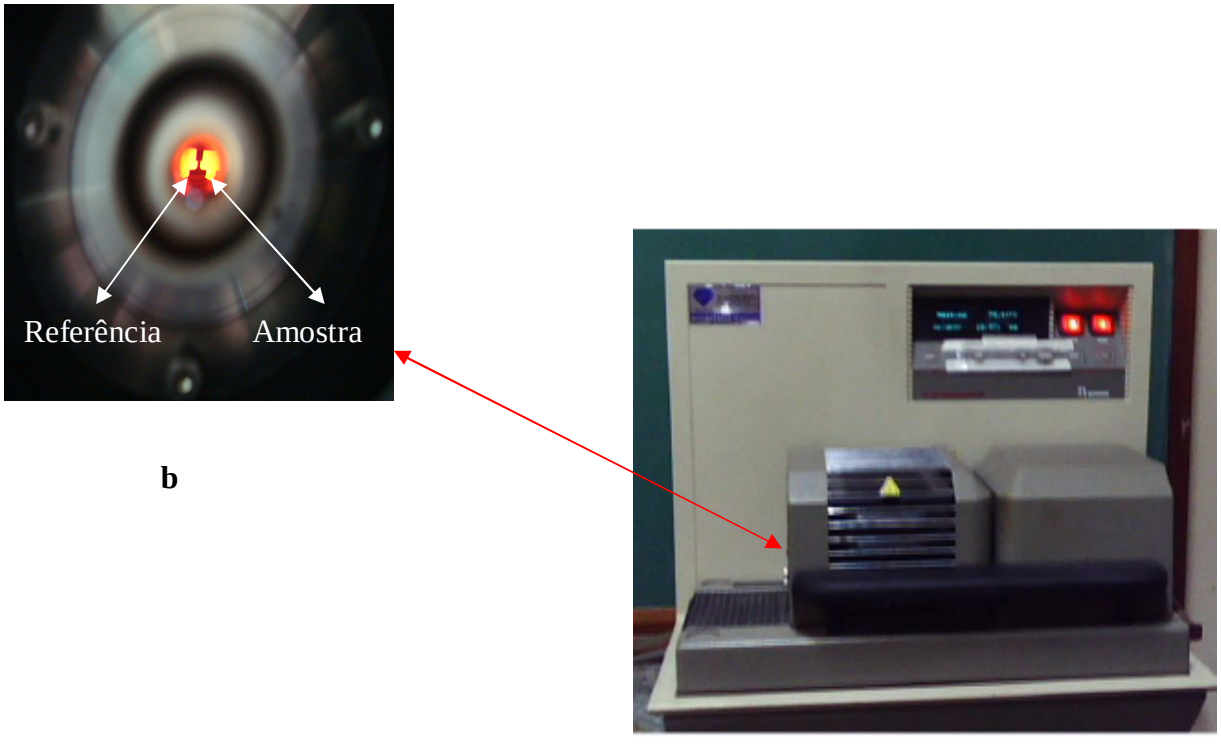
A análise granulométrica do cimento Portland foi fornecida pelo fabricante enquanto a do Epcat foi realizada no granulômetro Martersizer 2000 da *Malvern Instruments*, onde foi utilizada água como meio dispersante e a quantidade de amostra utilizada em suspensão foi realizada de forma que a taxa de obscuração medida pelo equipamento ficasse em uma faixa de 10 a 20%.

3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV do Epcat e cimento foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da *Hitachi* modelo TM-1000.

3.2.1.6 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O Epcat e cimento foram analisados por analisador simultâneo (TG/DTG/DTA) da marca *TA Instruments* modelo SDT 2960 (Figura 3.2). A análise do cimento foi feita à razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1} de 30 a 1000ºC em ar a uma vazão de 100mL.min^{-1}. Para o Epcat seguiu-se o mesmo procedimento com a introdução de uma rampa de 1ºC.min^{-1} até 35ºC seguido de uma isoterma por 1h. Utilizou-se cadinhos de platina sendo a referência o cadinho de platina vazio. A massa de amostra utilizada foi de 10mg.



b

a

Figura 3.2: (a) Analisador simultâneo (TG/DTG/DTA) em operação, (b) Vista lateral dos cadinhos de platina utilizados para a referência e amostra no interior do forno, a aproximadamente 900ºC

3.2.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A determinação do calor específico de cimento e Epcat foi obtida por calorimetria exploratória diferencial, realizada no equipamento da *TA Instruments* modelo 2010 (Figura 3.3) previamente calibrado com amostra de índio padrão, utilizando gelo e água para se chegar a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Para os cálculos de calor específico admitiu-se para a água o valor de 4,18 $J.g^{-1}.C^{-1}$. Os valores de calor específico foram utilizados para a normalização das curvas de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA).

a **b**

Figura 3.3: Equipamento de DSC (a) Vista frontal da célula fechada em operação, (b) Vista superior da câmara de aquecimento destampada.

Para obter calores específicos de cimento e Epcat na faixa de temperatura de interesse, utilizou-se o método descrito por Lucas *et al* (2001): em cadinho de alumínio selado, a amostra foi resfriada até cerca de 5ºC, mantida por 10 minutos a essa temperatura, seguindo aquecimento a $5ºC min^{-1}$ até a temperatura de 70ºC, que foi mantida por 10 minutos. Usou-se cadinho de alumínio selado vazio como cadinho de referência e nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de $80ml.min^{-1}$. Foram feitas nas mesmas condições de operação, corridas com safira padrão e com cadinho amostra vazio. O calor específico da amostra (cp_a) a uma temperatura T, foi obtido por:

$$cp_a = \frac{cp_s \times h_a \times m_s}{h_s \times m_a} \qquad (6)$$

onde:

cp_a = calor específico da amostra à temperatura T

cp_s = calor específico da safira à temperatura T

h_s = diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC da safira e o medido na curva DSC feita com cadinho amostra vazio

h_a = diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC da amostra e o medido na curva DSC feita com cadinho amostra vazio

m_s = massa da safira

m_a = massa da amostra

3.2.2 Análise do efeito da substituição em massa de cimento por catalisador gasto (Epcat)

3.2.2.1 Estudo das primeiras etapas de hidratação por Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

A análise das etapas iniciais de hidratação do cimento substituído por 0, 10, 20 e 30% em massa de Epcat durante as primeiras 24 h de hidratação foi realizada por análise térmica não convencional (NCDTA).

Este sistema foi desenvolvido por Dweck *et al* (2003), e consiste em analisar a hidratação do cimento e o efeito da adição de diversos compostos através da análise da diferença de temperatura da amostra (Ta) e da referência (Tr) em função do tempo. Esta técnica segue o mesmo princípio da análise DTA, porém sem fonte externa de aquecimento, sendo a temperatura medida na amostra, gerada pelo efeito exotérmico das reações de hidratação. Desta forma, esta permite observar os efeitos aceleradores ou retardantes dos compostos adicionados ou ainda verificar a existência da ocorrência de novas reações promovidas por estes compostos.

O sistema é composto de: computador, interface analógico-digital, termistores, copos de poliestireno expandido e polipropileno. Os termistores medem a temperatura com erro de 0,03ºC e são acoplados a uma interface analógico-digital que permite a aquisição de dados da temperatura em tempo real. As amostras e referência são colocadas em copos de polipropileno que são inseridos em copos de poliestireno expandido conferindo ao sistema uma condição semi-adiabática, conforme Figura 3.4.

Figura 3.4: Sistema de análises por NCDTA

Para cada interface analógico-digital podem ser feitos experimentos com até 3 amostras diferentes ao mesmo tempo, além da referência. No presente trabalho, foram utilizadas 2 interfaces *Vernier Software*, 2 computadores, 5 copos de poliestireno expandido, 5 copos de polipropileno e 5 termistores.

Os ensaios foram realizados com amostras de pastas com 0, 10, 20 e 30% de substituição em massa de cimento por Epcat durante 24 horas tendo sido nomeadas respectivamente de Epcat0%, Epcat10%, Epcat20%, Epcat30%. Para a composição das pastas foi utilizada uma relação água/material cimentício de 0,5 e as amostras foram preparadas com base a 100 gramas de material cimentício, como proposto por Dweck *et al* (2003), misturando-se o material cimentício em água e homogeneizando por um minuto no próprio copo de polipropileno, para ser inserido no de poliestireno e tampado no sistema NCDTA. Utilizou-se como referência cimento Portland CPII F32 hidratado e solidificado a mais de 28 dias, já que não ocorre mais nenhuma reação de hidratação com efeito térmico significativo após este período, e cuja temperatura pode ser

considerada a mesma do ambiente. Os dados das temperatura das amostras (Ta) e da referência (Tr) foram coletados a cada minuto pela interface.

A partir dos dados exportados, a diferença (Ta-Tr) como função do tempo foi calculada por planilha eletrônica obtendo-se as curvas NCDTA. Esta diferença de temperatura é diretamente proporcional à taxa de calor gerada em função do tempo. Como as pastas foram preparadas com diferentes proporções de substituição, para efetivas comparações tornou-se necessária a normalização das curvas em relação à massa inicial de cada componente na mistura e seus respectivos calores específicos, uma vez que quanto maior for à capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor.

Para estimativa da capacidade calorífica de uma dada amostra considerou-se que a mesma será equivalente à soma das capacidades caloríficas dos componentes utilizados à temperatura da amostra durante o processo de hidratação. Desta forma, as curvas NCDTA foram normalizadas segundo a massa de cimento utilizado e os calores específicos dos reagentes calculados conforme 3.2.1.7, segundo a equação 7:

$$\left(T_a - T_{ref}\right)_{norm} = \left(T_a - T_{ref}\right)_{med} \times \left[\frac{\sum \left(m_i \times cp_i\right)_{amostra}}{\sum \left(m_j \times cp_j\right)_{controle}}\right] \times \left(\frac{m_{cim\ controle}}{m_{cim\ amosta}}\right) \qquad (7)$$

Sendo,

$\left(T_a - T_{ref}\right)_{norm}$ = diferença de temperatura normalizada;
$\left(T_a - T_{ref}\right)_{med}$ = diferença de temperatura medida;
$\left(m_i \times cp_i\right)_{amostra}$ = capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa (m_i) e o calor específico (cp_i) de cada componente i;
$\left(m_j \times cp_j\right)_{controle}$ = capacidade calorífica estimada dos componentes da pasta de controle, considerando a massa (m_j) e o calor específico (cp_j) de cada componente j (cimento e água);
$m_{cim\ controle}$ = massa de cimento da amostra de controle;
$m_{cim\ amosta}$ = massa de cimento da amostra

As curvas NCDTA normalizadas representam o efeito exotérmico total resultante de um conjunto de reações simultâneas com a formação de diferentes produtos. Os picos característicos

das reações dos principais componentes foram obtidos por deconvolução dos picos destas curvas utilizando a versão 4 do programa *Peak Fit*.

3.2.2.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e por Análise Térmica Diferencial

As amostras de pastas utilizadas nas análises TG, DTG e DTA foram preparadas em base a 10g de cimento usando uma relação de água/material cimentício de 0,5 e foram mantidas em sacos de polietileno selados desde sua preparação até o ensaio. Para a realização do experimento, uma alíquota foi retirada e moída, quando necessário, manualmente dentro de outro saco de polietilineo fechado em um gral, para obtenção de um pó homogêneo, do qual em cada análise, usou-se aproximadamente 10 mg.

A fim de eliminar e determinar a água livre não combinada, as pastas foram submetidas a uma etapa de secagem por meio de uma isoterma a 35ºC por uma hora durante a análise. Com isso, pôde-se determinar o teor de água quimicamente combinada relativa aos hidratos como sendo a água perdida por desidratação no intervalo de temperatura de 35ºC até o final da decomposição do hidróxido de cálcio (DWECK *et al*, 2000; DWECK *et al*, 2003).

O equipamento e procedimento utilizados foram os mesmos descritos em 3.2.1.6, porém o procedimento teve a inclusão de uma rampa de taxa de $1ºC.min^{-1}$ desde temperatura ambiente até 35ºC, seguida de uma isoterma por uma hora referente à etapa de secagem. Foram realizados ensaios TG, DTG e DTA de amostras contendo 0, 10, 20 e 30% de substituição de cimento por Epcat após 4 e 24 horas e 1 e 4 semanas de hidratação.

Os resultados foram transformados da base à massa inicial da amostra para base calcinada de cimento, pois conforme Dweck (2009), quando se tem amostras de cimento hidratadas com composições diferentes, a maneira mais correta de comparar os resultados em base de mesma composição, é transformá-la em base à massa calcinada de cimento ou em base à massa inicial de cimento. Para uma melhor compreensão dos resultados, após a conversão em base à massa calcinada de cimento estes foram convertidos em base à massa inicial de cimento. A seguir é apresentada a metodologia aplicada:

1) A partir das curvas TG das matérias-primas (Cimento e Epcat) pegou-se o valor de massa percentual a 1000ºC que corresponde à massa percentual de óxidos residuais em base a massa inicial.
2) Calculou-se a massa de óxidos de Cimento e Epcat residuais a 1000ºC em cada 100g de mistura dos constituintes sólidos, conforme (8) e (9):

$$m_{OCP} = \frac{m_{OCR} \times (100 - m_{SUBST})}{100} \qquad (8)$$

$$m_{OEP} = \frac{m_{OER} \times (m_{SUBST})}{100} \qquad (9)$$

Onde m_{OCP} = massa de óxidos de cimento em 100g da mistura dos constituintes sólidos

m_{OCR} = massa percentual de óxidos de cimento por massa inicial de cimento

m_{SUBST} = percentual de substituição de cimento por Epcat em massa

m_{OEP} = massa de óxidos de Epcat em 100 g da mistura dos constituintes sólidos

m_{OER} = massa percentual de óxidos de Epcat por massa inicial de Epcat

3) Calculou-se a fração mássica de óxidos de cimento, na mistura de óxidos que fica no resíduo a 1000ºC oriundo de cada pasta, conforme (10)

$$f_{OCPR} = \frac{m_{OCP}}{m_{OEP} + m_{OCP}} \qquad (10)$$

onde

f_{OCPR} = fração mássica de óxidos de cimento no produto residual da pasta a 1000ºC

4) Converteu-se a curva TG de uma amostra em base a sua massa inicial para a base calcinada,

a) dividindo-se todos os valores daquela curva TG pelo valor respectivo da massa percentual residual a 1000ºC de cada pasta em base a sua massa inicial, e
b) multiplicando-se por 100 o valor assim obtido;

5) Pegou-se a curva convertida em 4, e dividiu-se pela fração mássica de óxidos de cimento da respectiva pasta residual a 1000ºC (f_{OCPR}), obtendo a curva em base à massa calcinada de cimento;
6) Converteu-se a curva em base à massa calcinada de cimento para a base à massa inicial de cimento, multiplicando-se os valores da curva obtida na etapa 5 por m_{OCR} , e dividindo-se a seguir por 100.

3.2.2.3 Ensaio de Lixiviação

Após 28 dias de hidratação dos corpos-de-prova utilizados para o ensaio NCDTA, estes foram submetidos ao ensaio de lixiviação que seguiu a norma NBR 10005—Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos:

Triturou-se os corpos-de-prova até que ficassem passantes em peneira de 9,5 mm de abertura. Pesou-se 100 gramas de cada amostra e transferiu-se para o frascos de lixiviação. Nos mesmos foi colocada solução de ácido acético glacial (solução de extração previamente determinada segundo a mesma norma) numa quantidade 20 vezes a massa da amostra. Os frascos hermeticamente fechados foram inseridos no agitador rotatório onde permaneceram por agitação durante 20h e sob rotação de 30rpm. Após este período, filtrou-se a amostra em um aparelho de filtração a vácuo com filtro de fibra de vidro de porosidade de 0,8 μm.

Figura 3.5: Agitador rotatório em operação

O filtrado, também chamado de extrato lixiviado, foi analisado no espectrofotômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Ultima 2 da *Horiba Jobin Yvon*, para medidas da concentração dos teores de Ni e V no lixiviado As linhas utilizadas foram: Ni: 231,604 nm e V: 290,882 nm

3.2.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão

Foram feitas análises de resistência mecânica à compressão das amostras com 0, 10, 20 e 30% de substituição de cimento por Epcat. O ensaio seguiu a norma NBR 7215—Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. As argamassas utilizadas para fazer os corpos de prova foram preparadas utilizando-se uma relação água/material cimentício de 0,5 e uma relação areia/material cimentício igual a 3 (em massa). Após pesagem, os materiais foram colocados em um misturador mecânico, onde inicialmente colocou-se toda a quantidade de água e adicionou-se o cimento sob agitação por 30s em velocidade baixa do misturador. Após este tempo, e sem paralisar a operação de mistura, colocou-se gradualmente toda areia durante o tempo de 30s. Em seguida, mudou-se o misturador para a velocidade alta, e efetuou-se a mistura por mais 30s. Após este tempo, desligou-se o misturador durante 1min e 30s. Nos primeiros 15s, retirou-se com auxílio de uma espátula, a argamassa que ficou aderida as paredes da cuba e à pá colocando-se no interior da cuba. Nos 1min e 15s restantes, a argamassa ficou em repouso na cuba, coberta com pano limpo e úmido. Imediatamente após esse intervalo, ligou-se o misturador na velocidade alta por 1 min.

Posteriormente à mistura, a argamassa foi posta em 4 moldes cilíndricos de 10cm de altura e 5 cm de diâmetro. Em cada molde, ela foi colocada em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com soquete homogeneamente distribuídos.

Terminada a etapa de enchimento dos moldes, os corpos-de-prova foram submetidos a um período de cura inicial ao ar sendo colocados em câmara úmida onde permaneceram durante 24h. Após este período os corpos-de-prova foram imersos em um tanque de água saturada de cal e postos na câmara úmida por 28 dias.

No vigésimo oitavo dia, eles foram retirados da câmara úmida, capeados e rompidos em máquina de compressão modelo AGX 100kN com uma velocidade de carregamento de 0,25 $MPa.s^{-1}$.

As resistências foram calculadas da seguinte forma:

$$RI = \frac{C}{A} \quad (11)$$

Onde RI é a resistência individual , C é a carga de ruptura em kN e A é a área de cada corpo de prova em mm^2.

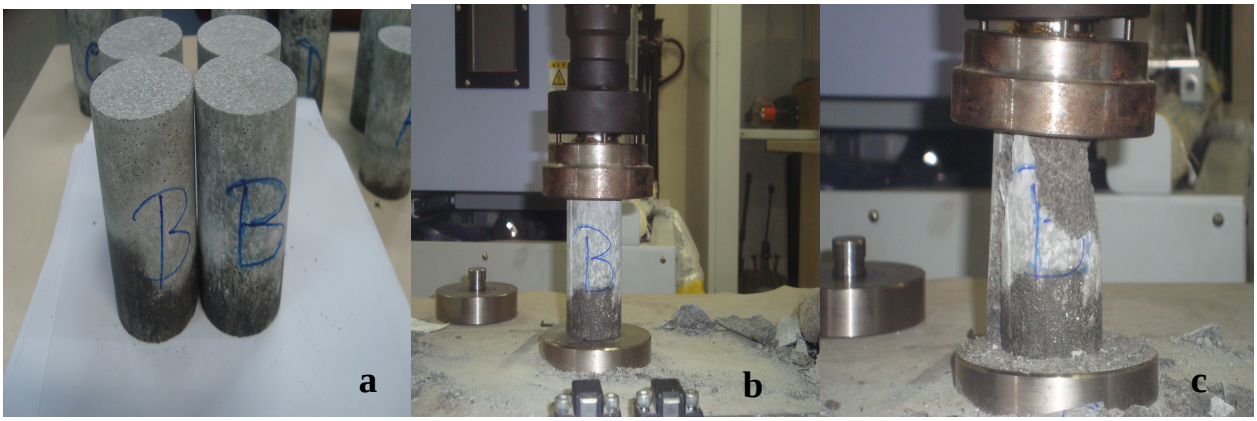


Figura 3.6: (a) corpos de prova, (b) corpo de prova submetido à compressão na máquina AGX 100kN, (c) corpo de prova após ruptura

$$R_m = \frac{\sum_{1}^{n} RI}{n} \quad (12)$$

Onde R_m é a resistência média e n é o número de corpos de prova

A resistência média foi expressa em MPa. O desvio relativo máximo foi calculado dividindo-se o valor absoluto da diferença entre a resistência média e a resistência individual que mais se afastasse desta média, para mais ou para menos, pela resistência média e multiplicando este quociente por 100. A porcentagem obtida foi arredondada ao décimo mais próximo. Caso o desvio relativo máximo fosse superior a 6% uma nova média deveria ser calculada desconsiderando o valor discrepante, se esse novo desvio permanecesse superior a 6% todo o ensaio deveria ser refeito.

As análises de Difração de raios X, Fluorescência de raios X, massa específica, distribuição granulométrica e resistência à compressão foram realizadas no Laboratório de Estruturas e Materiais do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRJ. As análises por TG, DSC,

NCDTA e de lixiviação foram realizados no Laboratório de Análise Térmica do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRJ. As análises por espectrofotômetria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Caracterização das Matérias-primas

4.1.1 Cimento

A curva granulométrica do cimento Portland fornecida pelo fabricante é apresentada na Figura 4.1. O resíduo na peneira de 75 μm é de aproximadamente 8% satisfazendo a norma NBR 11578 – Cimento Portland Composto. Já a morfologia das partículas de cimento pode ser vista na Figura 4.2 através dos resultados de MEV. Observa-se nitidamente que estas partículas são irregulares e não esféricas. A área superficial do cimento analisada por BET é de 1,36 m^2g^{-1}. Essa área superficial se deve há sinterização a 1450-1500ºC do clínquer moído, componente principal do cimento

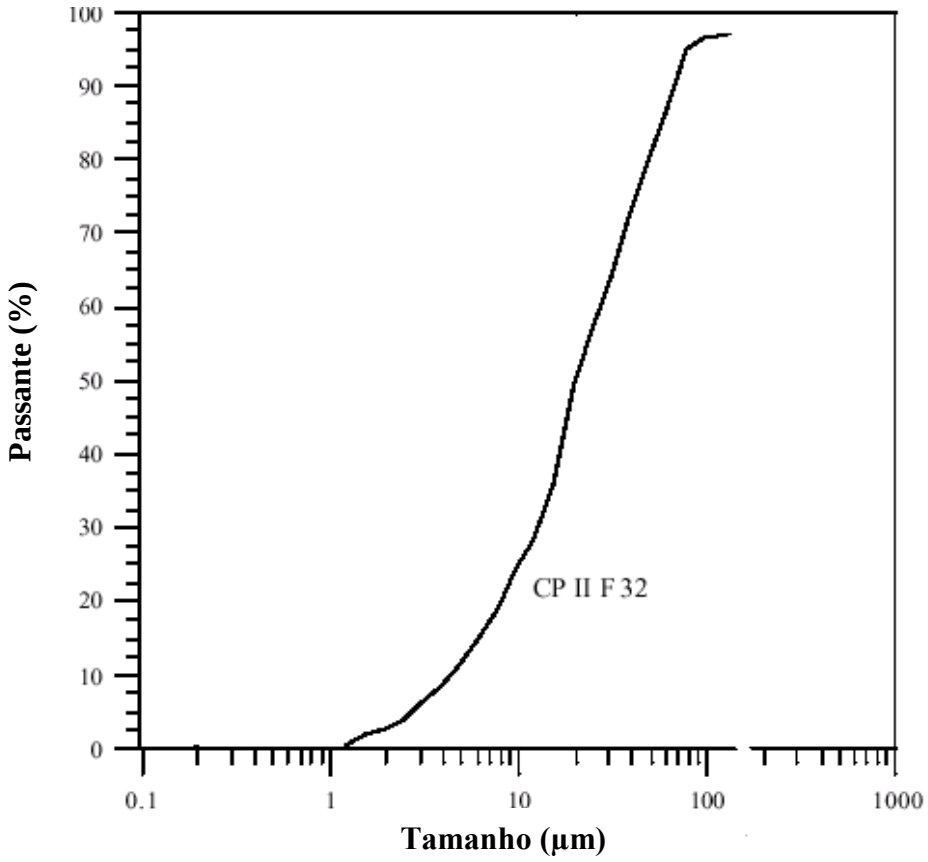
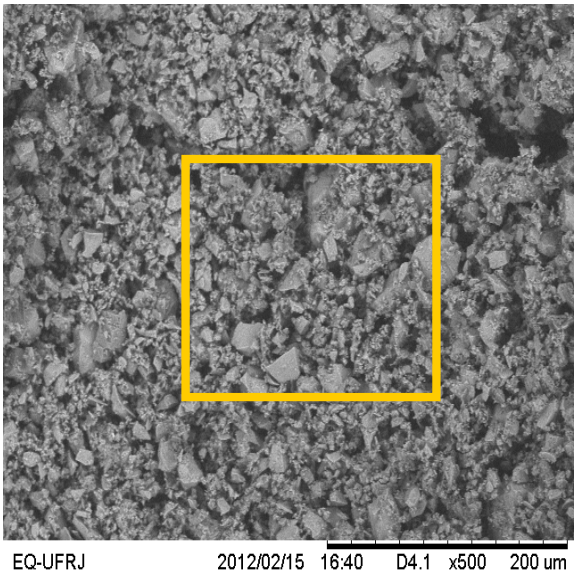
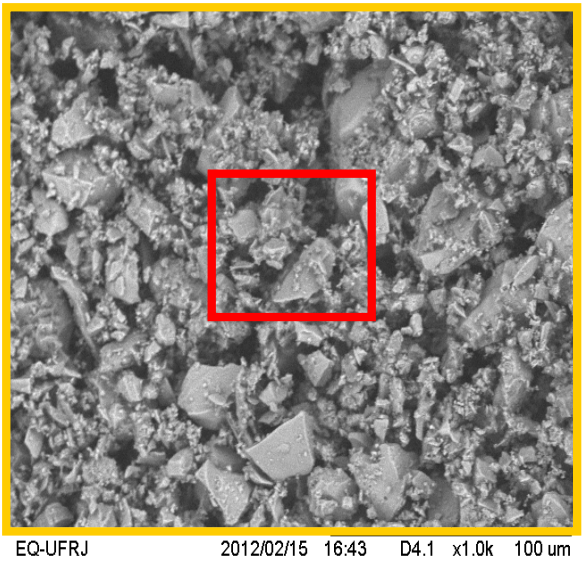


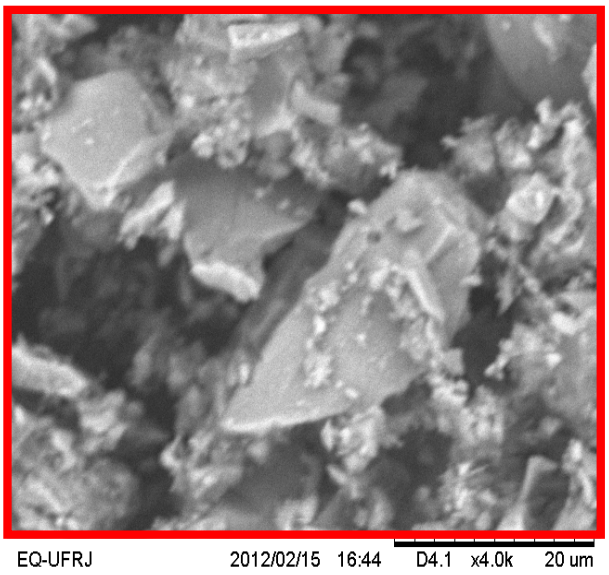
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do cimento CP II F 32



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 : MEV do cimento com aumento de: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 4000X

A Figura 4.3 apresenta as curvas TG/DTG/DTA do cimento original. A partir da curva DTA observam-se os efeitos térmicos envolvidos durante o aquecimento das amostras. Pelos

picos da curva DTG pode-se identificar, com mais facilidade, o início e fim de cada etapa de perda de massas observada na curva TG.

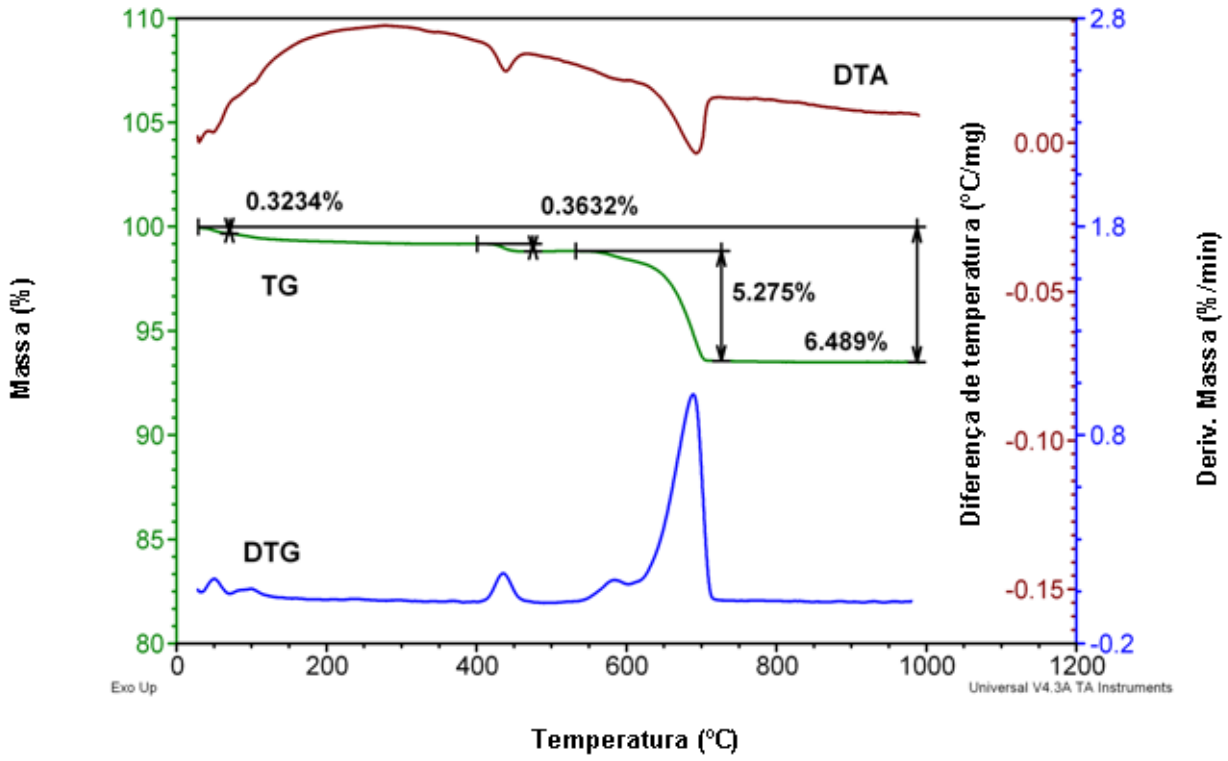


Figura 4.3 - Curvas TG, DTG e DTA do cimento em base à massa de amostra inicial

Analisando a curva DTG, observa-se que há 5 picos. O primeiro pico entre 30 e 70ºC corresponde à desidratação de silicatos hidratados que possivelmente se formaram devido à umidade do ar absorvida durante a estocagem e manuseio do cimento. O segundo pico, entre 70 e 130ºC corresponde à desidratação de sulfato de cálcio dihidratado (gipsita). O pico entre 400 e 500ºC corresponde à decomposição de hidróxido de cálcio possivelmente formado pela hidratação da cal livre (CaO) presente no clínquer devido à umidade do ar absorvida durante a estocagem e o manuseio do cimento. O quarto pico, entre 530 e 610ºC, e quinto, entre 610 e 720ºC correspondem a decomposição do carbonato de cálcio, sendo que o primeiro pico desta decomposição refere-se ao carbonato de cálcio amorfo e o segundo ao carbonato cristalino (DWECK *et al*, 2000).

Analisando a curva DTA, nas mesmas faixas de temperatura dos picos da DTG, observam-se efeitos endotérmicos relativos à desidratação dos silicatos hidratados, da gipsita, da decomposição do hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio.

As perdas de massa relativas a estes picos também são mostradas através da curva TG da Figura 4.3. Assim, as perdas de água devido à desidratação da gipsita e decomposição do hidróxido de cálcio correspondem , respectivamente, a 0,32% e 0,36% da massa inicial do cimento, já a perda de CO_2 resultante da decomposição de carbonato de cálcio corresponde a 5,30% da massa inicial do cimento. A perda de massa total do cimento até 1000ºC, também chamada de perda ao fogo, é de 6,49%.

Seguindo o procedimento descrito em 3.2.1.7, o calor específico do cimento foi determinado. A Figura 4.4 apresenta as curvas DSC do cadinho amostra vazio chamado de vazio-vazio, da safira (amostra padrão) e do cimento.

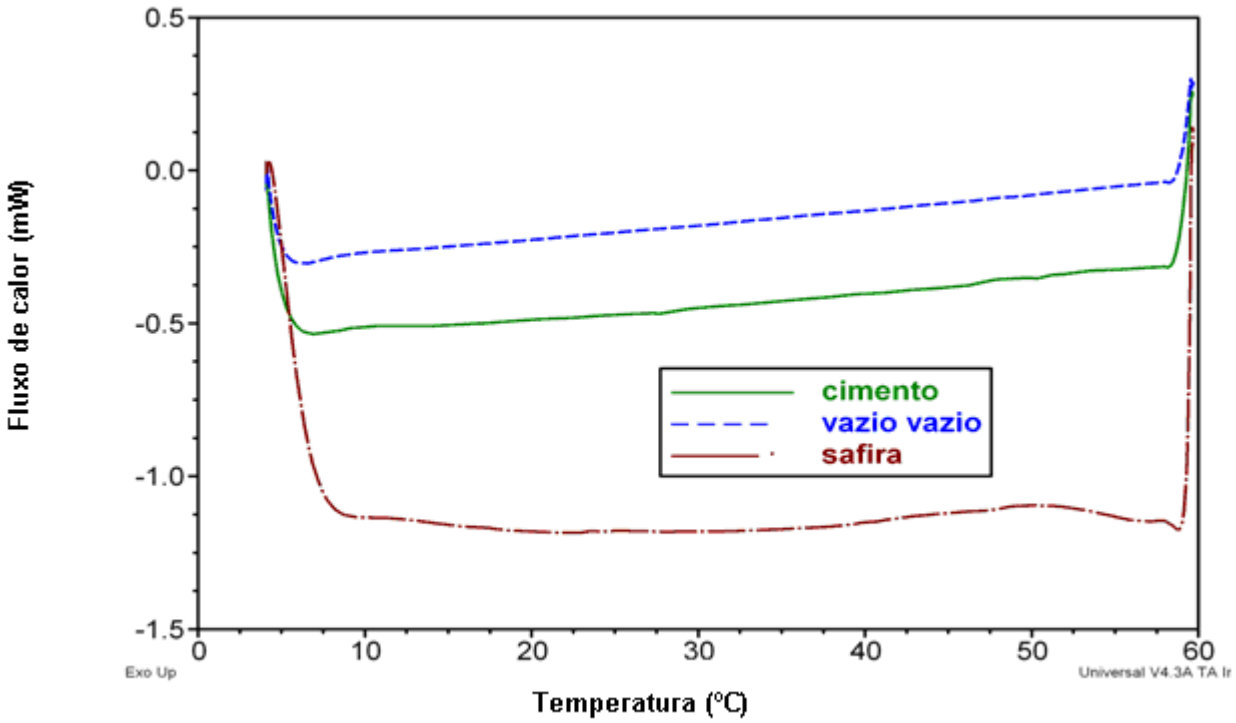


Figura 4.4: Curvas DSC do cimento, vazio-vazio e da safira para determinação de calor específico

Como o objetivo da determinação de calor específico é a normalização das curvas NCDTA, a faixa de temperatura escolhida para o cálculo do calor específico foi 20 a 40ºC que são os limites de temperatura do ensaio de NCDTA. A Figura 4.4 mostra que as 3 curvas apresentam uma comportamento linear do fluxo de calor com a temperatura de 20 a 40ºC. Assim, a expressão do calor específico do cimento foi obtida em planilha eletrônica a partir dos dados dessas curvas retirados nesta faixa. Obteve-se como resultado a seguinte expressão: cp = 0,0094T + 0,9148, com R^2 = 0,9988, onde cp é dado em $J.g^{-1}.ºC^{-1}$ e T em ºC.

A composição química percentual em óxidos e algumas propriedades físicas e químicas do cimento Portland CPII F32 utilizado no estudo, assim como as exigências da norma brasileira NBR 11578 – Cimento Portland composto (1991) são apresentadas na Tabela 4.1. Observa-se que o cimento utilizado satisfaz a norma.

Tabela 4.1: Algumas propriedades físicas e químicas do cimento CPII F32 utilizado

Propriedades Químicas e Físicas	**CPII F32**	**Exigências NBR 11578 (1991)**
SiO_2 (%)	18,90	-
Fe_2O_3 (%)	4,76	-
Al_2O_3 (%)	3,44	-
CaO (%)	60,80	-
MgO (%)	1,92	≤ 6,50
Na_2O (%)	0,40	-
K_2O (%)	0,44	-
SO_3	4,00	≤ 4,00
TiO_2 (%)	0,30	-
P_2O_5	0,13	-
BaO	0,08	-
MnO	0,07	-
Cl	0,07	-
Resíduo Insolúvel (%)	1,40	≤ 2,50
Massa específica (g/cm3)*	3,15	-
Resíduo na peneira 75 μm (%)	8,00	≤ 12,00
Perda ao fogo (%) por TG (%)**	6,49	≤ 6,50

* Dado obtido por análise de massa específica
**Dado obtido por análise TG durante a fase experimental da presente dissertação.
Fonte: Fornecido pelo fabricante

4.1.2 Epcat

A composição química do Epcat, obtida por Fluoresência de Raios X, é apresentada na tabela 4.2. Observa-se que este catalisador tem altos teores de sílica e alumina, o que era esperado por ser uma zeólita. O difratograma de raios X da Figura 4.5, mostra que estes óxidos encontram-se presentes neste catalisador basicamente sob a forma de faujazita.

Tabela 4.2: Resultado análise por fluorescência de raios X da amostra de Epcat

Componentes	**Quantidade (%)**
Al_2O_3	49,302
SiO_2	43,650
La_2O_3	2,052
P_2O_5	1,851
SO_3	1,706
Fe_2O_3	0,670
V_2O_5	0,410
NiO	0,114
K_2O	0,100
Eu_2O_3	0,093
ZrO_2	0,022
CuO	0,010
Ga_2O_3	0,008
ZnO	0,007
SrO	0,005
Perda ao fogo*	4,75

* Dado obtido por análise TG durante a fase experimental da presente dissertação

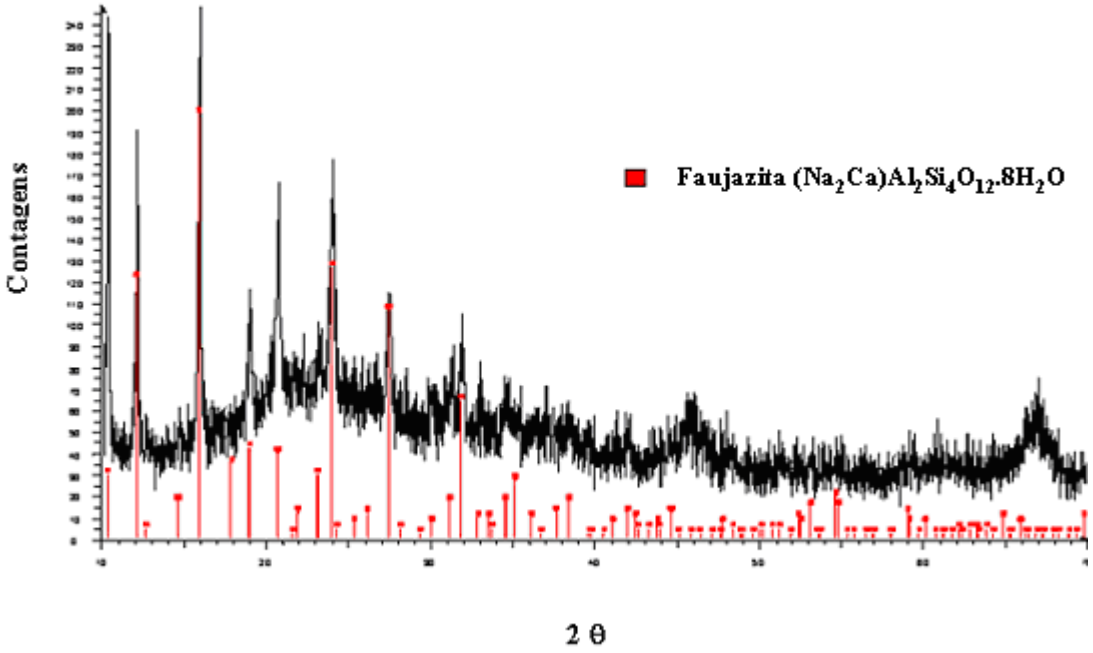


Figura 4.5: Difratograma de raios X do Epcat

Quanto à distribuição de tamanho e morfologia das partículas, as Figuras 4.6 e 4.7 mostram que Epcat tem tamanhos de partículas variados. A Figura 4.6, que apresenta o resultado de distribuição de tamanhos, mostra que o Epcat tem tamanhos de partícula menores que 70 µm, dos quais 55% abaixo de 30 µm. Os resultados das análises por MEV nas Figuras 4.7, além de evidenciarem essa faixa de tamanhos, mostram que as partículas desse catalisador são em sua maioria esféricas. A área superficial do Epcat, informada pelo fornecedor do resíduo é de $169 m^2 g^{-1}$.

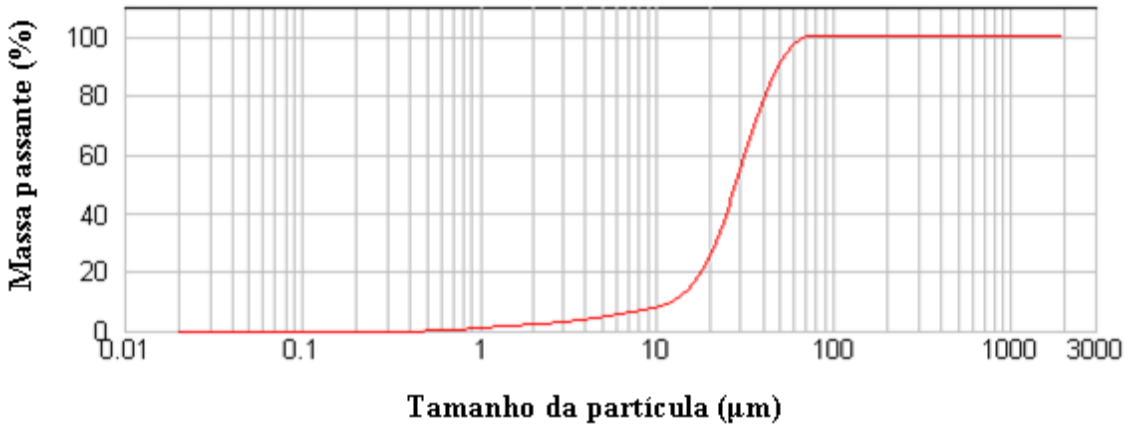
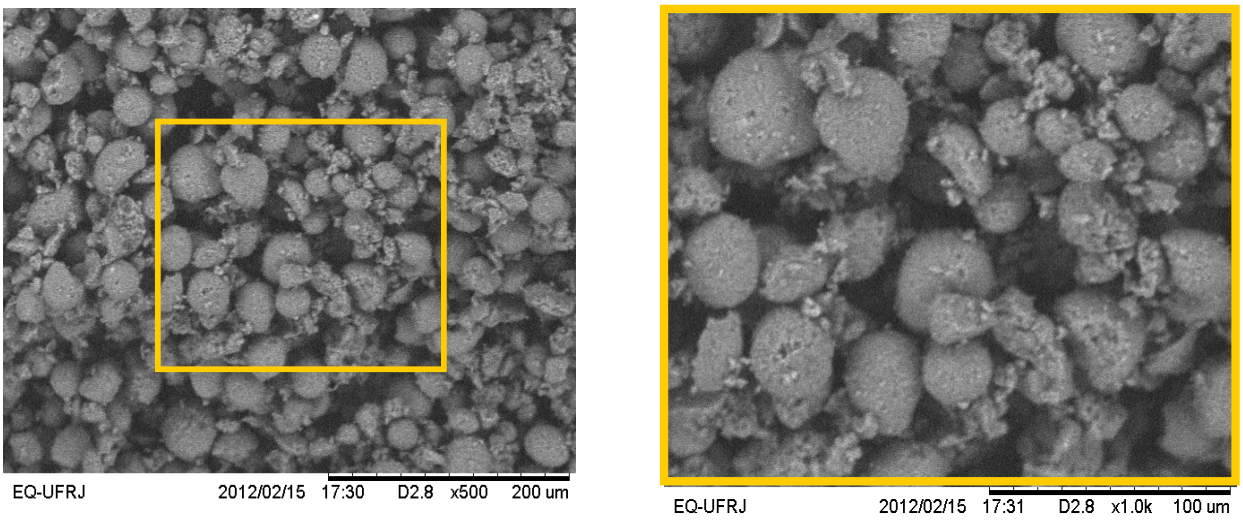


Figura 4.6: Distribuição de tamanho das partículas de Epcat



(a) **(b)**

Figura 4.7: Análises por MEV do Epcat com aumento de:
(a) 500X, (b) 1000X

A Figura 4.8 apresenta as curvas TG/DTG/DTA do Epcat. Analisando as curvas DTA observa-se que há 2 picos significativos. O primeiro endotérmico, de 35ºC até 280ºC relacionado à perda de água adsorvida nos poros e outro exotérmico, de 400ºC a 850ºC referente à queima do coque residual nele contido.

Soares *et al* (1997) caracterizaram produtos carbonácios, entre eles o coque puro de petróleo por TG e DTA e concluiram que a faixa de temperatura relativa a perda de orgânico do coque de petróleo é de 400ºC a 700ºC quando queimado em oxigênio puro. Observa-se na curva DTG da Figura 4.8 que o pico mais significativo relativo à perda de massa decorrente da queima do coque ocorre principalmente entre de 400ºC a 750ºC. A seguir ocorre pequena taxa de perda de massa, que foi considerada decorrente da queima, acima de 750ºC, dos constituintes orgânicos do coque mais pesados, observando-se um pequeno pico DTA exotérmico entre 850 e 1000ºC. *Por esses fatos*, o teor de coque total do catalisador gasto foi obtido pela diferença de massa observada na curva TG entre 400ºC e 1000ºC.

A Figura 4.8 apresenta também os valores da perda de massa relativa à água adsorvida e ao coque que são, respectivamente, 1,4 e 1,2% da massa inicial de Epcat.

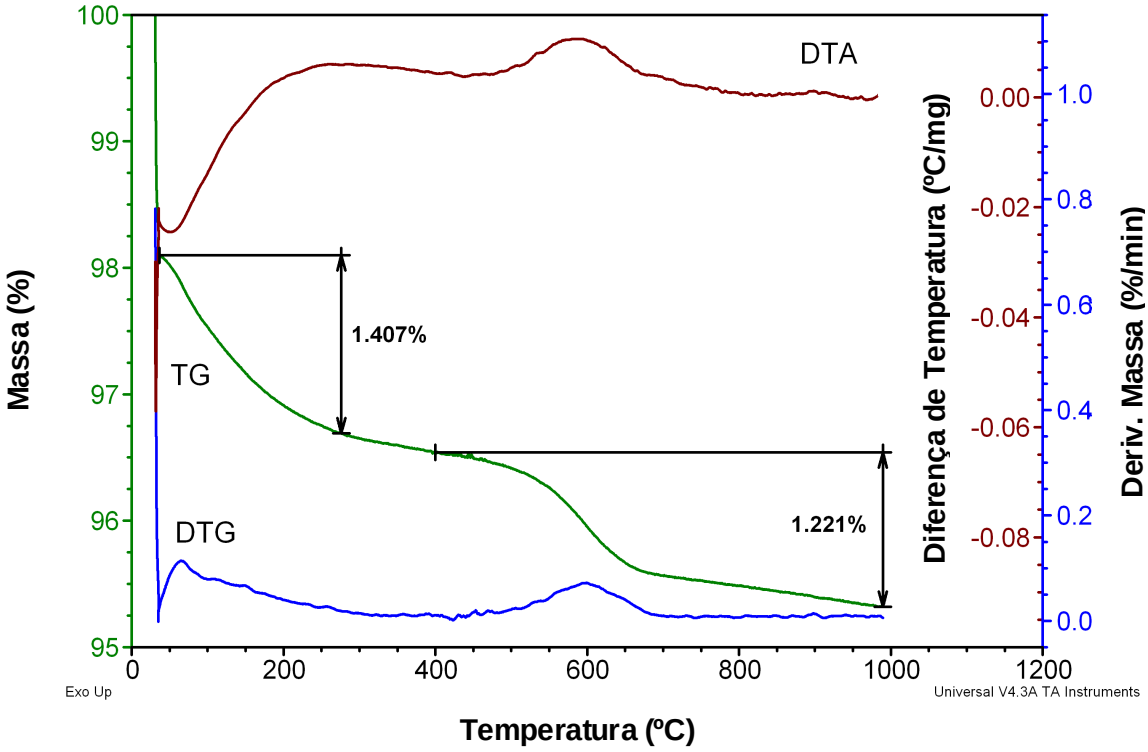


Figura 4.8 - Curvas TG, DTG e DTA do Epcat em base à massa de amostra inicial

A Figura 4.9 mostra as curvas DSC da safira (amostra padrão) e dos casos vazio-vazio (cadinhos amostra e referência vazios) e Epcat. Seguindo o mesmo princípio do item 4.1.1, a faixa de temperatura escolhida para o cálculo de calor específico foi também 20 a 40ºC. A expressão do calor específico obtida em planilha eletrônica a partir dos dados destas curvas, retirados nesta faixa de temperatura é: cp = 0,0058T + 0,7436, com R^2 = 0,9912, onde cp é dado em $J.g^{-1}.ºC^{-1}$ e T em ºC.

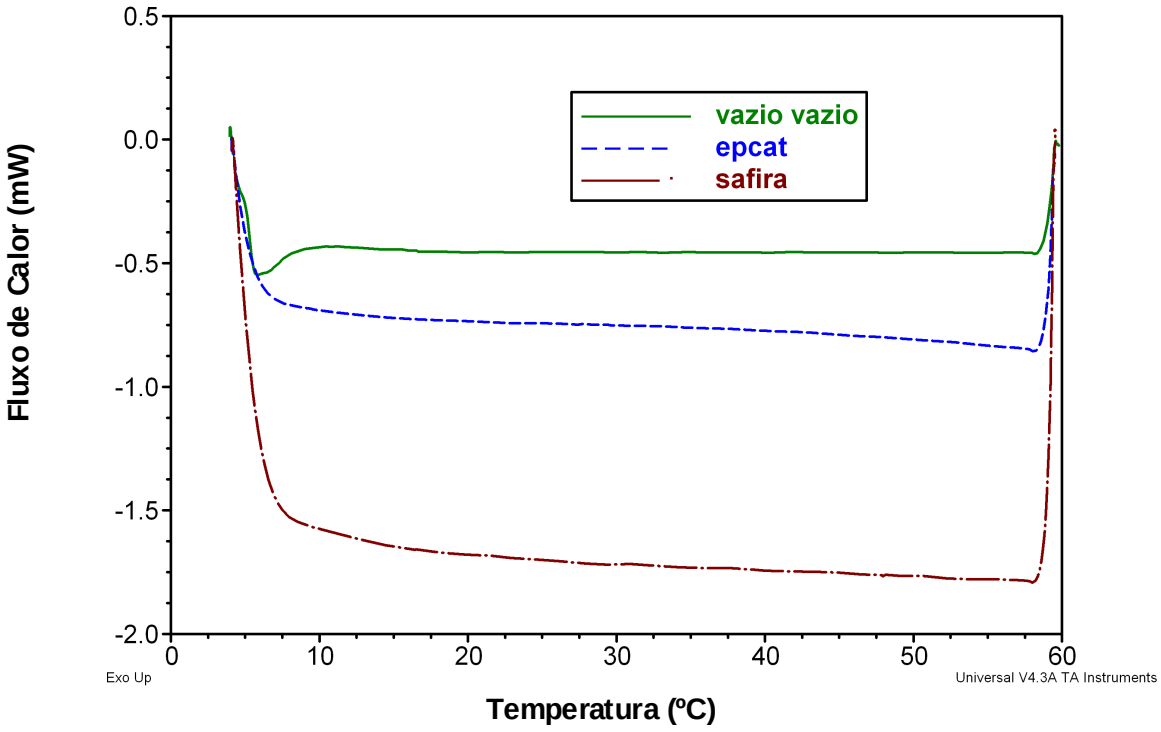


Figura 4.9: Curva DSC do Epcat e dos casos vazio vazio e safira, para determinação de calor específico do catalisador gasto

4.2 Análise do efeito da substituição em massa de cimento por Epcat

4.2.1 Estudo das primeiras etapas de hidratação por Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

As etapas iniciais de hidratação foram estudadas pela técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) que permitiu o acompanhamento em tempo real do processo inicial de hidratação durante as primeiras 24 horas. As Figuras 4.10 e 4.11 representam, respectivamente, as curvas NCDTA como medidas e após normalizadas das pastas com 0, 10, 20 e 30% de substituição em massa de cimento por Epcat, denominadas respectivamente por Epcat 0%, Epcat 10%, Epcat 20% e Epcat 30%.

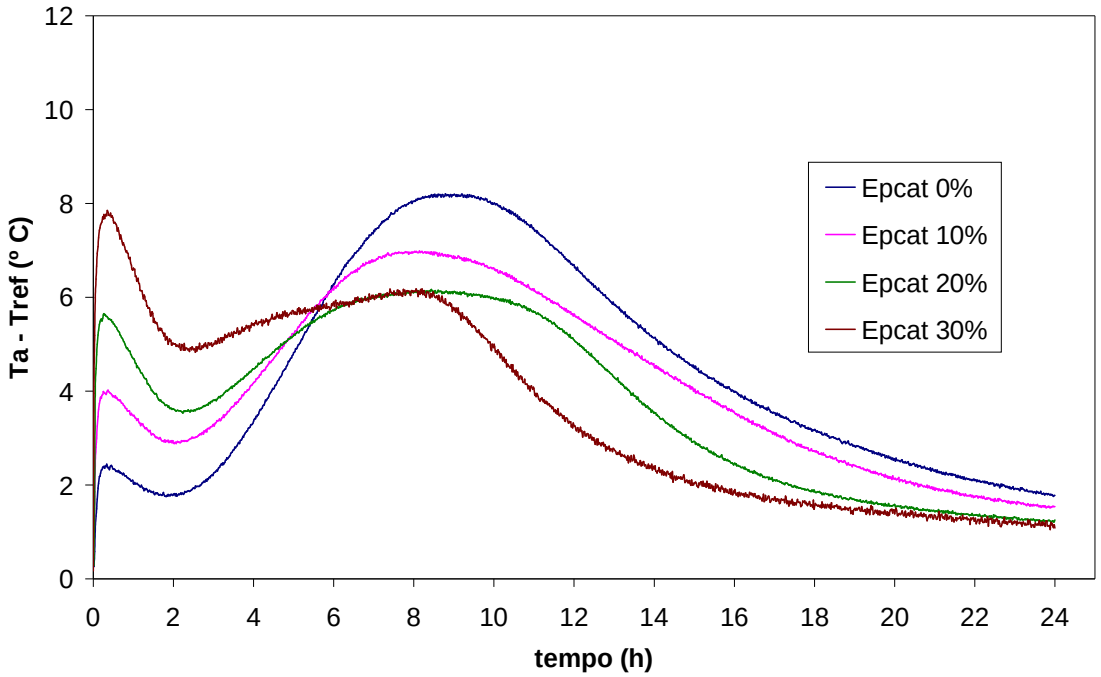


Figura 4.10: Curvas NCDTA das pastas com diferentes graus de substituição de cimento por Epcat

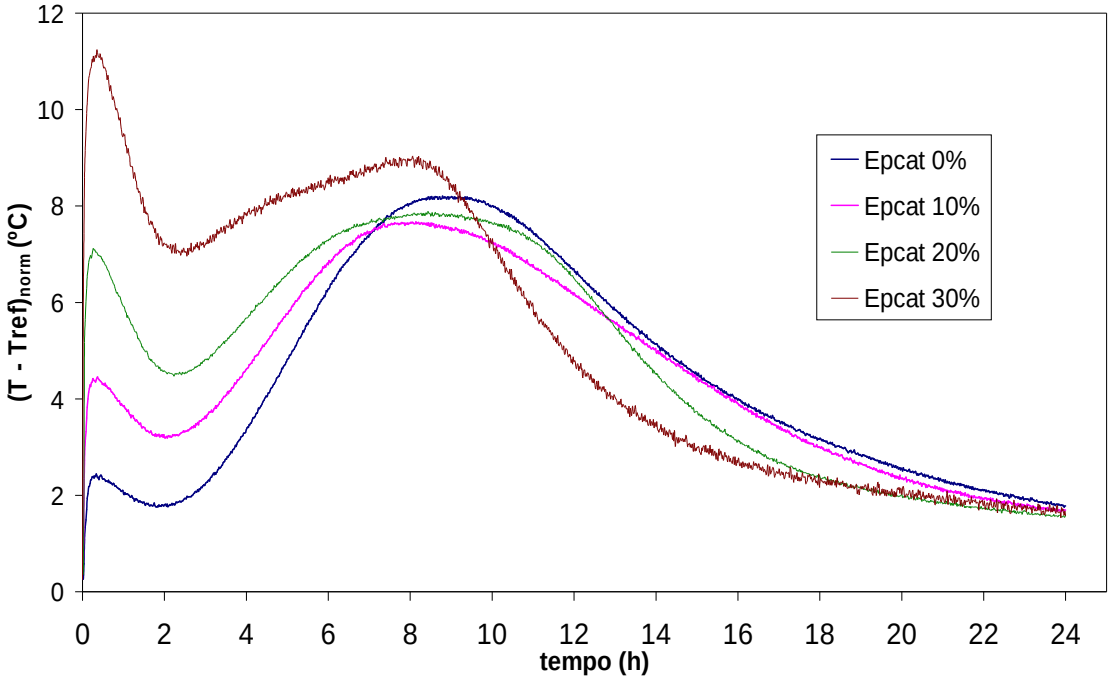


Figura 4.11: Curvas NCDTA normalizadas das pastas com diferentes graus de substituição de cimento por Epcat

É nítida a diferença entre as curvas normalizadas e as que representam as medidas de temperatura feitas originalmente. Enquanto estas mostram nas diferentes composições, as diferenças de temperatura (Ta-Tref) atingidas face ao calor gerado nas reações de hidratação em virtude dos diferentes calores específicos dos constituintes presentes, as curvas normalizadas, que representam qual seriam as diferenças temperatura (Ta-Tref) atingidas por uma pasta contendo apenas 100g de cimento e 50g de água caso recebesse a energia gerada em função do tempo das reações de hidratação ocorridas nas respectivas amostras, evidenciam que após normalização a comparação da energia gerada nas amostras com diferentes graus de substituição pode ser efetivamente realizada. A normalização das curvas foi realizada conforme o método já descrito em 3.2.2.1, onde utilizou-se o calor específico obtido por DSC em 4.1.1 e 4.1.2.

As quatro principais etapas de hidratação do cimento, explicadas no item 2.3.2, podem ser visualizadas nas curvas NCDTA. Já nos primeiros minutos pode-se observar a primeira etapa de hidratação correspondente a pré-indução que tem como característica a formação de etringuita a partir da hidratação de aluminato tricálcico na presença de gipsita liberando calor. Durante essa etapa, tobermorita também é formada, com sinal bem menos pronunciado que o da etringuita, através da hidratação de C3S. A etringuita formada pode ser identificada pelo pico nas primeiras horas de hidratação. Observa-se que conforme se aumenta a substituição do Epcat há maior formação de etringuita. Isso se deve ao fato deste catalisador, após hidratação parcial do cimento, reagir com o hidróxido de cálcio formado, gerando aluminato de cálcio que ao hidratar-se forma etringuita, conforme explicado em 2.3.2.2.

De uma a três horas, ocorre o período de indução onde a etringuita formada na etapa de pré-indução recobre as partículas de cimento não hidratadas diminuindo a taxa de hidratação. Pelo fato das amostras com maior percentual de substituição apresentarem maior quantidade de etringuita observa-se que esta taxa de hidratação diminui de forma muito mais acentuada nestes casos.

A partir da terceira até a décima segunda hora ocorre a etapa de aceleração onde a taxa de hidratação aumenta novamente. Neste período, ocorre a hidratação do silicato tricálcico (C3S) formando tobermorita conferindo rigidez ao cimento. A significativa formação de tobermorita e hidróxido de cálcio nessa etapa pode ser identificada pelo pico deste período de observação. Analisando a Figura 4.11 fica evidente que há uma relação inversa entre as formações de

etringuita e tobermorita, no caso 0%, por exemplo, a formação de etringuita é pouco expressiva em relação a tobermorita, já para o caso 30% a formação de etringuita é bem mais expressiva que a da tobermorita . Isso se deve ao fato de 1 mol de etringuita necessitar de 32 mols de água . Como a água disponível é a mesma para todos os casos, nos casos de maior substituição que formam mais etringuita, sobra bem menos água para a formação da tobermorita.

Após doze horas ocorre a etapa de pós-aceleração que se caracteriza pelo decréscimo gradual da taxa de hidratação. Entretanto, apesar do decréscimo, o processo de hidratação continua ocorrendo até o final do tempo da análise, sendo que nas amostras com substituição essa taxa de hidratação é menor que a taxa da amostra sem substituição e à medida que essa substituição aumenta, a taxa de hidratação nessa etapa diminui.

Durante a formação de tobermorita, hidróxido de cálcio também é formado. Conforme já dito, os íons Ca^{2+} deste reagem com a sílica e alumina da matriz cerâmica do Epcat formando silicatos e aluminatos de cálcio. Este consumo de hidróxido de cálcio, também chamado de reação pozolânica, desloca o equilíbrio da reação no sentido da maior formação de hidróxido de cálcio e de tobermorita acelerando a sua reação. Por isso, o máximo do pico NCDTA referente à formação desses produtos, nas amostras contendo Epcat ocorrem em tempo anterior à da amostra sem substituição. Entretanto, o pico máximo do caso com 30% de substituição ocorre aparentemente em tempos maiores do que os picos dos casos de 10 e 20% de substituição. Conforme será discutido adiante, apenas a deconvolução das curvas, permite visualizar o que está acontecendo, pois na realidade o formato desse pico está se modificando pela ocorrência de outras reações, o que leva a essa aparente conclusão preliminar.

A Figura 4.12 mostra a energia liberada acumulada em função do tempo em unidades arbitrárias para cada caso de substituição. Essa energia liberada foi obtida pelo cálculo da integral acumulada em função do tempo das curvas normalizadas para cada caso de substituição, visto que a diferença de temperatura (Ta-Tref) é diretamente proporcional ao calor gerado por unidade de tempo pelas reações de hidratação e pozolânicas. Nota-se que a energia liberada aumenta proporcionalmente com o grau de substituição, o que indica que além das reações de hidratação do cimento ocorrem outras reações, mostrando que o aumento do grau de substituição proporciona aumento da atividade pozolânica.

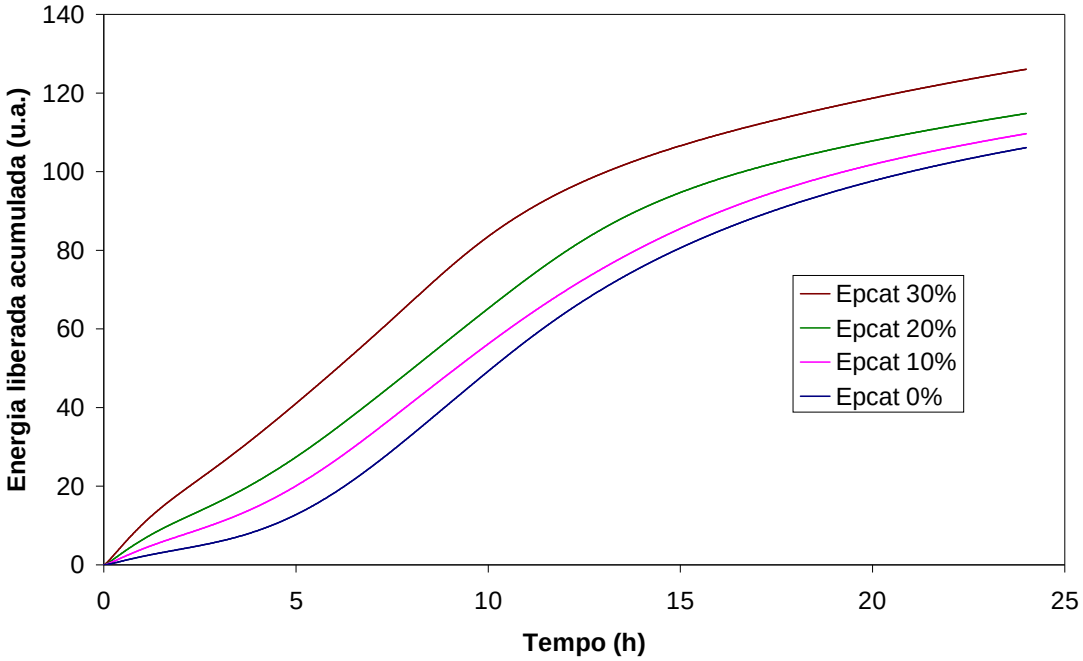


Figura 4.12: Energia liberada acumulada para cada caso de substituição

Para avaliarmos o percentual de energia gerado pelas reações principais do processo de hidratação foi realizada a deconvolução dos picos das curvas NCDTA normalizadas. Os picos referentes à hidratação do C_3A formando etringuita e da hidratação do C_3S formando tobermorita e hidróxido de cálcio, estão representados nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

Estas figuras apresentam os resultados das deconvoluções para cada caso de substituição. Em cada figura é possível visualizar dois gráficos, o superior refere-se a sobreposição da curva NCDTA normalizada e da curva obtida pelo somatório das ordenadas das curvas de deconvolução obtidas, já o inferior refere-se às curvas obtidas por deconvolução e suas áreas, referentes às reações de hidratação dos componentes C_3A, C_3S e de outras fases presentes .

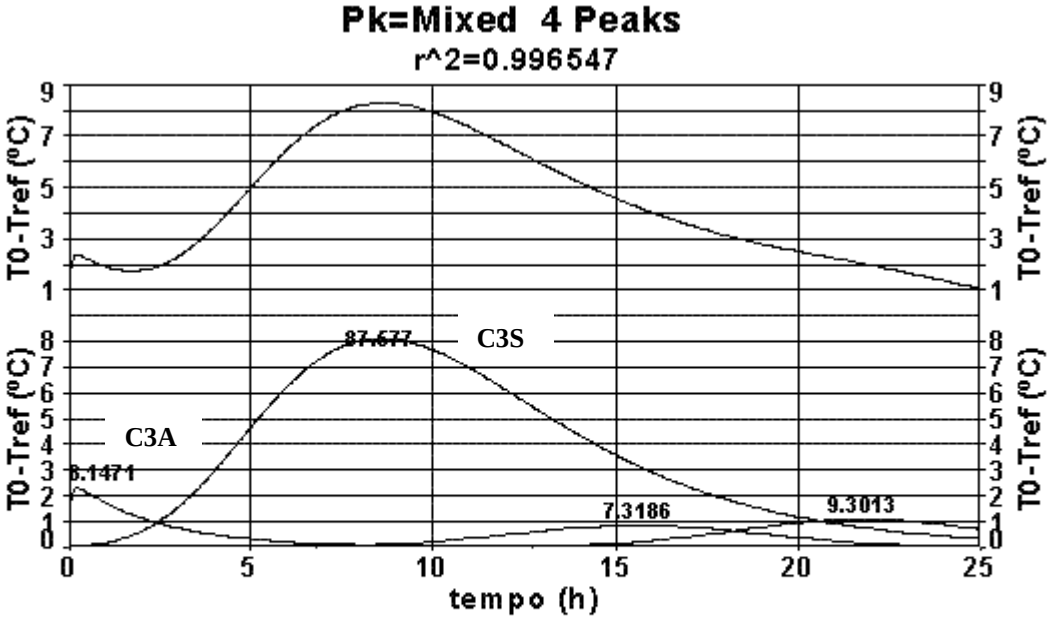


Figura 4.13 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 0%

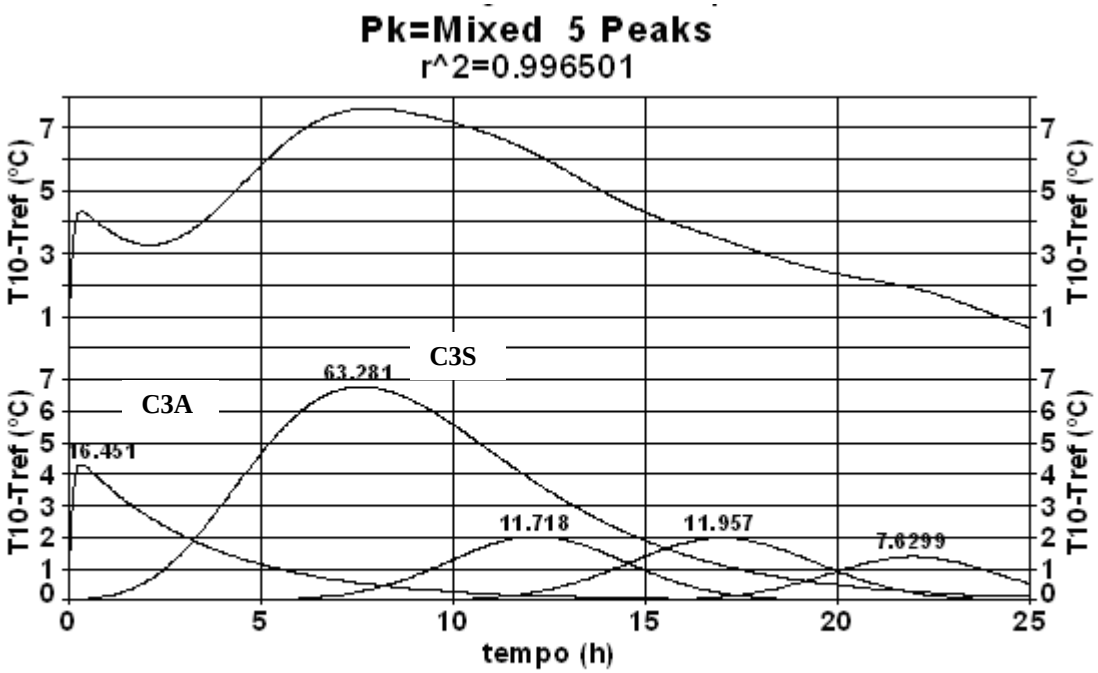


Figura 4.14 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 10%

Pode-se notar que a deconvolução das curvas NCDTA mostra que nas primeiras vinte e quatro horas de hidratação, a presença do Epcat gera um novo 3º pico componente da curva soma, que se inicia ainda na fase de aceleração, decorrente provavelmente de sua ação pozolânica, o que se verifica nos casos de 10, 20 e 30% de substituição, mas não no caso de apenas cimento e água.

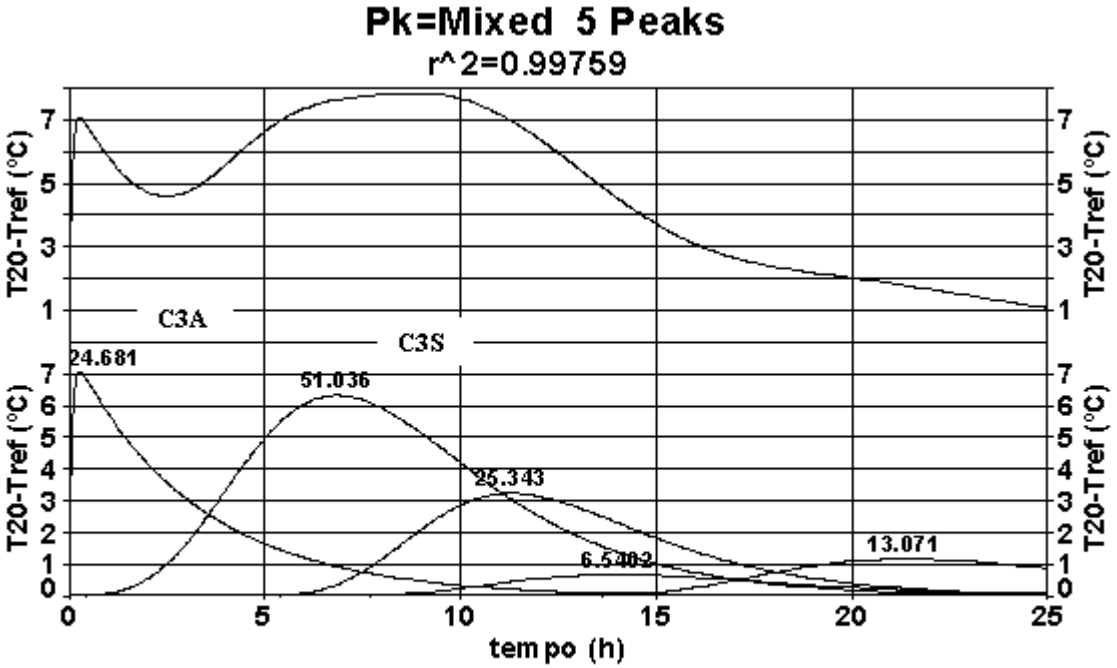


Figura 4.15 : Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 20%

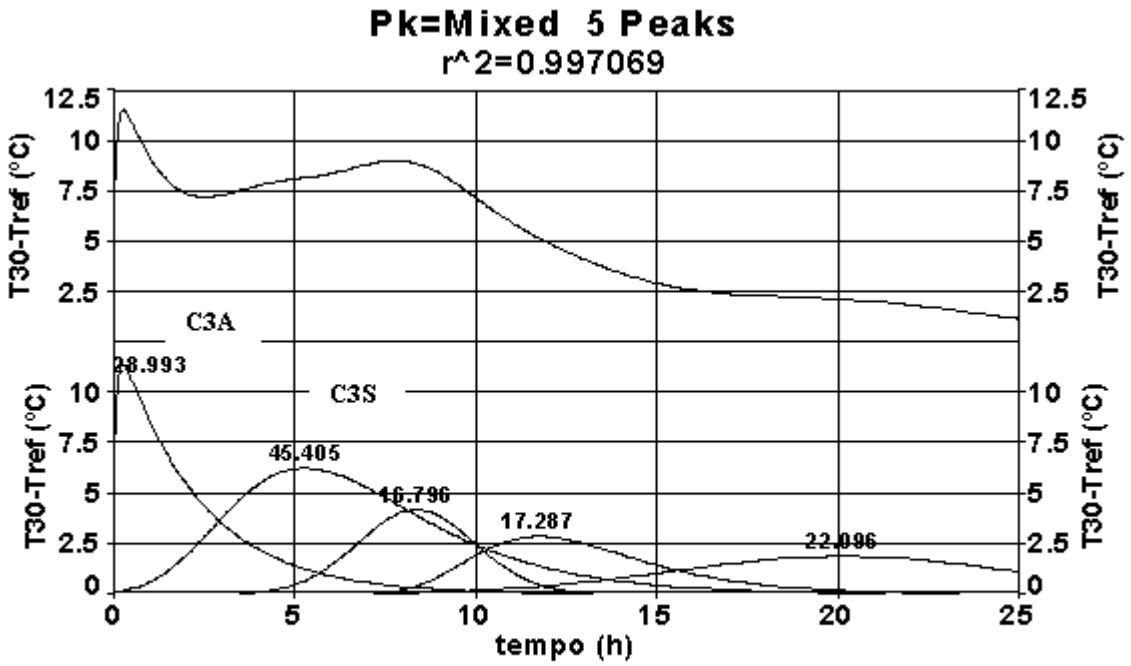


Figura 4.16: Deconvolução da curva NCDTA normalizada da amostra Epcat 30%

A partir das áreas dos picos de hidratação dos componentes C3A e C3S obtidas por deconvolução das curvas NCDTA respectivas, pode-se melhor analisar estas reações, em função do grau de substituição (Figura 4.17). Nota-se que a deconvolução esclarece e quantifica melhor como a maior formação de etringuita promove a diminuição de formação de Tobermorita e hidróxido de cálcio. Nota-se que o aumento da formação de etringuita é função linear do aumento do grau de substituição e a diminuição da formação de tobermorita e hidróxido de cálcio é uma função polinomial de segundo grau do grau de substituição de cimento por Epcat.

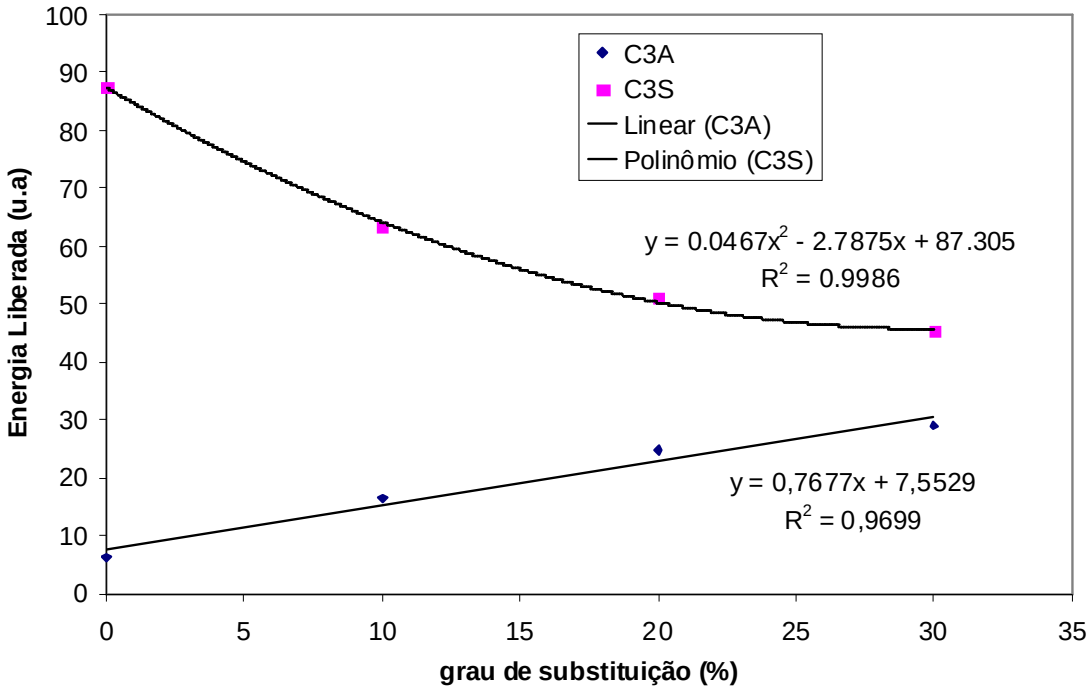


Figura 4.17: Energia liberada em unidades arbitrárias das hidratações de C_3A e C_3S em função do grau de substituição

A deconvolução das curvas NCDTA também permite verificar que, em virtude da maior formação de etringuita, quando há maior grau de substituição de cimento por Epcat, por haver maior geração de calor, a ocorrência da reação de hidratação do C3S é acelerada. Isto diminui o tempo real de ocorrência da máxima taxa de reação na etapa de aceleração, conforme Figura 4.18, o que confirma a necessidade da deconvolução para uma melhor interpretação do que ocorre.

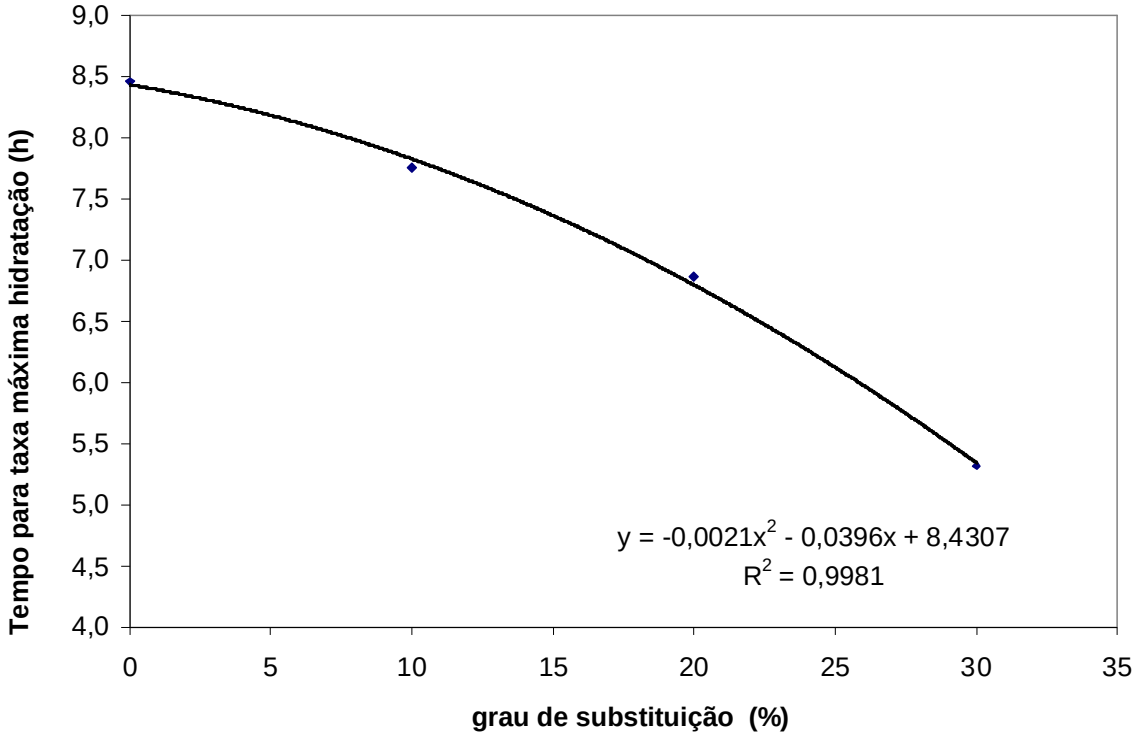


Figura 4.18: Diminuição do tempo de taxa máxima de hidratação do C_3S em função do grau de substituição de cimento por Epcat

4.2.2 Avaliação das reações de hidratação da mistura cimentícia por Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As reações de hidratação foram estudadas por termogravimetria, derivada termogravimétrica e análise térmica diferencial. Foram analisadas amostras de pastas com 0, 10, 20 e 30% de substituição de cimento por Epcat com tempos de reação de hidratação de 4h, 24h, 1 semana e 4 semanas. As amostras foram nomeadas com o nome do resíduo seguido do grau de substituição e posteriormente do tempo de hidratação, por exemplo, Epcat 10% 4h significa que o grau de substituição utilizado foi 10% da massa de cimento e o período de hidratação foi de 4h.

As Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam as curvas TG, DTG e DTA das amostras. A partir delas é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa das reações de hidratação em função do tempo de hidratação. Observa-se na curva TG uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras a 35ºC correspondente a água livre não combinada. Considerando que esta perda de massa ocorre em todas as substituições e em todos os tempos de

hidratação pode-se afirmar que o percentual de água de 0,5 utilizado para o preparo das amostras é suficiente para o processo de hidratação.

Entre 35-200ºC, nas curvas DTG das amostras de 4h de hidratação observa-se um pico correspondente a desidratação de produtos já formados e um pico de decomposição térmica da gipsita. Após 24h de hidratação, os picos desta faixa de temperatura são correspondentes a água de decomposição da tobermorita e da etringuita que são analisadas juntas, pois segundo Dweck *et al* (2000) após este período, para este tipo de cimento, não há mais gipsita nas amostras devido à sua reação com C3A e água formando a etringuita, conforme equação 1 do subitem 2.3.2.1.

Entre 200 e 350ºC, ocorre desidratação de outras fases hidratadas presentes e entre 350-450ºC, para todas as amostras com diferentes graus de substituição tem-se um pico DTG correspondente à desidroxilação de hidróxido de cálcio.

Entre 550-750ºC tem-se o pico DTG característico da decomposição de carbonato de cálcio. Após 24h de hidratação observa-se dois picos nesta faixa de temperatura que segundo Dweck *et al* (2000) são da decomposição do carbonato de cálcio sendo o primeiro do carbonato de cálcio amorfo e o segundo do cristalino.

Nas curvas DTA observa-se os picos endotérmicos respectivos às decomposições mencionadas anteriormente.

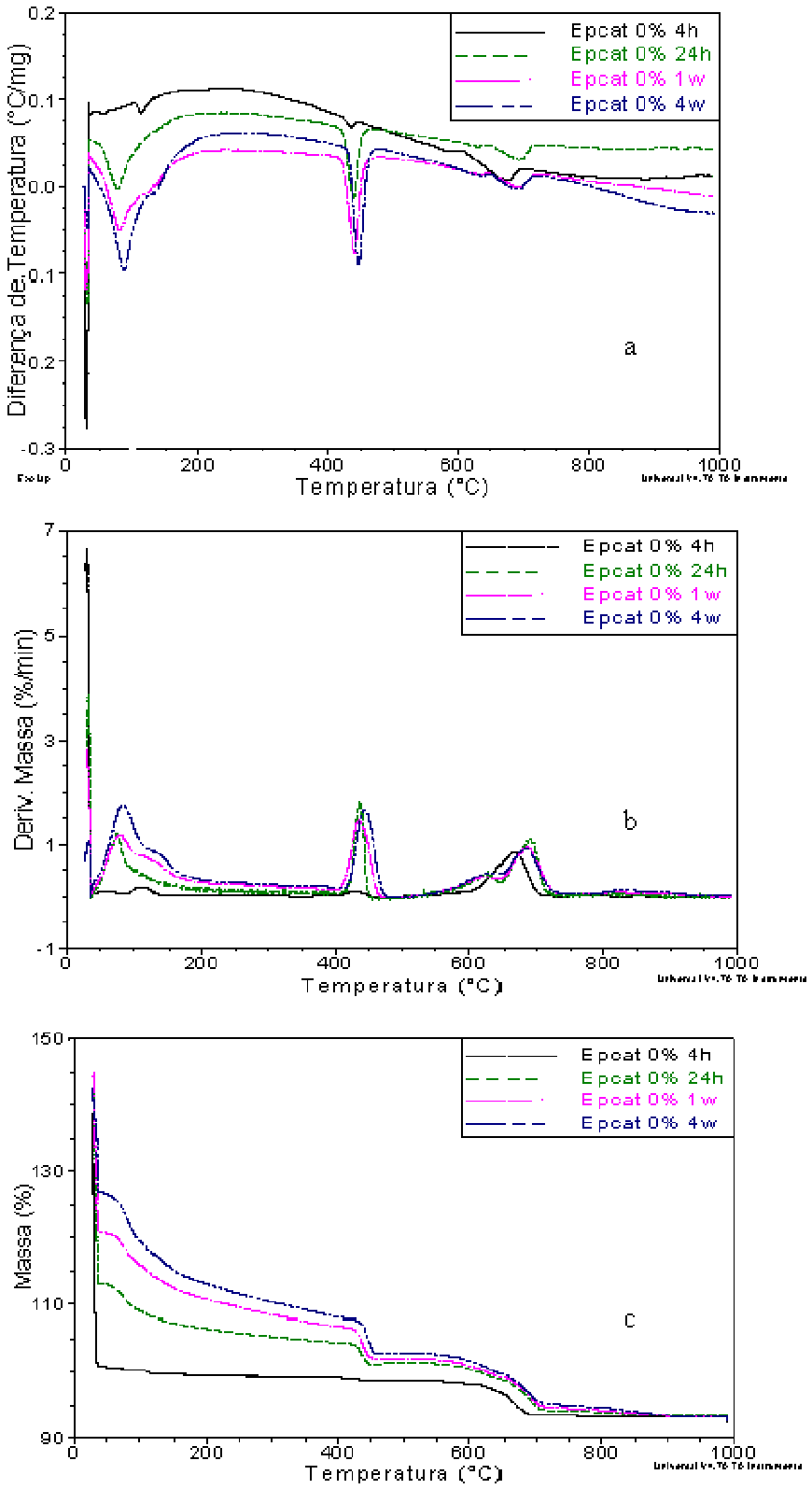


Figura 4.19: Curvas das amostras com 0% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c) TG

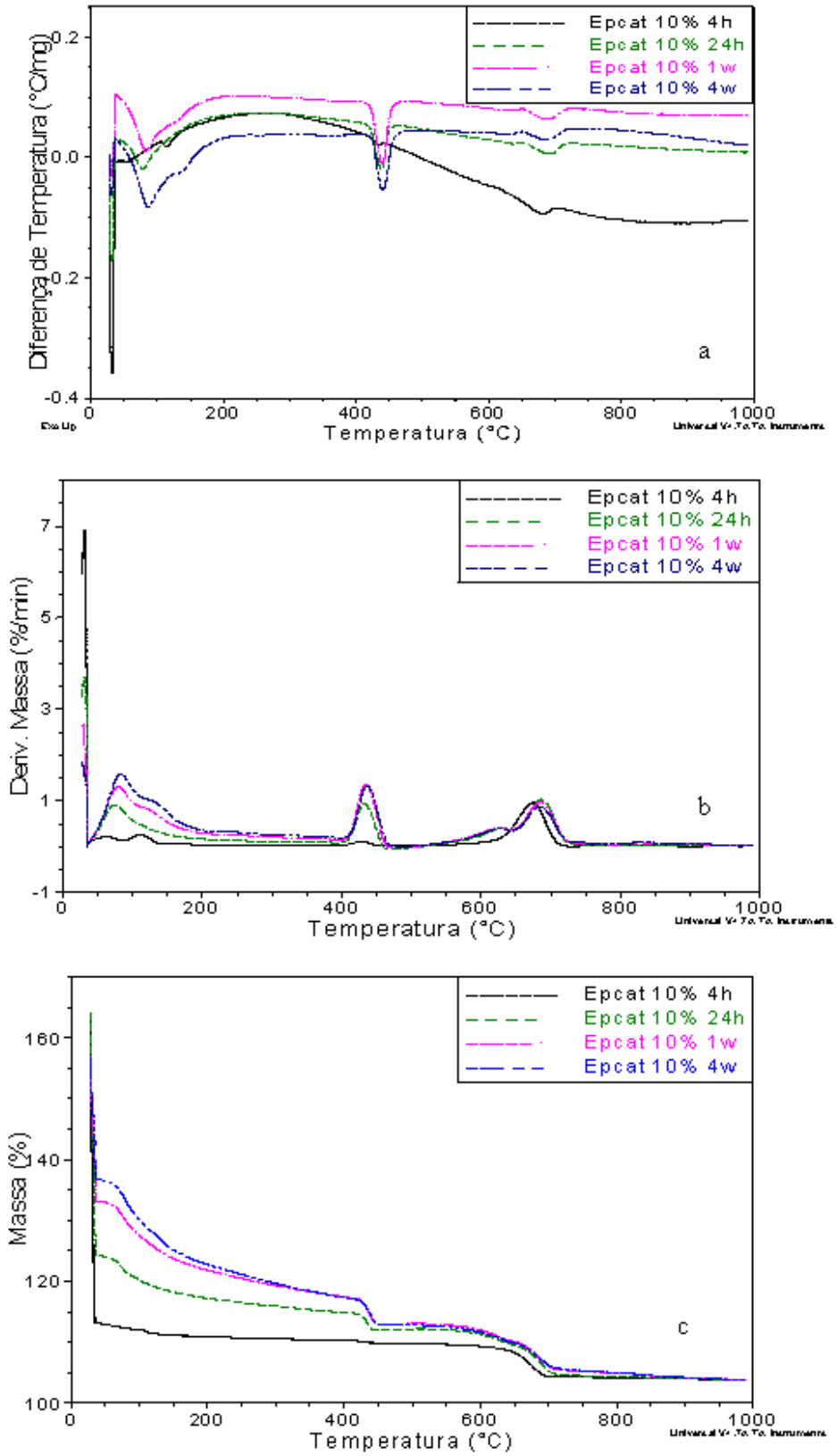


Figura 4.20: Curvas das amostras com 10% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c) TG

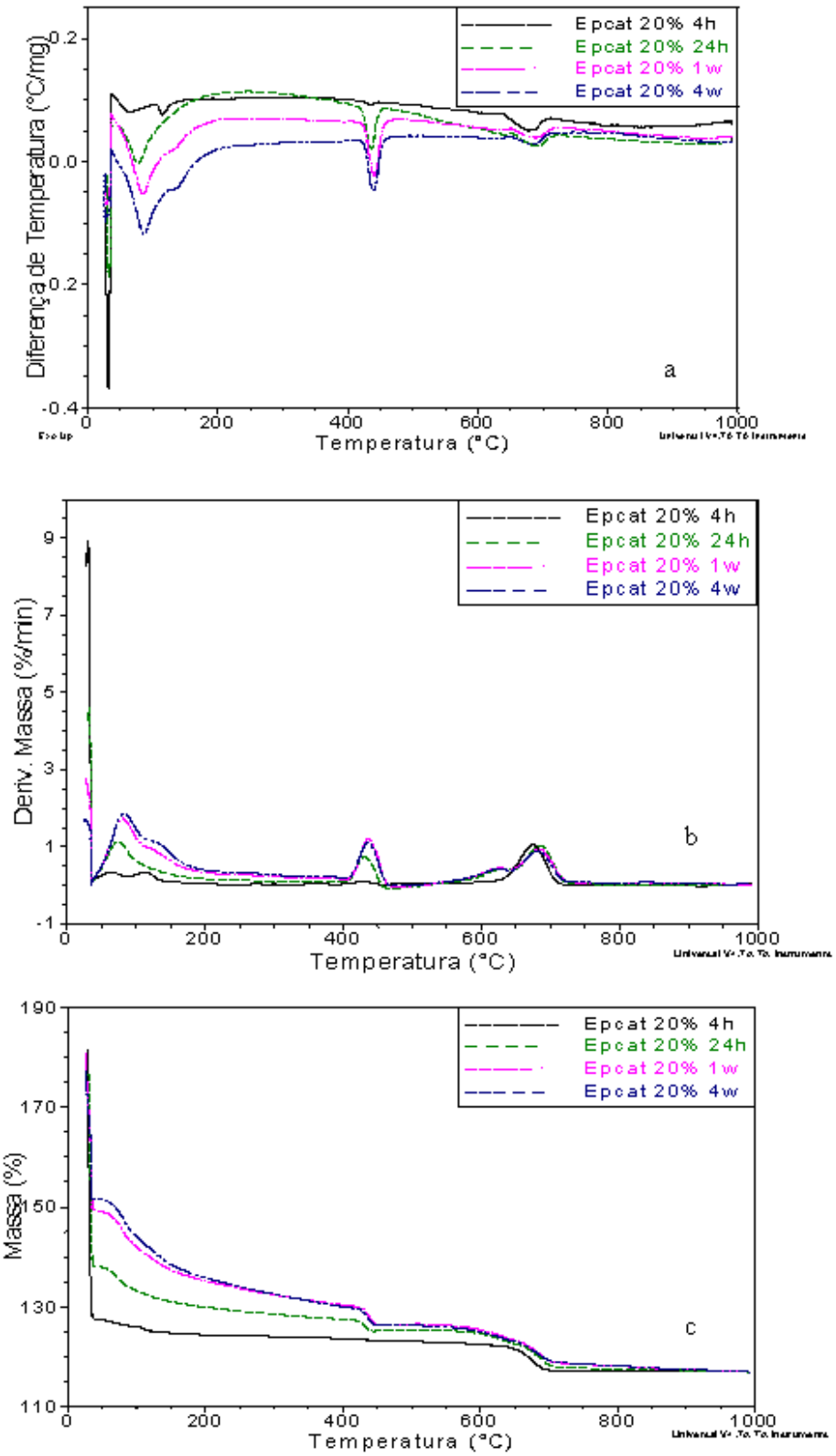


Figura 4.21: Curvas das amostras com 20% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c) TG

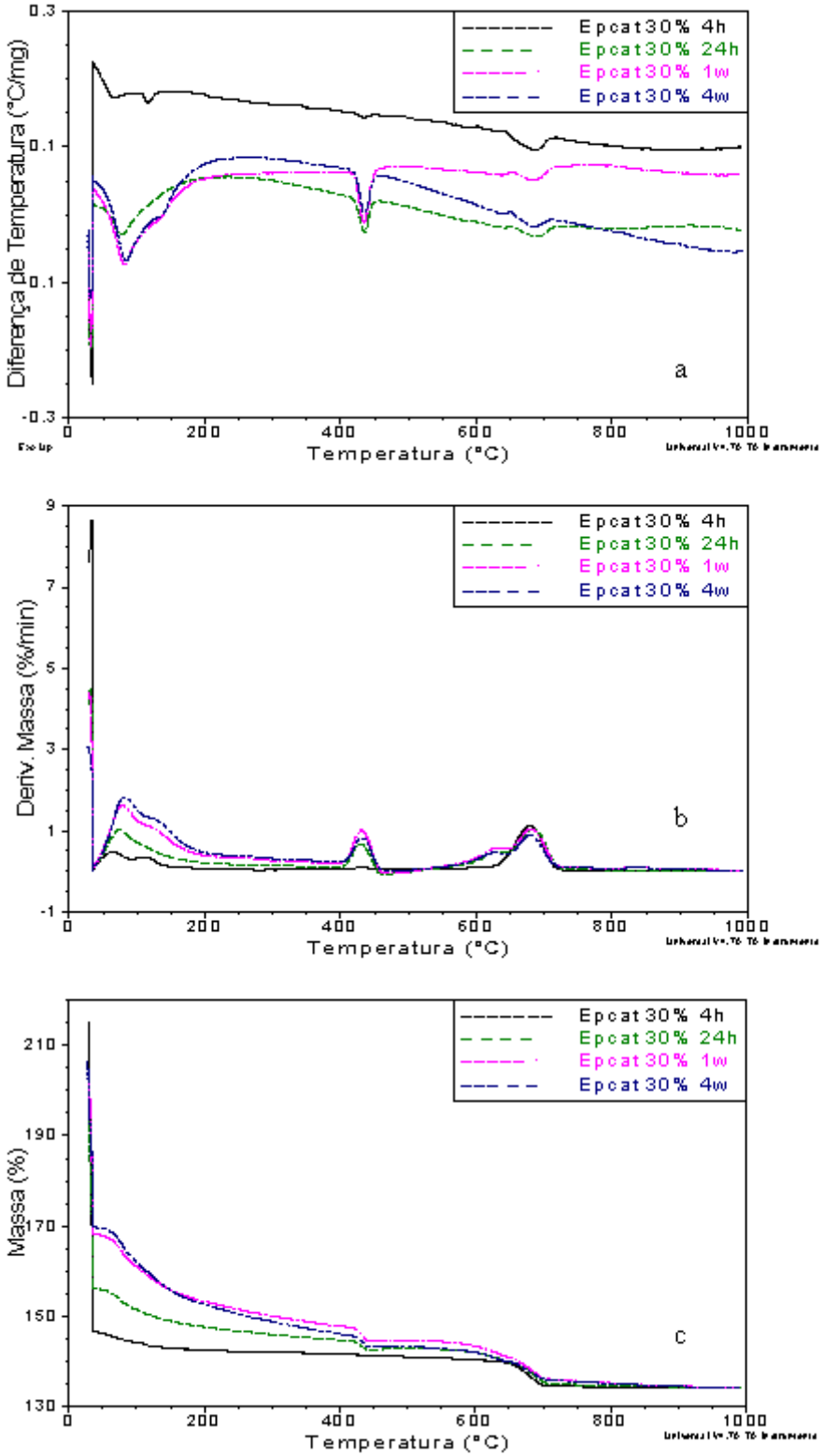


Figura 4.22: Curvas das amostras com 30% de substituição a diferentes tempos de hidratação em base à massa inicial de cimento (a) DTA, (b) DTG e (c) TG

A análise quantitativa dos produtos de hidratação e decomposição formados foi realizada a partir dos dados das curvas TG e DTG das Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22. Os cálculos e gráficos foram feitos em planilha eletrônica, nos quais subtraiu-se das perdas de massa em base à massa inicial de cimento, as perdas nessa base que cada matéria-prima original já perdia proporcionalmente ao seu teor na mistura em cada faixa de temperatura. Essas perdas foram medidas via respectivas curvas TG e DTG (do Epcat e do cimento).

As Figuras 4.23 a 4.26 apresentam para cada caso a variação dos teores em base à massa inicial de cimento, de água total combinada, água liberada na decomposição da tobermorita e etringuita, água da decomposição de outras fases formadas e de hidróxido de cálcio calculado estequiométricamente a partir do teor de água de sua desidroxilação.

Analisando a Figura 4.23 observa-se que a presença de Epcat aumenta a formação de produtos hidratados, uma vez que, conforme aumenta o grau de substituição do cimento pelo mesmo, aumenta o teor de água total combinada. Entretanto, para 10% de substituição observa-se que a curva está muito próxima da curva 0% indicando que 10% de substituição do Epcat não é aparentemente suficiente para aumentar significativamente a quantidade de produtos de hidratação.

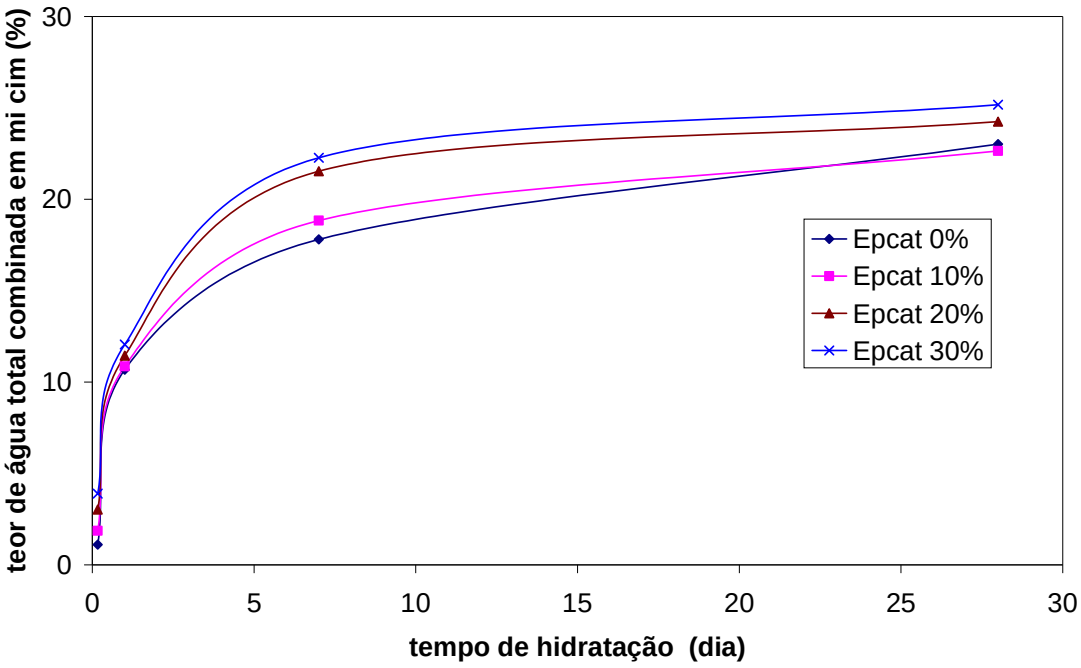


Figura 4.23: Variação do teor de água total combinada das pastas com diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento

A Figura 4.24 apresenta a variação do teor da água da decomposição da tobermorita e etringuita. Observa-se que ela apresenta praticamente o mesmo comportamento da água total combinada. O mais importante é que ela indica que os efeitos da presença do Epcat nas reações de hidratação vistos nas curvas NCDTA, para os primeiros tempos de reação, onde a maior presença do resíduo catalítico forma mais produtos hidratados (Figura 4.12), mantem-se para os maiores tempos de reação de hidratação.

A Figura 4.25 que apresenta a variação do teor de água perdida pela desidratação de outras fases durante as análises, evidencia também que o aumento da substituição de cimento por Epcat aumenta o teor de formação de outros produtos.

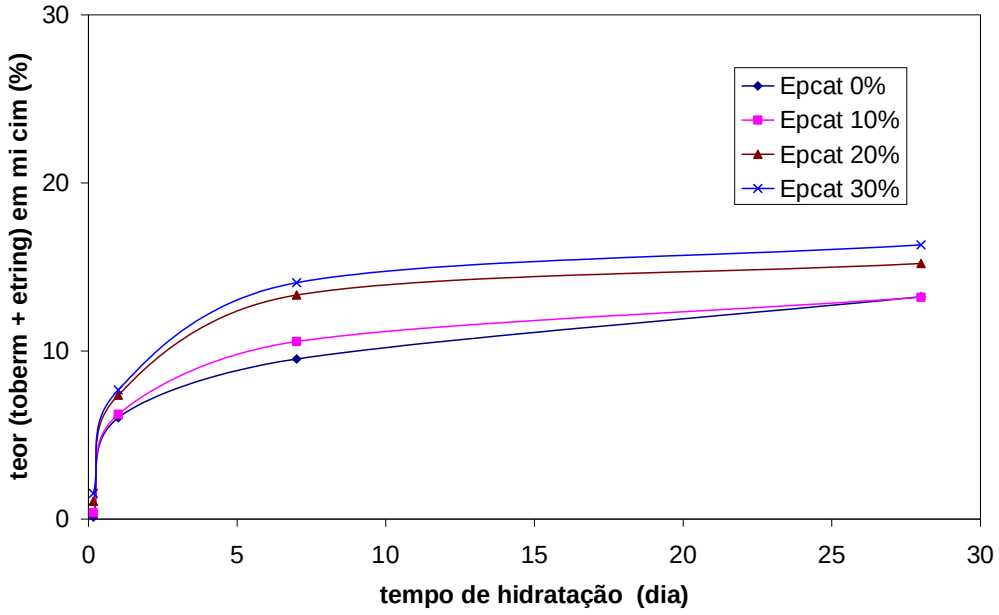


Figura 4.24: Variação do teor de água de decomposição de tobermorita mais etringuita das pastas com diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.

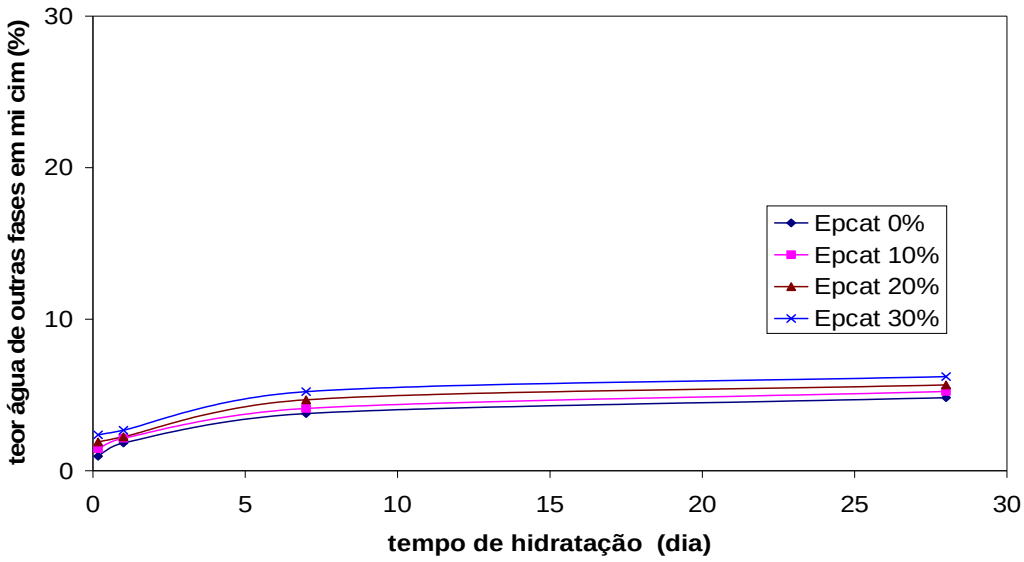


Figura 4.25: Variação do teor de água de outras fases formadas das pastas com diferentes graus de substituição em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento

A Figura 4.26 apresenta a variação do teor de hidróxido de cálcio nas pastas. Esse resultado também mostra que, para maiores tempos de reação, ocorre mesmo comportamento do que o visto nas curvas NCDTA para o teor de hidróxido de cálcio nos primeiros estágios de hidratação, pois observa-se que quanto maior o grau de substituição de cimento por Epcat menor o teor de hidróxido de cálcio na amostra por massa de cimento presente, apesar do teor de tobermorita e etringuita aumentar (Figura 4.24). Esse fato indica que o hidróxido de cálcio é mais consumido quanto maior a ação pozolânica do Epcat.

Observa-se também que nas pastas com substituição após sete dias de hidratação, há uma taxa de consumo de hidróxido de cálcio maior em todos os casos, mais evidenciado para o caso de 30% de substituição, visto haver maior massa de Epcat presente. O fato da maior taxa de consumo de hidróxido de cálcio ser evidenciada a partir do sétimo dia, deve-se ao fato de que a taxa de formação do hidróxido de cálcio entre o sétimo e 28o dia, conforme visto na Figura 4.26 para o caso 0%, é bem menor do que nos primeiros sete dias, e também menor do que a taxa de consumo do hidróxido para os casos de substituição.

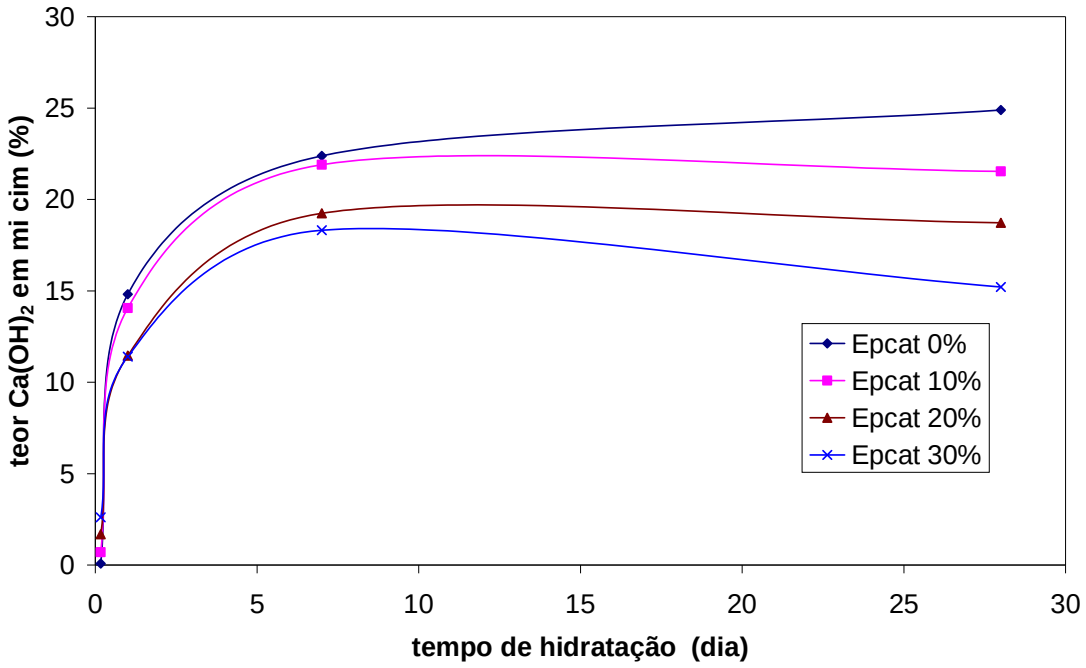


Figura 4.26: Variação do teor de hidróxido de cálcio das pastas com diferentes substituições em função do tempo de hidratação em base à massa inicial de cimento.

A Figura 4.27 mostra a correlação do consumo de hidróxido de cálcio por massa inicial de cimento em função do grau de substituição deste por Epcat aos 28 dias de hidratação. O ótimo coeficiente correlação obtido indica que neste tempo de hidratação o consumo de hidróxido é diretamente proporcional ao grau de substituição do Epcat para a faixa estudada.

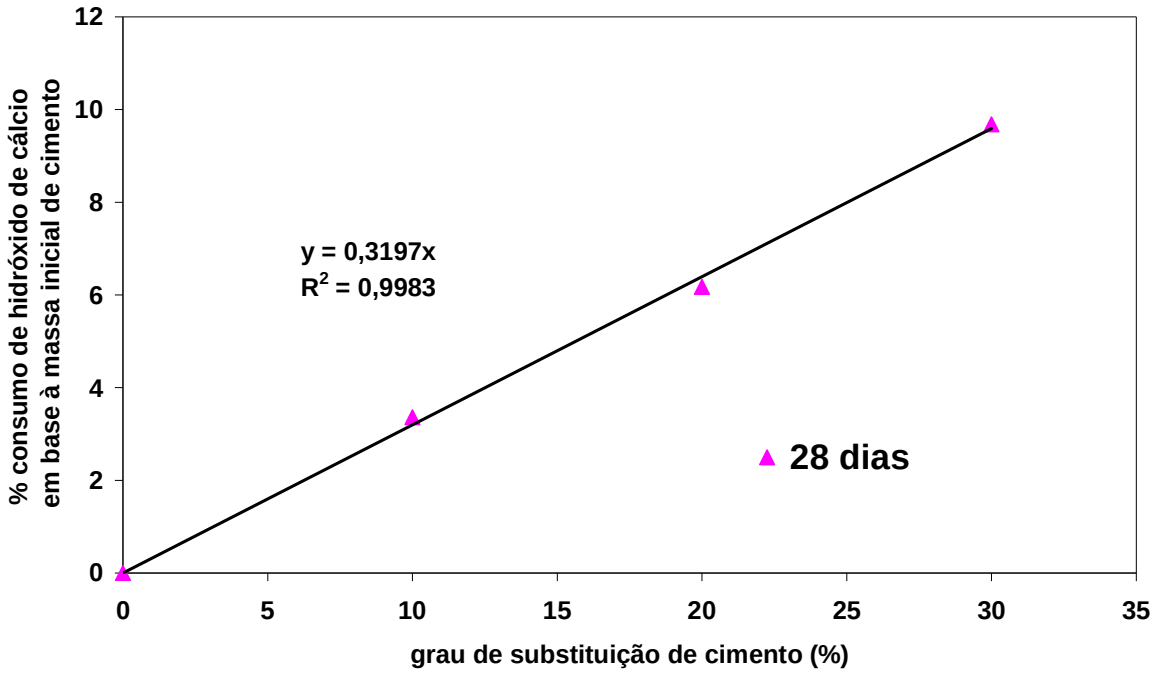


Figura 4.27: Consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias nas pastas contendo Epcat

4.2.3) Ensaio de Lixiviação

Foram feitos ensaios de lixiviação após 28 dias de hidratação das amostras utilizadas no NCDTA. Tendo em vista o impacto ambiental, os elementos analisados no ensaio de lixiviação foram níquel (Ni) e vanádio (V) que são metais pesados que estão presentes de forma mais significativa no rejeito catalítico. A tabela 4.3 apresenta os resultados da lixiviação.

Tabela 4.3: Resultados do ensaio de lixiviação das amostras a diferentes graus de substituição

Amostra	Ni ($mg.L^{-1}$)	V ($mg.L^{-1}$)	Limite máx Pb ($mg.L^{-1}$)
Epcat 0%	0,01	< 0,003	0,1
Epcat 10%	< 0,002	< 0,003	0,1
Epcat 20%	< 0,002	0,012	0,1
Epcat 30%	< 0,002	0,096	0,1

Por não haver limites máximos para esses elementos na norma brasileira, utilizou-se como referência o metal pesado que possui menor limite máximo permitido, segundo a mesma norma, para efeito de comparação.

Observa-se que para o elemento Ni ao substituir-se cimento por catalisador gasto sua concentração no extrato lixiviado diminui em relação à amostra sem substituição, indicando que a solidificação e estabilização foi eficaz para este elemento. Já para o caso do V, conforme se aumenta a substituição do cimento por catalisador, aumenta-se a concentração deste no extrato lixiviado, entretanto essas concentrações são mais baixas que a do Pb não conferindo risco ambiental. Desta forma, conclui-se que este resíduo após solidificação e estabilização com cimento não confere risco ambiental.

4.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão

A análise de resistência à compressão foi realizada conforme o método descrito em 3.2.2.4. A Figura 4.28 apresenta o resultado da resistência à compressão em função do grau de substituição de cimento.

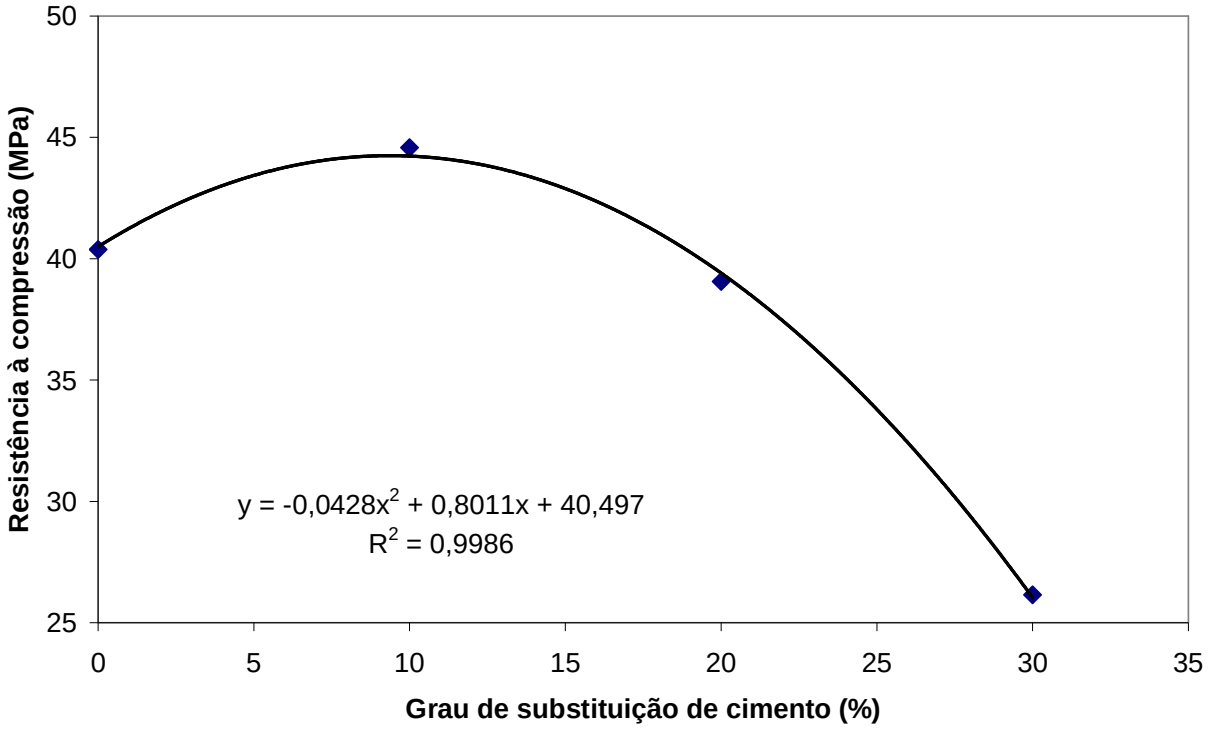


Figura 4.28: Resistência à compressão das amostras a diferentes graus de substituição

Como já dito em 2.3.1, o C_3S é maior responsável pela resistência à compressão após 28 dias de hidratação. Na Figura 4.17, observou-se que conforme se aumenta o grau de substituição a quantidade de C_3S diminui, entretanto o resultado da resistência à compressão (Figura 4.28) mostra que em 10% de substituição a resistência à compressão é melhorada indicando que nessas substituições não é apenas a quantidade de C_3S o determinante da resistência, outros fatores também influenciam como o empacotamento da mistura e a formação de outros produtos hidratados.

Provavelmente, até 10% de substituição os produtos de hidratação do resíduo ficaram distribuídos na matriz cerâmica da pasta de tal forma que possibilitaram um maior empacotamento aumentando a resistência, ou mesmo, 10% de substituição tenha sido a quantidade máxima dentre as substituições estudadas que o resíduo reagiu na presença de areia, e acima desse grau de substituição a quantidade não reagida de resíduo na presença de areia pode ter apenas proporcionado apenas um efeito *filer* (físico) diminuindo a resistência global (GONÇALVES, 2005) ou mesmo reagindo, não teria ocorrido o mesmo grau de empacotamento que os produtos finais presentes no caso 10% proporcionaram.

A curva da Figura 4.28 permite ainda identificar o grau de substituição em que a resistência é máxima. Derivando a curva y = -0,0428x2 + 0,8011x + 40,497 e igualando a sua derivada a zero, obtêm-se como grau de substituição, 9,35%, ou seja, o valor máximo de resistência à compressão se dá na substituição de 9,35% da massa de cimento por Epcat.

O resultado da resistência à compressão mostra que o objetivo principal foi alcançado, visto que para todas as substituições estudadas a resistência foi maior que 0,35 MPa , resistência mínima recomendado pela EPA (Hills e Pollard, 1997; Malviya e Chaudhary, 2006) indicando que o resíduo sólido após estabilizado na matriz de cimento confere uma resistência mecânica muito superior à mínima necessária para sua disposição em aterros.

Por outro lado, o resultado mostra ainda que a mistura Epcat e cimento para os graus de substituição estudados pode ser aplicada para composição de argamassas para assentamento e revestimento de parede e teto, visto que atende ao requisito mínimo de 8MPa de resistência após 28 dias preconizado na NBR13281 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos. Porém, é importante ressaltar, que somente a resistência à compressão não basta para determinar essa aplicação, teria que ser verificado também, segundo a mesma norma, a capacidade de retenção de água e o teor de ar incorporado das amostras.

Da mesma forma, observa-se que até um grau de substituição de 17% a resistência mecânica do produto após solidificação e estabilização apresenta resistência igual ou superior ao caso sem adição de Epcat, o que sugere que, os produtos assim solidificados podem ser considerados para outros usos em construção civil, observados outros ensaios necessários para estas outras aplicações.

CAPÍTULO 5: Conclusões e Sugestões para futuros trabalhos

5.1 Conclusões

A técnica de solidificação e estabilização é eficaz para o tratamento da fração de finos do catalisador gasto da Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado de uma refinaria de petróleo, transformando um resíduo perigoso em um não perigoso.

Através da técnica de análise térmica não convencional (NCDTA) pode-se observar o efeito deste resíduo nas primeiras 24h de hidratação. Quanto maior o grau de substituição do rejeito catalítico maior a formação de etringuita e maior o efeito de aceleração das reações de hidratação do silicato tricálcico.

A deconvolução das curvas NCDTA normalizadas mostrou ser uma ferramenta muito importante para a mais correta quantificação e análise das principais etapas de transformação e hidratação dos produtos estudados nos primeiros períodos de hidratação.

Através da aplicação da deconvolução das curvas NCDTA pode-se verificar que nos primeiros estágios de hidratação, a etringuita e a tobermorita possuem uma relação inversa de formação em função do grau de substituição, sendo linearmente crescente a da primeira e decrescente segundo função polinomial de segundo grau para a tobermorita.

A energia liberada acumulada calculada a partir das curvas NCDTA normalizadas evidencia que o residuo estudado (Epcat) possui atividade pozolânica e que aumenta com o grau de substituição, fato também mostrado após deconvolução das respectivas curvas.

Dados de análises por termogravimetria e análise térmica diferencial em base à massa inicial de cimento, mostraram que a quantidade de produtos hidratados aumenta com o aumento do grau de substituição e com o tempo de hidratação. Verificou-se que, a exemplo do que ocorreu nos primeiros estágios de hidratação, a maior atividade pozolânica ocorre entre o sétimo e vigésimo oitavo dias de hidratação para todos os casos de substituição, sendo maior esta atividade no caso de 30% de substituição do cimento por Epcat, fato que foi confirmado pela maior taxa de consumo de hidróxido de cálcio nesse período, quando comparado com os dados da amostra controle sem substituição de cimento.

O resultado de lixiviação mostrou que a substituição parcial do cimento por resíduo catalítico em qualquer dos casos estudados não confere risco ambiental.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que o resíduo após solidificação e estabilização com cimento nos graus de substituição estudados, pode ser disposto em aterro industrial, pois apresentou resistência à compressão superior a 0,35 MPa.

Os resultados de resistência à compressão mostram ainda um potencial uso para este rejeito após solidificado, por apresentar, nos graus de substituição estudados, resistência à compressão superior a 8MPa, podendo ser assim aplicado na composição de argamassas para assentamento e revestimento de parede e teto.

Outro fato importante, é que até por volta de 17% de substituição de cimento por Epcat a resistência mecânica fica igual ou maior do que a do controle (0% de substituição) indicando que até essa porcentagem de substituição o rejeito catalítico promove resistências mecânicas finais que possibilitam sua aplicação em obras não estruturais da própria refinaria bem como ser vendido para a cimenteira para a fabricação de cimento resolvendo o problema desse passivo ambiental.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

- Realizar estudos de Epcat em substituição parcial ao cimento em argamassas.
- Realizar estudo com o Epcat regenerado após etapa de eliminação do coque ainda nele residual assim como outros estudos de aplicação.
- Realizar estudos de solidificação/estabilização simultâneos de Ecat e Epcat

CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. Boletim Técnico – Guia básico de utilização de cimento Portland. 7ed. São Paulo, 28p. 2002.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004—Resíduos Sólidos: Classificação, maio 2004.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005— Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, maio 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7214 -- Areia normal para ensaio de cimento. 2012.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215 — Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão, dez. 1996.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11578—Cimento Portland Composto, jul. 1991.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13281— Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos, ago. 2001.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5752— Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento, jun. 1992.

ADERNE, R.S. Solidificação e Estabilização do Rejeito de Curtume com cimento de alto forno. 2005. 150f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)—Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=15699&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1342209273219>. Acesso em: 24jun. 2012.

ARAÚJO, L.S. Gerenciamento de Resíduos Sólidos em Refinarias de Petróleo. 2003. 253f. Dissertação(Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BAPTISTA, A.; Avaliação do Potencial de Recuperação de Metais de Catalisadores Equilibrados Através da Técnica de Remediação Eletrocinética. 2005. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2005. Disponível em: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/2583/DISSERTACAO%20VERSAO%20FINAL%20ADALBERTO%20BAPTISTA.pdf?sequence=1>. Acesso em: 24 jul. 2012.

BAPTISTA, C.M.L.A.; CERQUEIRA, H.S.; MOREIRA, E.M.; MANSUR, A.L.; Boletim Técnico Petrobras, Rio de Janeiro, v. 45 (3/4), p. 284-293, jul./dez, 2002.

BRASIL, N.I.; ARAÙJO, M.A.S.; SOUZA, E.C.M. Processamento de Petróleo e Gás.LTC. 2012.

BRITO, A.L.F.; SOARES, S.R. Necessidade de Normas e Critérios para Avaliar e Dispor Resíduos Estabilizados por Solidificação. I Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos Industriais.2004.Disponível em: http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/BB40C32754CCC45803256FF6004EC3B4/$File/NT000A71D2.pdf. Acesso em: 10jul. 2012.

CASTILHOS Jr, A.B.; AMARAL, C.V.; SOARES, S.R. Solidificação/Estabilização de Lodos Galvânicos(Metais Cromo e Zinco) em Matrizes de Cimento Portland. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/brasil/iii-068.pdf>. Acesso em: 13jul. 2012.

CHEN, H.L.; TSENG, Y.S.; HSU, K.C. Spent FCC Catalyst as a Pozzolanic Material for High-Performance Mortars. Cement & Concrete Composites, v.26. 657–664. 2004.

CHEREM DA CUNHA, A. L.; GONÇALVES, J. P.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J.; Effect of Metakaolin Pozzolanic Activity in the Early Stages of Cement Type II Paste and Mortar Hydration. Journal of Thermal Analysis And Calorimetry, v. 92,1, 115-119, 2008a.

CHEREM DA CUNHA, A. L.; GONÇALVES, J. P.; CARTLEDGE, F. K.; TOLEDO FILHO, R. D.; DWECK, J.; Evaluation of Metakaolin Pozzolanic Reactivity in Cement Pastes. Materials Science Forum, v. 591-593, 827-832, 2008b.

CHEREM DA CUNHA, A.L. Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico. 2012. 110f. Tese (Doutorado em Tecnologia de

Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CHEREM DA CUNHA, A.L. Estudo Por Análise Térmica da Atividade Pozolânica de Metacaulinita em Pastas e Argamassas de Cimento Portland Tipo II. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CHEREM DA CUNHA, A.L.; LEMOS, M.S.; METH, S.; GONÇALVES, J.P.; DWECK, J. A Study of the Particle Size Effect on the Pozzolanic Activity of an Equilibrium Catalyst. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011.

CREPLIVE, M.R. Remoção de Vanádio a Partir de Catalisadores Termodinamicamente Estáveis. 2008.104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2008.

DANTAS NETO, A.A.; GURGEL, A. Refino de Petróleo e Petroquímica. Disponível em: http://www.google.com.br/search?client=firefox-a&rls=org.mozilla%3Apt-BR%3Aofficial&channel=s&hl=pt-BR&source=hp&biw=&bih=&q=craqueamento+catalitico&btnG=Pesquisa+Google&oq=&aq=&aqi=&aql=&gs_l=#q=craqueamento+catalitico+em+leito+fluidizado&hl=pt-BR&client=firefox-a&rls=org.mozilla:pt-BR:official&channel=s&prmd=imvns&ei=oloNUJCoIoGo8AS2sJGzCg&start=10&sa=N&bav=on.2,or.r_gc.r_pw.r_qf.,cf.osb&fp=6b0135fe806c400c&biw=1024&bih=631. Acesso em: 23jul. 2012.

DWECK,J.; BUCHLER,P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Hydration of a Portland Cement Blended with Calcium Carbonate. Thermochimica Acta, v. 346.105-113. 2000.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; ADERNE, R.S.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K. Evaluating Cement Hydration by Non-Conventional DTA. An application to waste solidification. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 71. 821-827. 2003.

DWECK, J.; Cherem Da Cunha, A. L.; Pinto, C. A.; Gonçalves, J. P.; Büchler, P. M. Thermogravimetry on Calcined Mass Basis Hydrated Cement Phases and Pozzolanic Activity Quantitative Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, 1, 85-89. 2009.

DWECk, J.; FERREIRA DA SILVA, P. F.; BUCHLER,P.M.; Cartledge, F. K. Study by Thermogravimetry of the Evolution of Ettringite Phase During Type II Portland Cement Hydration. Jornal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 69, 79–186. 2002.

DWECK,J.; PINTO, C.A.; BUCHLER, P.M. Study of a Brasilian Spent Catalyst as Cement Aggregate by Thermal and Mechanical Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 92,1, 121–127. 2008.

EPA. Environmental Protection Agency. Guide to Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Wastes, U.S.SW872. 1980.

FREIRE, D.D. Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais. Apostila da disciplina Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Bioquímica-DEB, Escola de Química-EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FURIMSKY, E. Spent Refinery Catalysts: Environment, Safety And Utilization. Catalysis Today, v.30. 223-286. 1996.

GARCIA, L.P.; CRUZ, R.T.; BRAGANÇA, S.R. Uso Do Resíduo De Catalisador De Processo De Craqueamento Catalítico. Cerâmica, v.55. 145-150.2009. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/ce/v55n334/05.pdf. Acesso em: 24jul. 2012

GUILHERMINO, R.L Estudo De Laboratório De Um Resíduo Catalisador De Equilíbrio Para Utilizado Me Alvenaria Na Contrução Civil. 2008.164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível Em:http://www.engwhere.com.br/empreiteiros/guilhermino.pdf. Acesso em:24jul. 2012.

GONÇALVES, J.P. Desenvolvimento e Caracterização de Concretos de Baixo Impacto Ambiental Contendo Argila Calcinada e Areia Artificial. 2005. 273f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

HILLS, C.D.; POLLARD, S.J.T. Influence Of Interferences Effect On The Mechanical, Microstructural And Fixation Characteristics Of Cement Solidified Hazardous Waste Forms. J. Hazard. Mater. 52. 171–191. 1997.

HSU, K.;TSENG, Y.; KU, F.; SU,N. Oil Cracking Waste Catalyst As An Active Pozzolanic Material For Superplasticized Mortars. Cement and Concrete Research, v.31. 1815-1820. 2001.

INEA. Instituo Estadual do Meio Ambiente. Disponível em: http://www.inea.rj.gov.br/fma/gerenciamento-residuos-manifesto.asp. Acesso em: 23jun. 2012.

KARAMALIDIS, A.K.; VOUDRIAS, E.A. Cement-Based Stabilization/Solidification of Oil Refinery Sludge: Leaching Behavior of Alkanes and Pahs. Journal of Hazardous Materials 148. 122–135. 2007.

LAWRENCE, C.D. The Constitution and Specification of Portland Cements. Lea´s Chemistry of Cement and Concrete, 129-193, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

LEMOS, M.S.; LEONARDO, R.S.; DWECK,J. Determinação Do Teor De Coque Na Fração De Finos Do Catalisador Gasto De FCC. In: ENUTT, 2011, São Carlos. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2011.

LETZSCH, W. Fluid catalytic cracking. Handbook of Petroleum Processing. Springer, 6, 239-286; 2006.

LOMAS, M.G.; ROJAS, M.I.SP.; FRIAS, M. Pozzolanic Reaction Of A Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst In FCC-Cement Mortars. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 90. 443–447. 2007.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização De Polímeros: Determinação De Peso Molecular E Análise Térmica, E-papers, Serviços Editoriais Ltda, 257-258. 2001.

LUZ, A.B.D. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. no.68, 42p. 1994.

MACPHEE, D.E.; LACHOWSKI, E.E.; Cement Components And Their Phase Relations. In: Lea´S Chemistry Of Cement And Concrete, 95-129, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R. Factors Affecting Hazardous Waste Solidification/Stabilization: A Review. Journal of Hazardous Materials. 267-276. 2006.

MANN, R. Catalyst Deactivation By Coke Deposition: Approaches Based On Interactions Of Coke Laydown With Pore Structure. Catalysis Today , 37, 331-349, 1997.

MARIANO, J.B. Impactos Ambientais Do Refino De Petróleo. 2001. 279f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)—Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2001. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/jbmariano.pdf>. Acesso em: 13jul. 2012.

MARINHO, M.; KIPERSTOK, A. Ecologia Industrial e prevenção da poluição: uma contribuição ao debate regional. Bahia Análise e Dados, v.10. 271-279. 2001.

ODLER, I. Hydration, Setting And Hardening Of Portland Cement. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Ed., Edited by Peter C.Hewlett, New York. 1998.

PABLOS, M.J.; SICHIERI, P.E.; IZELI, R.L. Reutilização Do Resíduo Sólido Industrial,Constituído Por Areias De Fundição, Na Fabricação De Tijolos Maciços E Peças Decorativas. Revista de Pesquisa em Arquitetura e Urbanismo.112-125. 2009.Disponível em: <http://arquitetura.eesc.usp.br/revista_risco/Risco10-pdf/02_art10_risco10.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2012.

PACEWSKA, B.; WILIN'SKA, I.; BUKOWSKA, M.;NOCUN-WCZELIK, W. Effect Of Waste Aluminosilicate Material On Cement Hydration And Properties Of Cement Mortars. Cement and Concrete Research, v.32. 1823–1830. 2002.

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. 1773-1779. 1999.

PEDROSO, M.A; MYMRINE, V. Desenvolvimento De Cerâmica Refratária Utilizando Resíduos De Catalisadores Petroquímicos. Disponível em : http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/6/publicacoes/repositorio/trabalhos/02041223052011865.pdf. Acesso em: 24jul. 2012.

PERRAKI,T.; KAKALI,G.; KONTOLEON,F. The Effect Of Natural Zeolites On The Early Hydration Of Portland Cement. Microporous And Mesoporous Materials, v. 61.205-212. 2003.

PETROBRAS. http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/o-progresso-repensado.htm. Acesso em: 27jun. 2012.

PINHEIRO DA CUNHA, C.E.S.C. Gestão De Resíduos Perigosos Em Refinarias De Petróleo.2009.134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2009/carloseduardoSCanejodacunhaPEAMB_2009.pdf>. Acesso em: 13jul.2012.

PINTO, C.A.; BUCHLER, 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. 715-720. 2007.

PINTO, C.F. Estudo Da Estabilização Por Solidificação De Resíduos Contendo Metais Pesados. 2005. 229f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <http://ged1.capes.gov.br/CapesProcessos/919458-ARQ/919458_5.PDF>. Acesso em:13jul. 2012.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A.H. Handbook Of Thermal Analysis Of Construction Materials. Construction Materials Science and Technology Series. Noyes Publications, New York, U.S.A. 2002.

SCRIVENER, K.L.; FULLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA,G.; BERMEJO, E. Quantitative Study Of Portland Cement Hydration By X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis And Independent Methods. Cement and Concrete Research, v.34, 1541-1547. 2004.

SEBRAE. Manual de Gerenciamento de Resíduos. 2006.

SHA,W; O'Neill, E.A;GUO,Z. Differential Scanning Calorimetry Study Of Ordinary Portland Cement. Cement and Concrete Research, v.29. 1487-1489. 1999.

SMA. Secretaria do Meio Ambiente do Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.ambiente.sp.gov.br/agenda21.php. Acesso: 27jun. 2012

SOARES, R.W.; MENEZES, V.J.; FONSECA, V.A; DWECK, J. Characterization Of Carbonaceous Products By TG And DTA. J Therm Anal Calorim, 49, 657-661. 1997

SU, N.; FANG, H.; CHEN, Z.; LIU, F. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. Cement and concrete research, 30, 1773-1783. 2000.

SUN, D.; LI, X.Z; BRUNGS, M.; TRIMM, D. Encapsulation of Heavy Metals on Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst. Water Science and Technology, v.38, 211-217, 1998.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2ed. London: Thomas Telford. 1978.

TOCCHETTO, M.R.L. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais. Apostila do curso de Química Industrial. Departamento de Química –CCNE, Universidade Federal de Santa Maria. 2005. 97p. Disponível em: http://marta.tocchetto.com/site/?q=system/files/Gest%C3%A3o+Ambiental+-+Parte+1.pdf. Acesso em: 23jun. 2012.

WU, W.L.; WU, J.H.; HSU, K.; CHUNG; Yen, D.S. Subproducts Of Catalytic Fractionation Of Petroleum: Characteristics, Pozzolanic Activity And Its Effect On Mortar Properties. Cemento-Hormigon, v.74. 18-25. 2003.