UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico

Armando Lucas Cherem da Cunha

Orientadores: Prof. Dr. Jo Dweck (EQ/UFRJ) Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves (UFBa)

Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico

Armando Lucas Cherem da Cunha

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS.

APROVADA POR:

Prof. Jo Dweck, Dr. Eng.

Prof. Jardel Pereira Gonçalves, Dr. Eng.

Prof. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, Ph. D.

Prof. Lídia Yokoyama, D.Sc.

Prof. Elisabeth Ermel da Costa Monteiro, D. Sc.

Prof. Maria Luisa Aleixo Gonçalves, D.Sc.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D. Eng.

Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, Dr. Eng.

Rio de Janeiro, Fevereiro 2012.

C972c CUNHA, Armando Cherem da.

Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade de FCC como Material Pozolânico / Armando Lucas Cherem da Cunha. – 2012. xviii, 110 f.: il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Jo Dweck e Jardel Pereira Gonçalves

1. Rejeito catalítico. 2. Atividade pozolânica. 3. Análises Térmicas – Teses. I. Dweck, Jo (Orient.). II. Gonçalves, Jardel Pereira (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 660.2995

Primeiramente a Deus pela vida, aos meus pais pelo exemplo e dedicação e a minha irmã pelo apoio .

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Professor Dr. Jo Dweck pela orientação, incentivo, confiança e amizade ao longo da realização do trabalho.

Ao Professor Dr. Jardel Pereira Gonçalves pela orientação, apoio, críticas e sugestões ao longo do trabalho.

Ao Laboratório de Estruturas (COPPE/UFRJ) pelas análises de resistência a compressão.

Ao Professor Dr Sérgio Meth pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e EDS.

A Eng. Química Mariana Santos Lemos pela ajuda na preparação de amostras e análises.

A MSc Rosângela da Silva Leonardo pelas análises de fluorescência e distribuição granulo métrica.

Aos amigos do Laboratório Farmacêutico da Marinha pelo incentivo nos momentos mais difíceis desta jornada.

A todos que de alguma maneira me incentivaram e contribuíram para a realização deste estudo, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Durante o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), de frações pesadas de petróleo, o catalisador sofre processos reversíveis de desativação, devido à deposição de coque, e também processos irreversíveis como sinterização, colapso da estrutura cristalina e possível envenenamento por compostos metálicos da carga. Desta forma, o catalisador em uso é substituído parcialmente de forma contínua por outro virgem, de modo a manter sua atividade e em consequência, o percentual de conversão.

O catalisador descartado recebe o nome de catalisador de equilíbrio (ECAT), sendo que sua composição típica apresenta altos teores de alumina e sílica que lhe conferem a possibilidade de ser reutilizado como material pozolânico.

Desta forma, a presente Tese, avaliou a pozolanicidade do ECAT estudando a influência de substituição em diversos teores do cimento no processo de hidratação e na resistência à compressão dos materiais formados, assim como a influência do ECAT moído e de frações com tamanho de partículas diferentes do rejeito em sua pozolanicidade, além do possível impacto ambiental gerado pelo uso de um resíduo industrial em substituição parcial de cimento.

Os resultados mostram que a ação pozolânica química é favorecida quando a amostra apresenta maior superfície específica, assim como, quando o ECAT tem faixa de tamanhos de partículas mais próxima à do cimento, o que permite uma melhor mistura e maior contato com as partículas de cimento e seus produtos de hidratação.

Já o índice de atividade pozolânica, caracterizado por propriedades mecânicas finais, após ocorrer atividade pozolânica química, é muito mais dependente da compatibilidade entre faixas de tamanho de partículas do ECAT utilizado e do cimento. Estas condições favorecem o grau de compactação inicial das misturas, diminuição de vazios entre partículas e a resistência mecânica final após a ação pozolânica.

Os resultados experimentais indicam que a moagem do ECAT avaliado na presente Tese é fundamental para que o mesmo seja aceito e usado como material pozolânico, não apenas do ponto de vista químico, como também do ponto de vista mecânico, atendendo especificações definidas para aplicações com cimento.

ABSTRACT

During Fluid Catalytic Cracking (FCC) of heavy oil fractions, the catalyst not only suffers the reversible deactivation due to coke formation but also irreversible processes take place such as the sintering, collapse of the crystalline structure and possible poisoning by metallic compounds. In order to keep the activity of the catalyst and consequently the conversion yield, the catalyst that is being used is replaced partially and continuously by raw catalyst.

The discarded catalyst receives the denomination of equilibrium catalyst (ECAT). This exausted material presents in its composition typically high concentrations of silica and alumina, which give to it the possibility to be used as a pozzolanic material.

This way, in the present Thesis, its pozzolanicity was evaluated by studying the influence of the substitution in different degrees of cement by this catalytic residue on the hydration process and on the compressive strength of the formed materials, as well as, the influence of milled ECAT and of different particle size fractions of the residue on its pozzolanicity, besides the possible environmental impact generated by the use of an industrial residue in substitution to cement.

The results show that the chemical pozzolanic activity is enhanced when the sample presents a higher specific surface, as well as, when ECAT particles have a size distribution more similar to that of the cement, which allows a better mixture and a higher contact with cement particles and their hydrated products.

However, the pozzolanic activity index, characterized by final mechanical properties, after chemical pozzolanic activity has occurred, it is much more dependent on the compatibility among particle size distribution of ECAT and the cement. These conditions enhance the initial compaction degree of the mixtures, decreasing void spaces among particles and the final mechanical resistance after pozzolanic action.

Experimental results indicate that the milling of the ECAT evaluated in the present Thesis it is fundamental in order to be accepted and used as a pozzolanic material, not only by chemical point of view, but also by mechanical point of view, to attend specifications defined for applications with cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Unidade básica de FCC7
Figura 2.2 – Produção nacional de petróleo no Brasil e estimativas para 2013 e 2020.
Fonte: adaptado de Petrobras 2009
Figura 3.1 – Esquema do aparelho NCDTA
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do cimento CP II F 3240
Figura 4.2 – Curvas TG / DTG/ DTA de cimento Portland41
Figura 4.3 - Distribuição granulométrica do catalisador virgem e do ECAT43
Figura 4.4- Curvas TG/DTG/DTA do catalisador virgem
Figura 4.5 – Curvas TG/DTG e DTA do catalisador de equilíbrio44
Figura 4.6 – Análises TG / DTG / DTA da areia padrão
Figura 4.7 - Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do catalisador de
equilíbrio e do cimento46
equilíbrio e do cimento

Figura 4.18- MEV do cimento. Aumento de 1000x	50
Figura 4.19 – MEV do cimento. Aumento de 2000x	50
Figura 4.20- MEV do cimento. Aumento de 4000x	50
Figura 4.21– Análise EDS do catalisador virgem.	51
Figura 4.22– Análise EDS do ECAT.	52
Figura 4.23 – Curvas NCDTA originais para as amostras.	53
Figura 4.24 – NCDTA normalizado das amostras de pastas	54
Figura 4.25 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT0%	56
Figura 4.26 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT10%	56
Figura 4.27 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT20%	56
Figura 4.28 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT30%	57
Figura 4.29 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT40%	57
Figura 4.30 - Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante as etapas de hidrat	ação
de C ₃ A e C ₃ S nas amostras contendo diferentes percentuais de substituição de E	CAT
por cimento	58
Figura 4.31 – Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 0% em base à n	assa
inicial de cimento.	59
Figura 4.32 – Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 10% em base à r	nassa
inicial de cimento.	60
Figura 4.33 – Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 20% em base à	massa
inicial de cimento.	60
Figura 4.34 – Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 30% em base à	massa
inicial de cimento.	61
Figura 4.35 – Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 40% em base à r	nassa
inicial de cimento.	61

Figura 4.36 - Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água
livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 0%62
Figura 4.37 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água
livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 10%64
Figura 4.38 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água
livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 20%64
Figura 4.39 - Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água
livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 30%65
Figura 4.40 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água
livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 40%65
Figura 4.41 - Percentual de hidróxido de cálcio consumido estimado pela atividade
pozolânica do catalisador residual, em função do grau de substituição de cimento após
1, 7 e 28 dias
Figura 4.42 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica de corpos de prova com
diferentes percentuais de cimento por ECAT67
Figura 4.43 – Distribuição granulométrica do ECAT moído
Figura 4.44 – Distribuição de partículas do ECAT70
Figura 4.45 – MEV do ECATg. Aumento de 500x
Figura 4.46 – MEV do ECATg. Aumento de 1000x72
Figura 4.47 – MEV do ECATg. Aumento 2.000x
Figura 4.48 – MEV do ECATg. Aumento de 4.000x72
Figura 4.49 – MEV do ECATg. Aumento 8.000x
Figura 4.50 – MEV da fração ECATf. Aumento de 500x
Figura 4.51-MEV da fração ECATf. Aumento de 1000x73
Figura 4.52 – MEV da fração ECATf. Aumento de 5000x

Figura 4.53-MEV da fração ECATf. Aumento de 4000x73
Figura 4.54 – MEV da fração ECATf. Aumento de 8000x
Figura 4.55 – MEV da fração ECATm. Aumento de 500x74
Figura 4.56 – MEV da fração ECATm. Aumento de 1000x74
Figura 4.57 – MEV da fração ECATm. Aumento de 2000x74
Figura 4.58 – MEV da fração ECATm. Aumento de 4000x74
Figura 4.59 – MEV da fração ECATm. Aumento de 8000x74
Figura 4.60 – MEV da fração ECATc. Aumento de 500x75
Figura 4.61 – MEV da fração ECATc. Aumento de 1000x75
Figura 4.62 – MEV da fração ECATc. Aumento de 2000x75
Figura 4.63 – MEV da fração ECATc. Aumento de 8000x75
Figura 4.64 – MEV da fração ECATc. Aumento de 16000x75
Figura 4.65 – Análise EDS para as amostra ECATg76
Figura 4.66 – Análise EDS para as amostra ECATf76
Figura 4.67 – Análise EDS para as amostra ECATm
Figura 4.68 – Análise EDS para as amostra ECATc77
Figura 4.69– Análise IAP para as amostras ECAT e ECATg79
Figura 4.70 – NCDTA originais pra as frações analisadas e para o ECATg80
Figura 4.71 – NCDTA normalizadas para as frações analisadas e para o ECATg80
Figura 4.72 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECATf81
Figura 4.73 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT m
Figura 4.74 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT c
Figura 4.75 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECATg
Figura 4.76 – Energia envolvida durante as primeiras 72 horas do processo de
hidratação de C ₃ A e C ₃ S nas amostras ECATc, ECATm, ECATf e ECATg82

Figura 4.77 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATf
Figura 4.78 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATm
Figura 4.79 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATc85
Figura 4.80 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATg85
Figura 4.81 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita,87
hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT f
Figura 4.82 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita,87
hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT m87
Figura 4.83 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita,
hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT c
Figura 4.84 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita,88
hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT g
Figura 4.85 – Consumo percentual de Ca(OH) ₂
Figura 4.86 – Resultado dos ensaios de resistência mecânica

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Teores dos componentes do cimento Portland pozolânico
Tabela 2.2 - Exigências físicas e mecânicas do cimento Portland pozolânico
Tabela 2.3 – Exigências químicas do cimento Portland pozolânico
Tabela 4.1 – Composição química em óxidos e algumas propriedades físicas do cimento utilizado
Tabela 4.2 – Resultados das análises de fluorescência de raios X nas amostras de catalisador e ECAT42
Tabela 4.3 – Dados da literatura de resistência mecânica de corpos de prova contendo diferentes teores de substituição de cimento por resíduos catalíticos diversos
Tabela 4.4 – Cálculos de percentual de resistência em relação à referência para as amostras com frações distintas de ECAT91
Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de lixiviação92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABRATEC Associação Brasileira de Análises Térmicas e Calorimetria.
- BET Método de análise de área superficial específica.
- DNPM Departamento Nacional da Produção Mineral.
- DSC Calorimetria exploratória diferencial.
- DTA Análise térmica diferencial.
- DTG Termogravimetria derivada.
- ECAT Catalisador de equilíbrio.
- EDS Energia dispersiva de raios X.
- EPCAT Catalisador gasto separado por precipitador eletrostático.
- FCC Fluid Catalytic Cracking ou craqueamento catalítico em leito fluidizado.
- IAP Índice de atividade pozolânica.
- MEV Microscopia eletrônica de varredura.
- NBR Norma brasileira, preconizada pela ABNT.
- NCDTA Análise térmica diferencial não convencional.
- TG Termogravimetria.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos gerais e específicos	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Breve histórico dos Catalisadores de Craqueamento em Leito Fluidizado	4
2.2 Zeólitas	5
2.3 O processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado - FCC	6
2.4 Produção brasileira de petróleo e a demanda por catalisadores de FCC	8
2.5 Pozolanas e cimentos pozolânicos	- 10
2.6 Avaliação da atividade pozolânica	- 12
2.7 Propriedades pozolânicas de resíduos catalíticos	- 15
2.8 Reaproveitamento de catalisadores de equilíbrio	- 18
2.9 Componentes do clinquer de cimento Portland	- 19
2.10 Hidratação de cimento Portland	- 20
2.11 Hidratação de cimento Portland parcialmente substituído por catalisador de equilíbrio	24
2.12 Redução de emissões de CO ₂ na indústria de cimento	- 24
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Materiais	- 26
3.1.1 Cimento Portland	- 26
3.1.2 Catalisador e Catalisador de equilíbrio (ECAT)	- 26
3.2 Métodos	- 27
3.2.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	27

3.2.1.1 Caracterização das matérias primas por análise térmica diferencial (DTA),
termogravimetria (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) 27
3.2.1.2 Análise do calor específico (cp) do cimento Portland e ECAT por calorimetria
exploratória diferencial (DSC) 27
3.2.1.3 Caracterização do cimento, catalisador e ECAT por microscopia eletrônica de
varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS) 28
3.2.1.4 Caracterização do catalisador e do ECAT por fluorescência de raios X 28
3.2.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO EM MASSA DE
CIMENTO POR ECAT 29
3.2.2.1 Análise de pozolanicidade por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA)
das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento 29
3.2.2.2 Análise da pozolanicidade dos produtos de hidratação por DTA, TG e DTG das
amostras contendo ECAT em substituição ao cimento 31
3.2.2.3 Ensaio de resistência à compressão das amostras contendo ECAT em substituição ao
cimento 33
3.2.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DO ECAT MOÍDO E DA INFLUÊNCIA DO
TAMANHO DE PARTÍCULA NA POZOLANICIDADE DO REJEITO
CATALÍTICO35
3.2.3.1 Moagem e avaliação da distribuição granulométrica do ECAT 35
3.2.3.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura, EDS e análise de área
superficial BET 35
superficial BET 35 3.2.3.3 Análise do Índice de Atividade Pozolânica (IAP) 36
superficial BET 35 3.2.3.3 Análise do Índice de Atividade Pozolânica (IAP) 36 3.2.3.4 Análise de pozolanicidade por NCDTA 37
 superficial BET

3.2.3.7 Análise de lixiviação 38
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES40
4.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS40
4.1.1 Cimento Portland 40
4.1.2 Catalisador de equilíbrio (ECAT) e catalisador virgem 42
4.1.3 Areia 45
4.1.4 Análise do calor específico (cp) do cimento Portland e do ECAT por calorimetria
exploratória diferencial (DSC) 46
4.1.5 Caracterização do cimento, catalisador e ECAT por MEV e BET 47
4.1.6 Análise do catalisador e ECAT por EDS 51
4.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE SUBSTITUIÇÃO EM MASSA DE
CIMENTO POR ECAT52
4.2.1 Análise de pozolanicidade por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA)
das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento 52
4.2.2 Deconvolução das curvas NCDTA normalizadas 55
4.2.3 Análise da pozolanicidade dos produtos de hidratação por DTA, TG e DTG das
amostras contendo ECAT em substituição ao cimento 58
4.2.4 Ensaio de resistência à compressão das amostras contendo ECAT em substituição ao
cimento 66
4.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MOAGEM E DO TAMANHO
DE PARTÍCULA NA POZOLANICIDADE DO REJEITO CATALÍTICO70
4.3.1 Moagem e avaliação da distribuição granulométrica do ECAT 70
4.3.2 Caracterização do ECAT moído e das frações peneiradas por microscopia eletrônica de
varredura 71
4.3.3 Análise por EDS 76

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
5.2 Sugestões	94
5.1 Conclusões	92
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	92
4.3.9 Análise de lixiviação	91
4.3.8 Análise de resistência mecânica	89
4.3.7 Análise de pozolanicidade por DTA, TG e DTG	83
4.3.6 Deconvolução das curvas NCDTA normalizadas	81
4.3.5 Análise de pozolanicidade por NCDTA	79
4.3.4 Análise de índice de atividade pozolânica (IAP) para o ECAT e ECATg	78

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Em 2003, foram identificadas no Brasil novas províncias de óleo de excelente qualidade, gás natural e condensado, permitindo que o perfil das reservas brasileiras, predominantemente de óleo pesado e de menor valor econômico, começasse a mudar para um perfil de maior valor no mercado mundial, além de possibilitar ao país sua autossuficiência em relação ao petróleo. A produção de petróleo no Brasil ultrapassou a marca de dois milhões de barris por dia em 2009 e estima-se para 2020 uma produção próxima a quatro milhões de barris diários (Petrobras, 2009).

Com o aumento da produção nacional de petróleo ao longo das décadas, a demanda por catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado tem aumentado significativamente. No Brasil, cerca de 30 mil toneladas por ano de zeólitas sintéticas são utilizadas no processo de craqueamento (Bôas, 2009).

Os catalisadores utilizados na maioria das unidades de craqueamento de petróleo no mundo são formados por zeólitas ou outros compostos de sílica-alumina. O consumo de catalisador gera quantidade equivalente de rejeito catalítico, e assim a possibilidade de reutilização deste rejeito tem despertado o interesse dos pesquisadores devido aos aspectos ambientais e econômicos envolvidos.

A refinaria, que é identificada como a produtora do resíduo, é responsável pela sua destinação seja para ser vendido ou enviado a aterro industrial de forma a não haver qualquer dano ou inconveniente à população e ao meio ambiente (Milaré, 2001; Souza, 2000).

A presente pesquisa visa o desenvolvimento de tecnologia para nova aplicação do catalisador residual de unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking* – FCC) como material pozolânico em substituição parcial ao cimento, alternativa de uso que proprociona um maior valor agregado do mesmo. Atualmente o resíduo catalítico é depositado em aterros ou vendido para cimenteiras onde é coprocessado nos fornos, junto aos calcários e argilas sendo fonte de sílica e alumina que compõem o clinquer.

Estima-se que a indústria de cimento seja responsável por cerca de 7% da emissão mundial de CO₂, contribuindo significativamente para o aquecimento global. As emissões de

 CO_2 na produção de cimento Portland estão associadas principalmente ao processo de calcinação do carbonato de cálcio e ao consumo de energia pela queima de combustíveis. (Malhorta, 1999; Ali et al., 2011).

Com a entrada em vigor do Protocolo de Quioto no ano 2005, foram intensificadas as pesquisas que buscam alternativas para a redução das emissões associadas à produção de cimento Portland. O acordo assinado em Quioto, no Japão em 1997, estabelecia para os países membros, limites compulsórios para a emissão de gases (MCT, 2006).

Os países industrializados desenvolvidos precisavam diminuir em 5,2% os seus níveis de emissões em relação ao ano de 1990, sendo que esta meta deve ser cumprida entre 2008 e 2012. Os cortes poderiam ser feitos diretamente, ou através da compra de créditos de carbono que são financiamentos em outros países de atividades que reduzam as emissões. Os demais países que assinaram o acordo, e que constam como países em desenvolvimento como o caso do Brasil, não possuíam metas de redução estabelecidas, porém são incentivados a reduzirem suas emissões através do comércio de carbono previsto (MCT, 2006).

Em dezembro do ano passado, foi aprovado na África do Sul durante a 17^a Convenção de Mudança Climática da ONU (COP-17, 2011) um prorrogamento do protocolo de Quioto, mas agora sem metas estabelecidas, o que constitui um claro retrocesso. Porém, pela primeira vez na história chegou-se a um acordo que inclui países divergentes, como os Estados Unidos e a China, para se estabelecer um novo protocolo que seria aprovado em 2015 e entraria em vigor em 2020, com metas de redução de emissões para todos os países industrializados desenvolvidos e em desenvolvimento (COP-17, 2011).

1.2 Objetivos gerais e específicos

A presente tese tem como objetivo geral a avaliação da potencialidade de uso de catalisador residual, descartado de unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de refinaria de petróleo do estado do Rio de Janeiro, como material pozolânico em substituição parcial ao cimento Portland tipo II.

Visando a aplicação do processo em escala industrial, e um maior domínio das propriedades do rejeito como aditivo de cimento, tem-se como objetivos específicos:

Caracterizar o rejeito catalítco através de ensaios distintos.

Avaliar o efeito da substituição de cimento por rejeito catalítico no processo de hidratação de pastas, e também, avaliar a influência deste rejeito no processo de solidificação e na resistência à compressão dos produtos formados.

Avaliar o efeito da moagem de resíduo catalítico no processo de hidratação de pastas de cimento e verificar os efeitos desta moagem no índice de atividade pozolância do rejeito.

Verificar a influência do tamanho de partículas do rejeito em sua pozolancidade e no processo de hidratação e solidificação do cimento.

Estudar possíveis impactos ambientais causados pelo uso de rejeito catalítico industrial em substituição parcial do cimento.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

2.1 Breve histórico dos Catalisadores de Craqueamento em Leito Fluidizado

Os primeiros catalisadores utilizados em unidades de craqueamento na década de 30 eram de origem natural, compostos de argilas do tipo bentonita, cujo componente principal é a montmorilonita. A composição química das argilas naturais varia de um depósito para outro e também varia de uma camada de extração para outra no mesmo depósito. Além disso, o ferro presente na composição da argila leva a um rápido envenenamento do material por compostos sulfurosos presentes na carga de petróleo processado (Macedo, 2007).

Devido aos problemas descritos, nas décadas de 40 e 50 os catalisadores sintéticos substituiram os catalisadores naturais. Os primeiros catalisadores sintéticos utilizados eram formados por alumino-silicatos amorfos. Estes apresentavam maior capacidade de troca iônica, maior resitência mecânica e capacidade de hidratação e desidratação quando comparadas as argilas naturais, além de terem ausências de impurezas e proprocionarem um aumento na octanagem da gasolina produzida (Macedo, 2007 e Estevão, 2002).

Nos anos 60 zeólitas com maiores teores de silício proporcionaram catalisadores com maior atividade, seletividade e estabilidade, além de aumentarem o rendimento do processo de craqueamento em relação ao seu produto de maior valor econômico que é a gasolina (Macedo, 2007).

Ainda na década de 60 surgiram os catalisadores contendo zeólita ultraestabilizadas com terras raras chamadas REUSY. Esses catalisadores apresentam grande estabilidade térmica ecerca de 60% das refinarias no mundo utilizam catalisadores REUSY em processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (Segovia, 1995 e Nery *et al.*, 2000).

2.2 Zeólitas

As zeólitas são o componente ativo dos catalisadores de craqueamento, sendo aluminosilicatos cristalinos, com estrutura formada de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4^- , e SiO₄ onde Si ou Al ocupam a posição central e os oxigênios são os vértices dos tetraedros. Os tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio (Guth e Kessler, 1999; Resende e Monte, 2005).

As zeólitas são como uma rede cristalina de estrutura aniônica rígida com cavidades e canais bem definidos. Nesseas cavidades estão presentes cátions de metais alcalinos como Na⁺, K⁺, Rb⁺ ou Cs⁺, cátions de metais alcalinos terrosos como Mg⁺² e Ca²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺, tetraalquilamônios e terras raras (Estevão, 2002).

O tipo de estrutura microporosa das zeólitas faz com que elas apresentem uma enorme superfície interna em relação a sua superfície externa. Este tipo de estrutura microporosa aberta permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio que a rodeia. A entrada e saída de moléculas são limitadas pelo diâmetro dos poros das zeólitas (Guth e Kessler, 1999; Resende e Monte, 2005). A fórmula geral da composição das zeólitas é:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y.wH_2O$$

onde M é um cátion de valênica n, que neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminosilicato.

A propriedade catalítica da zeólita está principalmente relacionada à sua morfologia, superfície ativa, tamanho das cavidades internas, estabilidade térmica e sua propriedade de troca catiônica. Durante o processo de craqueamento ocorre alta seletividade e taxa de conversão que diminuem com o tempo devido principalmente ao colapso e sinterização dos compostos cristalinos, provocando assim a necessidade de troca parcial do catalisador.

2.3 O processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado - FCC

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking* – FCC) foi criado e comercializado pela primeira vez em 1936. Após diversas modificações e melhorias na década de sessenta com o surgimento das zeólitas, o processo catalítico passou por uma ampla modernização resultando nas unidades atuais conforme ilustrado na Figura 2.1 (Letzche, 2006).

O craqueamento catalítico consiste na quebra de moléculas pesadas, presentes nos gasóleos e resíduos de processamento, pela ação catalítica em altas temperaturas, promovendo formação de frações mais leves com maior valor agregado como GLP, gasolina e diesel (Harding, *et al* 2001; Bai, *et al* 1998).

A carga pré-aquecida, geralmente proveniente da unidade de destilação a vácuo, é alimentada na base do *riser* (Figura 2.1) onde entra em contato com o catalisador aquecido. Ocorre vaporização da carga que sofre craqueamento, enquanto coque adere às partículas do catalisador. O tempo de residência no *riser* é curto (1-10s) e a temperatura no topo do mesmo encontra-se na faixa de 480-570 °C. O catalisador desativado é separado dos produtos gerados, no *stripper*, onde há uma série de chicanas, onde recebe um fluxo ascendente de vapor de água para recuperar os vapores de hidrocarbonetos retidos nos poros do catalisador. Os vapores de hidrocarbonetos seguem para a seção de fracionamento, enquanto que o catalisador usado segue para o regenerador, onde entra em contato com uma corrente de ar provocando a queima do coque depositado (Letzche, 2006; Meyers, 1986; Cheng, 1998).

Na alimentação do regenerador a temperatura do catalisador é de aproximadamente 500°C, chegando a aproximadamente 700°C devido às reações de combustão exotérmicas. O catalisador quente regenerado é levado à base do *riser*, onde entra em contato novamente com a carga. A temperatura do catalisador nesta etapa favorece as reações endotérmicas de craqueamento, mantendo o processo em balanço térmico (Letzche, 2006; Meyers, 1986; Den Hollander, 1998).

Durante o craqueamento catalítico, o catalisador além da desativação reversível devido à formação de coque, sofre processos irreversíveis, como a sinterização do componente ativo, colapso da estrutura cristalina e envenenamento por compostos metálicos da carga. Desta forma o catalisador deve ser substituído em parte por outro virgem, de modo a manter sua atividade e em consequência o percentual de conversão. O catalisador descartado recebe a denominação de catalisador de equilíbrio ou catalisador exausto (ECAT). Outra parte do catalisador gasto, considerado os finos do processo, pode ser removida por um precipitador eletrostático e em alguns casos por ciclones sendo chamado de EPCAT (Furimisky, 1996; Baptista *et al.*, 2002 e Mann, 1997).

Pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de se obterem catalisadores mais resistentes à ação de metais contaminantes da carga e outros materiais (Matsumara *et al.*, 2005a e 2005b; Genco *et al.*, 2001; Panariti *et al.*, 2000a e 2000b), outras sugerem alterações no processo, como apresentado por Pinho *et al.* (2002).



Figura 2.1 – Unidade básica de FCC Fonte: Adaptado de Letzche, 2006 e Estevão, 2002.

2.4 Produção brasileira de petróleo e a demanda por catalisadores de FCC

Em 1939, foi descoberta a primeira acumulação de petróleo no Brasil, localizada no recôncavo baiano, no estado da Bahia. No entanto, esta foi considerada inviável comercialmente. Dois anos mais tarde, em Candeias, também no recôncavo baiano, foi descoberto o primeiro campo comercial de petróleo e, em 1954, em seu primeiro ano de existência, a Petrobras S.A. já contava com uma produção de 2,7 mil barris por dia, o equivalente a menos de 3% das necessidades nacionais da época (Petrobras, 2009).

Da criação da Petrobras S.A., passando pela exploração em alto-mar, com a descoberta em 1969 do Campo de Guaricema em Sergipe, até 1974, quando foi descoberto o primeiro campo de Garoupa, na Bacia de Campos no Rio de Janeiro, a produção subiu para 178 mil barris por dia, cerca de 30% do consumo do país. Após algum tempo, a Bacia de Campos tornava-se a mais importante província petrolífera brasileira e em 1984, a produção era de 500 mil barris por dia e representava 45% das necessidades nacionais.

A partir de 1984, com as descobertas dos poços gigantes Albacora e Marlim, nas águas profundas da Bacia de Campos, e a descoberta de Roncador em 1996, a produção brasileira atingiu outro patamar, chegando em 1998 a um milhão de barris por dia, cerca de 60% do consumo nacional e atingindo em 2002 a produção de 1,5 milhões de barris por dia, equivalente a 85% das necessidades do mercado brasileiro (Petrobras, 2009).

Em 2003, além do expressivo volume de petróleo produzido no país, foram identificadas novas províncias de óleo de excelente qualidade, gás natural e condensado, permitindo que o atual perfil das reservas e produção brasileira, predominantemente de óleo pesado de menor valor econômico, começasse a mudar para um perfil de maior valor no mercado mundial de petróleo. A produção de petróleo da Petrobras S.A. atingiu a marca de 1.540.000 barris por dia em 2003, representando cerca de 90 % da demanda de derivados do país nesse ano. Em setembro de 2009 a produção média de petróleo foi de 2.003.940 barris de óleo equivalentes diários (boed), o que representa recorde mensal, o volume supera em 12 mil barris a marca anterior, obtida em março de 2009. A Figura 2.2 representa a evolução da produção brasileira de petróleo ao longo dos anos (Petrobras, 2009).

Cabe informar que em junho de 2011 a produção brasileira de petróleo estava em 2,1 milhões de barris diários, um pouco abaixo da prevista, porém prevendo-se agora 6,1 milhões em 2020, como consequência da descoberta e início da exploração do pré-sal (Portal Brasil, 2011)



Figura 2.2 – Produção nacional de petróleo no Brasil e estimativas para 2013 e 2020. Fonte: adaptado de Petrobras 2009.

Com o aumento da produção brasileira de petróleo nas últimas décadas a demanda por catalisadores de craqueamento também seguiu a mesma tendência. Atualmente estima-se que sejam utilizados 35 mil toneladas por ano de catalisadores de FCC no Brasil, sendo que o consumo de catalisador gera quantidade equivalente de rejeito catalítico. Desta forma, a possibilidade de reutilização deste rejeito, tem despertado o interesse de diversos pesquisadores devido aos aspectos ambientais e econômicos envolvidos (Bôas, 2009).

Segundo Furimisky em 1996 foram produzidos cerca de 400.000 toneladas de catalisadores no mundo e, com o aumento mundial de refino de petróleo devido à descoberta de novas bacias, estima-se um aumento considerável deste montante.

O catalisador de equilíbrio pode ser classificado como resíduo não perigoso e atualmente no Brasil ele é destinado a cimenteiras para ser coprocessado ou é descartado em aterros sanitários (FCC, 2009; CONAMA, 1999).

2.5 Pozolanas e cimentos pozolânicos

Pozolana é um material silicoso ou silico-aluminoso que por si só não apresenta poder aglomerante hidráulico, mas que em forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em temperaturas próximas a ambiente, formando compostos com poder aglomerante (Souza Santos, 1992; Massazza, 1998; ASTM, 2007).

As pozolanas, naturais ou artificiais são materiais que quando misturados com argamassas e concretos podem produzir um material de menor custo e com características tecnológicas superiores às desses produtos sem adição, devido principalmente aos compostos aglomerantes que formam, quando reagem com hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento.

As pozolanas naturais são materiais possuindo atividade pozolânica no estado natural, como as cinzas e tufos vulcânicos. As pozolanas artificiais são argilas calcinadas e subprodutos industriais como cinzas de fornos e caldeiras, cinzas de coque, cinzas volantes, ou então tijolos e telhas moídos calcinados (Souza Santos, 1992; Massazza 1998).

Os materiais pozolânicos naturais e os obtidos via argilas calcinadas são utilizados em argamassas e concretos há vários séculos, sendo seu uso bastante vantajoso em estruturas maciças e de grande porte devido ao menor calor produzido durante o processo de hidratação, redução dos custos do cimento, menor permeabilidade do concreto, inibição ou retardamento da reação álcali-agregado, maior resistência a sulfatos e a maior resistência à compressão dos compostos formados. As argilas mais utilizadas para a produção de pozolanas são as caulinitas, montmorilonitas e as ilitas (Souza Santos, 1992; Sabir, 2001).

A composição do cimento Portland pozolânico, segundo a norma brasileira NBR 5736 Cimento Portland Pozolânico – 1991, deve apresentar os seguintes teores conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Teores dos componentes do cimento Portland pozolânico.

Sigla de Classe de		Componentes (% em massa)			
Identificação	Identificação Resistência (MPa)		Material Pozolânico	Calcário	
CPIV	25 32	85-45	15-50	0-5	

Fonte: NBR 5736 (1991)

Desta forma, o cimento Portland pozolânico pode apresentar até 50% de material pozolânico em massa da mistura, com uma resistência à compressão mínima de 25 MPa (ABNT, 2000; NBR5736, 1991).

Em relação às exigências químicas e físicas o cimento pozolânico deve apresentar uma perda ao fogo menor ou igual a 4,5% da massa do material, um tempo inicial de pega de ao menos uma hora e, facultativamente, pode ser exigido um tempo máximo de fim de pega de 12 horas (NBR 5736, 1991 e ABCP, 2000). Outras exigências físicas, químicas e mecânicas são apresentadas nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 - Exigências físicas e mecânicas do cimento Portland pozolânico. Fonte: adaptado de ABCP (2000) e NBR 5736 (1991)

Classe de Resistência	Tempos de pega			Resistência à compressão			
(MDo)	Início	Fim ⁽¹⁾	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
(IVIPa)	(h)	(h)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
25	>1	<12	-	≥8,0	≥15,0	≥25,0	≥32,0 ⁽¹⁾
32		_12	-	≥10,0	≥20,0	≥32,0	≥40,0 ⁽¹⁾

(1) Ensaio facultativo.

Tabela 2.3 - Exigências químicas do cimento Portland pozolânico

Perda ao fogo	MgO	SO ₃	CO ₂
(%)	(%)	(%)	(%)
≤ 4,5	≤ 6,5	≤4,0	≤ 3,0

2.6 Avaliação da atividade pozolânica

A atividade pozolânica de um agregado no cimento pode ser avaliada pelo aumento de resistência à compressão final da amostra devido à formação de fases hidratadas adicionais, e caracterizada pelo menor teor de hidróxido de cálcio presente na amostra após a reação pozolânica. Em ambos os casos, os resultados são comparados com base a amostras de cimento hidratadas sem agregados, no mesmo período de hidratação (Donatello *et al.*, 2009; Dweck *et al.*, 2009 e 2008; Cherem da Cunha *et al.*, 2008a e 2008b; Pinto *et al.*; 2007; Pacewska *et al.*, 2004).

O consumo de hidróxido de cálcio formado durante a hidratação de cimento pode ser avaliado através de termogravimetria (TG)* e termogravimetria derivada (DTG)* pela perda de massa correspondente a desidroxilação do hidróxido de cálcio, ou ainda, através de análise menor térmica diferencial $(DTA)^*$ pelo efeito endotérmico característico de sua desidroxilação e ainda por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Dweck et al, 2009 e 2008; Cherem da Cunha et al., 2008a e 2008b; Pinto et al.; 2007; Chen et al. 2004; Pacewska et al., 2004; Payá et al., 2003a e 2003b; Roszczynialski, 2002).

Dweck *et a.l* (2009) mostram que a avaliação da atividade pozolânica por TG e DTG deve ser realizada em base a massa calcinada de cimento, ou seja, em base aos óxidos de cimento presentes no resíduo calcinado final das análises por TG, o que leva a comparações mais corretas, uma vez que, devido às diferentes composições iniciais das amostras analisadas, os cálculos em base a massa inicial de amostra não são representativos.

Pinto *et al.* (2007) avaliaram a atividade pozolânica de resíduo catalítico de FCC nas primeiras 45 horas de hidratação do cimento através da técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA). Também através de NCDTA, Cherem da Cunha (2007) avaliou a atividade pozolânica de metacaulinita em pastas e argamassas de cimento Portland nas primeiras 48 horas de hidratação.

Meichert *et al.*(2011) avaliaram, através de NCDTA, a solidificação e estabilização de rejeitos catalíticos contendo altos percentuais de níquel e alumínio, acompanhando a influência destes no processo inicial de hidratação.

12

^{*}Foi utilizada a nomenclatura sugerida pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC, descrita em Giolito e Ionashiro, 1980 e 1988.

A técnica de NCDTA é descrita em Dweck *et al.* (2003) e consiste em analisar a hidratação do cimento e o efeito da adição de diversos compostos através da análise da variação da diferença de temperatura de uma amostra e de uma referência em função do tempo. Desta forma podem-se observar efeitos aceleradores ou retardantes dos compostos adicionados ou ainda verificar a existência de ocorrência de novas reações devido a esses compostos.

A técnica apresenta basicamente o mesmo princípio da DTA, porém não existindo qualquer fonte externa de aquecimento das amostras, sendo que a variação da temperatura da amostra é gerada pelas próprias reações exotérmicas do processo de hidratação.

Para efetivas comparações, é necessária a normalização das curvas NCDTA em relação à massa inicial de cada componente na mistura e seus respectivos calores específicos, uma vez que quanto maior for a capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor. A maior energia acumulada após normalização das curvas NCDTA nas amostras contendo o material pozolânico evidencia a atividade pozolânica do mesmo.

Através de um sistema semiadiabático, García de Lomas *et al.* (2007) verificaram que a substituição de cimento por 10% de catalisador de equilíbrio provoca um aumento no calor de hidratação nas primeiras 120 horas do processo, o que, segundo os autores, evidencia a atividade pozolânica do material neste período.

Assim como o teor de hidróxido de cálcio obtido por análises térmicas, a resistência à compressão tem sido utilizada por vários autores como indicador da atividade pozolânica de diferentes materiais (Chen *et al.* 2004; Su *et al.* 2000, Antiohos *et al.*, 2006; Su *et al.*, 2001; Pundene *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2003).

A norma técnica brasileira NBR 5752 – Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento, avalia a atividade pozolânica de uma adição em cimento Portland.

O IAP é a relação entre os valores de resistência à compressão de uma argamassa com 65% de cimento e 35% de pozolana em volume, e de uma argamassa de referência com 100% de cimento como aglomerante. Quando o valor de IAP é igual ou maior do que 75% do material de referência, o material avaliado é considerado pozolânico para fins de uso com cimento (ABNT, 1992).

Outros ensaios de determinação da atividade pozolânica menos utilizados são o teste de Chapelle, o método de Chapelle modificado e o ensaio de Frattini.

No teste de Chapelle o material pozolânico reage com hidróxido de cálcio a 100°C durante 18 horas. A quantidade de hidróxido não reagido é obtida por titulação. Quanto menor for o teor de hidróxido de cálcio não reagido maior será a atividade pozolânica do material analisado (Antiohos et al, 2006).

Antiohos et al. (2006) através do teste de Chapelle comprovaram que a atividade pozolânica de determinado resíduo catalítico de uma refinaria grega é aumentada quando este é moído em moinho de bolas por aproximadamente 10 minutos. Os resultados mostram também que a atividade pozolânica do resíduo calculada por este teste é maior do que a atividade de cinza volante utilizada como material pozolânico naquele país.

No método de Chapelle modificado a pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana, por meio da comparação de uma mistura de pozolana com óxido de cálcio e água e uma mistura sem pozolana. As misturas são mantidas em ebulição a 90°C durante 16 horas, em equipamento padronizado e em seguida determina-se a quantidade de óxido de cálcio que não reagiu (Santos, 2006).

No ensaio de Frattini a atividade pozolânica de determinado agregado é avaliada por meio da comparação da quantidade de hidróxido de cálcio presente na fase líquida que contém o material cimentício avaliado, com a quantidade de hidróxido de cálcio capaz de saturar um meio de mesma alcalinidade. Neste caso a atividade pozolânica é evidenciada quando o teor de cálcio da solução resultante é menor do que o respectivo ponto na curva de saturação de hidróxido em função da alcalinidade (Pinto *et al.*, 2007; Santos, 2006; Rahhal e Talero, 2004; Payá *et al.* 2001).

Donatello *et al.* (2009) compararam a atividade pozolânica de diferentes materiais através de ensaios de resistência à compressão e ensaios de Frattini. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que ambos os ensaios se correlacionam de forma significante.

Luxan *et al.* (1989) propuseram um ensaio para a determinação da atividade pozolânica através da variação da condutividade iônica de uma solução saturada de Ca(OH)₂. Neste ensaio é feita a medição da condutividade da solução antes e após a adição de pozolana, sendo que neste procedimento mede-se a capacidade da sílica da pozolana entrar em solução e reagir com hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado, composto este insolúvel, que precipita, diminuindo a quantidade de íons cálcio da solução. Quanto maior a diferença da condutividade da solução, maior a reatividade do material.

2.7 Propriedades pozolânicas de resíduos catalíticos

A matriz cerâmica do catalisador residual de unidades de FCC consiste de zeólitas que contém consideráveis teores de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e que podem conferir características pozolânicas aos materiais cimentícios, agregando valor ao mesmo e dando uma aplicação de melhor custo/benefício a este.

Chen *et al.* (2004) realizaram ensaios com catalisador de equilíbrio (ECAT) de uma refinaria chinesa e catalisador residual na forma de finos coletado por precipitação eletrostática (EPCAT). Os resultados indicam que ambos os aditivos apresentam atividade pozolânica, sendo que o EPCAT tem uma maior atividade por apresentar menor tamanho de partícula do que o ECAT. Uma substituição de 5-15% em massa de cimento por EPCAT proporciona um aumento da resistência mecânica de argamassas após 3 e 28 dias de hidratação na ordem de 10 a 36% em relação a amostras de controle sem substituição.

Su *et al.* (2000) também analisaram catalisadores ECAT e EPCAT de uma refinaria em Taiwan. Segundo os autores neste país a produção de ECAT é na ordem de 6-9 toneladas diárias enquanto que a produção de EPCAT é de 200 a 300 quilos diários. Após analise de distribuição de partículas e micrografia eletrônica verificou-se que o ECAT é um material granulado e o EPCAT é em forma de pó fino. Amostras de argamassas com 5-15% de substituição de cimento por EPCAT mostram maior resistência do que as amostras contendo os mesmos teores de substituição para o ECAT, devido ao menor tamanho e melhor distribuição de partícula do EPCAT em relação ao ECAT.

Antiohos *et al.* (2006) analisaram um catalisador de equilíbrio de refinaria grega. Através do teste de Chapelle os autores comprovaram que uma moagem prévia de aproximadamente 10 minutos em moinho de bolas proporciona um aumento do índice pozolânico do resíduo. Os resultados de resistência mecânica das amostras sem moagem mostram que a substituição de até 20% do cimento em massa por rejeito diminui a resistência a compressão em relação à amostra de controle sem substituição, nos primeiros 28 e 90 dias de hidratação. Entretanto, as amostras contendo resíduo catalítico moído previamente apresentaram um aumento da resistência mecânica mesmo em teores de substituição de até 30%.

Su *et al.* (2001) analisaram a possibilidade de utilização de catalisador de equilíbrio ser utilizado como substituinte da areia na preparação de argamassas. Os resultados mostram que a substituição de até 10% de areia pelo resíduo provoca um aumento na resistência à compressão em relação à argamassa de controle.

Cimentos com alto teor de alumina são descritos na literatura por apresentarem desempenho de materiais refratários. O teor de alumina desses materiais é acima de 50% (Scrivener e Capmas, 1998). Pundene *et al.* (2006) verificaram que a adição de 5% de catalisador de equilíbrio combinado com adições de sílica e alumina reativa proporciona um aumento de resistência do concreto aluminoso. A hidratação dos compostos com catalisador se mostrou mais rápida em relação aos compostos sem adição do resíduo.

Pacewska *et al.* (2004) comprovaram que a moagem é um método de ativação de catalisadores de equilíbrio utilizados como materiais pozolânicos por proporcionar um aumento no número de sítios ativos capazes de reagirem com Ca(OH)₂. Nos ensaios por TG, DTG e DTA realizados pelos autores tornou-se evidente que o material moído apresentava maior atividade pozolânica para teores de substituição de 10, 20 e 30% devido aos menores teores de hidróxido de cálcio encontrados nas amostras após 7, 28 e 90 dias de hidratação. A substituição de 25% do cimento por catalisadores de equilíbrio provocou um decréscimo na resistência à compressão do material formado em relação à argamassa sem resíduo, sendo que o índice de atividade pozolânica encontrado para as amostras de catalisadores de equilíbrio moídas foram maiores do que o índice de pozolanicidade das amostras com catalisadores de equilíbrio não moídos.

Pacewska *et al.* (2011) avaliaram a substituição em massa de cimento contendo altos percentuais de aluminato de cálcio, por rejeito catalítico. Os resultados de resistência à compressão mostram que nas amostras com 5% de rejeito catalítico em substituição ao cimento, há um ganho de resistência após 24 horas enquanto que nas amostras contendo 25% ocorre perda de resistência em relação à amostra de controle sem rejeito.

Payá *et al* (2003) e Payá *et al* (2001) verificaram que determinado resíduo catalítico espanhol apresenta atividade pozolânica e produtos originados da reação de hidratação semelhantes aos da hidratação de metacaulinita na presença de cimento, sendo os teores de substituição de 15 e 20% de cimento por catalisador de equilíbrio os mais promissores.

Em outro artigo do mesmo grupo de pesquisa (Payá *et al.* (1999)) os autores mostram que a adição de catalisador de equilíbrio afeta a trabalhabilidade da mistura cimentícia após a adição de água devido à área superficial do material formado que provoca elevada absorção. Os autores ainda confirmam que as propriedades pozolânicas do material formado aumentam após a moagem do resíduo.

Tseng *et al.* (2005) avaliaram o efeito do tratamento térmico de catalisadores de equilíbrio na atividade pozolânica do mesmo. Segundo os ensaios realizados, um aumento da atividade ocorre quando o material é tratado a 650 °C. Argamassas com 10% de substituição

de cimento por catalisador de equilíbrio mostram um aumento de 18% de resistência mecânica após 28 dias de hidratação, enquanto que em concretos com 10% de substituição os valores de resistência aumentaram em 11% para o mesmo período de análise.

No Brasil, Pinto *et al.* (2007) avaliaram a atividade pozolânica de catalisador de equilíbrio nos primeiros estágios de hidratação, e verificaram que a presença do resíduo acelera o início de pega do material formado. Por NCDTA os autores comprovaram que um aumento no teor de substituição de 5 a 30% da massa inicial de cimento provoca um aumento da formação de etringuita, assim como acelera a hidratação de silicatos de cálcio. A atividade pozolânica do catalisador de equilíbrio, no período inicial de 24 horas de hidratação, é comprovada pelo menor teor de hidróxido de cálcio encontrado nas amostras pelas técnicas TG e DSC.

Dweck *et al.* (2008) verificaram por termogravimetria a atividade pozolânica do mesmo catalisador de equilíbrio. Essa atividade foi evidenciada pela maior formação de fases tobermorita e etringuita e pelo menor teor de hidróxido de cálcio encontrado via análises por TG e DTG. Nos ensaios de resistência mecânica a substituição de 10 a 30% em massa de cimento por rejeito catalítico provocou um decréscimo na resistência à compressão em relação as amostras sem substituição.

Cherem da Cunha *et al.* (2011) estudaram o efeito do tamanho de partícula do catalisador de equilíbrio em sua atividade pozolânica, realizando substituições em massa de cimento por rejeito com diferentes faixas de tamanhos de partículas, e comprovaram que menores tamanhos de partículas provocam aumento da pozolanicidade do material com maior consumo de hidróxido de cálcio nessas amostras.

Conforme visto na revisão de literatura, os catalisadores residuais gerados em unidades de craqueamento catalítico, cuja composição e características dependem das cargas que são processadas em cada refinaria, podem apresentar propriedades finais diferentes após seu processamento e regeneração, incluídas as de caráter pozolânico. Desta forma seu potencial de uso como substitutivo parcial do cimento Portland deve ser pesquisado e avaliado para cada refinaria de procedência, o que motivou a presente pesquisa de Doutorado.

2.8 Reaproveitamento de catalisadores de equilíbrio

Além do uso de resíduos catalíticos como materiais pozolânicos, outras diversas aplicações vêm sendo estudadas para o seu reaproveitamento, entre as quais se destacam:

• Absorvente em derramamentos:

Alguns catalisadores de equilíbrio vêm sendo utilizados como material absorvente em derramamento de líquidos perigosos. (Habermehl; R., 1985);

• Tratamento de efluentes:

Algumas patentes mencionam o uso de catalisadores de equilíbrio em tratamento de efluentes na remoção de óxidos de nitrogênio (Chyoda Chem. Eng. Co., 1987), remoção de nitrogênio amoniacal e íons de metais pesados (Nishimura, Y. e Sanga, S.,1976) e ainda em uma mistura com lodo ativado para uma maior remoção de carbono orgânico (Liles, A. W. e Schwartz, R. D., 1976);

• Degradação de plásticos residuais:

Lee e Shin, 2005 e 2002, e Lee et al. 2003, avaliaram a possibilidade de uso de catalisador residual na degradação de plásticos como polipropileno e poliestireno utilizando reator aquecido a 400°C. Os resultados mostram uma degradação satisfatória obtendo produtos olefinicos de menor peso molecular.

• Recuperação de metais pesados:

Afonso et al., 2004, estudaram a recuperação de lantânio e samário presentes em amostras de catalisadores residuais. Os autores obtiveram altas taxas de recuperação após fusão com bissulfato de potássio.

Baptista, 2005, avaliou a possibilidade de recuperação de metais através de técnica de remediação eletrocinética.
2.9 Componentes do clinquer de cimento Portland

Para um maior entendimento do processo de solidificação e estabilização do rejeito catalítico utilizado em substituição parcial do cimento Portland é necessário um amplo entendimento das características dos componentes do clinquer de cimento e do processo de hidratação que ocorre.

Os diversos tipos de cimento comercializados constituem-se de misturas de clinquer de cimento com retardantes de pega (gesso ou gipsita) e outros materiais agregados. Os principais componentes do clinquer de cimento Portland são o silicato tricálcico (C_3S -3CaO.SiO₂), silicato dicálcico (C_2S - 2CaO.SiO₂), aluminato tricálcico (C_3A – 3CaOAl₂O₃) e o ferro aluminato tetracálcico (C_4AF – 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃), além de fases cristalinas anidras, podendo também haver outros compostos em menor quantidade tais como Na₂O, MnO, K₂O e CaO (Macphee e Lachowski, 1998; Lawrence, 1998). Conforme esses autores e Ramachandran, *et al.* (2002) são a seguir comentadas características dos principais constituintes do clinquer.

O C₃S não se encontra em sua forma pura, sendo a fase $3CaO.SiO_2$ uma estrutura sólida contendo magnésio e alumínio, conhecida como alita. O C₂S ocorre na forma β (belita) e contém em sua estrutura alumínio, magnésio e K₂O.

O C_3S no clinquer 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 pega lenta até os 28 dias tendo maior importância no processo de endurecimento num período com um maior tempo de cura, sendo largamente responsável pelo ganho de resistência ao fim de um ano ou mais, apresentando baixo calor de hidratação durante todo o processo.

O C₃A apresenta pega instantânea com altíssimo calor de hidratação. A adição de gipsita ou gesso, que agem como retardantes de pega, permite que o tempo de hidratação do C₃A seja controlado. Grandes quantidades de C₃A 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.

2.10 Hidratação de cimento Portland

A hidratação do cimento Portland é um processo complexo, possuindo uma série de reações químicas, que se iniciam com a formação das fases hidratadas e a dissolução das espécies iônicas na fase líquida. Diversos fatores influenciam o processo de hidratação e a sua cinética, tais como a composição das fases do cimento, o tamanho e a superfície específica das partículas, a relação água/cimento utilizada, o tempo de cura, a presença de substâncias que modificam a taxa de hidratação e a presença de aditivos (Odler, 1998; Dweck *et al.* 2000a).

A hidratação do cimento Portland, segundo Odler (1998), em temperatura ambiente é dividida em quatro períodos característicos denominados de pré-indução, indução, aceleração e pós-aceleração:

• Período de pré-indução: Ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água havendo a dissolução de espécies iônicas na fase líquida e o início de formação de fases hidratadas. Nesta fase, há um crescimento da concentração de íons Ca^{2+} e OH⁻, ocorrendo simultaneamente à penetração dos íons silicato. Em seguida, ocorre a reação dos íons Ca^{2+} com os íons SO_4^{2-} e AlO_3^{3-} , formando etringuita, que precipita na superfície das partículas de cimento não hidratadas, ocorrendo liberação de calor nesta fase.

◆Período de indução: A taxa de hidratação cai significativamente após as primeiras horas decorridas da mistura devido à ação da etringuita formada. A hidratação de todos os componentes do clinquer progride lentamente.

•Período de aceleração: A hidratação acelera novamente, controlada pela nucleação e crescimento dos cristais. Ocorre uma segunda fase de liberação de calor, mais intensa do que no período de pré-indução, e a concentração de $Ca(OH)_2$ na fase líquida atinge o seu máximo, indicando a hidratação de C_3S e C_2S . As concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase aquosa diminuem. Ao final deste período o $Ca(OH)_2$ começa a cristalizar.

◆Período de pós-aceleração: A taxa de hidratação baixa gradualmente, já que a quantidade de material não-reagido decresce, sendo controlada por difusão. Complementa-se o processo de hidratação por uma policondensação dos tetraedros de SiO₄ presentes.

Durante o processo de hidratação do cimento ocorrem uma série de reações distintas devido aos multicomponentes presentes no clinquer, das quais as principais estão a seguir descritas (Odler, 1998; Dweck *et al*, 2000a).

Nos primeiros minutos, a hidratação de C_3A quando ocorre na presença de sulfato de cálcio, forma aluminato trissulfato de cálcio hidratado, ou simplesmente, etringuita, produto praticamente insolúvel que recobre as partículas de cimento não hidratadas. Após uma rápida reação inicial, com liberação de calor, a taxa de hidratação decresce significativamente atingindo o período de indução. A reação de hidratação do C_3A , na presença de gipsita, é mostrada na equação 2.1

$$3 \text{ CaO.Al}_2\text{O}_3 + 3 (\text{CaSO}_4.2 \text{ H}_2\text{O}) + 26 \text{ H}_2\text{O} \implies 3 \text{ CaO.Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32 \text{ H}_2\text{O} (2.1)$$
(etringuita)

O C₄AF também reage logo no início do processo de hidratação com hidróxido de cálcio e água conforme a equação 2.2

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O \Rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaO.Fe_2O_3.4H_2O$$
 (2.2)

Os silicatos de cálcio hidratam-se formando o composto C-S-H (gel de tobermorita) e hidróxido de cálcio. A reação 2.3 é característica do C_3S , enquanto que a reação 2.4 é característica do C_2S . A velocidade de reação do C_2S é mais lenta do que a velocidade de reação de hidratação do C_3S , apresentando também menor liberação de calor durante o processo.

 $2(3\text{CaO.SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{CaO.2SiO}_2.3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca(OH)}_2$ (2.3) (gel de tobermorita)

$$2(2\text{CaO.SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{CaO.2SiO}_2.3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$$
(2.4)
(gel de tobermorita)

O início de pega ocorre na fase inicial do período de aceleração. O fim de pega, onde a pasta endurece formando um bloco rígido ocorre entre cinco e dez horas. Quando ocorre esse endurecimento, o cimento não deve mais apresentar expansão ou inchamento (ABCP, 2002).

Glasser (1997) estudou a relação água/cimento (a/c) utilizada no processo de hidratação. De acordo com o autor, relações abaixo de 0,25 não possuem água suficiente para

ativar toda a hidratação do cimento. Por outro lado, relações a/c acima de 0,35 aumentam a fluidez e os poros, trazendo como consequência maiores permeabilidades e menores resistências.

A hidratação do cimento Portland pode ser avaliada diretamente utilizando-se as técnicas de microscopia ótica ou análise de difração de raios X, e indiretamente, pela determinação do calor envolvido na hidratação, pelas técnicas de análise térmica diferencial e termogravimetria, e ainda, pela resistência à compressão (Parrot *et al.*, 1990; Neville, 1997).

As técnicas DTA, TG e DTG têm sido utilizadas por diferentes autores, que obtém a quantidade de água quimicamente combinada referente aos hidratos formados (Dweck *et al* 2000a, 2000b, 2002; Vedalakshmi *et al*, 2003.).

Dweck *et al* (2000a, 2000b, 2002), Cabrera e Rojas (2002, 2001a, 2001b), Palomo *et al* (1999) utilizando termogravimetria em pastas de cimento Portland contendo carbonato de cálcio, puderam quantificar os teores de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio nas amostras.

Outras técnicas utilizadas para monitorar o processo de hidratação do cimento são a calorimetria isotérmica e a calorimetria isoperibólica, sendo que esta última ocorre em condições semi-adiabáticas (Dweck, 2003; Odler, 1998).

Após a hidratação podem-se separar três grandes grupos presentes no cimento: sólidos, vazios e água. Em relação aos sólidos, existem quatro fases principais na pasta ou argamassa endurecida, que segundo Mehta e Monteiro (1994) são:

- Silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o termo dado a todas as espécies de silicatos de calcio hidratado que se podem formar, sendo o gel da tobermorita uma das principais, e que correspondem a 50-60% do volume de sólidos do cimento Portland completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. Também conhecido como C-S-H gel nas fases iniciais de hidratação, em virtude de que um número maior de moléculas de água de hidratação podem estar presentes e promover a formação de gel.
- Hidróxido de cálcio corresponde a 20-25% do volume de sólidos na pasta endurecida. De estequiometria conhecida, tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais. Sua contribuição à resistência é limitada devido à área específica menor, comparada a do C-S-H. Em altas dosagens o hidróxido de cálcio implica em uma menor resistênica a sulfatos e interfere na durabilidade de concretos e argamassas.

- Sulfoaluminatos de cálcio constituem de 15 a 20% do volume de sólidos na pasta. Durante a hidratação do cimento há a formação de etringuita e esta pode formar monossulfato hidratado, que cristaliza em placas hexagonais, podendo ser atacado por sulfato.
- Grãos de clínquer não hidratado eventualmente eles podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

Outro grupo de destaque presente no cimento solidificado são os vazios que podem ocorrer devido ao espaço interlamelar no C-S-H; capilares vazios e ao ar incorporado que pode ser aprisionado na pasta fresca durante a mistura. Este último pode afetar negativamente a sua resistência e impermeabilidade (Mehta e Monteiro, 1994).

A água adicionada pode estar presente sob as seguintes formas (Metha e Monteiro, 1994):

- Água capilar pode estar presente como água livre, em vazios grandes (>50nm) e sua remoção é possível sem haver variação de volume, e ainda como água retida por tensão capilar, que ocorre em capilares pequenos (5 a 50nm) sendo que sua remoção pode causar a retração da matriz. O volume dos vazios capilares depende da quantidade de água misturada e do grau de hidratação do cimento, estando associado com a permeabilidade do composto a íons cloreto.
- Água adsorvida apresenta-se fisicamente adsorvida à superfície dos sólidos. Sua secagem pode retrair a pasta.
- Água interlamelar presente entre as camadas de C-S-H, sendo que dificilmente é removida.
- Água quimicamente combinada onde a água é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento.

2.11 Hidratação de cimento Portland parcialmente substituído por catalisador de equilíbrio

Quando catalisador de equilíbrio é utilizado em substituição parcial ao cimento o processo de hidratação torna-se mais complexo com variações nas reações e nos produtos formados.

O hidróxido de cálcio formado durante a hidratação de C_3S e C_2S reage com o material pozolânico resultando em produtos estáveis como silicatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio hidratados que apresentam propriedades cimentícias.

De acordo com Perraki (2003) o silicato e alumino silicato presentes no estrutura do material pozolânico são dissolvidos conforme as reações 2.5 e 2.6. Desta forma, os íons Ca²⁺ reagem com as espécies dissolvidas formando os hidratos de silicato e de aluminato de cálcio.

$${}^{3+}\text{Si-O-Si}^{3+} + 6\text{OH}^{-} \Rightarrow 2[\text{SiO}(\text{OH})_3]^{-} (2.5)$$
$${}^{3+}\text{Si-O-Al}^{3+} + 7\text{OH}^{-} \Rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_3]^{-} + [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-} (2.6)$$

2.12 Redução de emissões de CO₂ na indústria de cimento

O consumo mundial de cimento é estimado em 2,9 bilhões de toneladas por ano e estima-se que este consumo chegue a 4 bilhões de toneladas em 2020 (Karim *et al.*, 2011). No Brasil, o consumo de cimento em 2010 foi de 61 milhões de toneladas, dos quais 59 milhões foram produzidos no país (DNPM, 2011).

As emissões de CO_2 na produção de cimento Portland estão associadas ao processo de calcinação do carbonato de cálcio e ao consumo de energia pela queima de combustíveis. Estima-se que a indústria de cimento seja responsável por cerca de 7% da emissão mundial de CO_2 , contribuindo significativamente para o aquecimento global (Malhorta, 1999, Ali *et al.*, 2011).

Com a entrada em vigor do Protocolo de Quioto no ano 2005, foram intensificadas as pesquisas que buscam alternativas para a redução das emissões associadas à produção de cimento Portland. O acordo assinado em Quioto estabelece para os países membros, limites compulsórios para a emissão de gases. Os países industrializados precisam diminuir em 5,2%

os seus níveis de emissões em relação ao ano de 1990, sendo que esta meta deve ser cumprida entre 2008 e 2012. Os cortes podem ser feitos diretamente, ou através da compra de créditos de carbono que são financiamentos em outros países de atividades que reduzam as emissões (MCT, 2006).

No cenário internacional estima-se que para cada tonelada de cimento produzida uma mesma tonelada de CO₂ seja gerada (Metha, 1999).

No Brasil, levando-se em consideração suas características industriais e a sua matriz energética, Toledo Filho *et al.* (2002), utilizando parâmetros globais de 1999, calcularam em 0,632 toneladas de CO_2 emitidas para cada tonelada de cimento produzida. Gonçalves (2004), utilizando-se de dados de 2001, estimou um fator de emissão de 0,651 toneladas de CO_2 emitidas para cada tonelada de cimento produzido no Brasil.

A indústria de cimento brasileira é considerada moderna, com baixo consumo de energia e emissões quando comparada a de outros países. Contudo, o Segundo Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa divulgado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia em 2011 mostra um aumento de 29,7% de emissão de CO_2 pela indústria de cimento no período de 1990 a 2005, ao mesmo tempo em que a produção brasileira de cimento aumentou 50% no mesmo período (SNIC, 2011 e MCT, 2011).

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland

Foi utilizado cimento Portland Tipo II fabricado no Brasil pela *Lafarge Company* sob o código CPII F32. Além de clinquer, este cimento contém como aditivos o sulfato de cálcio, como retardante de pega, e calcário (ABCP, 2002; Mehta e Monteiro, 1994). O CPII F32 não apresenta em sua composição qualquer adição de material pozolânico (Lafarge Company, 1998), o que permite a avaliação real dos efeitos causados pela adição de catalisador de equilíbrio em substituição parcial do cimento.

3.1.2 Catalisador e Catalisador de equilíbrio (ECAT)

O catalisador de equilíbrio provém da refinaria de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, tendo sido fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores. O resíduo não apresenta riscos ao meio ambiente (FCC, 2009), sendo considerado de classe II, conforme a norma ABNT 10.004/2004. O catalisador de equilíbrio foi denominado de ECAT.

O catalisador virgem utilizado no processo de craqueamento da mesma refinaria também foi obtido junto a Fábrica Carioca de Catalisadores.

3.1.3 Água e areia

A água utilizada no preparo das misturas era previamente destilada e a areia utilizada nos ensaios de resistência mecânica tinha massa específica de 2,63 g/cm³, seguindo as diretrizes da norma NBR 7214/1982.

3.2 Métodos

A presente tese foi realizada em três etapas principais: na primeira o cimento, o catalisador e o ECAT foram devidamente caracterizados por diferentes metodologias. Já na segunda etapa avaliou-se a influência da substituição do cimento por resíduo catalítico no processo de hidratação e na resistência à compressão dos materiais formados, e na terceira verificou-se a influência do ECAT moído e do tamanho de partículas do rejeito em sua pozolanicidade, além do possível impacto ambiental gerado pelo uso de um resíduo industrial em substituição parcial de cimento. A metodologia utilizada em cada etapa é descrita na sequência:

3.2.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

3.2.1.1 Caracterização das matérias primas por análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)

O catalisador original, o ECAT, o cimento Portland e a areia utilizada nos ensaios de resistência foram analisados por TG, DTG e DTA, utilizando-se um equipamento de análise simultânea da marca *TA Instrument* modelo *STD2960*.

Nas análises das matérias primas, como gás de purga foi utilizado nitrogênio com vazão de 100 ml.min⁻¹, faixa de temperatura de análise de 35-1000°C e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, tendo como referência alfa-alumina. As amostras e a referência foram acondicionadas em cadinhos de platina.

3.2.1.2 Análise do calor específico (cp) do cimento Portland e ECAT por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os valores de calor específico (cp) do ECAT e do cimento Portland, foram obtidos através de dados de análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), realizadas em equipamento da *TA Instruments*, Modelo 2010, previamente calibrado com amostra de índio padrão. Para a água admitiu-se cp = $4,18 \text{ J.g}^{-1}$. Os valores encontrados para os calores

específicos foram utilizados para a normalização das curvas de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), conforme descrito em 3.2.2.1.

Para se obter as curvas DSC na faixa de temperaturas de interesse, utilizou-se com base em Lucas et al (2001) o seguinte método: em cadinho de alumínio selado, a amostra foi resfriada até 5°C, mantida por 10 minutos a essa temperatura, seguindo-se aquecimento a 5°Cmin⁻¹ até a temperatura de 70°C, que foi mantida por 10 minutos. Usou-se cadinho de alumínio selado vazio como cadinho de referência. Foram feitas nas mesmas condições de operação, corridas com safira padrão e com cadinho amostra vazio. O calor específico da amostra (cpa) a uma temperatura T, foi obtido por:

cpa = cps . ya . ms /(ys . ma)

onde:

cps = calor específico da safira à temperatura T

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

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

ma = massa da amostra

ms = massa de safira.

3.2.1.3 Caracterização do cimento, catalisador e ECAT por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS)

A amostra ECAT, o catalisador e o cimento foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca FESEM – *Field Emitting Scanning Electron Microscope* modelo JSM-7001F. Para as amostras de catalisador e ECAT foram feitas também análises por energia dispersiva de raios X (EDS) por um sistema acoplado ao MEV.

O cimento foi caracterizado também por análise granulométrica em equipamento MasterSizer Micro – MAF 5001.

3.2.1.4 Caracterização do catalisador e do ECAT por fluorescência de raios X

As análises por fluorescência de raios X, do catalisador e do ECAT foram realizadas em equipamento modelo EDX-700/800 da Shimadzu.

3.2.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO EM MASSA DE CIMENTO POR ECAT

3.2.2.1 Análise de pozolanicidade por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

A análise das etapas iniciais de hidratação do cimento, que ocorrem nas primeiras 72 horas de hidratação de pastas com diferentes graus de substituição, em massa, por resíduo catalítico foi realizada por meio da técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA).

O sistema utilizado para o estudo 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 variação da diferença de temperatura da amostra (Ta) e da referência (Tr) em função do tempo. Desta forma observam-se os efeitos aceleradores ou retardantes dos compostos adicionados ou ainda verifica-se a existência de ocorrência de novas reações promovidas por estes compostos.

A técnica apresenta basicamente o mesmo princípio da DTA, porém não existindo qualquer fonte externa de aquecimento, sendo que a temperatura medida na amostra é gerada pelo efeito exotérmico das reações de hidratação.

O sistema NCDTA utiliza de termistores, para medir a temperatura com erro de 0,03°C, 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 inseridos em suportes de poliestireno expandido que conferem ao sistema uma condição semiadiabática para o meio reacional, conforme mostrado na Figura 3.1.

O equipamento desenvolvido permite a realização de até três experimentos simultâneos. Utilizou-se uma amostra de cimento Portland CPII F32 já hidratado e solidificado como referência, cuja temperatura pode ser considerada a mesma do ambiente.

Os ensaios foram realizados durante 72 horas com coleta de dados da temperatura das amostras (Ta) e da temperatura da referência (Tr) a cada minuto, realizada pela interface *Vernier Software*. A partir dos dados exportados a diferença (Ta-Tr) como função do tempo foi calculada por planilha eletrônica obtendo-se as curvas NCDTA.

Foram analisadas amostras de pastas com 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição em massa de cimento por catalisador de equilíbrio tendo sido nomeadas respectivamente de ECAT0%, ECAT10%, ECAT20%, ECAT30% e ECAT40%.

Utilizou-se uma relação mássica de água/material sólido igual a 0,5 e as amostras foram preparadas com base a 100 gramas de material cimentício o que permite uma melhor avaliação no sistema NCDTA, conforme concluido por Dweck *et al* (2003).

As amostras foram preparadas misturando-se o material sólido em água, seguido de homogeneização por cerca de cinco minutos, e acoplamento ao sistema NCDTA. Todas as amostras apresentavam a mesma temperatura inicial de análise.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência na curva NCDTA, é diretamente proporcional à taxa de calor gerada em função do tempo. As amostras de pastas foram preparadas com substituição em massa de cimento por catalisador de equilíbrio em diferentes proporções. Assim, 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 a 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 3.2.1.2, por meio da equação:

$$(T_a - T_{ref})_{norm} = (T_a - T_{ref})_{med} \cdot (\Sigma(mi.cpi)_{amostra} / \Sigma(mj.cpj)_{controle}) \cdot (m_{cim_controle} / m_{cim_am})$$

Sendo,

 $(T_a - T_{ref})_{norm}$ = diferença de temperatura normalizada; $(T_a - T_{ref})_{med}$ = diferença de temperatura medida; $\Sigma(mi.cpi)_{amostra}$ = capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa (mi) e o calor específico (cpi) de cada componente i; $\Sigma(mjcpj)_{control} = \text{capacidade calorífica estimada dos componentes da pasta de controle,}$ considerando a massa (cj) e o calor específico (cpj) de cada componente j (cimento e água); m_{cim_am} = massa de cimento da amostra;

 $m_{cim_controle}$ = massa de cimento da amostra de controle.

As curvas NCDTA 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 das curvas NCDTA, através do uso do programa *Peak Fit* TM.

O programa permite o uso de combinações de diversas funções matemáticas, para obter, por deconvolução, um conjunto de picos cuja soma de áreas em cada ponto resulta em uma nova curva NCDTA, que é comparada com a original. Para os registros NCDTA obtidos foi assumido um comportamento de hidratação que ocorre conforme a função Gaussiana, que proporciona o melhor resultado comparativo entre as curvas.



Figura 3.1 – Esquema do aparelho NCDTA.

3.2.2.2 Análise da pozolanicidade dos produtos de hidratação por DTA e TG/DTG das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

As amostras de pastas para as análises TG/DTG e DTA foram preparadas em base a 10g de cimento e foram mantidas em sacos plásticos selados desde sua preparação até o ensaio. Para a realização do experimento, uma alíquota foi retirada e moída, quando necessário, manualmente dentro de um gral, para obtenção de um pó homogêneo, do qual em cada análise, usou-se aproximadamente 10 mg.

Com o objetivo de se eliminar, e ao mesmo tempo, determinar a água livre não combinada nas pastas, todas as amostras foram analisadas após uma etapa de secagem prévia no próprio equipamento de análise a 35°C durante uma hora. Com a secagem, a determinação do teor de água quimicamente combinada, relativa aos hidratos pôde ser estimada no intervalo de temperatura de 35°C até o final da decomposição do hidróxido de cálcio (Dweck *et al*, 2000; Dweck *et al*. 2003).

O equipamento utilizado para essas análises foi o mesmo descrito na análise das matérias-primas, assim como se manteve os mesmos parâmetros analíticos, porém agora com a secagem prévia realizada. Foram feitos ensaios TG/DTG e DTA de amostras contendo 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição de cimento por catalisador de equilíbrio após 1, 3, 9, 24 horas e 1 e 4 semanas de hidratação.

Quando se utiliza termogravimetria (TG) de pastas de cimento hidratado, uma forma eficaz de calcular e comparar resultados é a análise da perda de massa devido às etapas de desidratação e decomposição das principais fases presentes em base a massa calcinada final da amostra, para se ter uma mesma base de comparação de resultados.

Ao fim da análise, o resíduo da amostra de uma pasta de cimento hidratado calcinado tem a mesma composição de óxidos que a amostra de cimento não hidratado calcinada, e a equação abaixo pode ser usada para obtenção da perda de massa percentual em base calcinada $(\Delta m_{i,cb})$ (Dweck *et al.* 2009):

$$\Delta m_{i,cb} = \frac{100 \times (\Delta m_{i,ib})}{R_{cem,ib}}$$

onde,

 $\Delta m_{i,cb}$ = perda de massa percentual da etapa i, em base calcinada;

 $\Delta m_{b\,ib}$ = perda de massa percentual original da etapa i, em base à massa inicial da amostra;

 $R_{cem,ib}$ = massa percentual do resíduo de calcinação do cimento a 1000°C, obtida através de sua curva TG, em base a massa inicial da amostra.

Quando ECAT é utilizado na preparação de uma pasta, a composição do resíduo final calcinado da amostra a 1000°C é diferente da do cimento não hidratado calcinado. Neste caso, a fração mássica dos óxidos do cimento no resíduo de calcinação de uma pasta a 1000°C, em

base a massa inicial $(f_{bcem ib})$, pode ser estimada pela equação:

$$f_{bcem,ib} = (R_{cem,ib} \ge M_{cem})/(R_{cem,ib} \ge M_{cem} + R_{ECAT,ib} \ge M_{ECAT})$$

onde,

 $R_{ECAT,ib}$ = massa percentual do resíduo de calcinação de ECAT a 1000°C, obtido a partir de sua curva TG em base a sua massa inicial;

 M_{cem} = massa de cimento usada para preparar as amostras;

 M_{ECAT} = massa de ECAT usada para preparar as amostras.

Assim, para obter a perda de massa da etapa i de uma amostra de pasta hidratada na mesma base de massa calcinada de cimento deve-se utilizar a seguinte equação:

$$\Delta m_{i,cb} = 100(\Delta m_{i,ibb}) / (R_{i,ib} \times f_{bcem,ib})$$

onde,

 Δm_{ib} = perda de massa percentual original da etapa i, em base à massa inicial de amostra;

 $R_{i, ib}$ = massa percentual do resíduo da amostra a 1000°C, obtida pela respectiva curva TG, em base à massa inicial da amostra.

Como a massa calcinada a 1000°C do cimento em uma dada amostra representa a massa de cimento inicial da amostra multiplicada por $R_{cem,ib}$ /100, a perda de massa de uma etapa i de uma amostra de pasta em base à massa inicial de cimento daquela amostra será dada por:

$$\Delta m_{i,ibcim} = \Delta m_{i,cb} \propto (R_{cem,ib} / 100)$$

3.2.2.3 Ensaio de resistência à compressão das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

Resistência à ruptura é a medida da tensão exigida para romper um determinado material. Sendo a resistência do cimento função do processo de hidratação, o qual é relativamente lento, tradicionalmente as especificações e ensaios de resistência do concreto são baseados em corpos de prova em condições específicas de temperatura e umidade por um período de 28 dias (Mehta e Monteiro, 1994).

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT 7215/96 – Cimento Portland -Determinação da resistência à compressão. O equipamento utilizado foi uma prensa universal de ensaios Shimadzu modelo UHF 1000kN.

A relação mássica água/ material aglomerante usada foi de 0,5 e utilizou-se um misturador mecânico para a preparação dos corpos de prova que foram moldados em cilindros de 50mm de diâmetro e 100mm de altura.

Após a permanência das amostras em câmara úmida por 28 dias, estas foram capeadas para obter as condições geométricas adequadas para a realização do ensaio. O corpo foi centrado no equipamento de análise e, terminadas as operações acessórias, rompido à compressão. Considera-se como carga de ruptura, a carga máxima em quilograma força indicada pelo dinamômetro da máquina durante o ensaio.

Com a leitura da carga de ruptura, calculou-se a resistência individual (RI) pela equação:

RI = P/As

onde:

P- carga de ruptura em kN

As - área da seção do corpo de prova em mm^2

Em seguida determina-se a resistência média à compressão, expressa em MPa, que corresponde a média aritmética dos resultados obtidos. Os resultados de corpos de prova que apresentaram defeitos ou se afastaram 10% ou mais dessa média, foram eliminados.

Foram ensaiados quatro corpos de prova para cada percentual de substituição de cimento por rejeito catalítico avaliado. Os ensaios foram executados após 28 de hidratação e calculou-se o desvio relativo máximo (DRM) da série de quatro resultados obtidos, dividindose o valor absoluto da diferença entre a resistência média e a resistência individual que mais se afaste desta média, para mais ou para menos, pela resistência média e multiplicando este quociente por 100.

Caso o DRM calculado fosse superior a 6%, foi calculada uma nova média desconsiderando o valor discrepante. Persistindo o DRM acima de 6% todo o ensaio deveria ser refeito.

3.2.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DO ECAT MOÍDO E DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA POZOLANICIDADE DO REJEITO CATALÍTICO

3.2.3.1 Moagem e avaliação da distribuição granulométrica do ECAT

Uma parte do ECAT obtido junto a Fábrica Carioca de Catalisadores foi moída em moinho de bolas durante uma hora. Desta forma obteve-se o ECAT moído denominado ECATg, que foi utilizado para a avaliação de sua pozolanicidade nessa forma.

A amostra de resíduo catalítico não moído, ECAT, foi peneirada para se obter a distribuição granulométrica do material, utilizando-se peneiras com abertura de 149µm, 90µm, 74µm, 44µm e 37µm. Contudo, não foi possível realizar o peneiramento da amostra moída, ECATg, pois as partículas muito finas se compactavam nas peneiras impossibilitando obter a curva de distribuição granulométrica correta.

Assim, foram separadas frações peneiradas de ECAT contendo partículas menores que 37µm, partículas entre 44 e 74µm e partículas maiores com tamanho entre 74 e 90µm. Essas três frações foram chamadas de fração fina, média e grossa e identificadas como ECATf, ECATm e ECATc respectivamente.

A analise granulométrica do ECATg foi feita utilizando o granulômetro Mastersizer 2000- fabricante *Malvern Instruments*, que é baseado no método por difração a laser. As análises foram realizadas no Laboratório de Estruturas e Materiais, do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ.

3.2.3.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura, EDS e análise de área superficial BET

As amostras ECATg, ECATf, ECATm e ECATc foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e EDS utilizando mesmo equipamento descrito no item 3.2.1.3.

Foram realizadas também determinações da área superficial específica destas amostras através de ensaios BET utilizando equipamento Nova 2200e *Surface Area & Pore Size Analizer* da *Quatachrome Instruments*.

3.2.3.3 Análise do Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

Foram feitas análises da resistência mecânica à compressão das amostras contendo ECAT original e ECAT moído, em substituição ao cimento no percentual mássico de 24,5, correspondente a uma substituição de 35,0% do volume absoluto de cimento, conforme determinado na norma NBR 5752 (1992) – Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento.

Após os ensaios foi calculado o índice de atividade pozolânica (IAP) para cada amostra. O IAP é definido utilizando-se a equação que se segue:

$$IAP = 100 \text{ x} (Fcp/Fcc)$$

em que,

Fcp = resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados com cimento Portland e material pozolânico avaliado;

Fcc = resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados somente com cimento Portland.

Foram preparados quatro corpos de prova para cada amostra analisada, e a quantidade de água foi estabelecida através da verificação da quantidade de água suficiente para se preparar argamassas com índice de consistência normal de 225 mm conforme estabelecido na norma citada.

O cálculo da resistência individual e do desvio relativo máximo (DRM) foram feitos conforme descrito no item 3.2.2.3.

3.2.3.4 Análise de pozolanicidade por NCDTA

Foram feitas análises NCDTA de amostras contendo 24,5% em massa de ECAT como substituinte do cimento para as três frações de tamanho de partículas analisadas (ECATf, ECATm, ECATc), e para o ECATg. O equipamento e as condições utilizadas são as mesmas descritas nas análises feitas para avaliar o efeito da substituição de cimento por ECAT por NCDTA.

A substituição de 24,5% em massa de cimento por ECAT nas análises NCDTA, foi escolhida para comparar os resultados com os ensaios de resistência à compressão que foram feitos para medir o índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland. Esse teor de substituição foi mantido constante para todas as frações de ECAT avaliadas mantendo-se assim a faixa de tamanho de partículas como o único diferencial entre as amostras analisadas.

As curvas NCDTA também foram normalizadas conforme descrito em 3.2.2.1. Do mesmo modo que a deconvolução Gaussiana, destas curvas pelo programa *Peak Fit*, permitiu a análise da hidratação dos principais componentes nas primeiras 72 horas de início do processo.

3.2.3.5 Análise de pozolanicidade por DTA, TG e DTG

Com o mesmo equipamento e as mesmas condições de análise descritas no procedimento utilizado nas análises TG, DTG e DTA feitas no item 3.2.2.2., também foram feitas análises de pozolanicidade das amostras ECATg, ECATf, ECATm e ECATc.

Também para essas análises foi mantido percentual de substituição mássica de 24,5% do cimento e foram analisadas amostras nos períodos de 4 e 24 horas, 1 e 4 semanas do início da hidratação.

3.2.3.6 Análise de resistência mecânica por compressão

Foram feitas análises da resistência mecânica por compressão das amostras contendo ECAT moído e das amostras contendo frações peneiradas em substituição ao cimento no percentual mássico de 24,5. As amostras foram preparadas mantendo-se a relação água / material aglomerante de 0,5 e os procedimentos seguidos foram os mesmos dos ensaios realizados no item 3.2.2.3.

Após os ensaios os resultados foram comparados com uma amostra de referência ensaiada, não contendo ECAT, utilizando a equação que se segue:

% de resistência em relação à referência = 100 x (Rcp/Rcc)

em que,

Rcp = resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados com cimento Portland e material pozolânico avaliado;

Rcc = resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados somente com cimento Portland.

Foram preparados quatro corpos de prova para cada amostra analisada.

3.2.3.7 Análise de lixiviação

Foram preparadas amostras contendo 24,5% das frações peneiradas ECATf, ECATm e ECATc em substituição em massa do cimento. Também foi realizado lixiviação de amostra de referência contendo apenas cimento. Após 28 dias as amostras foram trituradas e seguiram para os ensaios de lixiviação, realizados conforme a norma brasileira NBR 10005 – "Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos".

Pesou-se 5 gramas de cada uma das amostras preparadas. Após adição de água destilada e agitação o pH da solução foi medido para a seleção da solução de extração conforme estabelecido em norma. Todas as soluções preparadas apresentaram pH próximo a 4,5 o que determinou o uso da solução de extração contendo 5,7mL de ácido acético glacial, 64,3mL de hidróxido de sódio 1,0N e água para completar volume de 1L. O pH da solução de extração foi ajustado para 4,93.

Para a realização dos ensaios foram pesados 100g das amostras, transferidos para frasco de lixiviação e adicionado 500mL de solução de extração. As amostras foram agitadas durante 18h em agitador rotatório a 30rpm. Após esse período seguiu-se a filtração à vácuo das amostras obtendo-se assim o extrato lixiviado para análise.

O extrato lixiviado foi analisado por fluorescência de raios-X em meio líquido em equipamento *Bruxer Divisão AXS, Modelo S4 Explorer*.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 Cimento Portland

A composição química percentual em óxidos e algumas propriedades físicas 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.

(dados fornecidos pelo fabricante – Lafarge Company)			
PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS	CPII F32	NBR 11578 (1991)	
SiO ₂ (%)	19,98	-	
Fe ₂ O ₃ (%)	3,12	-	
Al ₂ O ₃ (%)	3,70	-	
CaO (%)	62,80	-	
MgO (%)	3,10	≤ 6,4	
Na ₂ O (%)	0,07	-	
K ₂ O (%)	0,80	-	
TiO ₂ (%)	-	-	
Resíduo Insolúvel (%)	1,40	≤ 2,4	
Densidade (g/ cm ³)	3,10	-	

Tabela 4.1 - Composição química em óxidos e algumas propriedades físicas do cimento utilizado

A curva granulométrica do cimento fornecida pelo fabricante é apresentada na Figura 4.1. O resíduo na peneira 74µm é de aproximadamente 8% o que satisfaz a norma NBR 11578 (1991) que exige que o material retido nesta peneira seja menor do que 12%.



Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do cimento CP II F 32

A Figura 4.2 apresenta a curva TG/DTG/DTA do cimento CPII F 32. A identificação das fases foi feita através dos picos característicos observados na curva DTG.

Um pequeno pico entre 50 - 140°C na curva DTG corresponde à desidratação de sulfato de cálcio dihidratado (gipsita).

Entre 300 - 450°C na curva DTG, há um pico que corresponde à decomposição de hidróxido de cálcio. Uma vez que, o clinquer pode apresentar pequeno excesso de cal livre (CaO), o hidróxido de cálcio pode ter sido formado pela hidratação da cal livre devido à umidade do ar absorvida durante a estocagem e o manuseio do cimento. Por último, o pico entre 500 - 750°C representa a decomposição de carbonato de cálcio.

As perdas de massa foram quantificadas pela curva TG. Desta forma, a perda de água inicial, que ocorre devido à desidratação de gipsita, corresponde a 0,39% da massa inicial do cimento. A perda de água que ocorre durante a decomposição de hidróxido de cálcio corresponde a 0,21% e a perda de CO_2 que resulta da decomposição de carbonato de cálcio corresponde a 3,39% da massa de cimento inicial.



Figura 4.2 - Curvas TG / DTG/ DTA de cimento Portland.

A perda de massa total do cimento até 1000°C é de 4,91%, inferior ao limite do ensaio de perda ao fogo de 6,50% exigido pela norma NBR 11578 (1991).

Na curva DTA, observam-se efeitos endotérmicos até 140°C que podem ser atribuídos a decomposição de gipsita presente como aditivo retardante do tempo de pega. Notam-se também os efeitos endotérmicos de decomposição de hidróxido de cálcio entre 300-450°C, e da decomposição de carbonato de cálcio entre 500-750°C.

4.1.2 Catalisador de equilíbrio (ECAT) e catalisador virgem

A Tabela 4.2 mostra os resultados da fluorescência de raios x do catalisador de equilíbrio (ECAT) e do catalisador virgem. A sílica e a alumina correspondem aos maiores constituintes de ambos, sendo que no ECAT podemos encontrar percentuais de estrôncio e níquel provenientes provavelmente da carga de petróleo processada, já que não estão presentes no catalisador virgem.

O ECAT, conforme sua ficha técnica de segurança, (FCC, 2009) quando descartado pode ser considerado inerte, não apresentando riscos para o ambiente conforme estabelecido na norma ABNT 10004/2004 – Resíduos sólidos – Classificação.

	Catalisador virgem	ECAT
Fórmula	Concentração (m%)	Concentração (m%)
Al ₂ O ₃	46,997	47,715
SiO ₂	43,838	45,163
SO₃	2,749	1,359
La_2O_3	2,614	1,947
$P_{2}O_{5}$	2,164	1,979
Fe ₂ O ₃	0,771	0,814
V_2O_5	0,421	0,382
CaO	0,280	0,323
<i>K</i> ₂ 0	0,089	0,066
MnO	0,051	-
CuO	0,011	-
Ga ₂ O ₃	0,009	0,007
ZnO	0,007	0,009
NiO	-	0,231
SrO	-	0,005

Tabela 4.2 - Resultados das análises de fluorescência de raios X nas amostras de catalisador e ECAT

Na Figura 4.3 encontra-se a distribuição granulométrica do catalisador original e a distribuição granulométrica do ECAT. Pelas curvas de análise granulométrica do catalisador virgem e do ECAT, verifica-se uma redução das partículas de maior diâmetro, acima de 80µm, do catalisador após o seu uso devido provavelmente aos constantes processos de abrasão por choques mecânicos durante a etapa de regeneração, e mesmo no processo de craqueamento no leito fluidizado. Consequentemente, há um aumento das partículas de menores tamanhos no ECAT.



Figura 4.3 - Distribuição granulométrica do catalisador virgem e do ECAT

A Figura 4.4 apresenta as curvas TG/DTG/DTA do catalisador original utilizado no processo de craqueamento catalítico. A perda inicial de massa até 200°C corresponde à água livre adsorvida nos poros do catalisador. Essa perda de massa ocorre devido à água presente nos canais e nas cavidades da zeólita.

Nota-se ainda entre 200 e 600°C, uma perda de massa de 8,6% da massa inicial, decorrentes possivelmente de decomposição térmica de componentes presentes no catalisador original. O catalisador virgem apresenta uma perda total de 19,5% em relação à massa inicial do mesmo. As perdas de massa são endotérmicas conforme picos respectivos na curva DTA.



Figura 4.4- Curvas TG/DTG/DTA do catalisador virgem.

A Figura 4.5 mostra as curvas TG/DTG e a curva DTA da amostra do ECAT. A análise da amostra do catalisador residual mostra que ocorre perda de 1,8% de massa até 150°C referente à perda de água presente nos poros, que pode ser observado pela curva TG. Entre 450-550°C tem-se um pequeno pico na curva DTG que pode ser atribuído à decomposição de material orgânico residual presente na amostra.

Ao final da análise, observou-se uma perda total de massa de 3,5%,em consequência dos processos térmicos a que foi sujeito, sobretudo na etapa de regeneração, com possível sinterização dos poros no catalisador de equilíbrio o que causa uma menor perda de massa total deste em relação ao catalisador original.



Figura 4.5 – Curvas TG/DTG e DTA do catalisador de equilíbrio.

4.1.3 Areia

Para as análises de resistência mecânica a compressão foram preparadas argamassas conforme estabelecido na norma brasileira NBR 7215 – Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão (1996). A areia utilizada no preparo das amostras atende a norma NBR 7214 – Areia normal para ensaio de cimento (1982).

As análises TG, DTG e DTA da areia são mostradas na Figura 4.6. A perda de massa observada na curva TG deve-se inicialmente à perda de água presente, adsorvida nos grãos. A partir de 400°C até 550°C, ocorre decomposição de impurezas. A perda total de massa, ou resíduo de calcinação a 1000°C, corresponde a 0,27% da massa inicial de amostra, o que indica baixo teor de impurezas.

Na curva DTA, após a ocorrência ligeira de efeitos endotérmicos devido as perdas de massa de impurezas existentes, observa-se um pico endotérmico ocorrendo a 573°C característico da transformação de quartzo alfa em quartzo beta.



Figura 4.6 - Análises TG / DTG / DTA da areia padrão.

4.1.4 Análise do calor específico (cp) do cimento Portland e do ECAT por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a normalização das curvas de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), foram obtidos antes os calores específicos do ECAT e do cimento, seguindo procedimento descrito no item 3.2.1.2, através de análises por DSC realizadas em cadinhos selados com razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹ em corrente de nitrogênio. Os resultados são mostrados na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Curvas DSC obtidas para cálculo do calor específico do catalisador de equilíbrio e do cimento.

Nas condições de análise, observa-se que as medidas por DSC estabilizam-se, para todos os casos, em torno de 20°C, mostrando a partir deste ponto, um comportamento praticamente linear em função da temperatura. As expressões dos calores específicos obtidas em planilha eletrônica, em base a dados das curvas da Figura 4.7, na faixa de 20°C a 50°C foram: para o catalisador de equilíbrio: cp ecat = 0,8051 + 0,0071T e para o cimento cp cim= 0,7736 + 0,0086T, onde cp é dado em J.g⁻¹.°C⁻¹ e T em °C. Observa-se que o ECAT apresenta valores de calor específico da mesma ordem de grandeza que o cimento Portland na faixa de temperatura analisada.

4.1.5 Caracterização do cimento, catalisador e ECAT por MEV e BET.

As Figuras 4.8 a 4.12 mostram as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra de catalisador virgem com diferentes aumentos.

As partículas do catalisador virgem são em sua maioria no formato de grânulos com diferentes diâmetros. A aproximação de 8000x indica que a superfície do catalisador é irregular, o que proporciona uma maior área superficial. Análise por BET do catalisador mostra que este apresenta área superficial de 307,9 m²g⁻¹.

Após as etapas de regeneração, onde ocorre fechamento dos poros do catalisador, o ECAT apresenta uma área superficial de 157,8 m²g⁻¹, muito menor do que a área superficial do catalisador virgem, conforme análise BET realizada. As análises MEV do ECAT são mostradas nas Figuras 4.13 a 4.16. Observa-se que as partículas do ECAT também são esféricas, porém com menores irregularidades na superfície em relação ao catalisador virgem, o que se deve a deposição de material após o processamento da carga e a sinterização dos poros devido ao tratamento térmico de regeneração que o ECAT é submetido diversas vezes antes de ser descartado.

As Figuras 4.17 a 4.20 mostram a MEV da amostra de cimento Portland utilizado. O cimento apresenta partículas irregulares não esféricas. A sua área superficial, analisada por BET, é de 1,4 m^2g^{-1} . Isso provavelmente se deve a que o cimento em sua maioria é constituído de clinquer moído, que é um produto sinterizado a 1450-1500°C.



Figura 4.8 – MEV do catalisador virgem. Aumento de 500x



Figura 4.9- MEV do catalisador virgem. Aumento de 1000x.





Figura 4.10 - MEV do catalisador virgem. Aumento de 2000x Figura 4.11-MEV do catalisador virgem. Aumento de 4000x.



Figura 4.12-MEV do catalisador virgem. Aumento de 8000x.





Figura 4.13 - MEV do ECAT. Aumento de 500x



Figura 4.14 – MEV do ECAT. Aumento de 1000x



Figura 4.15 – MEV do ECAT. Aumento de 2000x.



Figura 4.16 – MEV do ECAT. Aumento de 4000x.



Figura 4.17- MEV do cimento. Aumento de 500x.





Figura 4.19 – MEV do cimento. Aumento de 2000x.



Figura 4.20- MEV do cimento. Aumento de 4000x.





4.1.6 Análise do catalisador e ECAT por EDS.

Em um sistema acoplado ao MEV foram realizados análises por EDS das amostras de catalisador original e ECAT. A análise EDS permite uma caracterização da superfiície do material de forma semi-quantitativa.

Na Figura 4.21 encontra-se a análise EDS do catalisador virgem. Os principais elementos identificados e suas concentrações semi-quantitativas foram para o carbono (6,1% em massa), oxigênio (37,4% em massa), alumínio (28,9% em massa) e silício (27,6% em massa).

Na Figura 4.22 encontra-se a análise EDS do ECAT. Assim como no catalisador virgem os principais elementos encontrados foram o carbono, oxigênio, alumínio e silício. As concentrações semi-quantitativas em percentuais mássicos encontrados foram: 11,5% para o carbono, 33,4% para o oxigênio, 25,5% para o alumínio e 29,6% para o silício. Observa-se um aumento do percentual de carbono em relação ao catalisador virgem possivelmente devido à presença de coque na área superficial do ECAT.



Figura 4.21- Análise EDS do catalisador virgem.



Figura 4.22- Análise EDS do ECAT.

4.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DO EFEITO DE SUBSTITUIÇÃO EM MASSA DE CIMENTO POR ECAT

4.2.1 Análise de pozolanicidade por análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

A pozolanicidade do ECAT nas etapas iniciais de hidratação foi estudada através de análise térmica não convencional (NCDTA). A análise NCDTA permitiu o acompanhamento em tempo real das amostras durante o processo inicial de hidratação nas primeiras 72 horas.

A Figura 4.23 apresenta as curvas NCDTA dos materiais com 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição em massa de cimento por catalisador de equilíbrio, denominadas respectivamente por ECAT0%, ECAT10%, ECAT20%, ECAT30% e ECAT40%.



Figura 4.23 – Curvas NCDTA originais para as amostras.

Nas primeiras horas de hidratação ocorre maior diferença de temperatura, em relação à amostra de cimento solidificado usada como referência, nas amostras com maior substituição de cimento por ECAT.

Após a quinta hora de hidratação as amostras contendo rejeito atingem menores diferenças de temperaturas em relação à referência do que a amostra sem ECAT. As menores diferenças de temperaturas diminuem a possibilidade de formação de fissuras, pois nessa etapa começa o maior endurecimento da pasta.

As amostras de pastas analisadas foram preparadas com substituição em massa de cimento por catalisador de equilíbrio em diferentes proporções. Assim, 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 a capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida na amostra para uma mesma taxa de geração de calor.

Para a normalização das curvas NCDTA, foram feitas análises por DSC do catalisador de equilíbrio e do cimento Portland conforme mostrado no item 4.1.4.

Nas curvas NCDTA normalizadas, apresentadas na Figura 4.24, pode-se distinguir as quatro principais etapas do processo de hidratação do cimento.



Figura 4.24 – NCDTA normalizado das amostras de pastas.

A primeira etapa corresponde ao período de pré-indução sendo característico da hidratação de aluminato tricálcico (C_3A) que, na presença de gipsita reage formando etringuita. Esta etapa é observada na curva NCDTA pelo pico que ocorre nas primeiras três horas de hidratação. Neste período há alta atividade pozolânica do ECAT.

Na sequência, ocorre o período de indução onde a etringuita formada anteriormente, provoca um decréscimo na taxa de hidratação por recobrir as partículas de cimento não hidratadas. O período de indução nas curvas NCDTA corresponde ao intervalo entre três e quatro horas de hidratação.

Após a quinta hora o processo de hidratação aumenta sua taxa novamente, sendo este período, chamado de período de aceleração, que corresponde à hidratação de silicatos tricálcico (C_3S) e dicálcico (C_2S) que conferem rigidez ao cimento. Nas amostras contendo mais ECAT ocorre menor taxa de hidratação neste período. Cabe observar que, como já discutido, o maior grau de substituição, forma mais etringuita e aumenta nessa fase o nível de temperatura do meio reacional o que acelera as reações. Porém, considerando que a água total disponível é a mesma e que cada mol de etringuita consome 32 mols para sua formação, fica bem menos água disponível para as seguintes reações de hidratação dos silicatos de cálcio mencionados, diminuindo assim suas taxas de ocorrência.
A hidratação de C_3S e C_2S resulta em formação de $Ca(OH)_2$. Nas amostras contendo ECAT, os íons Ca^{2+} resultantes irão reagir com o silicato e o alumino silicato proveniente do rejeito catalítico ocorrendo formação de silicatos e aluminosilicatos de cálcio.

Como ocorre consumo de $Ca(OH)_2$, devido a reação pozolânica, e este é um produto da reação de hidratação de $C_3S \in C_2S$, podemos concluir que o equilíbrio da reação de hidratação destes é deslocado, havendo assim uma aceleração do processo. Nas curvas NCDTA esta aceleração pode ser vista pela comparação do ponto máximo do pico correspondente a hidratação de $C_3S \in C_2S$ nas amostras contendo ECAT e na amostra de cimento sem resíduo. A aceleração é de até três horas para o caso ECAT 40%.

Por fim, o último período que começa por volta de 20 horas, é o período de pósaceleração e se caracteriza pelo decréscimo gradual da taxa de hidratação. Apesar do decréscimo, o processo continua ocorrendo até o final do tempo de análise, sendo que nas amostras contendo 20, 30 e 40% há uma maior taxa de hidratação neste período final das análises.

A integral acumulada das curvas NCDTA, que é diretamente proporcional ao calor acumulado gerado pelas reações de hidratação e pozolânicas, evidencia que a pozolanicidade do ECAT é maior na amostra contendo 40% do rejeito em substituição ao cimento devido ao maior calor gerado acumulado neste período.

4.2.2 Deconvolução das curvas NCDTA normalizadas

A deconvolução das curvas NCDTA normalizadas permitiu uma melhor avaliação das principais fases formadas. Conforme indicado, por exemplo, na Figura 4.25, a área do primeiro pico gaussiano é proporcional ao calor gerado na hidratação do C_3A formando etringuita e a do segundo pico ao calor liberado durante a hidratação de C_3S , formando tobermorita e hidróxido de cálcio.

As Figuras 4.25 a 4.29 mostram os resultados das deconvoluções realizadas. Na parte de cima das figuras está a sobreposição da curva NCDTA original e da curva obtida através do somatório das áreas dos picos gaussianos encontrados ao longo do tempo. Na parte inferior das mesmas estão os picos gaussianos obtidos e as áreas em unidades arbitrárias dos picos de hidratação de $C_3A e C_3S$.



Figura 4.25 - Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT0%.



Figura 4.26 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT10%.



Figura 4.27 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT20%.



Figura 4.28 - Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT30%.



Figura 4.29 - Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT40%.

Na Figura 4.30, que apresenta uma comparação da área dos picos dos casos em análise, observa-se que a hidratação de C_3A ao longo das 72 primeiras horas de hidratação apresenta um comportamento linear à medida que se substitui o cimento por ECAT, assim como, a hidratação de C_3S também apresenta um comportamento próximo a linearidade para os mesmos teores de substituição, sendo que, a medida que se tem maiores percentuais de ECAT na mistura, menor é o percentual de hidratação de C_3S , pelos motivos já discutidos.



Figura 4.30 – Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante as etapas de hidratação de C₃A e C₃S nas amostras contendo diferentes percentuais de substituição de ECAT por cimento.

4.2.3 Análise da pozolanicidade dos produtos de hidratação por DTA, TG e DTG das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

As análises TG/DTG e DTA foram feitas em amostras com 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição de cimento por catalisador de equilíbrio após 1, 4, 9 e 24 horas, além de 1 e 4 semanas de hidratação.

Nas Figuras 4.31 a 4.35 são mostradas as curvas TG/DTG e DTA para as amostras ECAT0%, ECAT10%, ECAT20%, ECAT30% e ECA40%.

Observa-se nas curvas TG uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras a 35°C, correspondente a água livre não combinada. O percentual de água de 0,5, utilizado no preparo das amostras, é suficiente para a continuidade do processo de hidratação mesmo após 4 semanas, quando ainda se observa água livre presente na mistura.

Entre 35-200°C, nas curvas DTG das amostras após 1, 4 e 9 horas de hidratação, observa-se um pico correspondente a desidratação de produtos já formados, e um pico de decomposição térmica de gipsita. Na amostra de cimento, ECAT0% 1H, observa-se ainda um pequeno pico entre 350-450°C que ocorre devido à decomposição de hidróxido de cálcio, sendo que este pico não é identificado nas demais amostras para esta idade devido ao início da reação pozolânica já neste período.

Os picos entre 35-200°C após 24 horas, 1 e 4 semanas, são correspondentes a água de decomposição da tobermorita e da etringuita, e estão sobrepostos e são analisados juntos.

Após 24 horas, pode-se afirmar que não há mais gipsita nas amostras devido à hidratação de C_3A com a formação de etringuita (Dweck et al., 2000).

Entre 350-450°C para todas as amostras, com diferentes graus de substituição, tem-se um pico correspondente a decomposição de hidróxido de cálcio. Na curva NCDTA normalizada, apresentada na Figura 4.24, o ponto máximo de hidratação dos silicatos com formação de tobermorita e hidróxido de cálcio ocorre aproximadamente em 9 horas de hidratação, sendo que após este momento o processo torna-se mais lento, porém contínuo.

Entre 550-750°C nas curvas DTG, tem-se o pico característico da decomposição de carbonato de cálcio.

Nas curvas DTA é possível observar os picos endotérmicos característicos das decomposições que ocorrem.



Figura 4.31 - Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 0% em base à massa inicial de cimento.



Figura 4.32 - Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 10% em base à massa inicial de cimento.



Figura 4.33 - Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 20% em base à massa inicial de cimento.



Figura 4.34 - Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 30% em base à massa inicial de cimento.



Figura 4.35 - Análises TG / DTG e DTA para a amostra ECAT 40% em base à massa inicial de cimento.

A Figura 4.36 apresenta os percentuais de água liberada na decomposição de tobermorita e etringuita, o percentual de água combinada total, o percentual de água livre e o teor de hidróxido de cálcio para a amostra de cimento sem rejeito catalítico (ECAT0%), expressas em base à massa inicial de cimento. Para as amostras após 1, 4 e 9 horas deve-se considerar também a água devido à decomposição de gipsita.

O percentual de água combinada total foi obtido através da perda total de massa que ocorre até 450°C, ou seja, englobando a perda de água de tobermorita e etringuita, água de decomposição de hidróxido de cálcio e água de decomposição de outros hidratos presentes.

Observa-se que a formação de hidróxido de cálcio aumenta consideravelmente até 4 semanas de hidratação.

Assim como o hidróxido de cálcio, a água liberada da tobermorita e a etringuita também apresentam aumento de percentuais ao longo do período analisado, devido a maior formação de tobermorita.

O percentual de água combinada total aumenta no período analisado também devido à formação de outras fases que se desidratam entre 200 e 350°C.



Figura 4.36 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 0%.

(*Considerar também a água de decomposição de gipsita presente)

As Figuras 4.37 a 4.40 mostram respectivamente a evolução de formação de hidróxido de cálcio e a evolução de água liberada na decomposição de tobermorita e etringuita das amostras com 10, 20, 30 e 40% de substituição (ECAT 10%, ECAT20%, ECAT 30% e ECAT40%). Também são mostrados os percentuais de água livre e de água combinada total para essas amostras. Para estas amostras, também devemos considerar a presença de gipsita nas análises de 1, 4 e 9 horas.

O processo de hidratação de C_3S e C_2S com formação de hidróxido de cálcio ocorre de forma paralela à reação pozolânica do ECAT com consequente consumo do mesmo reagente.

Pela avaliação dos resultados mostrados nas Figuras 4.37 e 4.38, para as amostras contendo 10 e 20% de ECAT em substituição ao cimento, pode-se concluir que nas quatro semanas de hidratação avaliadas, a taxa de formação de hidróxido de cálcio pela hidratação do cimento, é maior do que a taxa de consumo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica do ECAT, o que causa um aumento do percentual deste composto em função do tempo.

Já para o caso de 30%, apresentado na Figura 4.39, e para o caso de 40%, apresentado na Figura 4.40, nota-se um aumento de formação hidróxido de cálcio até 7 dias passados da hidratação. No entanto, entre a primeira e quarta semanas de hidratação ocorre o inverso com consequente queda dos percentuais de hidróxido de cálcio nas pastas hidratadas, devido ao maior consumo deste reagente pela reação pozolânica do ECAT, do que sua formação por hidratação de C_3S e C_2S presentes no cimento.

O consumo de hidróxido de cálcio entre 1 e 4 semanas nas amostras ECAT30% e ECAT40%, no entanto, não representa maior formação de tobermorita e etringuita, e sim a formação de outros compostos hidratados.

Em quatro semanas, observa-se que o percentual de água de tobermorita e etringuita e o percentual de água combinada total nas amostras ECAT 20%, ECAT 30% e ECAT 40% são maiores do que o percentual encontrado na amostra de referência ECAT 0%.

O percentual de hidróxido de cálcio nas amostras contendo diferentes percentuais de ECAT é sempre menor do que a amostra de referência em um mesmo período avaliado.



Figura 4.37 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 10%.

(*Considerar também a água de decomposição de gipsita presente)



Figura 4.38 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 20%.

(*Considerar também a água de decomposição de gipsita presente)



Figura 4.39 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 30%.

(*Considerar também a água de decomposição de gipsita presente)



Figura 4.40 – Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, água livre, água combinada total e de hidróxido de cálcio para a amostra ECAT 40%.

(*Considerar também a água de decomposição de gipsita presente)

A Figura 4.41 apresenta os percentuais de hidróxido de cálcio consumido pela reação pozolânica após 24 horas, 1 e 4 semanas de hidratação para os diferentes teores de substituição, admitindo que a quantidade de hidróxido de cálcio formada por massa inicial de cimento presente em uma amostra seja a mesma do que no caso da amostra contendo apenas cimento e água (ECAT0%) para uma mesma idade de hidratação.

Observa-se pela figura que o aumento do teor de substituição de cimento por resíduo catalítico provoca um consumo de hidróxido de cálcio de mesma ordem de grandeza após 24 horas. Após 1 e 4 semanas o aumento dos teores de substituição de cimento por catalisador de equilíbrio causa um aumento no percentual de hidróxido de cálcio consumido, o que caracteriza a pozolanicidade do catalisador residual. No caso de 1 semana, os valores para grau de substituição de 30 e 40% são da mesma ordem de grandeza.



Figura 4.41 – Percentual de hidróxido de cálcio consumido estimado pela atividade pozolânica do catalisador residual, em função do grau de substituição de cimento após 1, 7 e 28 dias.

4.2.4 Ensaio de resistência à compressão das amostras contendo ECAT em substituição ao cimento

Os resultados, apresentados na Figura 4.42, mostram que a substituição de cimento por resíduo catalítico diminui as resistências mecânicas dos corpos de prova após 28 dias, em relação à referencia sendo a substituição de 20% a que apresenta a menor resistência.

A maior hidratação de C_3A , conforme evidenciado nas curvas NCDTA, pode provocar a formação de compostos que não contribuem efetivamente com o aumento da resistência. No entanto, conforme visto pelas análises TG/DTG o consumo de hidróxido de cálcio é maior nas amostras com 30 e 40% de substituição após 28 dias, evidenciando a maior ação pozolânica.



Figura 4.42 – Resultados dos ensaios de resistência mecânica de corpos de prova com diferentes percentuais de cimento por ECAT.

Na literatura podemos encontrar alguns resultados de pesquisas onde foram realizados substituições de cimento por diferentes resíduos catalíticos. Na Tabela 4.3 são apresentados alguns resultados encontrados.

Com as ressalvas de que cada rejeito catalítico apresenta características distintas de acordo com a sua síntese e carga de processamento, bem como o uso de diferentes percentuais de água influencia significativamente na resistência mecânica do material formado, de uma forma geral, a substituição de cimento por resíduo catalítico em proporções de até 20% provocam uma menor resistência mecânica do material formado, resultados estes condizentes com os encontrados em nossos ensaios.

Referência	Procedência do resíduo catalítico	Tipo de cimento	Percentual de Substituição	Relação água / material aglutinante	Resistência a compressão após 28 dias
Su et al. (2000)	China	Portland tipo I	0%	0,485	29,7 MPa
	Petroleum		5%		34,5 MPa
	Taiwan		10%		43,2 MPa
	Taiwaii.		15%		11,5 MPa
Su et al. (2000)		Portland tipo I	0%	0,42	25,7 MPa
	China Petroleum		5%		25,6 MPa
	Taiwan.		10%		17,9 MPa
			15%		8,6 MPa
Su et al. (2000)	đ		0%	0,55	31,4 MPa
	China Petroleum	Portland tipo I	5%		37,1 MPa
	Taiwan.	i ontania upo i	10%		40,7 MPa
			15%		18,6 MPa
Antiohos et al.(2006)	Hellenic	Não mencionado	0%	0,5	52,1 MPa
	Petroleum, Grécia.		10%		49,2 MPa
			20%		42,5 MPa
Chen et al. (2004)	China Petroleum, Taiwan.	Portland tipo I	0%	0,42	43,7 MPa
			5%		41,2 MPa
			10%		40,8 MPa
			15%		38,3 MPa

Tabela 4.3 – Dados da literatura de resistência mecânica de corpos de prova contendo diferentes teores de substituição de cimento por resíduos catalíticos diversos

4.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MOAGEM E DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA POZOLANICIDADE DO REJEITO CATALÍTICO

4.3.1 Moagem e avaliação da distribuição granulométrica do ECAT

A moagem do ECAT foi realizada em moinhos de bolas durante uma hora. A princípio pretendia-se classificar as frações de ECAT moído, denominado ECATg, em frações leve, média e grossa para proceder a avaliação da pozolanicidade. Porém, devido à compactação da amostra moída durante o processo de peneiramento, foi impossível classificar o material.

Significativa quantidade do resíduo catalítico moído fica retida na peneira de 44µm e apenas com agitação e raspagem manual é possível separar partículas com diâmetros menores. Como o processo de agitação manual das peneiras para tentar desaglomerar as partículas não proporciona quantidade suficiente de amostra e não apresenta confiabilidade, o resíduo catalítico moído foi estudado sem a separação de frações.

A avaliação da distribuição granulométrica do ECATg, que só foi conseguida utilizando análise granulométrica por difração a laser, conforme mostra a Figura 4.43, indica que aproximadamente 92,4% das partículas que o compõem possuem diâmetros menores do que 70µm e 77,0% são menores do que 50µm. Estes dados somados à morfologia de suas partículas, conforme será visto por MEV nas Figuras 4.45 a 4.49, explicam a compactação ocorrida quando do peneiramento.

Desta forma o estudo da influência do tamanho de partículas na pozolanicidade foi conduzido com o ECAT original, devidamente peneirado e classificado em três frações chamadas de fração fina, média e grossa e identificadas como ECATf, ECATm e ECATc respectivamente.

Foi realizado peneiramento de três amostras de ECAT, todas do mesmo lote e de mesma procedência, com o objetivo de se obter quantidade suficiente das frações para a realização de todos os ensaios.



Figura 4.43 - Distribuição granulométrica do ECAT moído.

A fração ECATf corresponde as partículas menores do que 37µm de diâmetro, a fração ECATm corresponde as partículas com diâmetro entre 44 e 74µm e a fração ECATc corresponde as partículas com diâmetros entre 74 e 90µm. A Figura 4.44 mostra a distribuição granulométrica das amostras de ECAT peneiradas. Cada amostra teve suas frações devidamente separadas. Cada fração foi então misturada e homogeneizada.



Figura 4.44 – Distribuição de partículas do ECAT.

4.3.2 Caracterização do ECAT moído e das frações peneiradas por microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 4.45 a 4.49 são mostrados os resultados por MEV para a amostra ECATg. Observa-se pelas figuras que a moagem faz com que, por quebra parcial ou total das partículas anteriormente esféricas, sejam formadas partículas de forma indefinida, aumentando a irregularidade e área superficial. Por análise BET, a área superficial específica do catalisador moído é de 296,6 m²g⁻¹, muito maior do que a do ECAT não moído que é de 157,8 m²g⁻¹.

As Figuras 4.50 a 4.54 mostram as análises MEV fração ECATF do resíduo catalítico original. Esta fração corresponde a partículas de diâmetros menores do que $37\mu m$, na sua maioria no formato diversificado. A área superficial desta fração, medida através de análise BET, é de 165,4 m²g⁻¹.

As Figuras 4.55 a 4.59 mostram a fração ECATm do resíduo catalítico original. Essa fração é a que mais se assemelha ao ECAT original, devido a sua maior faixa de abrangência, que corresponde partículas com diâmetro entre 44 e 74 μ m. Por análise BET, constatou-se que a área superficial desta fração é de 157,0m²g⁻¹, muito próxima do ECAT original não moído.

As Figuras 4.60 a 4.64 mostram a fração ECATc com diferentes ampliações. Esta fração compreende partículas com diâmetros entre 74 e 90 μ m contendo partículas arredondadas e em alguns casos geminadas. A análise de área superficial específica por BET indicou uma área de 156,0 m²g⁻¹.



Figura 4.45 – MEV do ECATg. Aumento de 500x.



Figura 4.46 – MEV do ECATg. Aumento de 1000x.



Figura 4.47 – MEV do ECATg. Aumento 2.000x.



Figura 4.48 – MEV do ECATg. Aumento de 4.000x.



Figura 4.49 - MEV do ECATg. Aumento 8.000x.



Figura 4.50 - MEV da fração ECATf. Aumento de 500x. Figura 4.51-MEV da fração ECATf. Aumento de 1000x.



Figura 4.52 - MEV da fração ECATF. Aumento de 5000x. Figura 4.53-MEV da fração ECATF. Aumento de 4000x.



Figura 4.54 - MEV da fração ECATF. Aumento de 8000x.



Figura 4.55 – MEV da fração ECATm. Aumento de 500x.



Figura 4.56 – MEV da fração ECATm. Aumento de 1000x.



Figura 4.57 – MEV da fração ECATm. Aumento de 2000x



Figura 4.58 - MEV da fração ECATm. Aumento de 4000x.



Figura 4.59 – MEV da fração ECATm. Aumento de 8000x.





Figura 4.60 – MEV da fração ECATc. Aumento de 500x.

Figura 4.61 - MEV da fração ECATc. Aumento de 1000x.



Figura 4.62 - MEV da fração ECATc. Aumento de 2000x.



Figura 4.63 - MEV da fração ECATc. Aumento de 8000x.



Figura 4.64 - MEV da fração ECATc. Aumento de 16000x.

4.3.3 Análise por EDS.

As amostras ECATg, ECATf, ECATm e ECATc foram analisadas por EDS acoplado ao equipamento MEV. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.65 a 4.68. Em todas as amostras foram identificados os elementos carbono, oxigênio, alumínio e silício.



Figura 4.65 – Análise EDS para as amostra ECATg.



Figura 4.66 – Análise EDS para as amostra ECATf.



Figura 4.67 – Análise EDS para as amostra ECATm.



4.3.4 Análise de índice de atividade pozolânica (IAP) para o ECAT e ECATg

A avaliação do índice de atividade pozolânica (IAP) das amostras de ECAT e da amostra moída, ECATg, foi feita conforme a norma NBR 5752 (1992) – Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento.

A norma estabelece que o material pozolânico avaliado deva substituir um volume absoluto de 35% do cimento, o que no nosso casso corresponde a uma substituição de 24,5% em massa de cimento por ECAT. Além disso, a norma também estabelece que a mistura deva ser feita de modo que o índice de consistência normal seja de 225mm e, para isso, é adicionado água ao material aglomerante. Para o ECAT a relação mássica água/material aglomerante necessária para se atingir o índice de consistência recomendado foi de 0,64, para o ECATg, obteve-se uma relação de 0,66 e para a amostra de referência, contendo apenas cimento, a relação foi de 0,50.

A Figura 4.69 apresenta a média dos resultados de resistências à compressão dos quatro corpos ensaiados para cada caso, bem como o desvio relativo máximo, DRM, encontrado.

Com os resultados foi possível calcular o IAP para o ECAT e o rejeito catalítico moído ECATg. Para que o produto avaliado seja considerado pozolânico, o valor do IAP tem de ser no mínimo 75%.

Para o ECAT o IAP obtido foi de 72,4% e para o ECATg o IAP obtido foi de 91,5%, concluindo-se assim que para o resíduo catalítico estudado ser considerado pozolânico como agregado de cimento, ele deve ser previamente moído.

Assim, a avaliação da influência da moagem e do tamanho de partícula na pozolanicidade do rejeito catalítico realizada na terceira etapa da presente Tese foi feita utilizando um percentual mássico de substituição de 24,5% de cimento pelas frações de ECAT avaliadas e pela amostra ECATg.

Conforme será visto, os resultados de IAP obtidos confirmam as análises TG / DTG realizadas, onde se comprovou um alto consumo de Ca(OH)₂ para a amostra ECATg.



Figura 4.69– Análise IAP para as amostras ECAT e ECATg.

4.3.5 Análise de pozolanicidade por NCDTA

A Figura 4.70 apresenta as curvas NCDTA originais obtidas para as análises das amostras contendo as frações ECATf, ECATm e ECATc em substituição parcial ao cimento. Também é mostrado a curva NCDTA da amostra contendo ECAT moído denominada de ECATg.

Observa-se que as curvas apresentam dois principais picos que correspondem principalmente, a hidratação de C_3A e C_3S e, como nas curvas NCDTA das amostras contendo de 10 a 40% de ECAT em substituição do cimento, também é possível distinguir claramente os períodos inicias do processo de hidratação, sendo eles, o período de préindução, com a hidratação de C_3A , período de indução com formação de etringuita e desaceleração do processo, período de aceleração onde ocorre, principalmente, formação de tobermorita e hidróxido de cálcio devido a hidratação de C_3S e C_2S , e por fim, período de pósaceleração.

Para as amostras contendo fração fina, ECATF e para a amostra contendo rejeito catalítico moído, ECATg, devido à sua maior ação pozolânica, as temperaturas atingidas em relação a referência são maiores do que nas amostras ECATc e ECATm

Os máximos relativos a hidratação de C_3A e C_3S , nas amostras ECATg e ECATf, também ocorrem em menores tempos do que nas amostras ECATc e ECATm, evidenciando a aceleração do processo de hidratação quando amostras de rejeitos com maiores áreas superficiais específicas estão presentes na mistura.



A Figura 4.71 apresenta as curvas NCDTA normalizadas obtidas para as análises das amostras contendo as frações ECATf, ECATm, ECATc e ECATg em substituição parcial ao cimento. Também é mostrada a integral acumulada das curvas que indica a energia gerada acumulada ao longo da análise em unidades arbitrárias. Nas frações ECATg e ECATf a maior pozolanicidade ocorre durante todo o período avaliado, o que confirma que menores partículas e maiores áreas superficiais aumentam o efeito pozolânico do ECAT nas primeiras 72 horas de hidratação. Como a área específica de ECATg é bem maior que a de ECATf, tudo indica que a morfologia das partículas e sua faixa de tamanhos é um fator essencial para uma melhor distribuição e contato com as partículas de cimento e aumento da ação pozolânica.



Figura 4.71 – NCDTA normalizadas para as frações analisadas e para o ECATg.

4.3.6 Deconvolução das curvas NCDTA normalizadas

As Figuras 4.72 a 4.75 mostram as deconvoluções das curvas NCDTA das amostras ECATc, ECATm, ECATf e para a amostra ECATg. A Figura 4.76 mostra à energia gerada correspondente a hidratação de $C_3A \in C_3S$ em unidades arbitrárias.

Observa-se que nas frações mais finas e na amostra moída os percentuais de hidratação são maiores do que nas demais amostras favorecendo a ação pozolânica do ECAT.



Figura 4.72 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECATf.



Figura 4.73 - Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT m.



Figura 4.74 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECAT c.



Figura 4.75 – Deconvolução da curva NCDTA da amostra ECATg.



Figura 4.76 – Energia envolvida durante as primeiras 72 horas do processo de hidratação de C_3A e C_3S nas amostras ECATc, ECATm, ECATf e ECATg.

Cabe observar que os valores das energias geradas em base normalizada nas etapas iniciais de hidratação do C_3A e C_3S da amostra de ECAT moído, conforme mostradas na Figura 4.71 são significativamente superiores aos respectivos valores que podem ser estimados para o caso de uma amostra com mesmo percentual de substituição de cimento (24,5%) por ECAT não moído, a partir das respectivas expressões indicadas na Figura 4.30. Este fato evidência a maior ação pozolânica do ECAT moído já nas etapas iniciais de hidratação e confirmam a interpretação dos resultados obtidos nos respectivos ensaios de índice de atividade pozolânica.

4.3.7 Análise de pozolanicidade por DTA, TG e DTG

Nas Figuras 4.77 a 4.80 encontram-se as análises TG / DTG / DTA das amostras ECATf, ECATm, ECATc e ECATg realizadas nos períodos de 4 e 24 horas, 1 e 4 semanas de hidratação.

Observa-se para todas as amostras nas curvas TG uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem a 35°C, correspondente a água livre não combinada. Entre 35 e 200°C, observa-se nas curvas TG perda de massa correspondente à água de etringuita, perda de água da tobermorita e também perda de água da desidratação de gipsita ainda presente, esta nos casos de 4h, conforme melhor visualizadas pelos respectivos picos DTG sobrepostos nesta faixa de temperatura.

Entre 200 e 350°C ocorre perda de água de outras fases hidratadas. Entre 350-450°C, tem-se um pico correspondente à decomposição de hidróxido de cálcio e entre 500-750°C nas curvas DTG, tem-se o pico característico da decomposição de carbonato de cálcio. Nas curvas DTA observam-se os efeitos endotérmicos correspondentes.



Figura 4.77 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATf



Figura 4.78 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATm



Figura 4.79 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATc



Figura 4.80 - Análises TG / DTG / DTA para a amostra ECATg

Nas Figuras 4.81 a 4.84 encontram-se, em base à massa inicial de cimento em cada amostra, os percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, o percentual de hidróxido de cálcio, o percentual de água livre e o percentual de água combinada total nas amostras ECATf, ECATm ECATc, e ECATg.

Nas amostras de 4 horas de hidratação deve-se considerar também que o percentual de água de decomposição de tobermorita e etringuita também se refere à gipsita ainda presente no sistema.

Na amostra ECATf, conforme visto na Figura 4.81, ocorre aumento dos percentuais de água combinada total e de tobermorita e etringuita, havendo no entanto, após a primeira semana uma estabilização destes percentuais.

A amostra ECATf apresenta ao final das quatro semanas de hidratação um maior percentual de água combinada e água de tobermorita e etringuita do que as amostras ECATm e ECATc, possivelmente devido a maior área superficial desta que contribui para a sua maior pozolanicidade.

A amostra ECATg, conforme os resultados mostrados na Figura 4.84, apresenta ao final de quatro semanas os maiores percentuais de água combinada e água de hidratação de tobermorita e etringuita, com consequente menor percentual de água livre em relação a todas as demais amostras avaliadas.

O percentual de hidróxido de cálcio aumenta para todas as amostras ao longo do tempo de hidratação, indicando que a hidratação de C_3S e C_2S , presentes no cimento, ocorre a taxas maiores do que a reação pozolânica. No entanto, na amostra ECATg, ocorre o inverso no intervalo entre uma e quatro semanas, conforme mostra a Figura 4.84, o que indica uma maior taxa da reação pozolânica em relação a taxa de hidratação de C_3S e C_2S neste período.

A maior pozolanicidade na amostra ECATg no período compreendido entre uma e quatro semanas, comprovado pelo maior consumo de hidróxido de cálcio, não provoca um aumento percentual de água de tobermorita que contribui efetivamente para a resistência mecânica do material formado, e sim, há neste período uma maior formação de outros hidratos conforme visualizado na Figura 4.84 pelo aumento de água combinada total nesta fase.



Figura 4.81 –Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT f. (*Considerar também gipsita presente)







Figura 4.83 –Percentuais de água de decomposição de tobermorita e etringuita, hidróxido de cálcio, água combinada total e água livre para a amostra ECAT c. (*Considerar também gipsita presente) (*Considerar também gipsita presente)





Para se avaliar efetivamente a pozolanicidade do ECAT em substituição de 24,5% em massa de cimento, nos diferentes tamanhos de partículas avaliados e para o caso do rejeito previamente moído foi calculado o consumo de Ca(OH)₂ para cada amostra nos tempos de 4 e 24 horas, uma e quatro semanas, admitindo que a quantidade de Ca(OH)₂ formada por massa inicial de cimento presente em uma amostra seja a mesma do que no caso da amostra contendo apenas cimento e água, utilizada como referência, para uma mesma idade de hidratação.

Na Figura 4.85 encontram-se os resultados obtidos. Observa-se que após uma semana o maior consumo de Ca(OH)2 ocorre na amostra ECATf em relação as demais, no entanto, após quatro semanas ocorre um maior consumo da amostra contendo rejeito moído, ECATg, indicando para este caso uma maior pozolanicidade neste período, decorrente provavelmente de sua maior área específica, o que permitiu maior área total quimicamente ativa do que as outras frações de menor área específica. Note-se também que a distribuição granulométrica de ECATg fica na mesma faixa de tamanhos de partículas do que a do cimento, o que tambem favorece melhor distribuição de partículas de ECATg entre partículas de cimento e consequentemente maior ação pozolânica com o tempo.



Figura 4.85 - Consumo percentual de Ca(OH)₂

4.3.8 Análise de resistência mecânica

Mantendo-se a relação água/material total aglomerante em 0,5 e mesmo percentual de substituição de cimento em 24,5%, pelo ECAT moído e pelas frações do ECAT não moído utilizadas nesta pesquisa, os resultados da Figura 4.86, mostram que a moagem do catalisador provoca uma resistência mecânica por compressão quase igual à da amostra de referência. Já para as amostras usando frações de ECAT, a influência da faixa de tamanho de partículas muda significativamente as propriedades mecânicas finais indicando que apenas o uso da fração ECATf, que possui rejeito catalítico com menores diâmetros de partícula, apresenta resistência mecânica à compressão da mesma ordem do que a da referência.

O ECATg tem área específica bem maior que o ECATf. Cabe registrar que 70% das partículas do cimento utilizado são menores do que 37µm, tamanho máximo das partículas de ECATf e como já foi citado, a faixa de tamanho de partículas do ECATg é praticamente a mesma do que a do cimento.

Estas distribuições, fora morfologia das partículas, é que favorecem o grau de compactação inicial das respectivas misturas pela maior possibilidade de diminuição de vazios entre partículas, o que também favorece principalmente a resistência mecânica final após a ação pozolânica, conforme pode-se observar pelos resultados obtidos. A amostra ECATc apresenta menor resistência em relação as demais devido a ter faixa de tamanho de partículas maiores e bem diversa da do cimento, o que deve ter impedido um bom grau de compactação em aplicações com cimento.



Figura 4.86 – Resultado dos ensaios de resistência mecânica.
Com os resultados dos ensaios de resistência mecânica calculou-se o percentual de resistência de cada fração, em relação à referência, que corresponde a uma amostra de cimento preparada nas mesmas condições, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Os maiores percentuais encontrados foram para as amostras ECATf e ECATg. Desta forma pode-se concluir que o uso de frações com partículas menores ou a moagem do rejeito catalítico, mais adequadas á faixa de tamanhos de partículas do cimento, é possível obter produtos com maiores resistências a compressão devido também à maior pozolanicidade do ECAT nestes casos.

Amostra **Resistência** (MPa) Resistência em relação à referência (%) 31.13 Referência 100,00 ECATc 22,74 73,04 ECATm 26,37 84,71 ECATf 31,87 102,37 30.87 99.14 ECATg

Tabela 4.4 – Cálculos de percentual de resistência em relação à referência para as amostras com frações distintas de ECAT

4.3.9	Análise	de	lixiviação	de	amostras	contendo	frações	peneiradas	сото
subs	tituinte pa	arcia	al do cimei	nto					

Os ensaios de lixiviação foram feitos para as amostras ECATf, ECATm e ECATc. Como referência utilizou-se cimento sem substituição. O percentual mássico de substituição de cimento foi mantido em 24,5%.

Os resultados, descritos na Tabela 4.5, mostram que após a lixiviação apenas os elementos cálcio e sódio são quantificados no extrato lixiviado das amostras ECATf, ECATm e ECATc, sendo que, estes encontram-se abaixo do resultado obtido para a amostra referência.

Os demais elementos avaliados na técnica não foram detectados na referência e nem nas amostras analisadas. Desta forma conclui-se que o rejeito catalítico em matrizes de cimento pode ser considerado estável não conferindo risco ambiental nas condições avaliadas.

	Referência	ECATc	ECATm	ECATf
Elemento	Concencentração	Concentração	Concentração no	Concentração
				no intiviado
	(ppm)	(ppm)		(ppm)
Са	0,541	0,533	0,510	0,530
Na	0,046	0,036	0,041	0,037
K	0,076	nd	nd	nd
Sr	0,175	nd	nd	nd

Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de lixiviação

nd - não detectado

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

- ✓ Análises térmicas não convencionais (NCDTA), realizadas para estudar as primeiras 72 horas de hidratação das amostras contendo diferentes percentuais de substituição de cimento por ECAT, evidenciam a pozolanicidade do rejeito catalítico neste período pelo maior efeito exotérmico promovido por essas reações, e aceleração do processo de hidratação, quanto maior o grau de substituição.
- ✓ Por termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) observa-se que na primeira semana a taxa de hidratação de cimento, com consequente formação de Ca(OH)₂, é maior do que as das reações pozolânicas simultâneas do ECAT com consumo do hidróxido. No fim da quarta semana de hidratação ocorre fenômeno inverso, ou seja, maior consumo de Ca(OH)₂ pela reação pozolânica do que formação do mesmo reagente pela hidratação de cimento.
- ✓ Por TG/DTG verifica-se que o aumento do teor de substituição de cimento por ECAT provoca um consumo de hidróxido de cálcio de mesma ordem de grandeza após 24 horas. Já após 1 e 4 semanas o aumento do teor de substituição de cimento por catalisador de equilíbrio causa um aumento no percentual de hidróxido de cálcio consumido, o que caracteriza a pozolanicidade do catalisador residual.
- ✓ A substituição de cimento por resíduo catalítico diminui as resistências mecânicas dos corpos de prova após 28 dias, em relação à referencia sendo a substituição de 20% a que apresenta a menor resistência.

- ✓ Embora o ECAT apresente atividade pozolânica medida quimicamente, apenas depois de moído é que atende a especificação exigida pela medida de índice de atividade pozolânica (IAP) que avalia esta atividade por medida comparativa de resistência mecânica com uma referencia, para fins de uso como material pozolânico com cimento segundo norma NBR 5752 (1992).
- ✓ A moagem do rejeito catalítico aumenta a sua atividade pozolânica, acelerando o processo de hidratação nas primeiras 72 horas conforme visto nas curvas NCDTA correspondentes, bem como quando do uso de frações de ECAT com partículas mais finas. O ECAT moído apresenta maior ação pozolânica observada por TG/DTG ao fim 28 dias quando comparada com a da fração mais fina de ECAT.
- Sensaios de lixiviação realizados mostram que o ECAT avaliado pode ser utilizado em substituição parcial de cimento não conferindo risco ambiental nas condições avaliadas.
- ✓ A ação pozolânica química, caracterizada pelo consumo de hidróxido de cálcio do ECAT moído ou não, como das diferentes frações de ECAT avaliadas, é favorecida quando a amostra apresenta maior superfície específica como também quando tem faixa de tamanhos de partículas mais próxima à do cimento, o que permite uma melhor mistura e maior contato com as partículas de cimento e seus produtos de hidratação.
- ✓ Já o índice de atividade pozolânica, caracterizado por propriedades mecânicas finais, após ocorrer atividade pozolânica química é muito mais dependente da compatibilidade entre faixas de tamanho de partículas do material pozolânico utilizado e do cimento. Estas condições favorecem o grau de compactação inicial das misturas, diminuição de vazios entre partículas e a resistência mecânica final após a ação pozolânica.

✓ Portanto, a moagem do ECAT avaliado na presente Tese é fundamental para que o mesmo seja aceito como material pozolânico, não apenas do ponto de vista químico, como também do ponto de vista mecânico, atendendo critérios definidos pelo índice de atividade pozolânica em aplicações com cimento.

5.2 Sugestões

- ✓ Realizar estudos com rejeitos catalíticos de FCC de outras refinarias
- ✓ Realizar estudos com rejeitos catalíticos de unidades de FCC obtidos por precipitação eletrostática, conhecidos como EPCAT.
- ✓ Realizar estudos com misturas ECAT e EPCAT
- ✓ Avaliar o percentual de redução de CO₂ quando utilizados rejeitos ECAT ou EPCAT em substituição ao cimento.

Capítulo 6

Referências

- ABCP Associação Brasileira de Cimento Portland. Boletim Técnico Guia básico de utilização de cimento Portland. 7ed. São Paulo, 28p. (BT-106), 2002.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004 Resíduos sólidos: classificação, maio 2004.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004 Resíduos sólidos: Classificação, 2004.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, 2004.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11578 Cimento Portland composto, julho 1991.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12653 Materiais pozolânicos: especificações, 1992.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736 Cimento Portland Pozolânico, julho 1991.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5752 Materiais
 pozolânicos Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland Índice
 de atividade pozolânica com cimento, junho 1992.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5753 Cimento Portland pozolânico - Determinação da pozolanicidade, abril 1992.

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7214 Areia normal para ensaio de cimento, (1982).
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7214 Areia normal para ensaio de cimento, 1982.
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR,
 R. M.; Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas; Quim. Nova, Vol. 27, No 4, 315-319, 2004;
- ALI, M.B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M.S.; A review on emission analysis in cement industries. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V15, 15, 2252-2261, 2011.
- ANTIOHOS, S. K.; CHOULIARA, E.; TSIMAS, S.; Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. China Particuology. Vol. 4, No. 2, 73-76, 2006.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates C-125, 2007.
- BAI, D.; ZHU, J-X.; JIN, Y.; YU, Z. Simulation of FCC catalyst regeneration in a riser regenerator. Chemical Engineering Journal 71, 97-109, 1998.
- BAPTISTA, A.; Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética. Dissertação, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná. 151 p., 2005.

- BAPTISTA, C.M.L.A.; CERQUEIRA, H.S.; MOREIRA, E.M.; MANSUR, A.L.;
 Boletim técnico Petrobras, Rio de Janeiro, vol. 45 (3/4), p 284-293, julho
 dezembro, 2002.
- BÔAS, B.V.; Aumento na produção de catalisadores no país, Fábrica Carioca de Catalisadores, disponível em setembro de 2009 no site: http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_idioma=1&cod_n oticia=6
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. J.Am.Chem.Soc., 60 (2), 309-319, 1938.
- CHEN, H.; TSENG, Y.; HSU, K.; Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. Cement & Concrete Composites 26, 657-664, 2004.
- CHENG, W.C.; KIM, G.; Environmental fluid catalytic cracking technology,
 Catalysis Reviews Science and Engineering 71, 97-109, 1998.
- CHEREM DA CUNHA, A. L.; GONÇALVES, J. P.; BÚCHLER, 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. Vol. 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. Vols. 591-593, 827-832, 2008b.
- CHEREM DA CUNHA, A.L.; Estudo por análise térmica da atividade pozolânica de metacaulinita em pastas e argamassas de cimento Portland tipo II. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Escola de Química, 95p., 2007.

- CHEREM DA CUNHA, A.L.; LEMOS, M.S.; METH, S.; GONÇALVES, J.P.;
 DWECK, J.; A study of particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. J. Therm. Anal. Calorim. 106 (3), 805-809, 2011.
- CONAMA, Resolução nº 264, de 26 de agosto de 1999. Publicada no DOU nº 54, de 20 de março de 2000, Seção 1, páginas 80-83.
- COP-17, Climate Change Conference, Durban, South Africa. Disponível em dezembro de 2011 no site: http://www.cop17-cmp7durban.com/ .
- DEN HOLLANDER, M.A.; MAKEE, M.; MOULIJN, J.A. Coke formation in Fluid Catalytic Cracking studie with the microriser. Catalysis Today 46, 27-35, 1998.
- DNPM, Departamento Nacional da Produção Mineral Sumário Nacional Cimento, disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArq uivo=6365. Acessado em 31 de janeiro de 2012.
- DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R.; Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement & Concrete Research. Accepted Manuscript. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008. 2009.
- DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. Thermochimica Acta, v. 346, n.12, p. 105-113, mar., 2000a.

- DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K.
 Solidification/ stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite. Journal of Environmental Science Health, v. 35, n.5, p.715-740, 2000b.
- 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. Vol. 97, 1, 85-89, 2009.
- DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P. F.; SILVA ADERNE, R.; BÜCHLER, P.
 M.; CARTLEDGE, F. K.; Evaluating cement hydration by non-conventional DTA
 an application to waste solidification. Journal of Thermal Analysis and
 Calorimetry, Vol. 71, 821-827, 2003.
- DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P.F.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F/K.
 Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II
 Portland cement hydration. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.69, n.1, p.179-186, jul., 2002.
- DWECK, J.; PINTO, C.A.; BÚCHLER, P.M.; Study of a brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 92, 1, 121-127, 2008.
- ESTEVÃO, L.R.M.; Reaproveitamento do catalisador exausto de craqueamento catalítico de petróleo (FCC) no desenvolvimento de compósitos poliméricos com propriedades especiais. Tese (Doutorado em Química Orgânica), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 179p. 2002.

- FCC Fábrica Carioca de Catalisadores, Ficha de Informação de Segurança de Catalisador de Equilíbrio, disponível em outubro de 2009 no site: http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/publicacao/publicacao.asp?cod_canal=4& cod_publicacao=37&cod_idioma=0
- FURIMSKY, E.; Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization.
 Catalysis Today 30, 223-286, 1996.
- GARCÍA DE LOMAZ, M.; SÁNCHES DE ROJAS, M.I.; FRÍAS, M.; Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 90, 2,443-447, 2007.
- GENCO, F.; VERSO, G.L.; CONFORTI, G.; MOGGi, A. New FCC catalyst reduces gasoline. Oil & Gas Journal. Feb 12, vol. 99, Iss.7, ABI/INFORM Global, pp. 54-56, 2001.
- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M.; A nomenclatura em análise térmica Parte II.
 Cerâmica, 34, 163-164, 1988.
- GLASSER, F.P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization.
 Journal of Hazardous Materials, v.52, n. 2-3, p.151-170, 1997.
- GONÇALVES, J.P.; Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo
 impacto ambiental e contendo argila calcinada e areia artificial. Tese (Doutorado) –
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro 273p., 2004.
- GUTH, J.L.; KESSLER, H.; Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silicabased materials. Catalysis and Zeolites – Fundamentals and applications. J.
 Weitkamp and L. Puppe. Springer, 1-52, 1999.

- HABERMEHL, R.; Method of using spent cracking catalyst as a waste material absorbent. Pat. US 4,539,761 Mobile Companies Inc., USA, 1985.
- HARDING, R.H.; PETERS. A.W.; NEE, J.R.D. new developments in FCC catalyst technology. Applied Catalysis A: General 221, 389-396, 2001.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I.; Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica, 26, 17-24, 1980.
- KARIM, Md.R.; ZAIN, M.F.M.; JAMIL, M.; LAI, F.C.; ISLAM, Md.N.; Use of wastes in construction industries as an energy saving approach. Energy Procedia 12, 915-919, 2011.
- LAFARGE COMPANY, Materials to build the world. Lafarge Publication. Rio de Janeiro, 1998.
- 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.
- LEE, K.-H; SHIN, D.-H.; A comparative study of liquid product on non-catalytic and catalytic degradation of waste plastics using spent FCC catalyst. Korean J. Chem. Eng., 23(2), 209-215, 2006.
- LEE, K.-H; SHIN, D.-H.; Catalytic degradation of waste polyolefinic plymers using spent FCC catalyst with various experimental variables. Korean J. Chem. Eng., 20(1), 89-92, 2003.
- LEE, K-H; JEON, S.-G.; KIM, K-H; NOH, N.-S.; SHIN, D.-H.; PARK, J.; SEO,
 Y.; YEE, J.-J.; KIM, G;-T.; Thermal and catalytic degradation of waste high-

density polyethylene (HDPE) using spent FCC catalyst. Korean J. Chem. Eng., 20(4), 693-697, 2003.

- LETZSCH, W.; Fluid catalytic cracking, Handbook of Petroleum Processing, Springer. Chapter 6, 239-286; 2006.
- LILES, A. W.; SCHWARTZ, R. D.; Method of treating waste water. Pat. US
 3,968,036 Exxon Research and Engineering Company, 1976.
- 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.
- LUXAN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J.; Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. Cement and Concrete Research. Vol. 19, 63-68, 1989.
- MACEDO, J.L.; Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade de Brasília, 108p., 2007.
- 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.
- MALHORTA, V.M.; Making Concrete "Greener" with fly ash. Concrete and Sustainable Development. Concrete International. V.21. N.5, 61-66, 1999.
- MANN, R.; Catalyst deactivation by coke deposition: approaches based on interactions of coke laydown with pore structure. Catalysis Today 37, 331-349, 1997.

- MASSAZZA, F.; Pozzolana and Pozzolanic Cements. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 471-631, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.
- MATSUMARA, A.; KONDO, T.; SATO, S.; SAITO, I.; FERRAZ DE SOUZA,
 W. Hydrocraking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite. Fuel. Vol. 84, pp. 411-416, 2005a.
- MATSUMARA, A.; KONDO, T.; SATO, S.; SAITO, I.; FERRAZ DE SOUZA,
 W. Hydrocraking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: experimental cracking in a slurry-type continuous reactor. Fuel. Vol. 84, pp. 417-421, 2005b.
- MCT Ministério de Ciência e Tecnologia, Inventário Brasileiro de Emissões
 Antrópicas por Fontes e Remoções por Sumidouros de Gases de Efeito Estufa não
 Controlados pelo Protocolo de Montreal Parte 2, disponível em
 http://www.mct.gov.br/upd_blob/0214/214061.pdf acesso em junho de 2011,
 publicado em 2010.
- MCT Ministério de Ciência e Tecnologia. Protocolo de Quioto Texto e status de ratificação. Disponível em http://www.mct.gov.br , acesso em março de 2006.
- MEHTA, P.K. Advancements in concrete technology. Concrete International, v.6, n.21, p.69-76, June, 1999.
- MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais.
 São Paulo: Pini, 1994.
- MEICHERT, M.B.M.; J.; LEMOS, M.S.; DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.;
 Simultaneous solidification of two catalyst wastes and their effect on the early stages of cement hydration. J. Therm. Anal. Calorim. 105 (2), 625-633, 2011.

- MEYERS, R.A.; Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill Book
 Company, USA, 2-19, 1986.
- MILARÉ, E. Direito do Ambiente. Doutrina, prática, jurisprudência. Ed. Revista dos Tribunais, 2º Ed. São Paulo, 783p. 2001.
- NERY, J.G.; GIOTTO, M.V.; MASCARENHAS, Y.P.; Rietveld refinement and solid NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeolites. Microporus and Mesoporous Materials. 41, 281-293, 2000.
- NEVILLE, A.M. Propriedades do concreto. São Paulo, PINI 2ª ed., 1997.
- NISHIMURA, Y.; SANGA, S.; Sewer waste water treating agent produced from waste cracking catalyst. Pat. US 3,960,760 Catalysts and Chemicals Industries Co., Ltd., USA, 1976.
- ODLER, I.; Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 241-297, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.
- PACEWSKA, B.; NOWACKA, M.; WILINSKA, I.; KUBISSA, W.;
 ANTONOVICH, V.; Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. J. Therm. Anal. Calorim. 105: 129-140, 2011.
- PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUKOWSKA, M.; BLONKOWSKI, G., NOCUN-WCZELIK, W.; An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 77, 133-142, 2004.

- PALOMO, A.; BLANCO-VARELA, M..; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.;
 VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M.W.; Chemical stability of cementitious materials
 based on metakaolin. Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 7, 997-1004, 1999.
- PANARITI, N.; DEL BIANCO, A.; DEL PIERO, G.; MARCHIONNA, M.
 Petroleum residue upgrading wiht dispersed catalysts. Part 1. Catalysts activity and selectivity. Applied Catalysis A: General. Vol. 204, pp. 203-213, 2000a.
- PANARITI, N.; DEL BIANCO, A.; DEL PIERO, G.; MARCHIONNA, M.;
 CARNITI, P. Petroleum residue upgrading wiht dispersed catalysts. Part 1. Effect of operating conditions. Applied Catalysis A: General. Vol. 204, pp. 215-222, 2000b.
- PARROT, L.J.; GEIKER, M.; GUTTERIDGE, W.A.: KILLOH, D.; Monitoring Portland cement hydration: comparision of methods. Cement and Concrete Research. V.20. 919-926, 1990.
- PAYA, 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. 29, 1773-1779, 1999.
- PAYA, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. Cement and Concrete Research. 31, 57-61, 2001.
- PAYA, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; VELÁZQUEZ, S.; BINILLA, M.;
 Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue.

Thermogravimetric analysis studies on PC3R-lime pastes. Cement and Concrete Research. 33, 1085-1091, 2003b.

- PAYA, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; VELÁZQUEZ, S.; Evaluation of pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R).
 Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. Cement and Concrete Research. 33, 603-609, 2003a.
- PERRAKI, Th.; KAKALI, G.; KONTOLEON, F.; The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cements. Microporous and Mesoporous Materials.
 61, 205-212, 2003.
- PETROBRAS S.A.; Produção de petróleo registra recorde em setembro, disponível em setembro de 2009 no site: http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/producao-depetroleo-registra-recorde-em-setembro/
- PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J.; Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration – Evaluation by thermal analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 87, 3, 715-720, 2007.
- PNHO, A.R.; RAMOS, J.G.F.; SILVA, M.; HUZIWARA, W.K. Downflow- o FCC do futuro. Boletim técnico Petrobras, Rio de Janeiro, vol. 45 (1), pp. 16-20, jan/mar, 2002.
- PORTAL BRASIL, Produção de petróleo no Brasil deve atingir 6,1 milhões de barris em 2020. Disponível em: http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/06/06/producao-de-petroleo-nobrasil-deve-atingir-6-1-milhoes-de-barris-em-2020. Acessado em 31 janeiro de 2012.

- PUNDENE, I.; GOBERIS, S.; ANTONOVICH, A.; STONIS, R.; A study of the applicability of waste catalyst in heat-resistant concrete. Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 47, 5, 2006.
- RAHHAL, V.; TALERO, R.; Influence of two different fly ashes on the hydration of Portland cements. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 78, 191-205, 2004.
- 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.
- RESENDE, N.G.A.M.; MONTE, M.B.M.; Zeólitas naturais. Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 699-720, 2005.
- ROSZCZYNIALSKI, W.; Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 70, 387-392, 2002.
- SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J.; Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement & Concrete Composites. 23, 441-454, 2001.
- SANTOS, S.; Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Santa Catarina UFSC. 165p., 2006.
- SCRIVENER, K. L.; CAPMAS, A.; Calcium aluminate cements. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 709-778, 4th Ed., Edited by Peter C. Hewlett, New York, 1998.

- SEGOVIA, F.M.; Modificación de zeolitas por desaluminación. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, 67-82, 1995.
- SNIC Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, disponível em http://homologa.ambiente.sp.gov.br/proclima/publicacoes/publicacoes_portugues/s nic_press_kit09.pdf acessado em junho de 2011.
- SOUZA SANTOS, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas. V.2, 2ª ed., São Paulo:
 Editora Edgar Büchler.; 1992.
- SOUZA, M.C. Interesses difusos em espécie: temas de direito do consumidor, ambiental e da lei de improbidade administrativa. Ed. Saraiva, São Paulo, 270p. 2000.
- SU, N.; CHEN, Z.; FANG, H.; Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. Cement & Concrete Composites. 23, 111-118, 2001.
- 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.
- TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry, 2nd ed., Thomas Telford, 1997.
- TOLEDO FILHO, R.D. GONÇALVES, J.P.; FAIRBAIRN, E.M.; BORGES, A.;
 ROSA, L.P.; Desenvolvimento de concretos de baixo impacto ambiental utilizando materiais cimentícios de baixo consumo de energia e emissão de CO2. IX
 Congresso Brasileiro de Energia/ IV Seminário Latino Americano de Energia. Rio de Janeiro / RJ, 174-180, 2002.

- TSENG, Y.; HUANG, C.; HSU, K.; The pozzolanic activity of a calcined waste
 FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials.
 Cement and Concrete Research, 35, 782-787, 2005.
- VEDALAKSHMI, R.; SUNDARA RAJ, A.; SRINIVASAN, S.; GANESH BABU,
 K.; Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. Thermochimica Acta.
 407. 49-60, 2003.
- WU, J.H.; WU, W.L.; HSU, K.C.; The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research. Vol.33, pp. 245-253, 2003.
- ZORNOZA, E.; GARCÉS, P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; PAYÁ, J.;
 Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Cement & Concrete Composites. 31, 134-138, 2009.