

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO CATALÍTICO DO REFINO DE
PETRÓLEO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Ramon Will

Área de Concentração: Construção Civil

Orientador: Prof. Dr. Almir Sales - UFSCar

Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Petermann Moretti - UNIFESP

São Carlos

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO CATALÍTICO DO REFINO DE
PETRÓLEO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Ramon Will

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil

Área de Concentração: Construção Civil

Orientador: Prof. Dr. Almir Sales - UFSCar

Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Petermann Moretti - UNIFESP

São Carlos

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ramon Will, realizada em 16/08/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Almir Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Fernando do Couto Rosa Almeida (UFMG)

Profa. Dra. Fernanda Giannotti da Silva Ferreira (UFSCar)

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem o auxílio, competência e dedicação de muitos que me ajudaram a tornar essa realização possível. Por esta razão agradeço de maneira especial:

Primeiramente à Deus, pelo maravilhoso dom da vida, pelas bênçãos sem medida, pela oportunidade de concluir mais essa etapa.

A minha querida esposa Jacianny Sousa Hoffmann Will, amor da minha vida, companheira e amiga incansável, pelo seu apoio, incentivo, paciência, dedicação, por todo esforço para me auxiliar na concretização desse trabalho.

A minha família, pai, mãe, irmã, sogra e sogro pelo apoio emocional, espiritual e principalmente pelas orações, vocês contribuíram muito para eu chegar aqui.

Agradeço ao Senhor João, que sempre me incentivou a continuar e por suas orações.

Ao meu companheiro de trabalho, Paulo Henrique Stehling de Oliveira, por todo apoio e incentivo nessa jornada.

Agradeço ao Ézer Magalhães, por não ter medido esforços para buscar o resíduo na refinaria.

Agradeço aos meus amigos, Luidi Luca, Bruno Luca, Igor Pachionni por todo apoio.

Aos meus mentores, Professor Almir Sales e a Professora Juliana Petermann Moretti, pela orientação, confiança e por ter caminhado junto comigo, acompanhando e orientando cada passo, minha profunda gratidão por cada reunião, correção e ensinamento.

Sou grato ao UNASP-EC pelo crescimento para vida, principalmente por ter me oferecido suporte necessário no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus inestimáveis amigos e companheiros do NUTEA, Professor Fernando Kowalski e Professor Lucas da Silva Barboza pelos momentos de grande apoio, que direta ou indiretamente, contribuíram para esta pesquisa.

Ao laboratório de materiais e estruturas do UNASP-EC, através de Laércio Timóteo Del Pulpo, Gabriel Peres, Richard Firmino, João Vitor Almeida, Gabrielly Palamini, Antônio Daniel, que junto a mim, se dedicaram aos ensaios de laboratório.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pelo suporte nos ensaios realizados

As empresas CRH Brasil e Petrobras, meu profundo agradecimento pelo material doado à pesquisa.

Estendo os meus agradecimentos a todos os meus amigos. Vocês fazem o caminho se tornar mais leve e feliz.

Enfim, a todos que contribuíram para que este trabalho fosse iniciado e concluído, dedico aqui meus sinceros agradecimentos.

Resumo

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado buscam aprimorar a eficácia do refino de petróleo para produção de compostos mais leves e com maior valor agregado, utilizando catalisadores a base de zeólitas. O resultado desse processo é a geração de um catalisador de equilíbrio (Ecat), o qual possui produção mundial em torno de 400.000 ton./ano, tornando-se um problema para as refinarias de petróleo. O Ecat é composto basicamente por sílica e alumina, que lhe conferem a possibilidade de ser utilizado como material pozolânico em matrizes cimentícias. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a viabilidade técnica da substituição parcial do cimento por Ecat em compósitos cimentícios, com teores de 5, 10, 15 e 20%. Para isso, foi realizada uma pesquisa teórico-experimental, por meio de uma revisão bibliográfica e, posteriormente, caracterização do material por meio dos ensaios de Índice de Atividade Pozolânica (IAP), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), massa específica e granulometria a laser. Em seguida, foi efetuado uma análise sobre a incorporação do Ecat em compósitos cimentícios, por meio de ensaios no estado fresco e endurecido, avaliando a consistência, resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e absorção de água por imersão e capilaridade. Por fim, foi efetuado uma comparação dos resultados obtidos experimentalmente com a amostra de referência, assim como os valores teóricos e experimentais encontrados na literatura, verificando se o compósito cimentício apresenta potencial uso na produção de artefatos cimentícios para construção civil. Com os resultados, verificou-se que o Ecat é composto principalmente por SiO_2 e Al_2O_3 , com dimensão das partículas variando entre 3,15 μm a 52,4 μm , superfície específica BET de 44,49 g/cm^3 e massa específica de 2,64 g/cm^3 . Na análise mineralógica identificou-se um halo amorfo e o mineral faujasita como principal componente. O Ecat apresentou IAP com a cal de 142%, índice de desempenho com cimento Portland de 120% e fixação de hidróxido de cálcio de 794 $\text{mg Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$, todos os valores superiores aos mínimos necessários para ser considerado como material pozolânico. Pode-se concluir que o Ecat avaliado nessa pesquisa possui adequada atividade pozolânica, podendo ser utilizado na sua forma bruta em substituição parcial do cimento Portland e matrizes cimentícias.

Palavras-chave: catalisador de craqueamento catalítico gasto, refino de petróleo, compósitos cimentícios, atividade pozolânica.

Abstract

The fluidized bed catalytic cracking units seek to improve the efficiency of oil refining to produce lighter compounds with greater added value, using zeolite-based catalysts. The result of this process is the generation of an equilibrium catalyst (Ecat), which has world production around 400,000 ton/year, making it a problem for oil refineries. Ecat is basically composed of silica and alumina, which give it the possibility of being used as a pozzolanic material in cementitious matrices. In this context, the objective of this research was to evaluate the technical feasibility of partial replacement of cement by Ecat in cementitious composites, with contents of 5, 10, 15 and 20%. For this, a theoretical-experimental research was carried out, through a bibliographic review and, later, characterization of the material through the tests of Pozzolanic Activity Index (PAI), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), specific mass and laser granulometry. Then, an analysis was carried out on the incorporation of Ecat in cementitious composites, through tests in the fresh and hardened state, evaluating the consistency, compressive strength, tensile strength by diametral compression, dynamic modulus of elasticity and water absorption by immersion and capillarity. Finally, a comparison was made of the results obtained experimentally with the reference sample, as well as the theoretical and experimental values found in the literature, verifying if the cementitious composite has potential use in the production of cementitious artifacts for civil construction. With the results, it was found that Ecat is mainly composed of SiO_2 and Al_2O_3 , with particle sizes ranging from 3.15 μm to 52.4 μm , BET specific surface of 44.49 g/cm^3 and specific mass of 2.64 g/cm^3 . The mineralogical analysis identified an amorphous halo and the mineral faujasite as the main component. Ecat presented IAP with lime of 142%, performance index with Portland cement of 120% and calcium hydroxide fixation of 794 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$, all values above the minimum necessary to be considered as pozzolanic material. It can be concluded that the Ecat evaluated in this research has adequate pozzolanic activity, and can be used in its raw form in partial replacement of Portland cement and cementitious matrices.

Keywords: spent catalytic cracking catalyst, petroleum refining, cement composites, pozzolanic activity.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – a) Refinaria de Cubatão; b) e c) Ecat em sua forma natural.....	144
Figura 1.2 – Panorama geral de publicações sobre o resíduo de craqueamento catalítico	177
Figura 2.1 : Esquema de funcionamento de uma unidade de craqueamento catalítico fluido	20
Figura 2.2 – Localização das refinarias brasileiras.....	211
Figura 2.3 - Estrutura atômica tetraédrica da zeólita	222
Figura 2.4 - Difratoograma de Raios X do Ecat <i>in natura</i>	288
Figura 2.5 - Imagens MEV de partículas Ecat a) e b) estrutura da partícula de Ecat e c) detalhe da superfície da partícula	30
Figura 2.6 - Imagem MEV de partículas de Ecat a) formato das partículas b) detalhe da textura da superfície da partícula	311
Figura 3.1 - Fluxograma da Pesquisa	50
Figura 3.2 – Fluxograma dos ensaios realizados para caracterização dos materiais	511
Figura 3.3 – a) Quarteamento manual; b) e c) quarteamento mecânico	522
Figura 3.4 - Amostras de Ecat para ensaio de massa específica; b) amostras de Ecat no frasco Le Chatelier; e c) banho termorregulador.....	533
Figura 3.5 – a) e b) Amostra de Ecat para ensaio de índice de finura; c) material retido na peneira nº200.....	544
Figura 3.6 - Curva granulométrica (zona utilizável e ótima) do agregado miúdo	633
Figura 3.7 - Ensaio de determinação de impurezas orgânicas na areia a) preparação da amostra; b) solução após 24h de repouso e c) amostra analisada.....	633
Figura 3.8 - Curva granulométrica (zona utilizável e ótima) do pó de pedra.....	644
Figura 3.9 – Massa unitária compactada e índice de vazios em ensaios de empacotamento dos agregados	71
Figura 3.10 - a) Argamassadeira utilizada para mistura dos materiais; b) mesa de índice de consistência e c) corpos de prova cilíndricos 5x10cm	699
Figura 3.11 - Prensa utilizada para o ensaio de resistência à compressão	7171
Figura 3.12 – Equipamento a ser utilizado para ensaio de módulo de elasticidade dinâmico	72
Figura 3.13 – a) corpos de prova em estufa e b) corpos de prova imersos em água.	733
Figura 3.14 - a) Corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade: impermeabilização da amostra com silicone; b) corpos de prova dispostos sobre as lâminas de madeira e c) amostras em contato com a lâmina d'água.....	744
Figura 4.1 - Difratoograma da amostra de Ecat	788
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica a laser	799

Figura 4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura do Ecat	84
Figura 4.4 – Resistência à Compressão do Ecat com Cimento Portland aos 28, 56 e 91 dias	84
Figura 4.5 – Evolução da resistência à compressão axial.....	846
Figura 4.6 – Evolução da resistência à tração por compressão diametral.....	84
Figura 4.7 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico	84
Figura 4.8 – Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios	92
Figura 4.9 – Índice de vazios dos compósitos cimentícios	92
Figura 4.10 – Resistência à compressão e absorção de água dos compósitos cimentícios aos 7 (a) 28(b) e 91 (c) dias.....	93
Figura 4.11 – Resultados da absorção capilar aos 7(a), 28 (b) e 91 (c) dias dos compósitos cimentícios	96
Figura 4.12 – Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 7 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat	98
Figura 4.13 – Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 28 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat	99
Figura 4.14 – Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 91 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat	100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Composições químicas do Ecat encontradas na literatura (valores em %, massa)	25
Tabela 2.2 – Composições mineralógicas do Ecat encontradas na literatura.....	257
Tabela 2.3 – Propriedades físicas do Ecat encontradas na literatura.....	259
Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre utilização de Ecat em compósitos cimentícios	35
Tabela 3.1 – Quantidade de materiais e consistência das argamassas produzidas.....	57
Tabela 3.2 - Teor de SP, quantidade de materiais e consistência das argamassas produzidas	57
Tabela 3.3 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento utilizado na pesquisa	60
Tabela 3.4 - Caracterização física do agregado miúdo	64
Tabela 3.5 - Caracterização física do pó de pedra	64
Tabela 3.6 - Consumo de materiais	68
Tabela 3.7 - Consistência das argamassas produzidas	69
Tabela 3.8 - Quantidade de corpos de prova moldados.....	70
Tabela 4.1 – Análise química por fluorescência de raios-X de Ecat.....	77
Tabela 4.2 – Distribuição granulométrica	79
Tabela 4.3 – Resultados obtidos no ensaio de Chapelle Modificado.....	82
Tabela 4.4 - Índice de atividade pozolânica com a cal	83
Tabela 4.5 - Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.....	83
Tabela 4.6 - Resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas aos 7, 28 e 91 dias	86
Tabela 4.7 - Resultados do ensaio de resistência à tração por compressão diametral das argamassas aos 7, 28 e 91 dias.....	87
Tabela 4.8 - Resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 7, 28 e 91 dias	89
Tabela 4.9 - Resultados do ensaio de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das argamassas nas idades de 7, 28 e 91 dias.....	91
Tabela 4.10 – Absorção de água por capilaridade	95

Lista de Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Água/aglom. – Relação água/aglomerante
 Al_2O_3 – Alumina
ASTM – American Society for Testing and Materials Standards
BET – Brunauer-Emmett-Teller
C-A-H – Aluminato de Cálcio Hidratado
C-A-S-H – Sílico-Aluminato de Cálcio Hidratado
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cálcio
CBR – California Bearing Ratio
 CO_2 – Dióxido de carbono
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
D10 – Tamanho abaixo do qual se encontra 10% do volume de material
D50 – Tamanho abaixo do qual se encontra 50% do volume de material
D90 – Tamanho abaixo do qual se encontra 90% do volume de material
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG – Termogravimetria derivada
Ecat – catalisador de Equilíbrio
Epcat – catalisador precipitador eletrostático
FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
FC3R – Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
IAP – Índice de atividade pozolânica
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NBR – Norma brasileira
NM – Norma Mercosul
NUTEA – Núcleo de Tecnologias de Engenharias e Arquitetura
 SiO_2 – Sílica
TG – Termogravimetria
UFCC – Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	13
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
1.3 JUSTIFICATIVA	16
1.4 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 GERAÇÃO DE ECAT	19
2.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO ECAT	21
2.2.1 <i>Reatividade pozolânica</i>	23
2.2.2 <i>Composição química</i>	24
2.2.3 <i>Composição mineralógica</i>	27
2.2.4 <i>Propriedades físicas</i>	28
2.2.5 <i>Morfologia</i>	30
2.2.6 <i>Metais pesados</i>	31
2.3 APLICAÇÕES DO ECAT EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	33
2.3.1 <i>Aplicação do Ecat em pastas</i>	40
2.3.2 <i>Aplicação do Ecat em argamassas</i>	42
2.3.3 <i>Aplicação do Ecat em concreto</i>	46
2.3.4 <i>Outras aplicações do Ecat</i>	47
3. METODOLOGIA	49
3.1 MATERIAIS	51
3.1.1 <i>Ecat</i>	52
3.1.2 <i>Cimento</i>	58
3.1.3 <i>Agregado Miúdo</i>	62
3.1.4 <i>Pó de Pedra</i>	64
3.1.5 <i>Hidróxido de Cal</i>	65
3.2 DETERMINAÇÃO DO TRAÇO E DOSAGEM	65
3.2.1 <i>Empacotamento dos agregados</i>	66
3.2.2 <i>Dosagem</i>	68
3.2.3 <i>Moldagem</i>	68
3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	70
3.3.1 <i>Resistência à compressão</i>	70
3.3.2 <i>Módulo de elasticidade dinâmico e tração por compressão diametral</i>	71

3.3.3	<i>Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica</i>	72
3.3.4	<i>Absorção de água por capilaridade</i>	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ECAT	76
4.1.1	<i>Massa específica</i>	76
4.1.2	<i>Índice de finura</i>	76
4.1.3	<i>Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	76
4.1.4	<i>Difração de Raio-X – DRX</i>	77
4.1.5	<i>Distribuição granulométrica</i>	78
4.1.6	<i>Superfície específica BET</i>	80
4.1.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	80
4.1.8	<i>Atividade pozolânica do Ecat</i>	82
4.2	PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS	85
4.2.1	<i>Resistência à compressão</i>	85
4.2.2	<i>Resistência à tração por compressão diametral</i>	87
4.2.3	<i>Módulo de elasticidade dinâmico</i>	88
4.2.4	<i>Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das argamassas</i>	90
4.2.5	<i>Absorção por capilaridade</i>	94
5	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICE A	110
	APÊNDICE B	112
	APÊNDICE C	114
	APÊNDICE D	116
	APÊNDICE E	119

1. Introdução

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Com o crescimento populacional e as grandes inovações tecnológicas ocorridas nos séculos XX e XXI, desencadearam-se novas necessidades de consumo, as quais vêm provocando problemas no âmbito social, econômico e ambiental, comprometendo principalmente a qualidade de vida do homem, em função do aumento da geração de resíduos em todas as cadeias sociais.

A disposição final dos resíduos sólidos representa um problema ecológico, no qual estão envolvidos aspectos sanitários e de saúde pública e, devido à falta de alternativas políticas e econômicas, que sejam tecnologicamente viáveis, tem causado impactos ambientais de diferentes magnitudes, sendo um desafio a ser solucionado pela ciência e engenharia dos materiais na procura pela sustentabilidade (GUILHERMINO, 2008).

Dentre as várias alternativas para a redução dos impactos ambientais decorrentes da produção de cimento Portland, tem-se buscado cada vez mais o uso de matérias-primas alternativas, tais como as adições minerais resultantes de outros processos industriais. Entre as adições possíveis de uso como matéria-prima, pode-se citar: cinza de bagaço de cana-de-açúcar, cinza da casca de arroz, cinza-volante, metacaulim, escória de alto-forno, sílica ativa, dentre outros resíduos provenientes de processos primários indispensáveis para a ascensão da economia nacional. Tais resíduos podem ser utilizados como substituição parcial do cimento Portland na produção de compósitos cimentícios. Desta forma, é possível obter uma redução dos impactos ambientais da indústria do cimento, promovendo a redução do clínquer, além de contribuir com as indústrias produtoras dessas adições ao oferecer uma destinação adequada a esses resíduos, em vez de serem depositados em aterros sanitários (SILVA, 2015; GUILHERMINO, 2008).

A geração, disposição e tratamento de resíduos industriais tem sido um grande desafio nos dias de hoje. Desta forma, surge como alternativa para a mitigação do problema o reaproveitamento dos resíduos gerados. Dentre os resíduos industriais, a escória de alto-forno, a cinza-volante e a sílica ativa são exemplos de grande sucesso na indústria da construção civil, uma vez que estes materiais apresentam propriedades cimentícias ou pozolânicas, e vários estudos já indicaram a viabilidade técnica e econômica de seu reaproveitamento em matrizes cimentícias (GUILHERMINO, 2008).

Os materiais pozolânicos se apresentam como uma boa alternativa de material de substituição de parte do cimento Portland, e que quando reagem com o hidróxido de cálcio

resultante da hidratação do cimento ou cal hidratada, e como consequência, existe um incremento das propriedades mecânicas e da durabilidade de compósitos cimentícios com pozolanas (NITA; JOHN, 2007)

Com o objetivo de aprimorar a eficácia do refino do petróleo, para a produção de gasolina e do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), as refinarias utilizam catalizadores formados por zeólitas, em um processo que é chamado de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Neste processamento, os materiais pesados de petróleo, tais como o resíduo da destilação atmosférica e a vácuo, buscam a transformação em compostos mais leves e com maior valor agregado. O resultado desse processo é a geração de um catalisador residual ou de equilíbrio (Ecat), o qual é composto basicamente por sílica e alumina, e outros metais contaminantes (FARIA, 2012; MARIANO, 2001). Na Figura 1.1 pode ser observada a refinaria Presidente Bernardes, localizada na cidade de Cubatão, São Paulo. Local de onde o Ecat foi coletado para, posteriormente, a realização desta pesquisa e, em sequência o resíduo em sua forma natural. Atualmente a produção média de resíduo Ecat na Refinaria de Cubatão, é de aproximadamente 1 a 1,5 ton./dia, com aproximadamente de 30 a 40 ton./mês, possuindo uma média anual de 20 a 40 ton./mês. O resíduo é descartado em aterros sanitários, acarretando um custo em torno de R\$210,00/ton. de resíduo Ecat.

Figura 1.1– a) Refinaria de Cubatão; b) e c) Ecat em sua forma natural



Fonte: a) Petrobras (2022); b) e c) Autor (2022)

Em 2008, as refinarias da Petrobras S.A. apresentaram uma produção de 40.000 toneladas por ano de Ecat (CORRADI, 2008). Em estudos realizados por Zornoza *et al.* (2009a) apontaram que a produção mundial de catalisador residual em 2009 chegava a cerca de 400.000 toneladas por ano. Considerando que no mesmo período, no ano de 2008, foram produzidas 8.180.000 toneladas de cimento no estado de São Paulo (SNIC, 2008), a produção de Ecat representou apenas 0,49% da produção de cimento no estado de São Paulo, no ano de 2008. Deste modo, caso fosse utilizado toda a produção do estado de São Paulo de Ecat na indústria do cimento, seria amenizado o problema de descarte em aterros sanitários deste resíduo da indústria do petróleo, bem como contribuiria para a redução da emissão de CO₂ e outros impactos ambientais provenientes da produção de cimento Portland.

Neste sentido, é de suma importância que sejam feitas novas pesquisas sobre tecnologias alternativas para a inserção de resíduos em matrizes cimentícias, com similaridade nos desempenhos ambientais, econômicos, sociais e tecnológicos para o desenvolvimento sustentável do país.

Diante disso, esta pesquisa visa a aplicação de Ecat como material pozolânico em substituição parcial do cimento Portland em matrizes cimentícias, a fim de viabilizar tecnologicamente sua utilização na produção de compósitos cimentícios apropriados para o uso na construção civil. Além disso, seria uma alternativa para a destinação do resíduo gerado pelo processo de craqueamento catalítico do petróleo, proporcionando maior valor agregado ao mesmo, uma vez que o Ecat é descartado em aterros sanitários.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a viabilidade da incorporação do resíduo catalítico do refino do petróleo, Ecat, como material pozolânico, substituindo parcialmente o cimento Portland em compósitos cimentícios.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar as propriedades físicas e químicas do resíduo Ecat;
- Avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de Ecat nas propriedades no estado fresco e endurecido de compósitos cimentícios;
- Avaliar se os compósitos cimentícios produzidos com o Ecat apresentam desempenhos similares à amostra de referência e os encontrados na literatura.

Por fim, espera-se contribuir para um melhor entendimento sobre o assunto e, dessa forma, propiciar informações sobre a incorporação do resíduo catalítico do refino do petróleo como substituição parcial do cimento em compósitos cimentícios.

1.3 JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa apresenta vários impactos que abrangem aspectos no âmbito científico, econômico, social, tecnológico e ambiental. No sentido de colaborar com a necessidade de estudos que auxiliem no aprimoramento da tecnologia do emprego de resíduos na produção de compósitos cimentícios para a construção civil.

Incorporar resíduos em matrizes cimentícias, substituindo parte do clínquer, é pertinente, pois apresenta-se como uma solução tecnológica em relação à gestão de resíduos e à redução da emissão de CO₂, que ocorre no processo de produção do cimento Portland. Desta forma, a aplicação de resíduos na produção de componentes para a construção civil é possível por meio da investigação de novas soluções tecnológicas referentes aos compósitos cimentícios confeccionados com resíduos. Principalmente, o conhecimento do seu comportamento físico-químico e suas propriedades mecânicas em matrizes cimentícias, a qual não deve comprometer a interação desse resíduo com outros materiais comumente utilizados no setor de construção.

A produção de conhecimento científico é um dos primeiros passos para a implementação de um produto na construção civil. Desta forma, a utilização de materiais alternativos torna-se frequentemente objeto de pesquisas que propõem a substituição por insumos os quais minimizem os custos, sejam recicláveis, gerem baixa energia em sua produção e possuam propriedades relevantes.

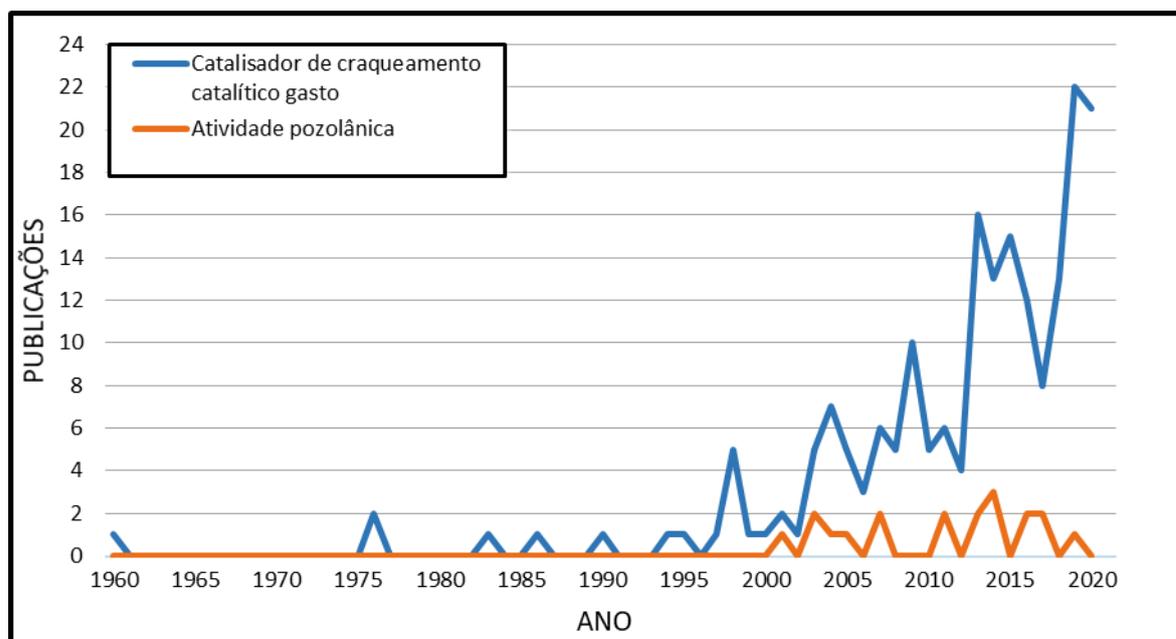
A aplicação em matrizes cimentícias torna-se interessante por ser de ampla utilização na construção civil. Sendo assim, a utilização de resíduos agroindustriais e materiais pozolânicos visa a substituição do cimento Portland e, conseqüentemente, a diminuição da emissão de CO₂ que ocorre em sua produção, tendo em vista produtos mais sustentáveis. A utilização de resíduos em compósitos cimentícios resultaria no objetivo proposto, reduzindo o uso de cimento Portland e investindo na utilização de materiais que seriam descartados em aterros sanitários.

Desta maneira, há necessidade de estudos mais aprofundados, a fim de buscar contribuir para a verificação da viabilidade de se utilizar o Ecat, substituindo parcialmente o cimento em compósitos cimentícios. Desta forma, é de suma importância investigar o comportamento físico-químico e as suas propriedades mecânicas em matrizes cimentícias, para que seja possível sua aplicação na construção civil.

Nesta pesquisa foi realizado um estudo bibliométrico através de um mapeamento sistemático da literatura "*systematic mapping study*", denominado também como "*scoping studies*". Segundo Petticrew e Roberts (2006), este método consiste em realizar uma pesquisa em base de dados com a finalidade de determinar as publicações existentes sobre

determinado assunto, propiciando uma visão ampla da área da pesquisa. A Figura 1.2 apresenta a quantidade de artigos publicados na base de dados “Scopus” na literatura técnica nos últimos anos e a correlação entre as duas grandes palavras chaves: catalisador de craqueamento de fluido gasto e atividade pozolânica.

Figura 1.1 – Panorama geral de publicações sobre o resíduo de craqueamento catalítico



Fonte: Autor (2022)

Portanto, nota-se o crescimento desta área de estudo. Contudo, das 201 publicações encontradas desde o início das publicações em 1960 até os dias atuais, apenas 19 apresentavam estudos que abordavam questões a respeito da atividade pozolânica do resíduo catalítico.

A motivação do presente trabalho é pautada no reaproveitamento do Ecat, que é tratado como resíduo sólido descartado em aterros, em substituição a parte do cimento Portland em artefatos cimentícios, tendo em vista os impactos positivos desta prática no cenário da preservação ambiental e da sustentabilidade. Tais impactos poderiam incluir também o ganho indireto na emissão de CO₂ gerado na produção de cimento Portland, ocasionado pela redução do consumo deste material nos compósitos cimentícios produzidos.

Nesta pesquisa, o catalisador foi utilizado como recebido, sem qualquer processo de moagem ou tratamento adicional. A maioria dos estudos (ARIZZI; CULTRONE, 2018; ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; PACEWSKA; WILIŃSKA; KUBISSA, 1998; PAYÁ *et al.*, 2003a; PAYÁ *et al.*, 2003b; ZORNOZA *et al.*, 2009a; ZORNOZA *et al.*, 2009c; PAYÁ *et al.*, 2007; PAYÁ *et al.*, 2013; MONZÓ *et al.*, 2004; LOMAS; ROJAS; FRÍAS, 2007; GARCES *et al.*, 2011; ZORNOZA *et al.*, 2007; SORIANO *et al.*, 2013) o Ecat foi moído, de modo a potencializar sua pozolanicidade, pelo aumento de superfície específica. Neste estudo, o Ecat

foi utilizado como recebido, a fim de evitar custos adicionais de moagem em um uso potencial na produção de artefatos cimentícios.

Desta forma, este estudo busca preencher lacunas, de modo a buscar entender as contribuições da inserção deste resíduo *in natura* em compósitos cimentícios, aproveitando as propriedades pozolânicas do material, mais especificamente na produção de artefatos cimentícios, com a possibilidade de promover mais um destino ambientalmente sustentável para o Ecat.

1.4 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS

O trabalho desenvolvido está segmentado em 6 capítulos, apresentados a seguir:

- Capítulo 1: A introdução contextualiza a problemática da pesquisa, justifica sua relevância e apresenta os objetivos do trabalho.
- Capítulo 2: É realizada uma revisão bibliográfica, a qual aborda assuntos de interesse da pesquisa a respeito da geração do Ecat, características e propriedades do Ecat e aplicações do Ecat em compósitos cimentícios.
- Capítulo 3: É apresentado a metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa. Contemplando o planejamento experimental utilizado no estudo, assim como, os métodos empregados e a caracterização dos materiais necessários para o desenvolvimento da pesquisa.
- Capítulo 4: São apresentados os resultados da caracterização do material. Neste capítulo, foi efetuado uma análise comparativa entre os resultados do material de referência com as amostras que tiveram a incorporação de Ecat, assim como, a comparação com resultados similares encontrados na literatura técnica, conforme a revisão bibliográfica realizada.
- Capítulo 5: Conclusões obtidas por meio de análises realizadas.
- Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentadas algumas pesquisas científicas realizadas por diversos pesquisadores sobre a viabilidade técnica da utilização do resíduo catalítico do refino do petróleo em matrizes cimentícias, apresentando suas características e propriedades, bem como suas vantagens e desvantagens em relação à sua utilização como substituição parcial do cimento em compósitos cimentícios.

2.1 GERAÇÃO DE ECAT

No refino do petróleo, existem várias unidades implantadas para a produção de derivados que possuem maior valor agregado, tais como: gasolina, GLP, querosene e outras aplicações, a partir da conversão de produtos com baixo valor comercial, como gasóleo proveniente da destilação a vácuo. Inicialmente, as unidades primárias separam esses derivados por meio da destilação, mas o material não é inteiramente aproveitado por ter dificuldade na destilação da sua parte mais densa, que possui alto ponto de ebulição. Sendo assim, devem ser utilizados outros tipos de unidades com o objetivo de tratar esse produto, para que, seja possível aumentar a produção de derivados (FARIA, 2012; MARIANO, 2001).

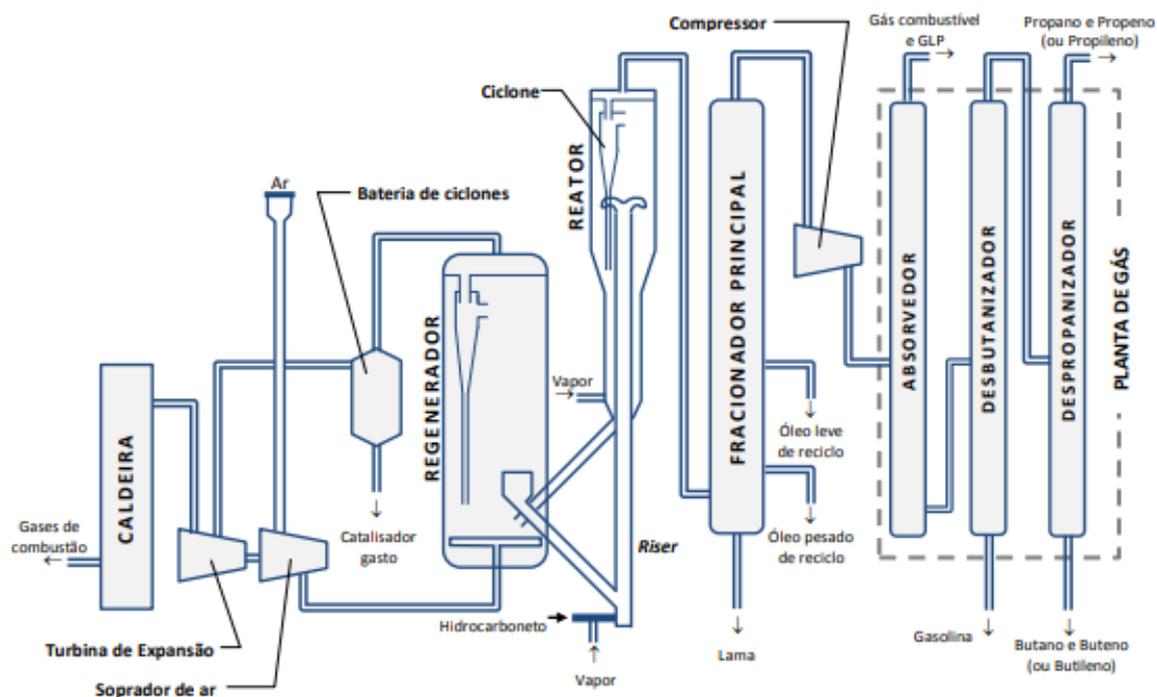
Um tipo de tratamento para este subproduto é a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido – UFCC “*Unit of Fluid Catalytic Cracking*”, no qual é utilizado um catalisador zeolítico, rico em sílica e alumina de elevada superfície específica devido à sua porosidade, de modo que seja possível promover a quebra de moléculas de hidrocarbonetos em duas ou mais moléculas de forma acelerada. O catalisador é regenerado de forma cíclica no processo e possui dois tipos diferentes para a remoção do catalisador (FARIA, 2012; MAIA, 2008).

No primeiro tipo, o catalisador perde quase totalmente sua atividade catalítica, sendo chamado de Ecat. Tais catalisadores devem ser substituídos por novos, a fim de, manter sua atividade catalítica (MAIA, 2008; SU *et al.*, 2000).

No segundo, a atividade catalítica do catalisador ainda não foi totalmente perdida, sendo chamado de Epcat (catalisador precipitador eletrostático), podendo ser reutilizado em outros processos catalíticos em outras refinarias (SU *et al.*, 2000).

Uma UFCC é composta pelas seguintes seções: de reação ou conversão, de fracionamento, de recuperação de gases e seção de tratamento (PETROBRAS, 2002). Na Figura 2.1 é apresentado o esquema de funcionamento de uma unidade de craqueamento catalítico fluido.

Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma unidade de craqueamento catalítico fluido



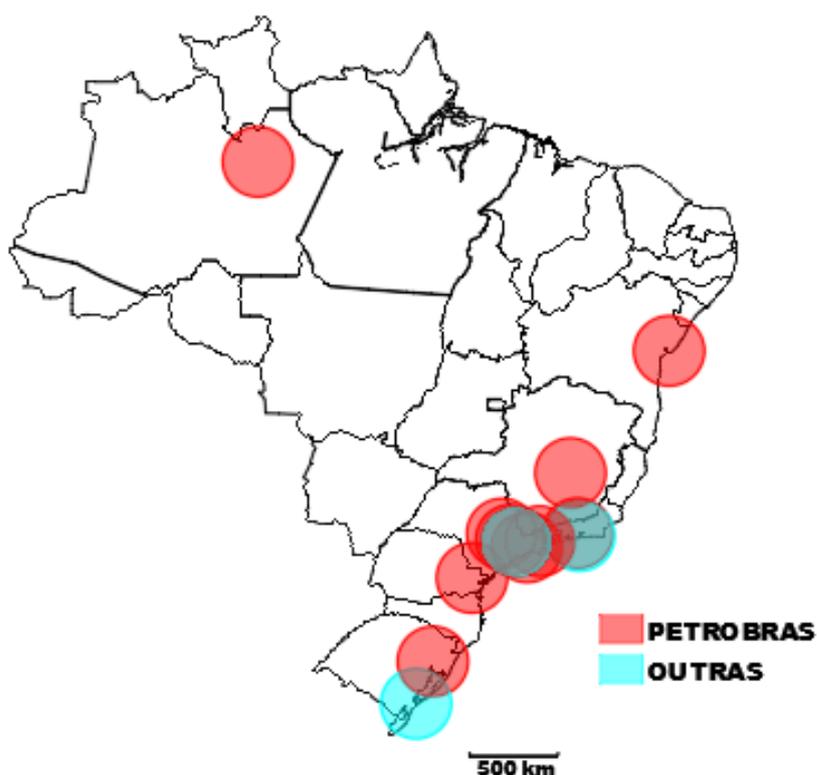
Fonte: Faria (2012)

Durante o craqueamento catalítico das frações mais pesadas de óleo, o catalisador utilizado para o processo não apenas só sofre desativação reversível por causa da formação de coque, mas também processos irreversíveis, como colapso da estrutura cristalina, sintetização do componente ativo e o envenenamento por deposição de óxidos de metais. Para que seja possível manter o desempenho da reação, o catalisador é substituído continuamente, aos poucos, por um novo catalisador. Enquanto o catalisador descartado recebe a denominação de catalisador de equilíbrio – Ecat, a qual, apresenta em sua composição altas concentrações de sílica e alumina, apresentando características pozolânicas. No entanto, as composições e características desse tipo de material variam de acordo com o catalisador processado e a fonte de refino (CUNHA *et al.*, 2011).

Em 1994, a quantidade de Ecat produzida em unidades de craqueamento era de 6 a 9 toneladas por dia (SU *et al.*, 2000). Em 2008, nas refinarias da Petrobras S.A. eram geradas em torno de 40.000 toneladas por ano de Ecat (CORRADI, 2008). Em 2009, a produção mundial alcançou cerca de 400.000 toneladas por ano (ZORNOZA *et al.*, 2009a). Diante dessa situação, é de suma importância buscar alternativas de destinação do resíduo gerado pelo processo de craqueamento catalítico do petróleo, tais como a substituição da matéria-prima em outros processos industriais, como a indústria do cimento, ou o uso como material suplementar na construção civil.

No Brasil, existem 13 refinarias que utilizam o processo de craqueamento catalítico, sendo 10 da Petrobras S.A. e 3 pertencentes à iniciativa privada. Em grande parte, as refinarias concentram-se próximas aos grandes polos produtores de petróleo, cidades mais industrializadas e centros populosos. Sendo assim, observa-se grande concentração de refinarias na região sudeste do país, por ser a porção mais industrializada, populosa e com os estados que mais produzem petróleo (Rio de Janeiro e Espírito Santo) no país (BARCZA, 2015). É apresentado na Figura 2.2 a distribuição das refinarias que possuem craqueamento catalítico pertencentes à Petrobras S.A. e às empresas com iniciativa privada em um raio de aproximadamente 200 km.

Figura 2.2 – Localização das refinarias brasileiras



Fonte: Autor (2022)

2.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO ECAT

O Catalisador de Equilíbrio – Ecat “*Equilibrium catalyst*”, é a denominação do produto gerado a partir da exaustão da atividade do catalisador zeolítico. O catalisador de equilíbrio também é denominado na literatura por alguns autores como FC3R – “*Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue*”. O catalisador virgem zeolítico é da categoria dos sílicos-aluminatos, sendo a composição do Ecat à base de sílica-alumina inorgânica, como apresentado em estudos

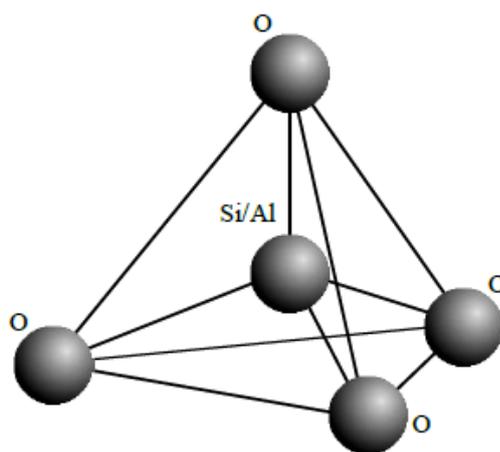
realizados por (PAYÁ *et al.*, 2003a; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999; ZORNOZA *et al.*, 2007).

Os catalizadores de zeólito tem sido amplamente utilizado em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas. Os zeólitos promovem a quebra e rearranjo das moléculas de hidrocarbonetos para gerar novos produtos e, após vários ciclos de regeneração, o catalisador é gasto em função do acúmulo de metais e carbono em sua superfície. Existem dois tipos principais de catalisadores de resíduos: o Ecat e o Epcat, que são obtidos após o craqueamento catalítico fluido. Estes são compostos principalmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) com estrutura catalítica grossa e porosa, enquanto seu padrão cristalino é semelhante a uma zeólita faujasita (NEVES *et al.*, 2015; WU; WU; HSU, 2003; PACEWSKA *et al.*, 2002; SU *et al.*, 2000).

O catalisador é um material com elevada área de superfície específica (tipo zeólito), propriedade que pode ser responsável pela alta atividade pozolânica, variando de acordo com os diferentes tipos de catalizadores (PAYÁ *et al.*, 2003b ; SU *et al.*, 2000).

As zeólitas são estruturadas em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros de aluminossilicatos hidratados de estrutura aberta que são unidas em seus vértices através de átomos de oxigênio, conforme apresentado na Figura 2.3, sendo elas as principais responsáveis pela propriedade catalítica do catalisador utilizado nas UFCC (FARIA, 2012; GUILHERMINO, 2008).

Figura 2.3 - Estrutura atômica tetraédrica da zeólita



Fonte: Faria (2012)

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interligadas de dimensões moleculares, onde se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais, o que proporciona ao material uma superfície interna muito grande quando comparada à sua superfície externa (CUNHA, 2012; FARIA, 2012; GUILHERMINO, 2008).

Em função disso, as zeólitas apresentam propriedades como: elevada área superficial, capacidade de adsorção, alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, estabilidade térmica, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas que são de suma importância para os processos industriais (CUNHA, 2012; GUILHERMINO, 2008).

Os zeólitos são compostos por aluminossilicatos de estrutura aberta, contendo cavidades poliédricas que são conectadas por meio de amplas janelas e canais. Deste modo, o catalisador apresenta alta porosidade das partículas, que influencia em sua densidade. Esses poros podem absorver água facilmente, acarretando perda de trabalhabilidade em misturas com cimento (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999).

2.2.1 Reatividade pozolânica

As pozolanas, sejam elas naturais ou artificiais, são materiais que, quando adicionados em compósitos cimentícios, podem produzir materiais com menor custo e com características tecnológicas superiores aos produtos sem adição. Em função dos compostos aglomerantes formados quando estes reagem com o Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2), o qual é formado no período de hidratação do cimento Portland para gerar Silicatos de Cálcio Hidratado (C-S-H), Aluminato de Cálcio Hidratado (C-A-H) e/ou Sílico-Aluminato de Cálcio Hidratado (C-A-S-H), sendo esses hidratos os principais componentes responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da pasta de cimento (CUNHA, 2012; PAYÁ *et al.*, 2003b).

A NBR 12653 (ABNT, 2014), define materiais pozolânicos, como materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

A atividade pozolânica de um material adicionado no cimento pode ser avaliado pelo aumento da resistência à compressão final da amostra e em função da formação de fases hidratadas adicionais, sendo está caracterizada pela menor quantidade de hidróxido de cálcio presente na amostra depois da reação pozolânica. Nos dois casos, os resultados devem ser comparados a uma amostra de referência, com cimento hidratados sem agregados pelo mesmo período de hidratação (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007).

O Ecat consiste em zeólitas que contêm consideráveis teores de sílica e alumina, podendo ser usado em materiais cimentícios em função da sua alta atividade pozolânica, possibilitando sua aplicação em matrizes cimentícias com melhor custo/benefício e agregando valor ao mesmo. No entanto, acarreta ligeiramente a demanda de água na mistura, o que pode levar à perda de trabalhabilidade (CUNHA, 2012; ZORNOZA; PAYÁ; GARCÉS, 2008).

Em estudos realizados por SILVA *et al.*, (2015) foi analisada a relação da reação pozolânica por meio de análise térmica por meio da termogravimetria (TG/DTG), a qual identifica as fases formadas e a quantificação de hidróxido de cálcio consumido nas reações pozolânicas de Ecat em pastas de hidróxido de cálcio. As reações do metacaulim foram comparadas com os resultados das reações de misturas com diferentes teores de substituição através de um procedimento quantitativo, utilizando teores de substituição de 10, 20, 30 e 40% de Ecat e 40% de metacaulim.

Em seus resultados, notou-se um aumento na formação de C-A-S-H + C-A-H com o aumento de Ecat na pasta. Além disso, ocorreu um incremento na formação de C-A-S-H + C-A-H calculada para a pasta de metacaulim em comparação com a pasta contendo Ecat. Em relação à influência da idade na formação de C-A-S-H + C-A-H pode ser considerado em dois estágios. A taxa de C-A-S-H + C-A-H aparentemente aumentou nas pastas contendo Ecat nos primeiros 14 dias. E entre 14-28 dias, a pasta contendo 10% de Ecat mostrou um leve aumento. Em contrapartida, as pastas com teores de 20%, 30% e 40% de Ecat permaneceram estáveis. Em relação à pasta de metacaulim, a formação de C-A-S-H + C-A-H aumentou nos 14 dias iniciais, e se estabilizou nos 14-28 dias seguintes. Deste modo, os dados obtidos em seus estudos, indicam que a atividade pozolânica ocorreu predominantemente nas idades precoces, até os 14 dias, apresentando pouca contribuição após esta idade em todas as pastas que foram analisadas. Além disso, foi verificado que a atividade pozolânica do Ecat é inferior à do metacaulim, sendo que esse comportamento é atribuído a baixa atividade pozolânica do Ecat, quando comparada com à atividade pozolânica de amostras de metacaulim, no qual foi utilizado no mesmo grau de substituição (SILVA *et al.*, 2015). Sendo assim, o Ecat apresenta potencial uso como substituição parcial do cimento Portland em compósitos cimentícios.

2.2.2 Composição química

A composição química do Ecat, segundo vários autores. É caracterizada por um alto teor sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que atribuem características pozolânicas ao material (BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; PACEWSKA *et al.*, 2002; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001; SU *et al.*, 2000; TSENG; HUANG; HSU, 2005)

Na Tabela 2.1 é apresentado as composições do Ecat encontrados na literatura, nota-se que há variação das composições químicas do resíduo Ecat, o que é esperado em função da carga processada que sofre mudança constantemente. Os resultados apresentados indicam que a toxidade do resíduo deve ser avaliada de forma periódica e contínua na refinaria, pois os riscos ambientais podem ser modificados em função da variabilidade do petróleo.

Tabela 2.1 – Composições químicas do Ecat encontradas na literatura (valores em %, massa)

Autores		Composição química															
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	La ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	NiO	RI	ΣP ¹
Espanha ^(a)		48,20	46,00	0,95	<0,01	<0,01	0,50	<0,01	0,04	-	-	-	-	-	-	1,50	95,15
Taiwan ^(b)		51,69	41,12	1,08	1,73	0,41	0,42	0,06	0,48	-	-	-	-	-	-	3,31	93,89
Grécia ^(c)		45,29	48,70	1,88	0,47	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,35	95,87
Portugal ^(d)		39,59	52,81	0,55	0,09	0,19	-	0,04	0,23	-	-	0,83	0,06	-	-	1,49	92,95
Espanha ^(e)		47,76	49,26	0,60	0,11	0,17	0,31	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-	0,51	97,32
Espanha ^(f)		46,35	42,57	0,48	0,34	0,65	1,91	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	89,40
Taiwan ^(g)		50,10	38,50	1,37	-	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,20	89,97
Espanha ^(h)		42,12	51,27	0,37	-	0,99	0,40	0,17	-	-	-	-	-	-	-	4,10	93,76
Omã/Qatar ⁽ⁱ⁾	MF	1,71	66,66	0,07	0,08	0,02	8,29	0,26	-	-	-	-	-	-	-	26,13	68,44
	SR	39,21	37,68	0,66	0,05	0,26	0,43	0,06	-	-	-	-	-	-	-	2,43	77,55
Colômbia ^(j)		48,09	41,57	0,91	0,22	0,13	-	0,09	-	-	-	0,85	-	-	-	2,19	90,57
Brasil ^(k)		47,50	42,70	0,81	0,03	<0,01	0,40	0,02	0,005	-	-	0,32	-	-	-	1,29	91,01
Polônia ^(l)		55,00	40,30	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,82
Espanha ^(m)		46,04	47,47	0,58	0,11	0,17	0,30	0,02	0,02	-	-	1,18	≤0,01	≤0,01	0,16	0,49	94,09
Portugal ⁽ⁿ⁾		40,30	54,45	0,45	0,06	0,15	0,43	0,02	0,00	0,87	-	0,72	0,50	0,33	0,42	1,05	95,20
Iran ^(o)		58,43	37,32	1,19	-	0,65	0,82	0,11	0,20	-	-	-	-	-	-	1,25	96,94
Polonia ^(p)		55,89	37,60	1,58	-	-	-	-	1,73	-	-	1,35	0,22	-	-	-	95,07
Colômbia ^(q)		58,03	37,68	0,74	0,22	0,03	0,41	-	-	-	-	0,67	-	-	-	0,81	96,45

Tabela 2.1 – Composições químicas do Ecat encontradas na literatura (valores em %, massa) - continuação

Autores		Composição química															
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	La ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	NiO	RI	ΣP ¹
Brasil ^(r)		45,80	45,60	1,27	0,21	0,007	2,06	0,15	-	2,57	-	0,48	0,33	0,58	0,61	-	92,67
Brasil ^(s)		54,71	34,52	1,80	0,55	-	0,17	0,12	0,19	2,79	-	0,46	1,19	0,94	-	-	91,03
Brasil ^(t)	<i>in natura</i>	48,84	45,32	0,65	0,12	-	-	0,14	2,07	2,41	0,21	-	-	-	0,25	1,62	94,81
	Moído	45,74	47,69	0,71	1,20	-	0,60	0,15	0,86	2,90	0,17	0,36	1,15	0,46	0,39	4,82	94,14
Brasil ^(u)		45,16	47,72	0,81	0,32	-	-	0,066	1,36	1,95	-	-	1,98	0,38	0,23	-	93,69

Referências:

(a) (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999, 2001; PAYÁ *et al.*, 2003a, 2003b, 2007, 2013; ZORNOZA *et al.*, 2009a, 2009b; GARCÉS *et al.*, 2011; MONZÓ *et al.*, 2004; ZORNOZA; GARCÉS; PAYÁ, 2008; LÓPEZ *et al.*, 2013); VELÁZQUEZ *et al.*, 2014)

(b) (SU *et al.*, 2000; SU; CHEN; FANG, 2001)

(c) ANTIOHOS *et al.* (2006)

(d) (COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014)

(e) (SORIANO *et al.*, 2013, 2016)

(f) (ARIZZI; CULTRONE, 2018)

(g) (CHEN; TSENG; HSU, 2004; TSENG; HUANG; HSU, 2005)

(h) (LOMAS; ROJAS; FRÍAS, 2007)

(i) (AL-JABRI *et al.*, 2013; TAHA *et al.*, 2012)

(j) (AGREDO *et al.*, 2012; LÓPEZ *et al.*, 2013)

(k) (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; PINTO; BÜCHLER; DWECK, 2007)

(l) (BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004)

(m) (ZORNOZA *et al.*, 2007)

(n) (NUNES; COSTA, 2017)

(o) (ALLAHVERDI; VAKILINIA; GHARABEGLU, 2011)

(p) (PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000)

(q) (AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009)

(r) (SANTOS *et al.*, 2018)

(s) (GALLY, 2012)

(t) (FARIA, 2012)

(u) (CUNHA, 2012)

¹ Somatória da porcentagem de óxido pozolânico (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃)

RI - Resíduo Insolúvel

MF – Refinaria Mina Al-Fahl

SR – Refinaria Sohar

Fonte: Autor (2022)

Os resultados de análises químicas encontradas na literatura revelam que o catalisador é composto principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 . Esses dois componentes são responsáveis por aproximadamente 90% do peso total do material. Portanto, o catalisador gasto possui um alto teor de silicato e, sendo assim, pode ser considerado quimicamente que o Ecat possui propriedades pozolânicas.

2.2.3 Composição mineralógica

A análise mineralógica por Difração de Raio-X (DRX) é uma das principais técnicas para caracterização da microestrutura de materiais cristalinos, devido à identificação de compostos químicos na amostra. Quando os raios-X atingem a amostra, estas difratam em um cristal desconhecido sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. As medidas dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. O fóton de raios-X não muda sua trajetória após a colisão, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente, permitindo a identificação de compostos químicos presentes no material analisado (GALLY, 2012).

Na Tabela 2.2 é apresentado as composições mineralógicas do Ecat encontrados na literatura, nota-se que a faujasita é predominante na estrutura mineralógica do Ecat.

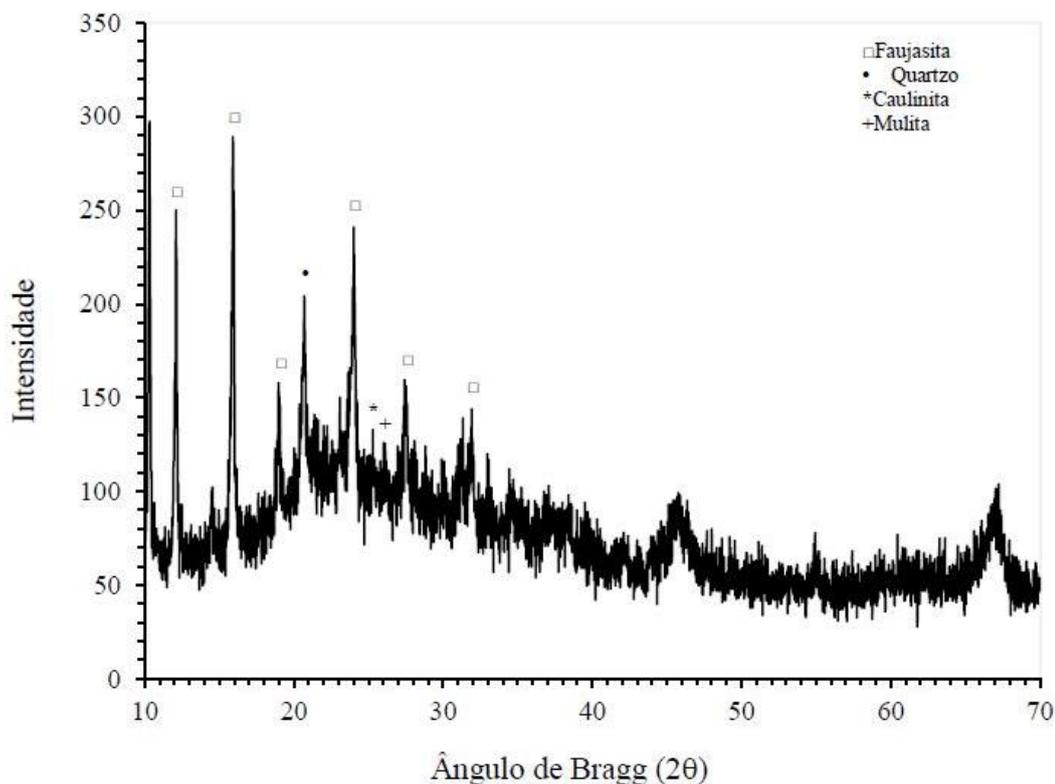
Tabela 2.2 – Composições mineralógicas do Ecat encontradas na literatura

Autores	Composição Mineralógica
Gally (2012)	Faujasita (mineral zeólita), sendo um material amorfo ou mal cristalizado
Su <i>et al.</i> (2000)	Estrutura cristalina semelhante à uma faujasita (silicato de aluminato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
Tseng <i>et al.</i> (2005)	Catalisador com alguma fase amorfa na estrutura, sendo a fase cristalizada identificada como principal, faujasita.
Garcés <i>et al.</i> (2011)	O catalisador FC3R gasto é constituído de material semicristalino e amorfo, sendo referente ao mineral faujasita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
Zornoza <i>et al.</i> (2007)	O FC3R é principalmente amorfo, mas que inclui padrões cristalográficos de faujasita e mulita.
Chen <i>et al.</i> (2004)	O catalisador é um material cristalino com uma fase amorfa na estrutura. As fases cristalizadas identificadas incluem faujasita, quartzo, caulinita e mulita.
Allahverdi <i>et al.</i> (2011)	Material amorfo, sendo poucas as fases minerais cristalinas presentes nas amostras, consistindo em faujasita, quartzo e caulinita.
Faria (2012)	O Ecat <i>in natura</i> é um material com estrutura cristalina com algumas fases identificadas, sendo elas: a faujasita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), que é um grupo mineral das zeólitas, o quartzo, a caulinita e a mulita

Fonte: Autor (2022)

Na Figura 2.4 pode ser observado o difratograma da análise mineralógica do Ecat *in natura* nos estudos realizados por Faria (2012), sendo um material com estrutura cristalina com algumas fases identificadas, sendo elas: a faujasita, o quartzo, a caulinita e a mulita.

Figura 2.4 - Difratograma de Raios X do Ecat *in natura*



Fonte: Faria (2012)

A faujasita é uma zeólita composta por uma substância cristalizada formada basicamente de sílica e alumina, sendo caracterizada por uma rede tridimensional de tetraedros conectados, cada uma consistindo de quatro átomos de oxigênio ao redor de um cátion, conectados em forma de gaiolas onde moléculas de água e cátions, não pertencentes à rede, e que são trocáveis, passam de forma desordenada (GALLY, 2012).

2.2.4 Propriedades físicas

O catalisador zeolítico residual estudado (catalisador de craqueamento catalítico em leito fluidizado), é caracterizado por uma granulometria fina possuindo um tamanho médio na faixa de 20-80 μm (dependendo do período de tempo de permanência no processo de craqueamento catalítico) e uma superfície específica acima de $100\text{m}^2/\text{g}$, com predominância de cor cinza branco a cinza (BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; PACEWSKA *et al.*, 2002).

Em relação à granulometria, Payá *et al.* (1999) afirmam que o catalisador utilizado no processo de craqueamento catalítico do petróleo apresenta forma amplamente esférica ou

esferoidal, a qual varia de 100 a 20 μm de diâmetro. Após o uso, quando o material é removido, este diminui, sendo significativamente alterado. Sendo assim, o Ecat é composto por partículas esféricas originais e fragmentos que variam entre 30 a 0,1 μm .

Su *et al.* (2000) reiteram que catalizadores zeólitos são porosos e, em função disso, estes apresentam superfícies específicas elevadas devido ao tamanho da partícula e os poros em sua estrutura.

Na Tabela 2.3 é apresentado as propriedades físicas do Ecat encontradas na literatura.

Tabela 2.3 - Propriedades físicas do Ecat encontradas na literatura

Autores		Propriedades físicas		
		Massa específica	Área superficial (m^2/g)	Granulometria (tamanho médio da partícula) μm
(AL-JABRI <i>et al.</i> , 2013; TAHA <i>et al.</i> , 2012)	MF	2,79	-	-
	SR	2,60	-	-
(PAYÁ <i>et al.</i> , 2013)		2,42	-	19,96
(BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; PACEWSKA <i>et al.</i> , 2002)		-	127	76,00
(CHEN; TSENG; HSU, 2004; TSENG; HUANG; HSU, 2005)		2,46	114	67,20
(ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006)		2,54	79	-
(SILVA <i>et al.</i> , 2015)		2,72	105	88,00
(COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014)		2,71	150	-
(SU <i>et al.</i> , 2000; SU; CHEN; FANG, 2001)		2,48	249	68,52
(PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999)		2,45	83	60
(ZORNOZA; PAYÁ; GARCÉS, 2008)		-	-	20,4
(LÓPEZ <i>et al.</i> , 2013) - Colômbia		2,63	-	83
(LÓPEZ <i>et al.</i> , 2013) - Espanha		2,45	-	71
(NUNES; COSTA, 2017)		2,69	150	87,29
(ALLAHVERDI; VAKILINIA; GHARABEGLU, 2011)		2,47	-	-
(PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000)		-	-	105
(AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009)		2,55	-	74

MF – Refinaria Mina Al-Fahl

SR – Refinaria Sohar

Fonte: Autor (2022)

Nota-se que há variação da área superficial e tamanho da partícula do resíduo Ecat, o que é esperado em decorrência da variação de tempo de permanência do catalisador no processo de craqueamento catalítico é origem do catalisador virgem.

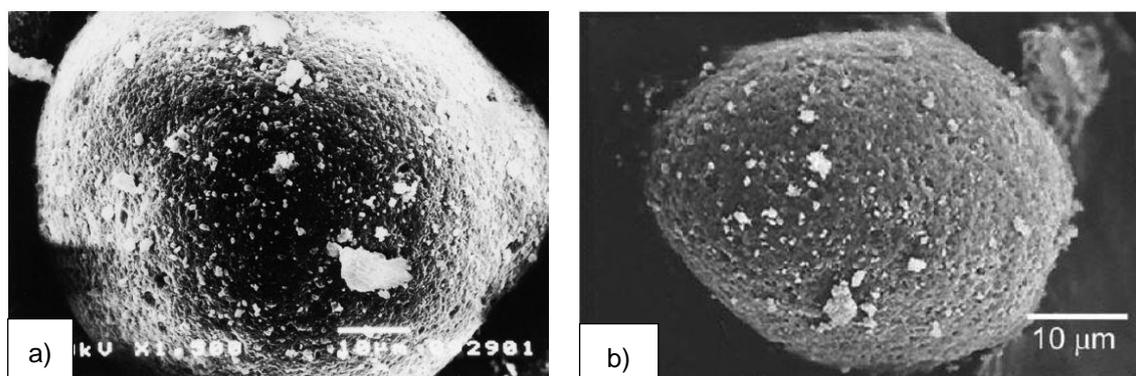
2.2.5 Morfologia

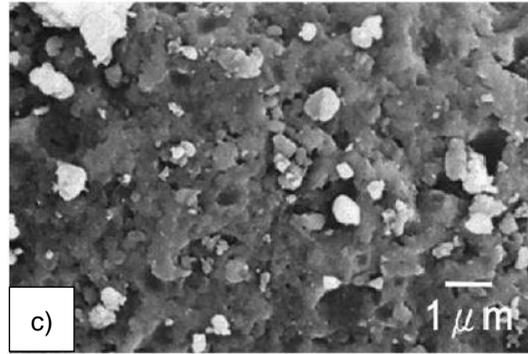
O Ecat é composto por partículas com forma esférica originais ou esferoidal. Contudo, quando esse material é removido após o uso, o tamanho da partícula sofre significativa alteração. Sendo assim, o Ecat é composto de partícula esféricas originais e fragmentos, que apresentam morfologias altamente irregulares, com aparência extremamente porosa em sua estrutura (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999).

Nos estudos realizados por Su *et al.* (2000) foram efetuadas micrografias que foram ampliadas 1500 vezes, conforme pode ser observado na Figura 2.5a, em que é possível observar que o Ecat é grosso, poroso e esférico e, conseqüentemente, tem-se uma grande área de superfície BET. Lin *et al.* (*apud* Su *et al.*, 2000, p. 1778) relataram que a superfície do Ecat é muito grosseira, tornando-o ideal para a reação de craqueamento catalítico e, quando ampliado 10000 vezes, o resultado mostra que o Ecat é composto de muitas partículas minúsculas de catalisador sinterizadas ou aglomeradas. Portanto, isso implica que a granulação está envolvida na formação de Ecat.

Chen *et al.* (2004) e Tseng *et al.* (2005) realçam, por meio de análise de Microscopia Eletrônica por Varredura do Ecat, que este catalisador realmente tem uma estrutura porosa. Conforme pode ser observado na Figura 2.5b, com um aumento de 2200 vezes e na Figura 2.5c, com uma ampliação de 10000 vezes.

Figura 2.5 - Imagens MEV de partículas Ecat a) e b) estrutura da partícula de Ecat e c) detalhe da superfície da partícula



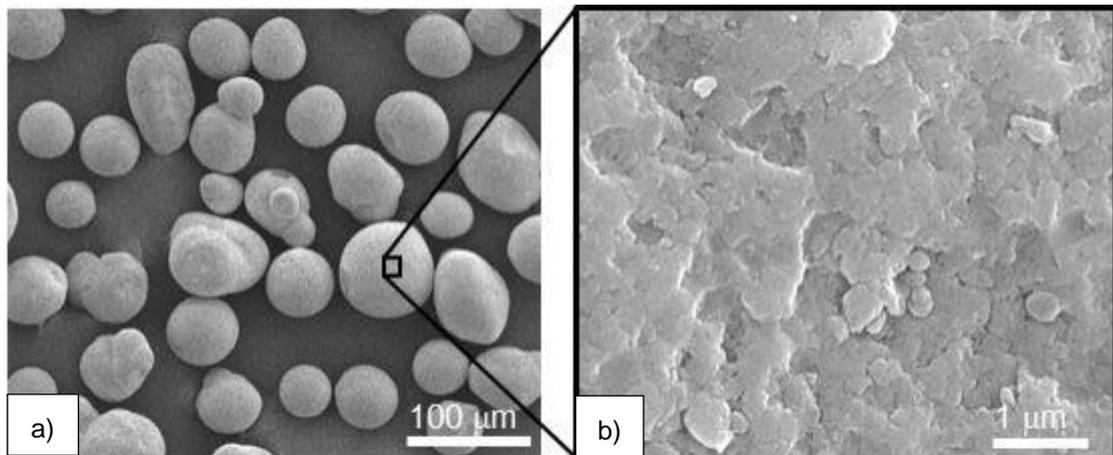


Fonte: a) Su *et al.* (2000); b) e c) Chen *et al.* (2004)

Em pesquisas realizadas por López *et al.* (2013) afirmam que amostras de Ecat apresentam forma esférica e superfície áspera, impregnada por partículas finas e formadas por aglomeração, provavelmente devido ao processos de sintetização durante o processo de craqueamento catalítico.

Em estudos realizados por Nunes e Costa (2017), é possível constatar a forma e o detalhe da textura da superfície das partículas de Ecat, observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, conforme pode-se observar na Figura 2.6. Na imagem obtida, pode ser notado que o Ecat consiste principalmente em partículas com forma quase esférica e com uma superfície de textura porosa altamente rugosa.

Figura 2.6 - Imagem MEV de partículas de Ecat a) formato das partículas b) detalhe da textura da superfície da partícula



Fonte: Nunes e Costa (2017)

2.2.6 Metais pesados

Considerando que o resíduo Ecat é proveniente do craqueamento catalítico de frações de óleo pesados, para obtenção de frações mais leves, como gasolina, GLP e querosene, presume-se que contenha metais pesados em quantidades significantes de Pb, Ni, V, Cr, As, Zn, entre outros, do óleo de origem. Sendo assim, é importante determinar o nível de toxicidade

gerado quando o material é introduzido em matrizes cimentícias, investigando a interação desses metais com a matriz (LÓPEZ *et al.*, 2013)

De acordo com estudos realizados por Su *et al.* (2000), os catalisadores usados devem ser classificados como resíduos industriais não perigosos, ao invés de serem descartados em aterros sanitários. Portanto, a reutilização desses resíduos industriais é viável, uma vez que estes poderiam ser incorporados em sistemas de cimento e concreto, visto que a lixiviação de metais pesados não foi detectada.

Em estudos realizados por Antiohos *et al.* (2006), o catalisador apresentou excelente comportamento em condições de lixiviação, sendo viável a sua incorporação em sistemas cimentícios e, portanto, sua utilização em mistura de argamassa ou concreto pode ser empregada com segurança em várias estruturas. Em tais condições, as concentrações de metais pesados examinadas foram abaixo dos limites permitidos, possibilitando assim a incorporação de Ecat em argamassas e concreto.

Em estudos realizados por Taha *et al.* (2012) e Al-Jabri *et al.* (2013), os testes de lixiviação mostraram que a mistura preparada com dois catalisadores, de diferentes refinarias (SR e MF), continham metais pesados que estavam muito abaixo dos limites permitidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos “*US Environmental Protection Agency*” (USEPA), em que os resultados apresentaram concentrações de Mo, Ni, V e Zn menores que 1ppm, enquanto o Pb não foi detectado ou foi inferior a 0,01ppm. Em relação Cr foi detectada em todas as amostras em baixas concentrações, podendo o material ser classificado como não perigoso. Sendo assim, nenhum dano ambiental deve ser previsto com o uso desses catalisadores gastos na construção, podendo ser utilizado sem qualquer impacto ambiental prejudicial ao meio ambiente, o qual pode ser evidenciado através da análise de lixiviação com baixo nível de metais pesados.

Em pesquisas realizadas por López *et al.* (2013), avaliando a composição do resíduo catalítico de duas diferentes refinarias, sendo uma da Espanha e outra da Colômbia, notou-se que existe uma diferença substancial em função da sua origem e provavelmente também em função do tipo de óleo cru processado em cada refinaria.

O resíduo da refinaria da Espanha apresentou maior teor de elementos lantanídeos e o resíduo da refinaria colombiana predominou os metais de transição, vanádio e níquel. Com os resultados obtidos por meio do ensaio de produção de lixiviação de precipitação sintética “*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*” – SPLP, fez-se a comparação com os limites permitidos de metais pesados da legislação dos Estados Unidos (USEPA), OMS e UE. Notou-se que os valores de Zn, Cr e As ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. Em outros casos, o Ba, Sr e Pb ficaram abaixo do limite de detecção da técnica utilizada para a análise, portanto, mesmo que não seja possível a realização da comparação com os limites

estabelecidos pela legislação, pode ser deduzido que estes também atendem a legislação nesses critérios (LÓPEZ *et al.*, 2013).

Os resultados apontam que as concentrações de metais pesados lixiviados são muito baixas, perante o que é estabelecido pela legislação ambiental. Portanto, o uso de resíduo catalítico na proporção de 20%, teor de substituição que foi estudado, representa um material alternativo para sua utilização na construção civil, uma vez que sua utilização reduz a quantidade de cimento utilizado, contribuindo para a redução dos gases do efeito estufa e consequentemente, melhorando o desempenho mecânico nesse tipo de materiais (LÓPEZ *et al.*, 2013).

É importante frisar que o Ecat pode apresentar mudanças na composição e características específicas às cargas processadas em cada refinaria, em decorrência da mudança dos lotes de petróleo refinado, que possuem composições diferentes de cada poço que é originado (GALLY, 2012).

2.3 APLICAÇÕES DO ECAT EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Existem diversas pesquisas que buscam alternativas para a utilização do Ecat em matrizes cimentícias, como: na produção de cimento, pastas, argamassas e concretos. O intuito é tornar o resíduo, que seria descartado em aterros sanitários, em uma fonte de matéria-prima para a construção civil, de modo que possa minimizar os impactos ambientais causados na produção de cimento.

Grande parte dessas aplicações estão concentradas na incorporação do catalisador residual em compósitos cimentícios. Em função da semelhança das propriedades químicas e físicas do catalisador gasto com o cimento Portland e a areia, devido à grande concentração de teores de SiO_2 e Al_2O_3 no catalisador gasto que participam do processo de hidratação do cimento, proporcionando a formação de quantidades adicionais de gel C-S-H na reação com Ca(OH)_2 em misturas de concreto (ALSHAMSI *et al.*, 2012; PACEWSKA *et al.*, 2002).

A partir da análise da literatura científica e patentes, percebeu-se que a técnica mais viável para reciclagem de tais catalisadores e o seu reaproveitamento direto na produção de argamassas e artefatos cimentícios, como substituto parcial do pó de cimento Portland, embora que em pequenas quantidades, para não afetar as propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

Estudos realizados na Polônia, na Espanha, na Colômbia, no Brasil e em Taiwan, apontam o potencial de utilização do resíduo, principalmente como substitutivo parcial do cimento Portland, por ser um material pozolânico. Na Tabela 2.4 está disposto um

levantamento das pesquisas desenvolvidas com a utilização de Ecat em compósitos cimentícios com os objetivos e as principais conclusões.

Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre a utilização de Ecat em compósitos cimentícios

Autor	Título	Objetivo da Pesquisa	Foco da Aplicação	Principais conclusões
(PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999)	Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures	Analisar a influência de alguns parâmetros, como: Módulo de finura, tempo de cura, temperatura de cura e teores 15 e 30% de Ecat.	Substituição em parte do cimento em argamassas.	A trabalhabilidade de argamassas com a adição de Ecat é inferior em relação à argamassa simples de cimento, devido à elevada área superficial apresentada pelo catalisador que absorve água. Além disso, o processo de moagem aumenta as propriedades pozolânicas, excedendo as argamassas simples.
(SU <i>et al.</i> , 2000)	Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution	Analisar as propriedades químicas básicas do catalisador e avaliar a viabilidade de sua reutilização substituindo parte do cimento requerido para a preparação de argamassas, com teores de 5, 10 e 15%.	Substituição em parte do cimento em argamassas.	O Ecat é constituído principalmente de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ , apresentando alta capacidade de absorção de água, em função de sua elevada área superficial. As argamassas com 5% de substituição de resíduo apresentaram resultados superiores à de referência em todas as relações água/aglom.: a de 10% de substituição foi semelhante nas relações água/aglom. de 0,485 e 0,42, e o teor de 15% não apresentou bons resultados nas argamassas avaliadas em relação à referência.
(SU; CHEN; FANG, 2001)	Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar	Examinar a viabilidade da reutilização do catalisador de zeólita gasto, substituindo por parte do agregado fino em argamassas de cimento, com teores de 5,10 e 15%.	Substituição em parte do agregado miúdo em argamassas.	A resistência à compressão para as argamassas com 5 e 10% de substituição apresentaram resistência superior à argamassa de referência com relação a/c de 0,55 e 0,485. A argamassa com 15% de substituição apresentou baixa resistência, devido à falta de consistência no processo de mistura.
(PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001)	Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements	Analisar aspectos físicos, químicos e as propriedades mecânicas das argamassas com a incorporação de FCC, com teores de 6, 10, 15 e 20%.	Substituição em parte do cimento em argamassas.	Os testes químicos e mecânicos sugeriram importantes atividades pozolânicas do material com a substituição do FC3R, observando-se um aumento na resistência à compressão dos cimentos misturados com FC3R, igual ou superior a argamassas preparadas com cimento Portland comum.

Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre a utilização de Ecat em compósitos cimentícios - continuação

Autor	Título	Objetivo da Pesquisa	Foco da Aplicação	Principais conclusões
(PACEWSKA <i>et al.</i> , 2002)	Modification of the properties of concrete by a new pozzolan a waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed.	Avaliar o efeito da incorporação de Ecat nas propriedades tecnológicas do concreto, em ambiente não agressivo, como: resistência mecânica, absorção de água, porosidade, resistência ao gelo e passivação do aço, com teores de substituição de 5, 10, 15, 20 e 25%.	Substituição em parte do agregado miúdo em argamassas.	A atividade pozolânica do Ecat depende do diâmetro médio das partículas, em que frações mais grosseiras tem atividade pozolânica mais baixa, mas que podem ser utilizadas como bons enchimentos de grãos finos para o concreto. O Ecat melhorou a resistência do concreto, sendo observado um ganho mais acentuado nos primeiros 28 dias de hidratação, sendo mais eficaz as frações mais finas do aditivo. O Ecat tornou a microestrutura do concreto mais compacta, aumentando sua densidade, reduzindo a absorção de água e melhorando a resistência ao gelo.
(MONZÓ <i>et al.</i> , 2004)	Reusing of spent FCC catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high-performance concretes	Estudar a influência da incorporação de Ecat na resistência à compressão do concreto, substituindo o cimento por teores de 10 e 15% em relação à massa de cimento, com relação água/aglom. de 0,27 e 0,30.	Substituição em parte do cimento em concreto de alto desempenho.	Ocorreu um ganho significativo da resistência à compressão com a presença de Ecat, produzindo concretos com resistência superior ao concreto comum, com resistência acima de 100MPa, cerca de 20% a mais que a amostra de controle. A substituição de 10% rendeu valores superiores à amostra de referência aos 7 dias, embora, aparentemente a porcentagem ótima de substituição tenha sido de 15%, com relação água/aglom. de 0,27.
(TSENG; HUANG; HSU, 2005)	The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials	Examinar os efeitos da atividade pozolânica por meio da calcinação em diferentes temperaturas e moagem do Ecat. Com teor de substituição de 10%.	Efeito da calcinação e moagem	Os resultados indicaram que a atividade pozolânica do Ecat pode ser melhorada por meio de um tratamento térmico em 450-800°C e/ou trituração. Sendo assim, os resíduos de catalisadores tratados podem melhorar a resistência à compressão dos compósitos cimentícios.

Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre a utilização de Ecat em compósitos cimentícios - continuação

Autor	Título	Objetivo da Pesquisa	Foco da Aplicação	Principais conclusões
(ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006)	Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material	Caracterizar o material e avaliar sua atividade pozolânica e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos cimentos misturados, com teores de substituição de 10, 20 e 30%.	Substituição em parte do cimento em argamassas	O uso de Ecat como aditivo mineral no cimento é viável. Quando usado em argamassas substituindo o cimento, notou-se que os teores de 10-20% de catalisador bruto acarretou uma ligeira perda de resistência que diminui com a idade de cura. Em contrapartida, uma substituição de 30% de Ecat moído melhorou notavelmente a resistência das argamassas de cimento como resultado da combinação de empacotamento e efeitos pozolânicos
(ZORNOZA; PAYÁ; GARCÉS, 2008)	Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst	Avaliar o comportamento de argamassas com cimento Portland-FCC- Cinzas volantes em um ambiente contaminado com cloreto.	Comportamento em ambiente contaminado com cloreto	A incorporação de FC3R e cinzas volantes em argamassas não adicionaram nenhum risco sob o ataque de cloreto sendo que as argamassas em que foram adicionadas cinzas volantes e FCC obtiveram mais resistência ao ingresso de cloreto. Após iniciar a corrosão, a taxa é semelhante à da argamassa de referência.
(ZORNOZA <i>et al.</i> , 2009a)	Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking residue (FC3R)	Avaliar a influência da carbonatação na hidratação e nos produtos pozolânicos de pastas de cimento/Ecat com teores de substituição de 20, 35 e 50%.	Resistência à Carbonatação	Os resultados mostraram que a pozolanicidade só ocorreu com o teor de 20% de substituição. Nos demais teores a substituição do cimento esgotou toda a portlandita. A carbonatação produziu componentes similares nas pastas de referência, os autores concluíram que não existe nenhum risco adicional em decorrência da adição de Ecat em pastas de cimento, quando essa é submetida à carbonatação, com base na redução da reserva alcalina.

Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre a utilização de Ecat em compósitos cimentícios - continuação

Autor	Título	Objetivo da Pesquisa	Foco da Aplicação	Principais conclusões
(ZORNOZA <i>et al.</i> , 2009b)	The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties	Avaliar a influência da incorporação de FC3R em argamassas na taxa de carbonatação com diferentes relações água/cimento e avaliando o processo de carbonatação nas propriedades mecânicas dessas argamassas, com teores de substituição de 15%.	Resistência à Carbonatação	O aumento da relação água/cimento acelera o processo de carbonatação, em decorrência da maior porosidade. A substituição do cimento por FCC aumenta a taxa de carbonatação, devido à redução de reserva alcalina que acarreta a reação pozolânica. Por fim, não há risco adicional em relação ao processo de carbonatação se a substituição do FCC for produzida em argamassa com baixa relação água/cimento.
(ZORNOZA <i>et al.</i> , 2009c)	Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst	Avaliar o comportamento de argamassas de cimento Portland FC3R em um ambiente contaminado com cloretos, com teores de substituição de 5, 10, 15 e 20%.	Comportament o em ambiente contaminado com cloreto	Os resultados mostraram que a incorporação de FC3R diminuiu as taxas de corrosão dos aços e aumentou os limites de cloreto para corrosão. Por este motivo, o FC3R é um interessante material pozolânico que pode ser utilizado em concreto armado para aplicações de engenharia civil expostas à ação de cloretos.
(AL-JABRI <i>et al.</i> , 2013)	Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars	Avaliar o efeito do uso de Ecat, produzido em duas refinarias de Omã (SR e MAF) como substituto parcial do cimento e agregado miúdo, na resistência à compressão em argamassas.	Substituição em parte do cimento e agregado miúdo em argamassas	Os resultados mostraram que os catalisadores gerados pelas refinarias MAF e SR tem aplicações benéficas na substituição de cimento e areia, em função de suas composições químicas. A resistência à compressão diminui com o aumento da razão água/aglom. e aumenta com os dias de cura, podendo as misturas serem utilizadas de ambos os catalisadores sem qualquer impacto ambiental prejudicial, o que é evidenciado pelo baixo nível de metais pesados.

Tabela 2.4 – Pesquisas desenvolvidas sobre a utilização de Ecat em compósitos cimentícios - continuação

Autor	Título	Objetivo da Pesquisa	Foco da Aplicação	Principais conclusões
(COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014)	Effect of Waste Oil-Cracking Catalyst Incorporation on Durability of Mortars	Contribuir com a compreensão do mecanismo de reação pozolânica para o desenvolvimento de matérias à base de cimento que incorporam o catalisador FC3R, com teores de 5, 10 e 15%.	Durabilidade	As argamassas que incorporam o catalisador Ecat exibiram menor absorção de água do que a argamassa de cimento do plano de referência. A incorporação do catalisador Ecat em argamassas melhora os parâmetros de durabilidade em termos de resistência à absorção de água, resistência à migração de cloretos e expansão.
(NEVES <i>et al.</i> , 2015)	Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst	Investigar a influência do FC3R nas propriedades do concreto relacionadas à durabilidade, permeabilidade ao ar, sucção capilar, carbonatação e resistência a cloretos, considerando também o uso simultâneo de inibidores de corrosão	Durabilidade	Embora nenhum efeito sinérgico da combinação, quando o uso de FC3R e inibidor de corrosão foi encontrado, o FC3R apresentou uma interessante contribuição adicional ao material para concreto em relação à sua durabilidade e aos impactos ambientais positivos associados. Os resultados demonstraram que nenhuma das duas adições tem efeitos prejudiciais na permeabilidade ao ar e absorção capilar. A incorporação de 15% de Ecat aumentou a resistência ao cloreto, enquanto tem o efeito oposto na resistência à carbonatação.

Fonte: Autor (2022)

A maior parte das pesquisas focam na aplicação do Ecat como pozolana em matrizes cimentícias, substituindo parcialmente o aglomerante. Os resultados indicam que a incorporação de Ecat em compósitos cimentícios diminuem a trabalhabilidade em decorrência de sua alta área superficial e elevada capacidade de absorção de água. Também foi observado, que a incorporação de Ecat pode melhorar a resistência à compressão dos compósitos cimentícios, sendo igual ou superior às argamassas de referência, além de apresentar melhoria na resistência à migração de cloretos.

2.3.1 Aplicação do Ecat em pastas

Pacewska *et al.* (1998) realizaram os primeiros estudos com pastas de cimento utilizando Ecat, no qual foi comparado com três tipos de adições (sílica ativa, cinzas-volantes e Ecat), com teor de substituição de 25% em relação a massa de cimento e relação água/aglom. de 0,5. Os resultados confirmaram as propriedades pozolanas do Ecat, as quais apresentaram um efeito acelerador no processo de hidratação exotérmica e o aumento da temperatura acelerou os processos de endurecimento da pasta. A resistência à compressão das pastas contendo Ecat foi a mais alta entre as adições nas idades de 7 e 28 dias.

Em seu estudo com Ecat moído e metacaulim, Payá *et al.* (2003a) analisaram a atividade pozolânica por meio de Termogravimetria, em pastas curadas aos 3, 7, 14, 28 e 90 dias, com diferentes teores de água/aglom. de 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50 e 0,55 e teores de substituição de 5, 10, 15 e 20%. Os ensaios de análise térmica mostraram que o teor de cal reduz à medida que a proporção água/aglom. diminui, sendo esse efeito mais acentuando nas pastas de Ecat e metacaulim, em relação à pasta de referência, devido à reação pozolânica. Observou-se também, que à medida que a porcentagem de substituição do Ecat aumenta, a porcentagem de cal também aumenta, sendo a porcentagem ótima de substituição na faixa de 15 a 20%.

Payá *et al.* (2003b) completaram o estudo anterior de Payá *et al.* (2003a), utilizando pastas de hidróxido de cálcio com 96% de pureza e com relação de pozolana/hidróxido de cálcio de 1:9, 3:7, 7:3 e 9:1. Os resultados da análise térmica mostraram que os produtos da reação pozolânica entre o Ecat e a cal são: C-S-H, C-A-H e C-A-S-H de várias composições, sendo semelhantes aos produtos produzidos pelo metacaulim em relação à cal.

Payá *et al.* (2007) examinaram a atividade pozolânica do Ecat moído em pastas de cal, utilizando ativadores químicos como: sulfato de cálcio, cloreto de cálcio, hidróxido de cálcio e hidróxido de cálcio com gesso. Os resultados de todas as pastas apresentaram um aumento contínuo da resistência mecânica ao longo do tempo de cura, com destaque para o sulfato de cálcio que apresentou grande evolução nos primeiros dias de cura, atingindo 60% da resistência à compressão aos 28 dias, após um dia de cura.

Pinto *et al.* (2007) investigaram a atividade pozolânica da substituição parcial do cimento por Ecat nos estágios iniciais do processo de hidratação, através da análise térmica por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), com teores de substituição de 5, 10, 15, 20 e 30% e relação água/aglom. de 0,5. Os resultados da análise térmica por TG e DSC mostraram que, no início da hidratação das pastas, quanto maior o grau de substituição de Ecat pelo cimento, maior a atividade pozolânica, em função do maior consumo de hidróxido de cálcio.

Dweck *et al.* (2008) estudaram o comportamento de pastas de cimento quando o Ecat é usado como material pozolânico em substituição parcial do cimento, com teores de substituição de 15, 20 e 25% em relação à massa de cimento e relação de água/aglom. de 0,5. Os resultados da análise térmica aos 28 dias evidenciaram a atividade pozolânica do Ecat por meio do consumo de hidróxido de cálcio, que aumentou em função do teor de Ecat. Os valores de resistência à compressão aos 28 dias foram menores que a amostra de referência. Os autores justificam que isso pode ter acontecido devido à presença de compostos oriundos de frações de óleo pesado processado durante o processo de UFCC que contaminam o catalisador, como óxido de Níquel e Vanádio. A presença desses óxidos, como mostrado na Tabela 2.1, é baixa em comparação com a sílica e alumina, mesmo assim, esses compostos poderiam ter interferido na atividade pozolânica do Ecat e na resistência à compressão.

Zornoza *et al.* (2009a) avaliaram a influência da carbonatação na hidratação e nos produtos pozolânicos de pastas de cimento com Ecat moído, com teores de substituição de 20, 35 e 50% e relação água/aglom. de 0,8. Os resultados mostraram que a pozolanidade só ocorreu com o teor de 20% de substituição, enquanto nos demais teores a substituição do cimento esgotou toda a portlandita. A carbonatação produziu componentes similares nas pastas de referência, os autores concluíram que não existe nenhum risco adicional em decorrência da adição de Ecat em pastas de cimento, quando essa é submetida à carbonatação, com base na redução da reserva alcalina.

Allahverdi *et al.* (2011) avaliaram a atividade pozolânica do Ecat e algumas propriedades físico-mecânicas da pasta de cimento Portland, incluindo trabalhabilidade, tempos de pega, resistência à compressão, absorção de água e volume total de poros permeáveis. Os resultados experimentais mostraram que a trabalhabilidade e os tempos de pega das pastas diminuem com o aumento da porcentagem de substituição do cimento, em decorrência de sua microestrutura ser altamente porosa, fornecendo uma grande área de superfície e, portanto, uma alta capacidade de absorção de água. Nos ensaios de resistência à compressão, a substituição de 15 e 20% em massa aumentou a resistência à compressão aos 360 dias até 108 MPa, correspondendo a um acréscimo de 45% em comparação com o cimento simples, ou seja, 75 MPa.

2.3.2 Aplicação do Ecat em argamassas

Payá *et al.* (1999) estudaram alguns parâmetros da incorporação do Ecat moído em argamassas de cimento: plasticidade, finura, tempo de cura e teor de Ecat, com relação água/aglom. de 0,45 e 0,50, adição de superplastificante em 0,5 e 1% e teores de substituição variando de 0 a 40%. A substituição do cimento por Ecat moído nas argamassas produziu um aumento contínuo na resistência à compressão, devido à reação pozolânica. As argamassas que tiveram a incorporação de superplastificante, melhoraram sua fluidez, sendo superior às de cimento comum.

Su *et al.* (2000) investigaram a viabilidade da utilização de resíduos catalisadores Ecat e Epcat como substituição parcial do cimento necessário para a preparação de argamassas, com teores de 5, 10 e 15% de substituição e relação água/aglom. de 0,420, 0,485 e 0,550, respectivamente, enquanto a proporção cimento/areia foi de 1:2,75. Os resultados mostraram que as argamassas com 5% de substituição de resíduo apresentaram resultados superiores ao de referência em todas as relações água/aglom.; com 10% de substituição, foi semelhante ao de referência nas relações água/aglom. de 0,485 e 0,420; já o teor de 15% não apresentou bons resultados em relação às argamassas de referência. As argamassas substituídas com Epcat apresentaram resistência superior de 5 a 15% em relação ao Ecat, provavelmente em função do tamanho das partículas de Epcat serem muito menores que as de Ecat, proporcionando um melhor empacotamento da matriz.

Su *et al.* (2001) estudaram a utilização do Ecat como substituição parcial do agregado miúdo, com teores de 5, 10 e 15% e com 3 diferentes proporções de água/cimento 0,420, 0,485 e 0,550, sendo avaliado a resistência à compressão aos 7, 14, 28 e 56 dias. A trabalhabilidade das argamassas aumentou à medida em que ocorreu o aumento da relação água/cimento, mas diminuiu conforme o incremento do teor de Ecat em todas as misturas, em decorrência da absorção de água do material incorporado. A resistência à compressão das argamassas com 5 e 10% apresentaram resistência superior à argamassa de referência com relação água/cimento de 0,550 e 0,485, sendo isso atribuído à reação pozolânica do resíduo, e o teor de 15% apresentou resistência inferior à amostra de referência em todas as misturas analisadas.

Hsu *et al.* (2001) investigaram a utilização de Epcat substituindo parcialmente o cimento na fabricação de argamassas, com relação água/pasta de 0,485 e 0,800 e teores de substituição de cimento por Epcat com teores de substituição de 5, 10, 15 e 30%. Os resultados mostraram que ocorreu um ganho de resistência à compressão, sendo que a substituição de 10 a 15% de Epcat aumentou cerca de 20 a 30% em relação à argamassa de controle. Tal melhora é justificada pelos autores, em função da alta atividade pozolânica do catalisador.

Payá *et al.* (2001) estudaram a utilização do Ecat na produção de cimentos pozolânicos, substituindo parcialmente o cimento, nas faixas de 6, 10, 15 e 20%. As propriedades químicas, físicas e mecânicas dos cimentos misturados foram comparadas aos cimentos Portland comum. Os testes químicos e mecânicos indicaram importante atividade pozolânica do material de substituição, promovendo um aumento na resistência à compressão dos cimentos misturados com Ecat, igual ou superior às argamassas preparadas com cimento Portland. Foi possível averiguar que é possível o desenvolvimento de dois tipos de cimentos pozolânicos, contendo na faixa 15 e 20% de Ecat.

Wu *et al.* (2003) estudaram pastas e argamassas com a substituição parcial de cimento por Epcat com teores de 5, 10 e 15%, com relação água/aglom. de 0,20, 0,25 e 0,30. Nas misturas, foi adicionado superplastificante para proporcionar uma trabalhabilidade semelhante. As argamassas com relação água/aglom. de 0,25 demonstraram resultados superiores às de 0,30, nas quais a mistura com 15% de Epcat apresentou maior resistência à compressão. Na argamassa com relação de 0,20 o melhor desempenho foi com o teor de 5% de Epcat.

Em estudos realizados por Bukowska *et al.* (2004), foi avaliado o efeito da adição do Ecat, como substituto por uma parte do cimento ou areia, na corrosão por sulfato de sódio em altíssima concentração em argamassa de cimento. A análise foi realizada utilizando cimento Portland tipo I 32,5R polonês, areia quartzosa, superplastificante e Ecat *in natura*, com partículas de diâmetro médio de 76µm, as quais foram expostas em meio salino saturado. Os resultados indicaram que o Ecat reduziu a penetração de íons cloreto e amenizou o efeito negativo do sal na resistência mecânica. Os experimentos realizados demonstraram pelo menos dois tipos de mecanismos, o de corrosão química nas argamassas com a incorporação de Ecat substituindo parte do cimento Portland ou da areia, ambos expostos ao ataque de soluções de sulfato altamente agressivas, os quais dependem da concentração de solução agressiva, da quantidade de Ecat adicionada e sua função que desempenha nas misturas: lixiviação do compósito cimentício e a deposição da corrosão nos poros da argamassa endurecida. Segundo os autores, as pozolanas normalmente aumentam sua resistência à corrosão ou ataques químicos devido à diminuição da quantidade de Ca(OH)_2 e após as reações químicas, aumentando a durabilidade dos materiais cimentícios.

Tseng *et al.* (2005) examinaram os efeitos da calcinação na atividade pozolânica e na resistência à compressão em argamassas. No processo de calcinação foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 450, 650, 750, 850, 950, 1000, 1050 e 1100°C, permanecendo por uma hora. As argamassas foram produzidas usando teores de substituição de cimento por Ecat de 0 e 10%, relação água/aglom. de 0,42 e proporção aglom. /areia de 1:2,75, o processo de cura foi realizado com idades de 3, 7 e 28 dias. Foram utilizados Ecat's *in natura*, *in natura* calcinado e calcinado moído.

Os resultados obtidos por análise térmica (*Differential Scanning Calorimetry*) demonstraram que o Ecat *in natura* calcinado a 450°C consumiu uma quantidade maior de Ca(OH)_2 do que o Ecat *in natura*, deixando claro o aumento da pozolanicidade por meio da calcinação. Nas demais temperaturas, ficou nítido que o Ecat calcinado a 650°C por 1 hora apresentou maior atividade pozolânica, em função do consumo de Ca(OH)_2 .

Na avaliação da resistência à compressão, a argamassa contendo Ecat *in natura* calcinado e Ecat moído calcinado, nas idades de 3 e 28 dias de cura, promoveu aumento de 8 a 18% e 23 a 26%, respectivamente, em relação aos valores obtidos com a argamassa utilizando Ecat *in natura*.

Antiohos *et al.* (2006) estudaram a substituição parcial do cimento por Ecat, utilizando o material *in natura* e moído, com teores de 0, 10, 20 e 30 %, com uma relação água/aglom. de 0,5 e areia na proporção de 1:3 (cimento: areia). Para determinar o potencial de atividade pozolânica, foi utilizado o teste de Chapelle, no qual o catalisador bruto apresentou alta pozolanicidade, que potencializou ainda mais quando foi ativado mecanicamente, ou seja, foi moído. Em relação à resistência à compressão axial, foram realizados ensaios nas idades de 1, 2, 7, 28 e 90 dias. Os resultados mostraram que a argamassa com Ecat *in natura* apresentou uma pequena redução de resistência nos teores de 10 e 20% que diminuiu com o tempo de cura. Na avaliação com o Ecat moído, todas as misturas obtiveram resultados superiores em relação às argamassas de referência, como resultado da combinação de empacotamento e efeitos pozolânicos.

Zornoza *et al.* (2007) avaliou a compatibilidade do FC3R com diferentes tipos de cimentos comerciais, por meio da análise das propriedades mecânicas e testes termogravimétricos. Os cimentos utilizados foram: CEM I 52.5 R, CEM I 42.5 R, CEM II/B-M(V-LL) 42.5 R e CEM II/B-L 32.5 N. com relações água/aglom. de 0,4, 0,5 e 0,6. Substituindo parcialmente o cimento pelo FC3R com teores de substituição de 0, 5, 10 e 15%. Os resultados do FC3R com os cimentos testados não apresentaram anomalias nos termogramas observados as quais pudessem indicar uma inibição na reação pozolânica ou na hidratação do cimento. Além disso, o FC3R apresentou melhor desempenhos nas propriedades mecânicas das argamassas em todos os cimentos que foram utilizados.

Lomas *et al.* (2007) analisaram a pozolanicidade, calor de hidratação e resistência à compressão de argamassas misturadas com 10 e 35% de Ecat, com relação água/aglom. de 0,5 e proporção 1:3 (aglomerante: areia). A pozolanicidade foi determinada por meio da fixação de cal e comparado com sílica ativa e cinzas volantes. Os resultados mostraram que, no tempo de 2 horas, a pozolanicidade foi superior à sílica ativa em 3% e 92% comparada com a cinza volante. Para determinar o calor de hidratação, foi utilizado o método semi-adiabático. Os resultados mostraram que nas primeiras 10 horas as argamassas com substituição de Ecat apresentaram maior calor de hidratação que a argamassa de referência.

Após esse período, ocorreu a inversão desse comportamento. Em relação à resistência à compressão, foram ensaiadas nas idades de 2, 7 e 28 dias. Os resultados aos 28 dias com substituição de 10% de Ecat foi superior em 22,5% à argamassa de controle, já a argamassa com 35% de substituição apresentou resistência inferior à de referência em 19%.

Zornoza *et al.* (2008) realizaram estudos para avaliar o comportamento de argamassas de cimento Portland/cinzas-volante/Ecat em um ambiente contaminado com cloreto. Com o intuito de avaliar o comportamento dessas argamassas através de ensaios de migração de cloretos e as taxas de corrosão dos aços de reforço embutidos nestas argamassas, sendo estas monitoradas quando expostas a uma fonte de cloretos e carbonatação.

A incorporação crescente de Ecat substituindo o cimento até o teor de 20% proporcionou um aumento na produção de C-A-H e C-A-S-H, fazendo com que houvesse um aumento da capacidade dos aglomerantes se ligarem ao cloreto, como também à redução da porosidade capilar das matrizes cimentícias devido a reação pozolânica.

As argamassas com cimento Portland/cinzas-volante/FC3R não oferecem nenhum risco adicional sob um ataque externo de cloreto, sendo que, essas argamassas que tiveram incorporação de FC3R e cinzas volantes, apresentaram maior resistência ao ingresso de cloreto, em relação a amostra de controle. Uma vez iniciada o processo de corrosão, o nível de taxa de corrosão do aço é semelhante à argamassa de referência.

Zornoza *et al.* (2009b) avaliaram a influência do Ecat na resistência à carbonatação de argamassas em condições de carbonatação acelerada, analisando como o processo de carbonatação afeta as propriedades mecânicas dessas argamassas. Substituindo o cimento por Ecat em 15%, com diferentes relações água/aglom.: 0,3; 0,4; 0,5 e 0,7 para avaliar a influência da carbonatação em decorrência da incorporação de Ecat com diferentes relações de água/aglom., constatou-se que o aumento da relação água/agl. acelera o processo de carbonatação, em decorrência da maior porosidade, e que a substituição do cimento por FCC aumenta a taxa de carbonatação, devido à redução de reserva alcalina que acarreta a reação pozolânica. Por fim, não houve risco adicional em relação ao processo de carbonatação quando a substituição do FCC foi produzida com relação água/aglom. de 0,3 e 0,4, em que argamassa apresentava baixa relação água/cimento.

Payá *et al.* (2009) examinaram a reatividade pozolânica de 5 tipos de Ecat's, com origens distintas, utilizando a substituição de 15% de Ecat moído. Os resultados através de estudos termogravimétricos e resistência à compressão axial, mostraram que os Ecat's com diferentes origens não apresentaram variação de resultados.

Al-Jabri *et al.* (2013) estudaram a utilização do Ecat produzido por duas refinarias (SR e MAF), como substituição parcial do cimento em teores de 2, 4, 6, 8 e 10% e substituição da areia com teores de 5, 10, 15, 20 e 25%, utilizando três relações água/aglom. 0,50, 0,55 e 0,60 e sendo avaliado a resistência à compressão nas idades de 7, 14, 28, 56 e 91 dias. Os

resultados indicaram que a resistência diminui com o aumento da relação água/aglom. e aumenta com o avanço da idade de cura. A substituição de cimento com relação de 0,60 não apresentou queda significativa na resistência à compressão do Ecat utilizado de ambas as refinarias. O Ecat SR substituindo a areia produziu melhores resultados que o MAF, devido à dimensão de suas partículas serem menores. A substituição do agregado miúdo em até 20%, com relação água/aglom. de 0,55 e 0,60, não afetou a resistência à compressão.

Costa *et al.* (2014) realizaram estudos em relação à durabilidade de argamassas, com teores de substituição do cimento por Ecat em 5, 10 e 15%, utilizando-se duas areias com reatividade diferentes (uma reativa e outra não reativa). Foram realizados testes em relação à absorção capilar, penetração de cloretos, resistência à carbonatação e reação álcali-sílica. Os resultados mostraram que o Ecat melhora os parâmetros de durabilidade em termos de resistência à absorção de água, resistência à migração de cloretos e expansão. Em relação a carbonatação, ocorreu uma diminuição da resistência à penetração do CO₂ nas argamassas utilizando Ecat.

Soriano *et al.* (2016) investigaram a produção de argamassas de alta resistência utilizando um sistema ternário, com cimento Portland / cinzas volantes / Ecat. Foi utilizada uma amostra de controle, um sistema binário de cimento Portland / cinza volantes (70/30) e um sistema ternário, com cimento Portland / cinzas volantes / Ecat (70/20/10), com relação água/aglom. de 0,27 constante. Os resultados da resistência à compressão aos 90 dias de argamassas de controle ficaram entre 92 e 97 MPa, o sistema binário variou entre 96 e 98 MPa e o sistema ternário variou entre 103 e 106 MPa. A contribuição de ambas pozolanas foi sinérgica, ou seja, foi elucidado pela produção de argamassas com alta resistência e redução de até 30% de cimento Portland.

2.3.3 Aplicação do Ecat em concreto

Pacewska *et al.* (2002) investigaram o efeito da incorporação do Ecat nas propriedades do concreto, com substituição de 10 e 20% (em relação à massa de cimento), em substituição a parte do volume de areia, sendo utilizado como agregado miúdo (areia), com relação água/cimento de 0,55. A resistência à compressão foi avaliada nas idades de 3, 28, 90 e 330 dias de cura. Os resultados mostraram que, a incorporação de Ecat em quantidade de até 20%, tem um efeito favorável, sendo mais evidente nos primeiros 28 dias de cura. Outras melhorias foram em relação a microestrutura do concreto, onde se teve um concreto mais compacto, aumentando a densidade, redução na absorção de água e resistências ao gelo, além de não ter alterado a passivação do aço no concreto.

Monzó *et al.* (2004) estudaram o concreto com a substituição de cimento por Ecat, com teores de substituição de 10 e 15% e relação água/aglom. de 0,27 e 0,30. Os resultados dos

concretos com Ecat obtiveram resistência acima dos 100 MPa, aproximadamente 20% a mais do que o concreto de referência.

Agredo *et al.* (2009) examinaram a evolução da atividade pozolânica por meio da resistência à compressão, TG e DSC com substituição de 20% do cimento pelo Ecat. O processo de cura foi realizado a uma temperatura de 20°C e umidade relativa de 95%, com idades de 3, 7, 14 e 28 dias. Os resultados da análise térmica por TG e DSC, apresentaram um índice de atividade pozolânica de 92% aos 28 dias, em que pode ser considerado um material pozolânico para a produção de argamassas e concretos.

Faria (2012) estudou o uso de Ecat na produção de concretos autoadensáveis de alto desempenho (60 MPa e 80 MPa), com teores de substituição de 5, 10 e 15%. Os resultados mostraram que o material tem boa atividade pozolânica, contribuindo com algumas melhorias nas propriedades das misturas cimentícias. O material apresentou índice de atividade pozolânica de 112%, a qual foi evidenciada nas análises térmicas, no processo de hidratação das pastas, o qual mostrou elevado consumo de hidróxido de cálcio. Quanto à avaliação da durabilidade, nos ensaios de absorção de água capilar, penetração acelerada de íons cloreto e de exposição ao sulfato de sódio, observou-se que o Ecat melhorou a vida útil dos concretos, tanto de 60 MPa, quanto de 80 MPa em relação ao concreto de referência.

Neves *et al.* (2015) investigaram a durabilidade de concretos com Ecat moído com teor de 15%, relação água/aglom. de 0,7 e inibidores de corrosão a base *dimethylaminoethanol* (DMEA), sendo avaliado a permeabilidade, penetração de cloretos e carbonatação. Os resultados demonstraram que nenhuma das duas adições tem efeitos prejudiciais na permeabilidade ao ar e sucção capilar. A incorporação de 15% de Ecat aumentou a resistência a penetração de cloretos, enquanto apresentou efeito oposto na resistência à carbonatação.

2.3.4 Outras aplicações do Ecat

Alshamsi *et al.* (2012) investigaram a potencialidade do uso de Ecat de duas refinarias na construção de rodovias, como agregado de reposição ou de enchimento em misturas de concreto asfáltico. Os resultados mostraram que o Ecat pode ser utilizado na substituição do agregado miúdo na faixa de tamanho de 2,36 a 4,75 mm, com quantidade variando de 5,5 a 10% em massa do agregado. Em relação à caracterização ambiental, o Ecat mostrou que sua concentração de metais tóxicos não excedia os limites permitidos.

Taha *et al.* (2012) avaliaram a utilização do Ecat na construção de estradas, como agregado nas camadas de base e sub-base, utilizando o material em sua forma bruta, com teores de 93%, 95% e 97%, sendo o restante composto por cimento. Os resultados mostraram que os catalisadores requerem maiores quantidades de água para atingir o teor ideal de umidade, mas apresentaram resultados excelentes nos testes de “*California Bearing Ratio*” (CBR), bem acima dos padrões de Omã, onde se desenvolveu a pesquisa. Segundo os

autores, é possível substituir parcialmente a areia ou outros materiais de preenchimento utilizado na construção de bases e sub-bases.

Nos estudos realizado por Taha *et al.* (2012), foi avaliada a utilização de Ecat em blocos de alvenaria, com dimensões de 390 x 190 x 190 mm e resistência de 3,5 MPa. Foram estudados 3 grupos de blocos. No primeiro grupo, foram utilizados diferentes teores de Ecat; 0, 5, 10 e 15% de substituição de Ecat, em relação à massa de cimento, sendo avaliado a resistência à compressão nas idades de 7, 14 e 28 dias. No segundo grupo, o Ecat foi adicionado sem que houvesse substituição dos componentes do bloco, sendo avaliado a resistência com cura controlada aos 14 e 58 dias. Por fim, no terceiro grupo, foram utilizados os mesmos materiais do segundo grupo, sendo aplicado cura ao ar e testados após 271 e 422 dias.

Os resultados do primeiro grupo indicaram que o uso de até 15% de catalisador gasto como substituto do cimento excedeu a resistência a compressão mínima de 3,5 MPa. Os blocos com 15% de adição apresentaram resistência superior aos de 10%, já os blocos de 5% apresentaram resistência igual ou superior aos blocos de controle (0% de catalisador gasto). Nos períodos de cura mais longos, houve um aumento geral da resistência à compressão nos blocos com adição de catalisador gasto.

Os resultados do segundo e terceiro grupo indicaram que os blocos com catalisador gasto apresenta menor densidade que os blocos normais. A resistência à compressão dos blocos normais aumenta com o tempo e atinge 16,1 MPa aos 422 dias, por outro lado, a resistência a compressão dos blocos com catalisador gasto atinge 15,1 MPa e depois diminui para 13,1 MPa após exposição ao ar livre por um ano. Mesmo com essa redução, a resistência ainda é mais que a necessária de 7,5 MPa para que os blocos suportem de carga.

Com os resultados obtidos por meio da literatura, foi possível verificar que o Ecat apresenta grande potencial para ser aplicado como pozolana em compósitos cimentícios. Mas ainda existe, uma lacuna no conhecimento para o uso do Ecat *in natura*.

3. Metodologia

Neste capítulo são apresentados os principais materiais e procedimentos metodológicos utilizados neste trabalho.

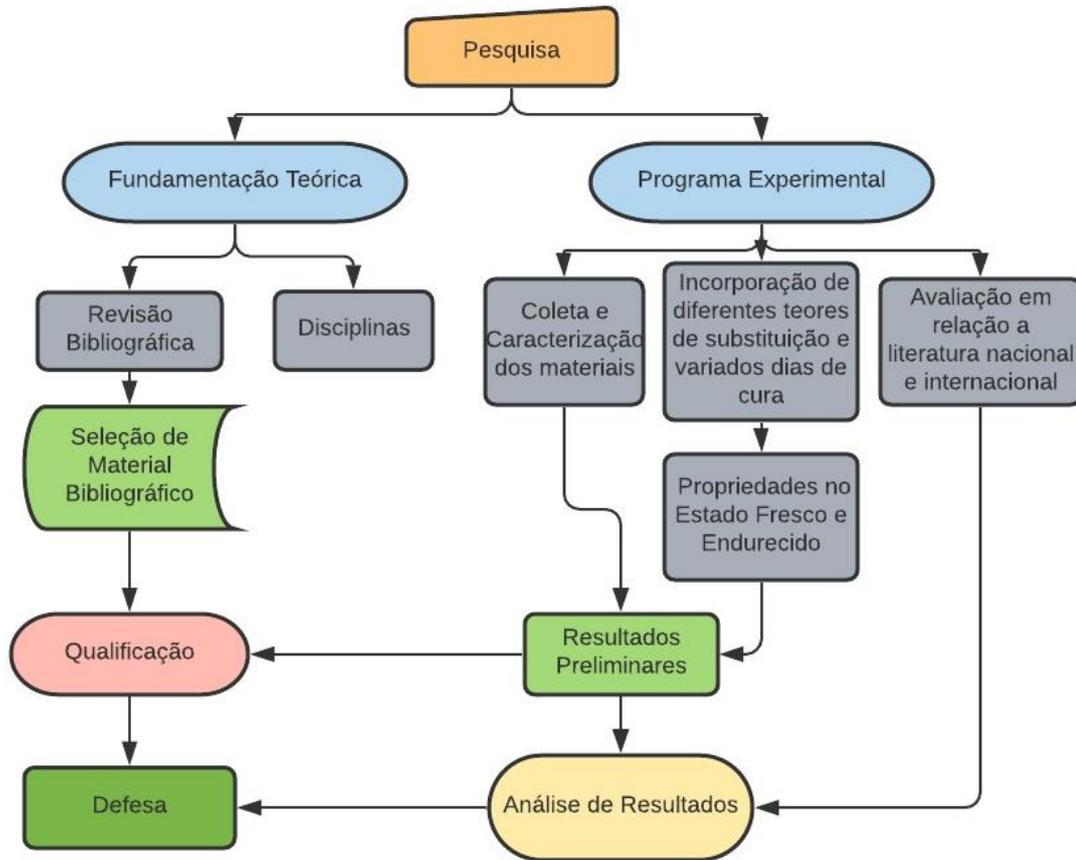
Para atingir os objetivos apresentados, foi realizada uma pesquisa teórico-experimental. Sendo inicialmente desenvolvida uma revisão bibliográfica com levantamento da literatura nacional e internacional. Posteriormente, foi elaborada uma análise com o objetivo de verificar o comportamento dos compósitos cimentícios, substituindo parcialmente o cimento por diferentes teores de Ecat, analisando sua influência no estado fresco e endurecido em diferentes idades de cura e comparando os com as amostras de referência.

O procedimento experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Coleta do Ecat e caracterização dos materiais;
- Dosagem do compósito cimentício de referência e 4 substituições em massa de Ecat pelo aglomerante;
- Ensaio de propriedades físicas e mecânicas dos compósitos cimentícios dosados, compreendendo ensaios de determinação da resistência à compressão axial, resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e absorção de água por imersão e capilaridade;
- Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com a amostra de referência e com os valores teóricos e experimentais encontrados na literatura.

É apresentado na Figura 3.1 um fluxograma da pesquisa, a fim de ilustrar melhor o processo.

Figura 3.1 - Fluxograma da Pesquisa



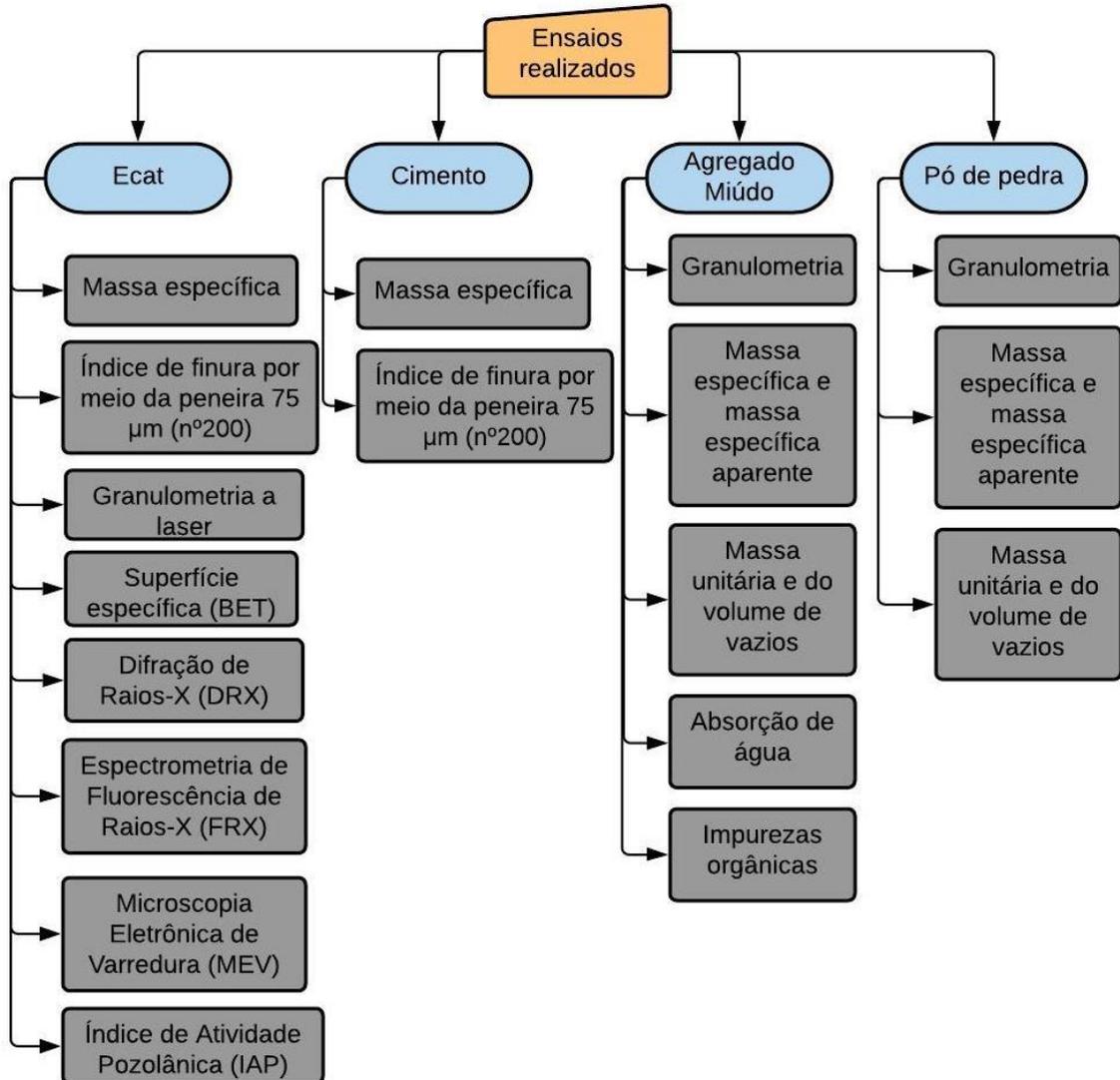
Fonte: Autor (2022)

A revisão bibliográfica tem ênfase nos aspectos em relação à substituição parcial do cimento por Ecat em compósitos cimentícios e outras aplicações na construção civil, além das propriedades do resíduo catalítico do refino do petróleo e a sua forma de produção e composição.

A fase experimental abrange a caracterização dos materiais e desenvolvimento das dosagens de compósitos cimentícios com substituição parcial de Ecat com teores de substituição de 0, 5, 10, 15 e 20% em massa do aglomerante e realização de ensaios nas idades de 7, 28 e 91 dias. Foi investigado o desempenho desses compósitos cimentícios em relação às suas propriedades físicas e mecânicas, no estado fresco, por meio de ensaios de consistência e, no estado endurecido, mediante a determinação da absorção de água por capilaridade e imersão, índice de vazios e massa específica, resistência à compressão, módulo de elasticidade dinâmico e resistência à tração por compressão na diametral.

A caracterização dos materiais que foram utilizados na pesquisa corresponde à primeira etapa do programa experimental. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma geral dos ensaios que foram realizados para a caracterização dos materiais. Após isso, são apresentados os materiais e discriminados os métodos adotados, juntamente com as normas correspondentes a cada ensaio.

Figura 3.2 – Fluxograma dos ensaios realizados para caracterização dos materiais



Fonte: Autor (2022)

3.1 MATERIAIS

Para a realização de ensaios de qualquer natureza de experimento no campo de materiais, primeiro é necessário verificar a disponibilidade de matérias-primas. Essa consideração deve levar em conta aspectos técnicos, tais como qualidade, características físicas e químicas, aspectos econômicos, os quais envolvem custos de armazenamento, transporte, aquisição e aplicação, além das características de fornecimento, que se referem à garantia de fornecimento nos prazos e quantidades necessários. Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: cimento Portland CP V ARI, areia natural, pó de pedra e Ecat. Foi proposto empregar o pó de pedra na composição dos compósitos cimentícios, visando a aplicação em artefatos cimentícios.

3.1.1 Ecat

O Ecat utilizado é um material cinza esbranquiçado, proveniente do polo petroquímico de Cubatão - SP, que possui produção média anual de Ecat em torno de 20 a 40 ton./mês, segundo dados do responsável pela UFCC.

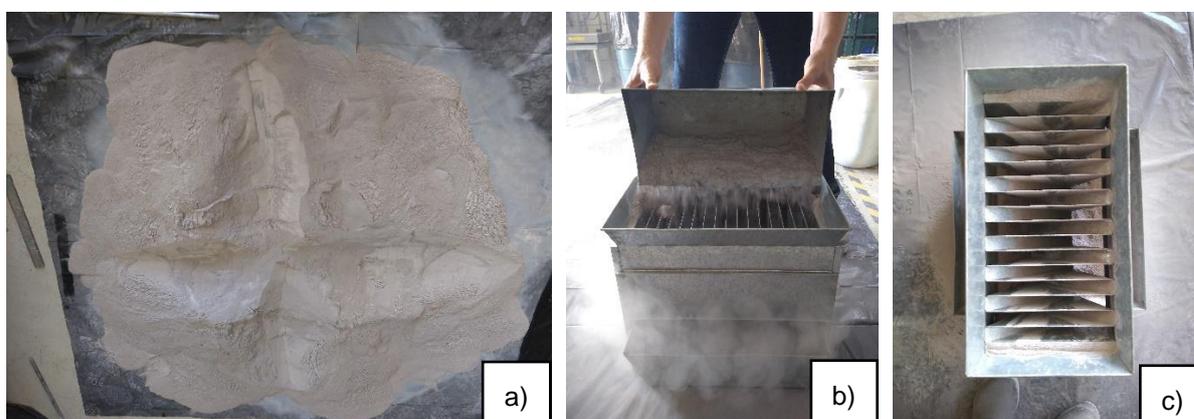
Foram realizados ensaios para determinar características físicas, químicas, mineralógicas e microestrutural do material, por meio de ensaios de granulometria a laser, superfície específica (BET), massa específica, de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017), índice de finura por meio da peneira 75 μ m (n^o 200), conforme as recomendações da NBR 11579 (ABNT, 2012), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), Índice de desempenho com o cimento Portland, de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014), Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com a cal, de acordo com a NBR 5751 (ABNT, 2015) e Chapelle Modificado, de acordo com a NBR 15895 (ABNT, 2010).

O Ecat foi utilizado em sua forma bruta, ou seja, usado como foi recebido, sem qualquer processo de moagem ou tratamento adicional, a fim de, evitar custos adicionais para produção de artefatos cimentícios.

3.1.1.1 Coleta e redução da amostra

As amostras de Ecat foram coletadas na refinaria de Cubatão – São Paulo, por funcionários responsáveis pela UFCC que, apresentaram todo o processo de geração do Ecat durante o processo de refino do petróleo. Em seguida, o material coletado foi colocado em recipientes plásticos hermeticamente fechado e levados para o laboratório, localizado no Núcleo de Tecnologia de Engenharias e Arquitetura (NUTEA), em Engenheiro Coelho – São Paulo. Neste laboratório foi efetuado o processo de quarteamento do material, de acordo com a NBR 16915 (ABNT, 2021), como pode ser observado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – a) Quarteamento manual; b) e c) quarteamento mecânico



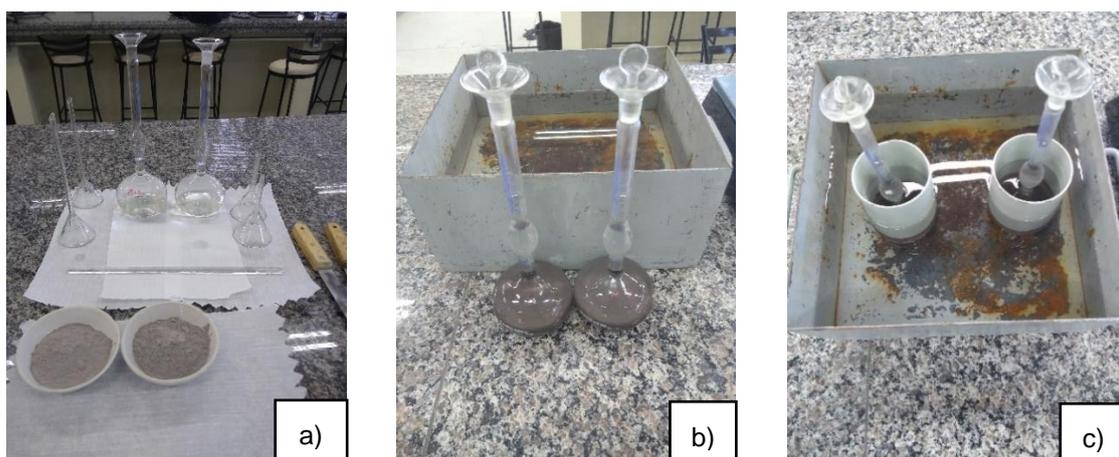
Fonte: Autor (2022)

Após a redução da amostra, foi verificado o teor de umidade do material, sendo levadas duas amostras com 500 g para a estufa, por um período de 24h, à uma temperatura de $105\pm 5^{\circ}\text{C}$. Decorrido o período de 24 horas, foi pesada novamente a massa do Ecat e ambas apresentaram massa de 498,5 g, correspondendo a uma umidade de 0,3%.

3.1.1.2 Massa específica

Para a determinação da massa específica do Ecat, utilizou-se a NBR 16605 (ABNT, 2017), a qual estabelece o método de determinação da massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. Para a realização da massa específica do Ecat, utilizou-se 50 g, conforme recomendado pela NBR 16605 (ABNT, 2017). O frasco de Le Chatelier foi preenchido com querosene, para que não reagisse quimicamente com as partículas do material, como pode ser observado a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Amostras de Ecat para ensaio de massa específica; b) amostras de Ecat no frasco Le Chatelier; e c) banho termorregulador

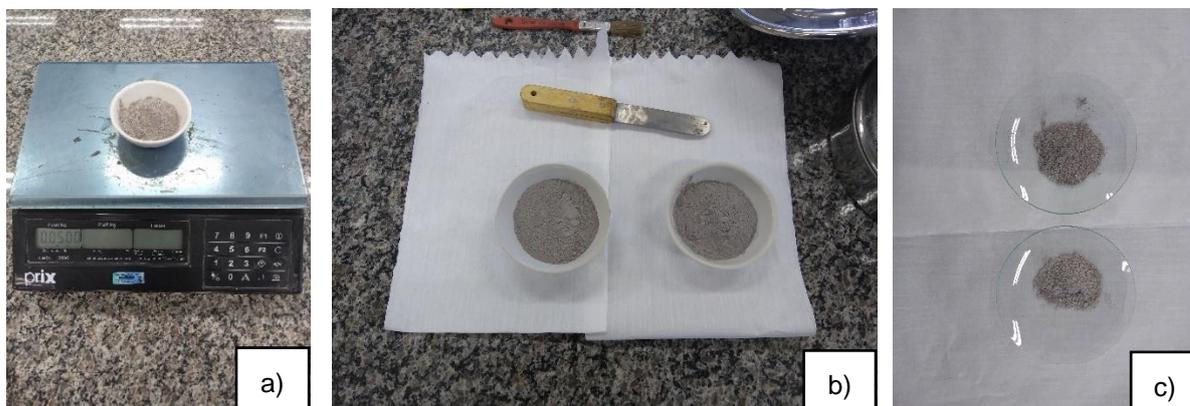


Fonte: Autor (2022)

3.1.1.3 Índice de Finura

Para determinação do índice de finura por meio da peneira $75\mu\text{m}$ (nº 200), foram seguidas as recomendações da NBR 11579 (ABNT, 2012), a qual prescreve os métodos de ensaio de peneiramento a seco para a determinação do índice de finura, utilizando a peneira de $75\mu\text{m}$. Para a realização do ensaio, foi utilizada uma amostra de 50g de Ecat, como pode-se observar na Figura 3.5.

Figura 3.5 – a) e b) Amostra de Ecat para ensaio de índice de finura; c) material retido na peneira nº200



Fonte: Autor (2022)

3.1.1.4 Difração de raios-X (DRX)

A composição mineralógica das amostras de Ecat foi determinada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) que é muito utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais, por meio de um difrator de raio-X. Esse equipamento possibilita identificar os planos cristalinos dos materiais através da difração de raios-X, de forma não destrutiva, quando a amostra se encontra em um plano cristalino. Os feixes difratados são identificados por um detector que mede as intensidades dos feixes difratados em diversos ângulos. Deste modo, além de ser possível determinar a estrutura cristalina, também é possível obter o tamanho e a geometria da célula unitária a partir das posições angulares dos picos de difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

No difratograma, inicialmente identificam-se os picos e os possíveis elementos e substâncias que fazem parte da amostra. Para análise, foca-se nos picos maiores. Cada composto possui um padrão de intensidade dos picos, os chamados picos característicos. Para a realização deste ensaio, o difrator de Raio-X utilizado foi o MiniFlex 300 II, da marca Rigaku, do Laboratório de Datação e Dosimetria (LDD), da Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP.

3.1.1.5 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química das amostras de Ecat foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), com bases em diretrizes gerais da NBR 14656 (ABNT, 2001). Por meio do FRX é possível identificar e estabelecer a proporção dos elementos existentes nas amostras analisadas. Essa técnica é fundamentada em excitar os átomos da amostra através da aplicação de uma fonte de radiação com elevada energia, a qual promove a entrada de fótons de raios-X que atingem os elétrons. Os elétrons atingidos são retirados da camada atômica de menor energia e essa camada é preenchida por elétrons com maior

energia. Durante esse processo ocorre liberação de energia (fluorescência) desprendida na forma de fótons de raios-X. A radiação emitida pela amostra caracteriza os elementos existentes no material, os raios originados são isolados e identificados pelo comprimento de onda ou pela energia. Para a realização do ensaio, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Panalytical modelo Minipal Cement, utilizando-se pastilhas fundidas em máquina de fusão marca Claisse modelo M4, utilizando-se fundentes à base de mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio marca MAXXIFLUX (66,57 % de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 32,72 % de LiBO_2 e 0,7 % de LiBr), com proporção de 0,6 g de material e 6,75 g de fundente. Os resultados semiquantitativos são estimados por padrões internos do fabricante utilizando a curva denominada "OMNIAN" e foram normalizados a 100%. O equipamento utilizado não permite detectar os elementos químicos sódio, flúor, lítio, berílio, boro, carbono, prata, rutênio e ródio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais para Produtos de Construção, do Instituto de pesquisas Tecnológicas (IPT).

3.1.1.6 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das amostras de Ecat foi determinada por meio do ensaio de granulometria a laser. Neste ensaio, um feixe de laser é disparado sobre a amostra dispersa e o tamanho das partículas é determinado pela variação angular dos raios. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos e as partículas pequenas em grandes ângulos. O equipamento utilizado para a realização do ensaio, foi o Mastersizer 3000 – Malvern Panalytical modelo Mastersizer 3000, com faixa de operação de: 0,01 - 2100 μm . O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais para Produtos de Construção, do Instituto de pesquisas Tecnológicas (IPT).

3.1.1.7 Superfície específica

Para a determinação da superfície específica foi utilizado o método baseado nas equações de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Neste método, a adsorção de um gás nas condições normais de temperatura e pressão (geralmente nitrogênio) em superfície sólida permite o cálculo do tamanho desta superfície (FULVIO, 2009). É importante frisar que a amostra não deve conter água e outros tipos de contaminantes, para garantir que as medidas sejam precisas. O equipamento utilizado foi o "FlowSorb II2300", da Micromeritics, da empresa Engceer Ltda. Por meio deste equipamento, é realizado a medição da área superficial através da medição da quantidade de gás adsorvida por uma amostra, em metros quadrados, valor que é, então, dividido pela massa da amostra utilizada, obtendo-se a superfície específica em m^2/g .

3.1.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica dos grãos de Ecat foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta é uma técnica utilizada para caracterizar a microestrutura de materiais. Nessa técnica, um feixe de elétrons é incidido sobre a amostra propiciando interações físicas, as quais podem resultar no espalhamento elástico ou não elástico dos elétrons. No espalhamento elástico, a trajetória dos elétrons dentro da amostra é afetada, mas não ocorre alteração na energia cinética, sendo esses elétrons denominados como retroespalhados. No espalhamento não elástico, ocorre a perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, produzindo assim elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X e catodoluminescência. Além de captação de imagens, os aparelhos de MEV equipados com detectores de energia dispersiva realizam a análise química das regiões de interesse nas amostras.

O equipamento utilizado para a realização do MEV, foi um microscópio eletrônico de alta resolução de emissão por campo, da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM v 2.1.0.3, equipado com detectores de elétrons secundário, retroespalhados e análise química (energy dispersive spectroscopy -EDS) da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com software de operação NSS 2.3, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, de Araraquara-SP.

3.1.1.9 Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

O índice de atividade pozolânica (IAP) das amostras de Ecat foram determinados pelos seguintes ensaios: Índice de atividade pozolânica com a cal, índice de desempenho com cimento Portland e Chapelle Modificado. O IAP com cal e com cimento Portland foi realizado no Núcleo de Tecnologia de Engenharias e Arquitetura (NUTEA) e o ensaio de Chapelle Modificado foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

a) Índice de atividade pozolânica com a cal

O IAP com a cal foi determinado de acordo com as especificações da NBR 5751 (ABNT, 2015). Foram utilizados os seguintes materiais: hidróxido de cálcio, areia normalizada, água destilada e a amostra de Ecat. As argamassas foram produzidas com a proporção de cal-areia normalizada de 1:9 (em massa); a quantidade de Ecat corresponde ao dobro do volume da cal e quantidade de água necessária para manter o índice de consistência de $225 \pm 5\text{mm}$, como pode ser observado na Tabela 3.1. Foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos de 50mmx100mm para a amostra. Durante as primeiras 24 horas, os corpos de prova foram mantidos à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Nas 144 horas posteriores, eles foram mantidos em estufa à temperatura de $55 \pm 2^\circ\text{C}$. A ruptura por compressão foi realizada após 7 dias de moldagem

Tabela 3.1 – Quantidade de materiais e consistência das argamassas produzidas

Quantidade de materiais (g)				Consistência média (mm)
água	cal	Ecat	areia	
521,48	208,00	486,30	1872,00	223,00

Fonte: Autor (2022)

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), a argamassa deve apresentar resistência à compressão mínima de 6 MPa.

b) Índice de desempenho com o cimento Portland

O ensaio de índice de desempenho com cimento Portland foi realizado em conformidade com a NBR 5752 (ABNT, 2014). Utilizou-se cimento Portland CP II-F-32, areia normalizada, água deionizada e amostra de Ecat. Foram produzidas argamassa de referência (sem Ecat), sendo essa confeccionada com a proporção de 1:3 (em massa) e relação a/c = 0,48. Na outra amostra de argamassa, 25% da massa de cimento foi substituída por Ecat. Para manter o índice de consistência da argamassa produzida foi utilizado o aditivo superplastificante ADVA™ CAST 525 para manter o índice de consistência da argamassa produzida com Ecat em ± 10 mm do índice da argamassa de referência. Na Tabela 3.2 pode se verificar o índice de consistência e teores de aditivo utilizado na amostra com Ecat.

Tabela 3.2 - Teor de SP, quantidade de materiais e consistência das argamassas produzidas

Amostras	Teor de SP (%)	Quantidade de materiais (g)				Consistência (mm)
		água	cimento	Ecat	Areia	
Referência	-	300,00	624,00	-	1872,00	166,5
Ecat	0,40	300,00	468,00	156,00	1872,00	167,5

Fonte: Autor (2022)

Em seguida, foram moldados seis corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura para as ambas as amostras. Após 24h, os corpos de prova foram desmoldados e levados para cura submersa até a idade de ruptura (28 dias). O índice de desempenho foi calculado pela Equação 3.1

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100$$

Equação 3.1

Sendo:

I_{cimento} é o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.

f_{cB} é a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com cimento CP II-F-32 e 25% de material pozolânico (argamassa B).

f_{cA} é a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento CP II-F-32 (argamassa A).

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), o índice de desempenho mínimo com o cimento deve ser igual ou superior a 90%.

c) Chapelle Modificado

O ensaio para determinação do índice de atividade pozolânica pelo método Chapelle Modificado foi realizado de acordo com as especificações da NBR 15895 (ABNT, 2010). Neste ensaio, a pozolanicidade é determinada pela capacidade do material em fixar o cálcio quando mantido em suspensão aquosa com óxido de cálcio durante 16h à 90°C, sob agitação constante. A pozolanicidade do material está diretamente vinculada a pureza e a natureza do material, sendo à sua composição mineralógica proporcional à área específica (QUARCIONI *et al.*, 2015).

3.1.2 Cimento

O cimento Portland utilizado foi o CPV ARI fabricado pela CRH Brasil, especificado pela NBR 16697 (ABNT, 2018). Este possui alta resistência inicial obtido a partir de dosagens e moagens diferentes de clínquer, contendo em suas propriedades até 10% de fíler calcário. A escolha deste tipo do cimento foi em função de sua utilização ser exclusivamente para a aplicação de artefatos cimentícios e na indústria de pré-moldados, devido à necessidade de resistências elevadas nas primeiras horas de aplicação e do aumento de produtividade. É apresentado na Tabela 3.3 as principais características físicas, químicas e mecânicas do cimento utilizado, fornecido pelo fabricante.

Para a determinação da massa específica do cimento, utilizou-se a NBR 16605 (ABNT, 2017), a qual estabelece o método de determinação da massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. Para a realização da massa específica do cimento, utilizou-se 60 g, conforme recomendado pela NBR 16605 (ABNT, 2017). O frasco de Le Chatelier foi preenchido com querosene, para que não reagisse quimicamente com as partículas do material. O resultado obtido para a massa específica, foi de 3,069 g/cm³.

No ensaio de determinação de índice de finura por meio da peneira 75µm (nº 200), conforme as recomendações da NBR 11579 (ABNT, 2012), foi realizado o procedimento de peneiramento para duas amostras de 50g de cimento CP V ARI. O resultado obtido, após a

realização do peneiramento, foi de 0,5g e 0,5g, que corresponde a 1% para ambas as amostras.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento utilizado na pesquisa

Período: 15/02 a 02/03 de 2021	UNID.	Limites normativos NBR 16697:2018	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
Ensaio Físicos						
Peneira 200 - NBR 11579:2013	%	≤6,0	0,44	0,40	0,00	0,85
Peneira 325	%	-	2,56	0,33	2,07	2,81
Blaine	m ² /kg	-	430	7	422	438
Água	%	-	30,20	0,28	30,00	30,60
Início de pega - NBR 16607:2018	min.	≥60	145	4	140	150
Fim de pega - NBR 16607:2018	min.	≤600	206	5	200	210
Expansão a quente – NBR 11582:2016	mm	≤5,0	0,00	0,00	0,00	0,00
Resis. 1 dia – NBR 7215:2019	MPa	≥14,0	23,14	0,74	22,08	23,78
Resis. 3 dias - NBR 7215:2019	MPa	≥24,0	35,14	0,67	34,15	35,62
Resis. 7 dias - NBR 7215:2019	MPa	≥34,0	39,61	0,94	38,70	40,90
Resis. 28 dias - NBR 7215:2019	MPa	-	46,39	0,00	46,39	46,39
Ensaio Químicos						
SiO ₂	%	-	17,12	0,09	17,02	17,23
Al ₂ O ₃	%	-	4,84	0,06	4,79	4,93
Fe ₂ O ₃	%	-	2,96	0,09	2,88	3,08
CaO	%	-	61,83	0,25	61,65	62,19
MgO – NBR NM 14 ou NBR 14656:2001	%	≤6,5	2,56	0,45	2,02	3,08
Na ₂ O	%	-	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	%	-	1,08	0,03	1,04	1,11

Tabela 3.3 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento utilizado na pesquisa - continuação

Período: 15/02 a 02/03 de 2021	UNID.	Limites normativos NBR 16697:2018	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
Ensaio Químico						
SO ₃ – NBR NM 16 ou NBR 14656:2001	%	≤4,5	3,15	0,06	3,10	3,24
TiO ₂	%	-	0,25	0,01	0,24	0,25
Resíduo Insolúvel – NBR NM 15:2012	%	≤3,5	1,16	0,02	1,13	1,18
Perda ao fogo – NBR NM 18:2012	%	≤6,5	5,56	0,19	5,35	5,78
CaO Livre	%	-	1,17	0,02	1,15	1,19
Equivalente Alcalino	%	-	0,71	0,02	0,68	0,73

Fonte: CRH (2022)

Com os resultados obtidos por meio dos ensaios, o cimento utilizado está em conformidade com a NBR 16697 (ABNT, 2018).

3.1.3 Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado será a areia natural de origem quartzosa, oriunda de leito de rio, com dimensão máxima de 4,8 mm. A areia foi caracterizada a partir de ensaios de determinação da composição granulométrica, sendo eles: Dimensão Máxima Característica (DMC) e Módulo de Finura (MF), de acordo com a NBR 17054 (ABNT, 2022), massa específica e absorção de água, conforme a NBR 16916 (ABNT, 2021) massa unitária e do volume de vazios, conforme a NBR 16972 (ABNT, 2021) e impurezas orgânicas, de acordo com NBR NM 49 (ABNT, 2001).

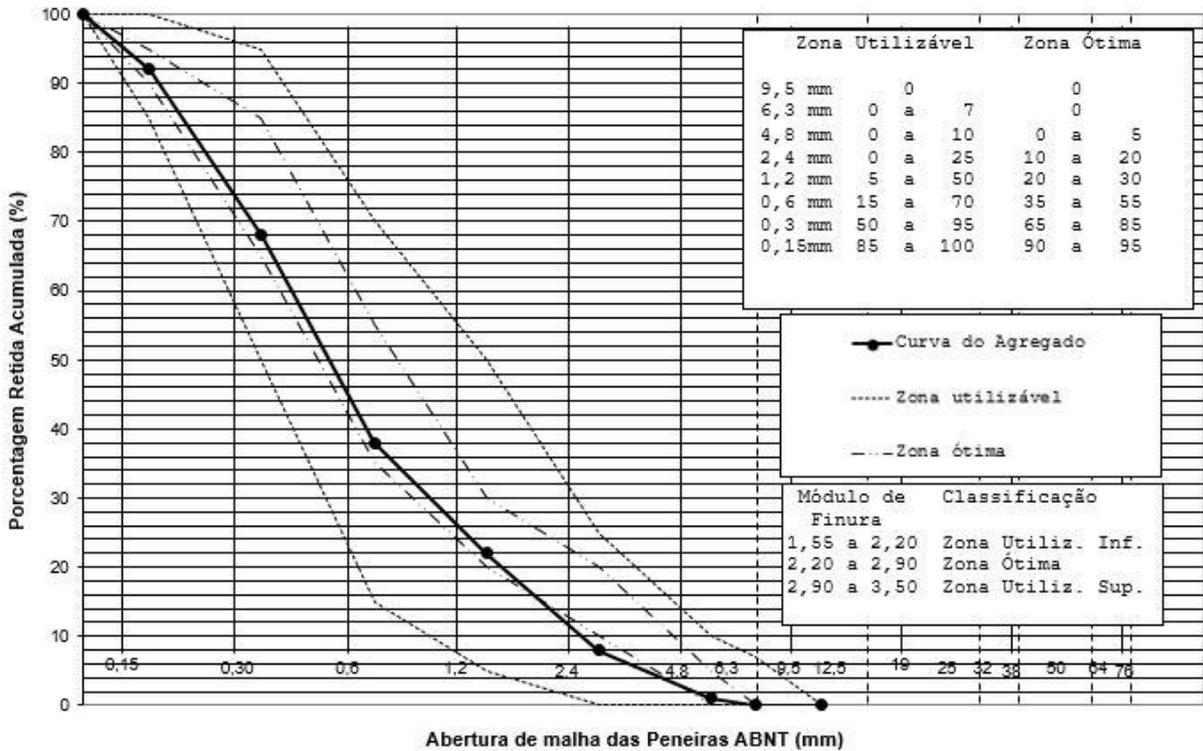
Após a seleção do agregado miúdo a ser empregado, foi realizada a caracterização do material, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.. É apresentado na Figura 3.6 a curva granulométrica do agregado miúdo.

Tabela 3.4 - Caracterização física do agregado miúdo

DMC (mm)	Módulo de Finura (MF)	Classificação	Massa específica (g/cm ³)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Massa unitária compactada (g/cm ³)	Índice de Vazios (%)	Absorção de água (%)
4,8	2,29	Média	2,705	2,642	1,705	36,97	1,42

Fonte: Autor (2022)

Figura 3.6 - Curva granulométrica (zona utilizável e ótima) do agregado miúdo



Fonte: Autor (2022)

Com a análise, de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009), pode-se verificar que o agregado miúdo possui um MF de 2,29 e DMC 4,8 mm e sua classificação ficou dentro da Zona Utilizável.

No ensaio realizado para a determinação de impurezas orgânicas, de acordo com NBR NM 49 (ABNT, 2001), a amostra apresentou-se mais clara que a solução de ácido tânico, demonstrando condições de uso do agregado analisado, mesmo estando um pouco impuro, não o suficiente para comprometer o comportamento mecânico dos compósitos cimentícios, como pode ser observado na Figura 3Figura 2.7.

Figura 2.7 - Ensaio de determinação de impurezas orgânicas na areia a) preparação da amostra; b) solução após 24h de repouso e c) amostra analisada



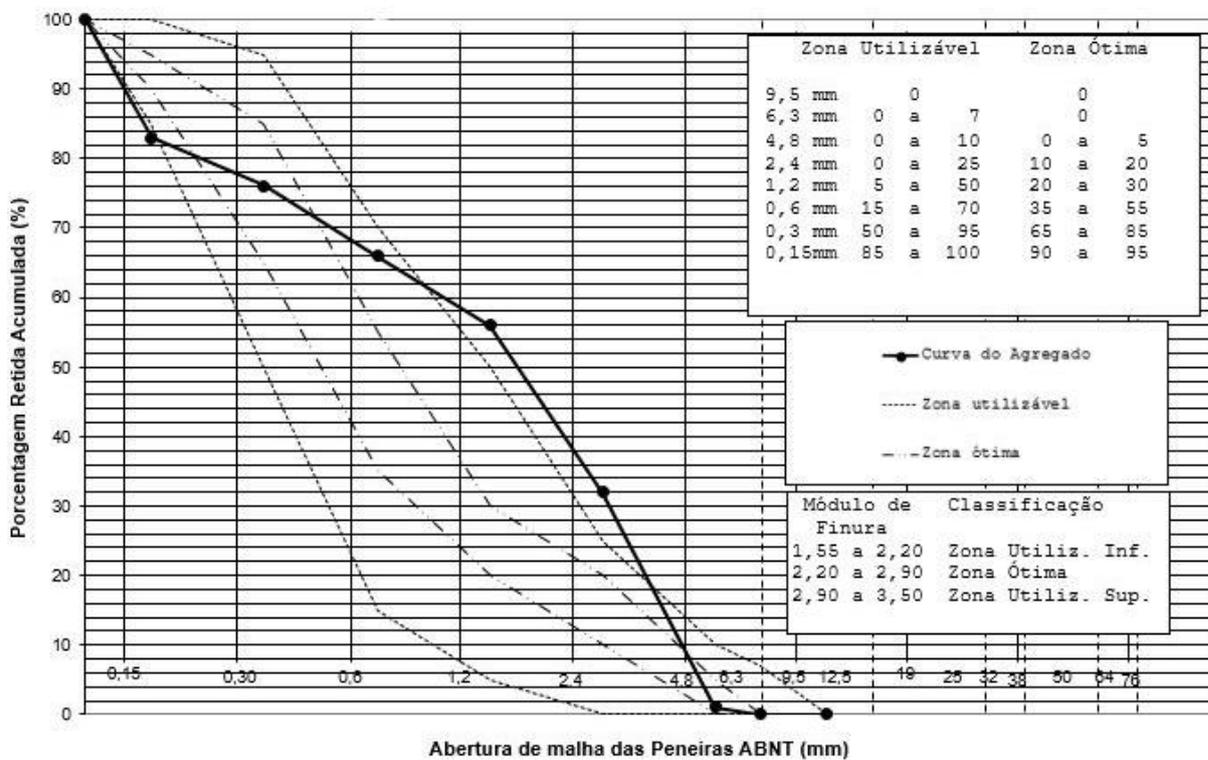
Fonte: Autor (2022)

3.1.4 Pó de Pedra

O pó de pedra a ser utilizado é de origem basáltica, com dimensão máxima de 4,8 mm. Foi caracterizado por meio de ensaios de determinação da composição granulométrica, DMC e MF, de acordo com a NBR 17054 (ABNT, 2022), massa específica e absorção de água, de acordo com a NBR 16916 (ABNT, 2021), massa unitária e índice de vazios, conforme a NBR 16972 (ABNT, 2021).

Após a seleção do pó de pedra a ser utilizado, foi realizada a caracterização física do material, os resultados estão apresentados na Figura 3.8 e Tabela 3.5.

Figura 3.8 - Curva granulométrica (zona utilizável e ótima) do pó de pedra



Fonte: Autor (2022)

Tabela 3.5 - Caracterização física do pó de pedra

DMC (mm)	Módulo de Finura	Classificação	Massa específica (g/cm³)	Massa específica aparente (g/cm³)	Massa unitária compactada (g/cm³)	Índice de Vazios (%)
4,8	3,14	Média	2,892	2,817	1,783	38,35

Fonte: Autor (2022)

Com a análise, de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009), pode-se verificar que o pó de pedra possui um MF de 3,14 e DMC de 4,8 mm e sua classificação aproximou-se da Zona Utilizável Superior, com uma média de desvios de 5%.

3.1.5 Hidróxido de Cal

O hidróxido de cal (CH) utilizado para determinação do IAP com a cal, foi da empresa Synth, com teor mínimo de pureza de 95%, conforme especificado pela NBR 5751 (ABNT, 2015). Para a determinação da massa específica do hidróxido de cal, utilizou-se a NBR 16605 (ABNT, 2017), a qual estabelece o método de determinação da massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. Para a realização da massa específica do hidróxido de cal, utilizou-se 50 g. O frasco de Le Chatelier foi preenchido com querosene, para que não reagisse quimicamente com as partículas do material. O resultado obtido para a massa específica hidróxido de cal, foi de 2,247 g/cm³.

3.2 DETERMINAÇÃO DO TRAÇO E DOSAGEM

Com o intuito de atingir os objetivos propostos, foi realizado uma dosagem visando a aplicação em artefatos cimentícios. Em função disso, foi proposto empregar o pó de pedra na composição dos compósitos.

A dosagem proposta para a produção dos compósitos cimentícios foi utilizada por Faustino (2011), em que foi adaptado um procedimento experimental baseado na norma NP EM 196-1:2006. Esta norma, para a realização dos ensaios, prevê a preparação de argamassas com a composição, em massa, de uma parte de cimento, três partes de areia (1:3) e meia parte de água (água/aglom. = 0,5).

Na dosagem dos compósitos cimentícios foi utilizado o traço de 1:3 (cimento: agregado miúdo), em massa, e a relação água/aglom. foi fixado em 0,5. O traço proposto também foi utilizado em outras pesquisas, realizadas por: Antiohos *et al.* (2006); Lomas *et al.* (2007); Zornoza *et al.* (2007); Zornoza *et al.* (2009b); Faustino (2011) e Al-Jabri *et al.* (2013). Esse procedimento foi mantido constante para uma mesma formulação, de modo que, variou os teores de substituição em massa do Ecat pelo cimento em: 0, 5, 10, 15 e 20%, mantendo constante a relação água/aglom., possibilitando avaliar entre as diversas formulações o efeito da substituição do catalisador gasto nas propriedades da argamassa no estado fresco e endurecido.

A composição ideal do agregado miúdo (areia natural e pó de pedra), foi obtido após a realização do ensaio de empacotamento, que visa definir a composição com menor índice de vazios por meio da técnica de máxima massa unitária no estado compactado, conforme

previsto por Helene e Terzian (1992), e realizada de acordo com as especificações da NBR 16972 (ABNT, 2021).

3.2.1 Empacotamento dos agregados

O processo experimental de empacotamento dos agregados adotado foi o de misturas sucessivas, apresentado por Rebmann (2011). Por ser um método que pode ser empregado em qualquer local e por considerar a interação entre as partículas reais, inclusive os seus formatos e texturas superficiais. Esta metodologia é executada em etapas sucessivas. Cada etapa otimiza a mistura entre dois materiais ou misturas já estabelecidas. A seguir, descreve-se uma destas fases, denominando genericamente os dois materiais de material A e material B.

Toma-se uma quantidade de material A suficiente para preencher no estado compactado o recipiente empregado na determinação de massa unitária compactada. Utilizou-se nesta pesquisa um recipiente de aproximadamente 10 L. Inicialmente realiza-se o preenchimento do recipiente com o material A, em três camadas, recebendo cada camada compactação com 25 golpes de uma barra de aço 16mm. Ao final da terceira camada, e após o nivelamento da superfície superior, o recipiente é pesado. A razão entre massa de material compactado e o volume do recipiente é a massa unitária compactada. Devido a variabilidade no processo de compactação utilizou-se neste trabalho sempre médias de três medidas.

O passo seguinte é repetir este procedimento com misturas dos materiais A e B em diversas proporções. Por razões de economia esse procedimento pode ser realizado o reaproveitando o material A já utilizado, acrescentado a quantidade necessária de material B para obter a proporção desejada. A quantidade a ser acrescentada pode ser calculada em cada etapa pela Equação 3.2.

$$\Delta m_B^i = \frac{m_A}{\%_A^i} - m_A - m_B^{i-1} \quad \text{Equação 3.2}$$

Sendo Δm_B^i a massa de material B a ser acrescentado na etapa i , m_A é a massa de material A (constante durante o ensaio), m_B^{i-1} é o total de material B presente na etapa anterior e $\%_A^i$ é a porcentagem de Material A na etapa i .

É possível concluir que à medida que vai decrescendo a porcentagem do Material A, deve-se aumentando a porcentagem do Material B.

O resultado de massa unitária compactada (M.U.C) já fornece boa ideia do melhor preenchimento dos vazios com material sólido. No entanto, a melhor forma de expressar isso é por meio do índice de vazios. Principalmente quando a densidade dos dois materiais é diferente, podendo ocorrer que o ponto de máxima massa unitária compactada seja diferente

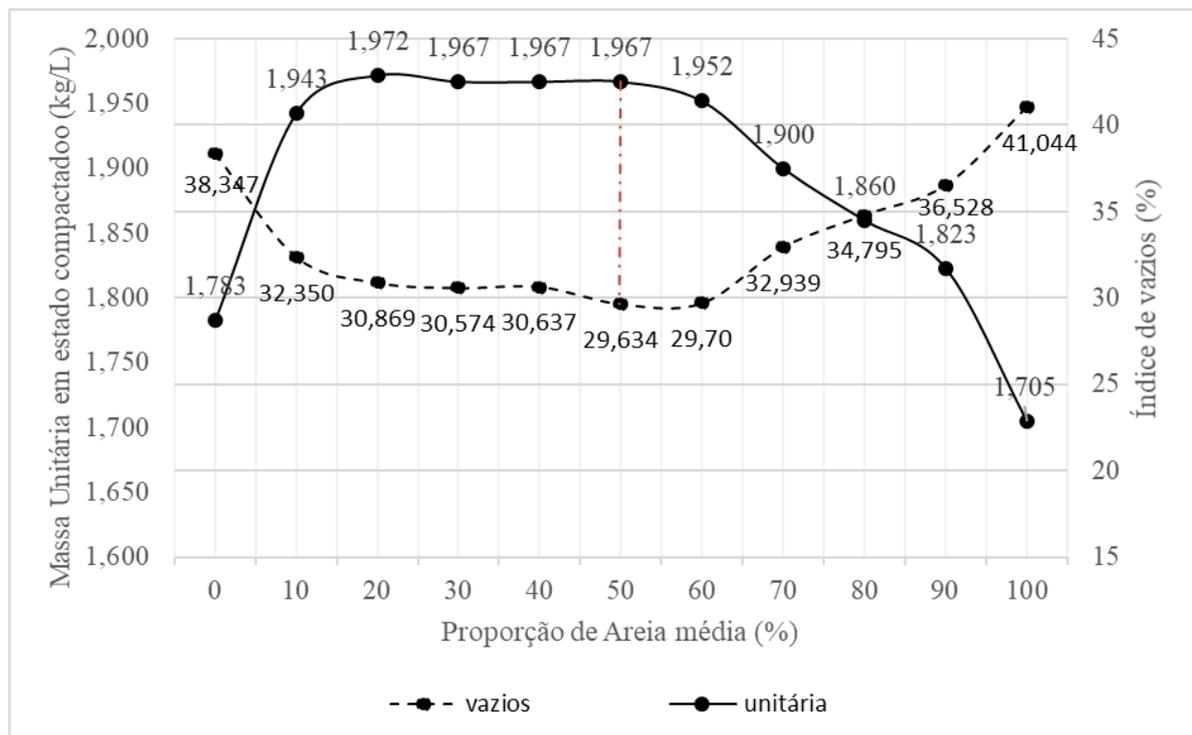
do ponto de menor índice de vazios. Devido a isto, se optou neste trabalho por utilizar o índice de vazios na determinação do ponto ótimo da mistura. Conhecendo as massas específicas de cada material, pode -se calcular o volume real ocupado pelos sólidos em cada mistura. O índice de vazios (I.V.) é a porcentagem de volume de vazios em relação ao volume total. Matematicamente isso pode ser expresso pela Equação 3.3

$$I.V. = 100\% - \left(\frac{\%_A}{\gamma_A} + \frac{\%_B}{\gamma_B} \right) \cdot (M.U.C.) \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo $\%_A$ e $\%_B$ as porcentagens dos materiais A e B, γ_A e γ_B as massas específicas e $M.U.C.$ a massa unitária compactada da mistura.

Por meio do ensaio de empacotamento, que envolveu os agregados, foi possível estabelecer a proporção entre os agregados, com 50% de pó de pedra e 50% de agregado miúdo. A Figura 3.9 apresenta o resultado deste ensaio.

Figura 3.9 - Massa unitária compactada e índice de vazios em ensaio de empacotamento dos agregados.



Fonte: Autor (2022)

Com base neste ensaio, é possível notar um ponto ótimo com proporção de agregados 50% de pó de pedra e 50% de areia média, apresentando o menor índice de vazios, proporcionando um melhor engrenamento entre os agregados que compõem o esqueleto granular.

3.2.2 Dosagem

Para a determinação dos traços empregados foi necessário otimizar o emprego dos materiais. A seguir são empregados os resultados dos ensaios preliminares que permitiram definir os consumos dos diversos materiais empregados nos artefatos cimentícios.

Por meio do ensaio de empacotamento, foi possível determinar o traço de referência que foi adotado, sendo 1 : 1,403 : 1,50 : 0,50 (cimento : areia média : pó de pedra : água). O cimento foi substituído parcialmente pelo Ecat nos teores de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% (em massa) e a relação água/aglom. foi mantida constante para todas as misturas.

O consumo de materiais por m³ podem ser verificados na Tabela 3..

Tabela 3.6 - Consumo de materiais

Composições	Consumo de materiais (kg/m ³)				
	Cimento	Ecat	Areia Média	Pó de Pedra	Água
REF	536,72	-	753,01	805,08	268,36
5% de Ecat	509,88	26,84	753,01	805,08	268,36
10% de Ecat	483,05	53,67	753,01	805,08	268,36
15% de Ecat	456,21	80,51	753,01	805,08	268,36
20% de Ecat	429,37	107,34	753,01	805,08	268,36

Fonte: Autor (2022)

3.2.3 Moldagem

A mistura do material foi realizada mecanicamente em uma argamassadeira industrial, conforme apresentado na Figura Figura 3.10a, seguindo as prescrições da NBR 7215 (ABNT, 2019). Inicialmente, foi colocado toda a quantidade de água e adicionando o cimento e o Ecat. Em seguida, a mistura destes materiais foi feita com o misturador em velocidade baixa, durante 30 s. Após este tempo, e sem paralisar a operação de mistura, foi adicionado o pó de pedra e a areia, previamente misturados, sendo que essa etapa teve duração de 30 s. Imediatamente, após o termino da adição do pó de pedra e da areia, colocou-se na velocidade alta por 30 s. Após esse tempo, o misturador foi desligado por 90 s, sendo que nos 30 s segundo iniciais, com o auxílio de uma espátula foi retirado a argamassa que ficou aderida as paredes da cuba. Durante o tempo restante (60 s) a argamassa ficou em repouso na cuba. Após esse intervalo, o misturador foi ligado na velocidade alta, por mais 60 s.

A trabalhabilidade foi avaliada por meio do índice de consistência obtido através do ensaio da mesa de índice de consistência, conforme pode ser observado na Figura Figura 3.10b, realizado de acordo com as especificações da NBR 13276 (ABNT, 2016). Em decorrência da fixação da relação água/aglom. em 0,5 e com diferentes teores de substituição,

foi avaliada a consistência do compósito cimentício, analisando se este apresentava trabalhabilidade para que fosse moldado de forma adequada.

O índice de consistência das argamassas, obtidos de acordo com as especificações da NBR 13276 (ABNT, 2016) está apresentado na Tabela 3.7.

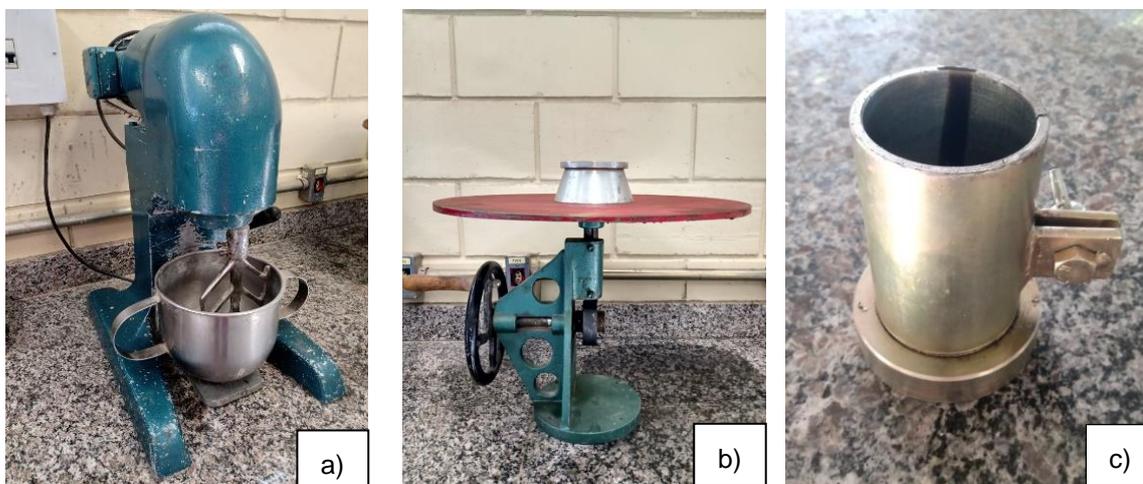
Tabela 3.7 - Consistência das argamassas produzidas

Composições	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Índice de consistência (mm)	223	217	208	197	194

Fonte: Autor (2022)

Após a realização da mistura, foram moldados corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm (diâmetro x altura), de acordo com as especificações da NBR 7215 (ABNT, 2019), como apresentado na Figura 3.10c, para posteriormente serem analisadas as propriedades físicas e mecânicas e identificar o melhor teor de substituição. As quantidades de corpos de prova moldados para a realização de cada ensaio estão apresentados na Tabela 3..

Figura 3.10 - a) Argamassadeira utilizada para mistura dos materiais; b) mesa de índice de consistência e c) corpos de prova cilíndricos 5x10cm



Fonte: Autor (2022)

Tabela 3.8 - Quantidade de corpos de prova moldados

Ensaio / Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Dias					
	7/28/91	7/28/91	7/28/91	7/28/91	7/28/91
Resistência à compressão – NBR 7215:2019	18	18	18	18	18
Resistência à tração por compressão diametral / Módulo de elasticidade dinâmico - NBR 7222:2011 e ASTM-C215-19:2019	18	18	18	18	18
Absorção por imersão – NBR 9778:2005	18	18	18	18	18
Absorção por capilaridade – NBR 9779:2012	18	18	18	18	18
Total para cada traço	72	72	72	72	72
Total	360				

Fonte: Autor (2022)

Os corpos de prova foram adensados manualmente e expostos à temperatura ambiente por um período de 24 horas, sendo desmoldados e acondicionados em câmara úmida (umidade relativa de 100% e temperatura ambiente) até as respectivas idades de ensaio.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

A moldagem dos compósitos cimentícios foi realizada no NUTEA após os estudos prévios realizados para a determinação do traço de referência.

3.3.1 Resistência à compressão

Os ensaios para avaliar a resistência à compressão foram realizados em conformidade com as especificações da NBR 7215 (ABNT, 2019). Para cada composição e idade, foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm (diâmetro x altura). Posteriormente, foram retificados para garantir uma distribuição uniforme do carregamento e ensaiados nas idades de 7, 28 e 91 dias. Após a realização do processo de retificação, as amostras foram submetidas à compressão em uma prensa servo hidráulica com capacidade de 1000KN, conforme mostrado na Figura 3.11, com velocidade de carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s, em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Figura 3.11 - Prensa utilizada para o ensaio de resistência à compressão

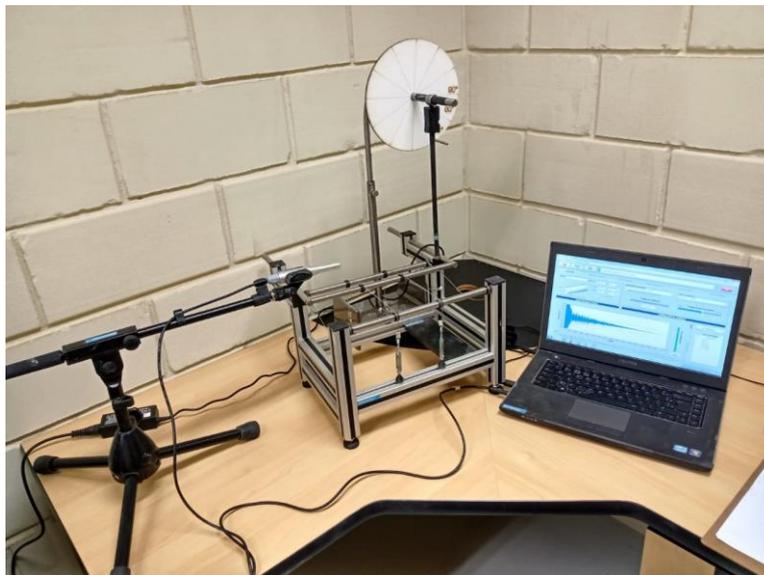


Fonte: Autor (2022)

3.3.2 Módulo de elasticidade dinâmico e tração por compressão diametral

Serão realizados ensaios de módulo de elasticidade dinâmico utilizando-se o *software Sonelastic®*, de acordo com a ASTM-C215-19 (ASTM, 2019), com o equipamento que pode ser observado na Figura 3.12. Para isso, serão moldados 6 corpos de prova cilíndricos de argamassa de 5 x 10cm (diâmetro x altura), os quais serão ensaiados aos 7, 28 e 91 dias. Em seguida, serão utilizados os 6 corpos de prova cilíndricos de argamassa, do ensaio não destrutivo de módulo de elasticidade dinâmico, para obter a resistência à tração por compressão diametral, de acordo com as recomendações da NBR 7222 (ABNT, 2011) aos 7, 28 e 91 dias.

Figura 3.12 – Equipamento a ser utilizado para ensaio de módulo de elasticidade dinâmico



Fonte: Autor (2022)

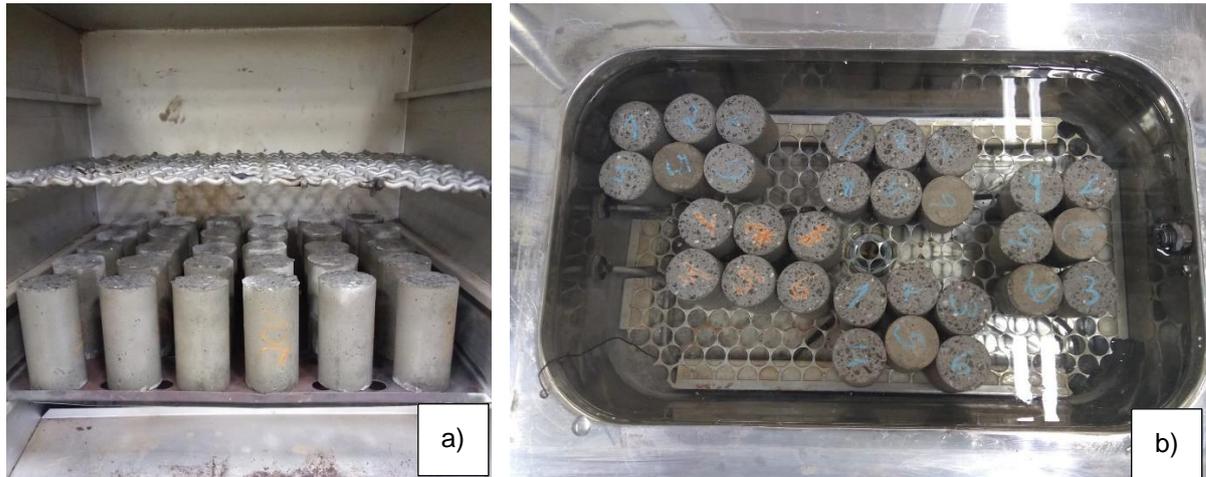
Os resultados serão tratados, por meio dos ensaios realizados no estado fresco e endurecido, as amostras compostas por diferentes teores de Ecat foram avaliadas e comparadas com a amostra de referência e com os valores teórico e experimentais encontrados na literatura.

3.3.3 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica

Os ensaios de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica, foram realizados em conformidade com a NBR 9778 (ABNT, 2005). Para cada teor de substituição, foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos 5 x 10 (diâmetro x altura) para as idades de 7, 28 e 91 dias.

Após o tempo de cura, os corpos de prova foram secos em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C durante 72 h para a determinação da massa seca (m_s) Figura 3.13a. Em seguida, os mesmos foram resfriados a temperatura ambiente e imersos em água por 72 horas Figura 3.13b. Após a saturação e fervura dos corpos de prova, foi determinada a massa saturada com superfície seca (m_{sat}) e a massa saturada imersa em água (m_i).

Figura 3.13 – a) corpos de prova em estufa e b) corpos de prova imersos em água.



Fonte: Autor (2022)

Absorção de água, em porcentagem, foi calculada pela Equação 3.4

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo:

m_{sat} é a massa da amostra satura em água após imersão e fervura;

m_s é a massa da amostra seca em estufa.

O índice de vazios é a relação entre o volume dos poros permeáveis e volume total da amostra. Este índice foi calculado, em porcentagem, pela Equação 3.5

$$I.V. = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.5}$$

Sendo:

m_i é a massa da amostra saturada imersa em água após fervura.

A massa específica, em kg/cm³, foi calculada pela Equação 3.6

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

Sendo:

m_i é a massa da amostra saturada imersa em água após fervura.

3.3.4 Absorção de água por capilaridade

Os ensaios de absorção de água por capilaridade, foram realizados de acordo com a NBR 9779 (ABNT, 2012) nas idades de 7, 28 e 91 dias. Para cada composição foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos, medindo 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura.

Os corpos de prova foram secos em estufa à uma temperatura de 105 ± 5 ° C por 72 horas e resfriados no ambiente do laboratório. Posteriormente, as laterais dos corpos de prova foram impermeabilizadas com silicone (Figura 3.14Figura a) para garantir que a absorção de água ocorresse exclusivamente pela base do corpo de prova. Após a secagem do silicone, as amostras foram pesadas para a determinação da massa seca (m_s). Em um recipiente plástico, foram posicionados suportes de madeira para apoiar as amostras (Figura 3.14b), em seguida, o recipiente foi preenchido com água até a altura de 5 ± 1 mm acima da face inferior da amostra (Figura 3.14c) A massa saturada (m_{sat}) dos corpos de prova foi determinada após 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h do contanto da amostra com a água.

Figura 3.14 - a) Corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade: impermeabilização da amostra com silicone; b) corpos de prova dispostos sobre as lâminas de madeira e c) amostras em contato com a lâmina d'água.



Fonte: Autor (2022)

A absorção de água por capilaridade foi calculada de acordo com a Equação 3.7.

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S}$$

Equação 3.7

Sendo:

C é a absorção de água por capilaridade (g/cm^2);

m_{sat} é a massa saturada do corpo de prova que permanece com uma das faces em contato com a água no período de tempo (g);

m_s é a massa do corpo de prova seco (g);

S é a área da seção transversal, expressa em centímetros quadrados (cm^2).

Os resultados foram tratados por meio de uma análise estatística e apresentados em forma de gráficos, tabelas ou qualquer outra ferramenta que julgar-se de fácil interpretação.

4. Resultados e Discussão

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ECAT

4.1.1 Massa específica

O catalisador gasto apresenta massa específica de 2,64g/cm³, corroborando com a literatura onde os resultados de massa específica que varia entre 2,42 – 2,79 g/cm³ (AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009; AL-JABRI *et al.*, 2013; ALLAHVERDI; VAKILINIA; GHARABEGLU, 2011; ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; CHEN; TSENG; HSU, 2004; COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014; LÓPEZ *et al.*, 2013; NUNES; COSTA, 2017; PACEWSKA *et al.*, 2002; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000; PAYÁ *et al.*, 2013; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999; SILVA, 2015; SU *et al.*, 2000; SU; CHEN; FANG, 2001; TAHA *et al.*, 2012; TSENG; HUANG; HSU, 2005; ZORNOZA; GARCÉS; PAYÁ, 2008; AGREDO *et al.*, 2012). A massa específica do catalisador gasto originário da refinaria de Cubatão, foi semelhante às encontrada por López *et al.* (2013), cuja massa específica foi de 2,63g/cm³, provenientes da Colômbia.

4.1.2 Índice de finura

Após o processo manual de peneiramento, a quantidade de amostra retida foi de 3g e 2,5g, para prova e contraprova. Fazendo-se utilização do fator de correção igual a 1, obteve-se resultado de índice de finura de 6% e 5%, respectivamente. A norma estabelece que a diferença entre os dois resultados de mesma amostra é de 0,4% para repetitividade e 0,8% para reprodutividade, sendo assim, foi necessário a realização do ensaio novamente. Após o processo de peneiramento, a quantidade de amostra retida foi de 3g e 3g, para a qual, utilizando-se fator de correção igual a 1, foi encontrado o índice de finura de 6%, para ambas as amostras. Atendendo, assim, os critérios normativos da NBR 11579 (ABNT, 2012).

4.1.3 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da determinação da análise química e perda ao fogo da amostra de Ecat por Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela 4.1 – Análise química por fluorescência de raios-X de Ecat

Ecat	Composição química (%)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	NiO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	CuO	Pr ₂ O ₃	PF*
	46,1	39,1	7,3	1,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	4,9

*Perda ao fogo

Obs.: foram determinados elementos com teores inferiores a 0,1%, tais como Gálio (Ga) e Zircônio (Zr).

Fonte: Autor (2022)

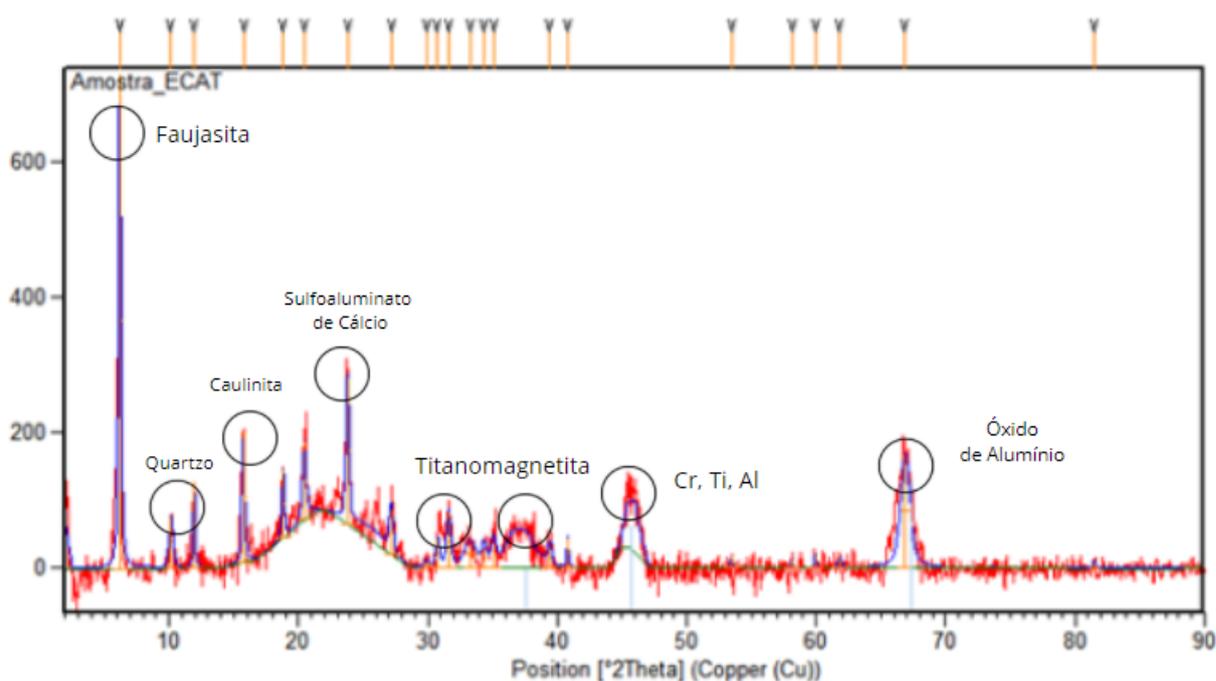
O catalisador gasto possui SiO₂ e Al₂O₃ como óxidos principais, com participação de 85,2%, corroborando com resultados apresentados por outros pesquisadores, em que o teor de SiO₂ varia entre 39,21 - 58,43 e o Al₂O₃ varia entre 34,52 - 54,45%, sendo que esses dois componentes são responsáveis por aproximadamente 90% do peso total do material. (AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009; ALLAHVERDI; VAKILINIA; GHARABEGLU, 2011; ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; ARIZZI; CULTRONE, 2018; BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014; CUNHA, 2012; DE FARIA, 2012; DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; GALLY, 2012; GARCES et al., 2011; LOMAS; ROJAS; FRÍAS, 2007; LÓPEZ et al., 2013; MONZÓ *et al.*, 2004; NUNES; COSTA, 2017; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000; PAYÁ et al., 2003b, 2003a, 2007, 2013; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999, 2001; SORIANO et al., 2013; SU et al., 2000; SU; CHEN; FANG, 2001; TSENG; HUANG; HSU, 2005; VELÁZQUEZ et al., 2014; ZORNOZA et al., 2007, 2009b, 2009a; ZORNOZA; GARCÉS; PAYÁ, 2008). O Ecat apresentou modesto teor de lantânio, a qual é utilizado para proporcionar estabilidade estrutural à zeólita (MENDONÇA, 2005). Também apresentou traço de óxido férrico, óxido sulfúrico, óxido de potássio, óxido de níquel, óxido de magnésio, óxido de cobre e óxido de cálcio oriundos do processo de sintetização da faujasita, além de apresentar certo teor de pentóxido de fósforo, derivado, provavelmente, do processo de catálise do petróleo.

4.1.4 Difração de Raio-X – DRX

O ensaio de difração de raios-X foi realizado com o intuito de identificar as fases cristalinas existentes no Ecat. O difratograma obtido, conforme apresentado na Figura 4.1Figura , indica que o Ecat possui um halo amorfo e, portanto, são passíveis de interação com o hidróxido de cálcio, apresentando potencial de ter reação pozolânica, uma vez que o material não tem uma ligação bem definida, por isso tem maior potencial de se combinar, por isso ele reage. Além disso, pode-se verificar no difratograma apresenta que o maior pico indica a presença de faujasita (entre 6,000 à 6,197) de elevada intensidade, demonstrando assim que a faujasita é o mineral predominante na composição do Ecat. Além disso, os picos do lado (entre 6,2º e 20º) indicam a presença de óxido de silício (quartzo) e de trissulfeto de

titânio TiS_3 . Os picos entre 20° e 30° indicam a presença de fosfato de ferro, de fórmula $Fe_3(PO_4)_2$, de caulinita e de sulfoaluminato de cálcio, de fórmula $Ca_4(AlO_2)_6SO_3$. Entre os pequenos picos de 30° e 40° foi encontrada a titanomagnetita, de fórmula $Fe_{2,5}O_4Ti_{0,5}$. No pico entre 40° e 50° foi interpretada a presença de alumínio e titânio. Entre 60° e 70° pode-se indicar a presença de óxido de alumínio. O difratograma parece indicar a ausência de níquel e cromo.

Figura 4.1 - Difratograma da amostra de Ecat



Fonte: Autor (2022)

Os resultados encontrados na composição do Ecat por meio do ensaio de DRX, foi semelhante ao encontrado em outras pesquisas, em que a maior quantidade também foi a faujasita, de fórmula geral $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot (H_2O)$, a caulinita, de fórmula geral $((Al, Mg, Fe)_4(Si_4O_{10})(OH)_8)$ e o quartzo (SiO_2), conforme apresentado por (AGREDO et al., 2012; ALLAHVERDI; VAKILINIA; GHARABEGLU, 2011; CHEN; TSENG; HSU, 2004; DE FARIA, 2012; GALLY, 2012; GARCES et al., 2011; SU et al., 2000; TSENG; HUANG; HSU, 2005; ZORNOZA et al., 2007)

4.1.5 Distribuição granulométrica

Os parâmetros obtidos D10, D50 e D90 da distribuição granulométrica da amostra de Ecat podem ser observados na Tabela 4.2 e referem-se ao tamanho do qual se encontra 10%, 50% e 90% do volume do material.

Tabela 4.2 – Distribuição granulométrica

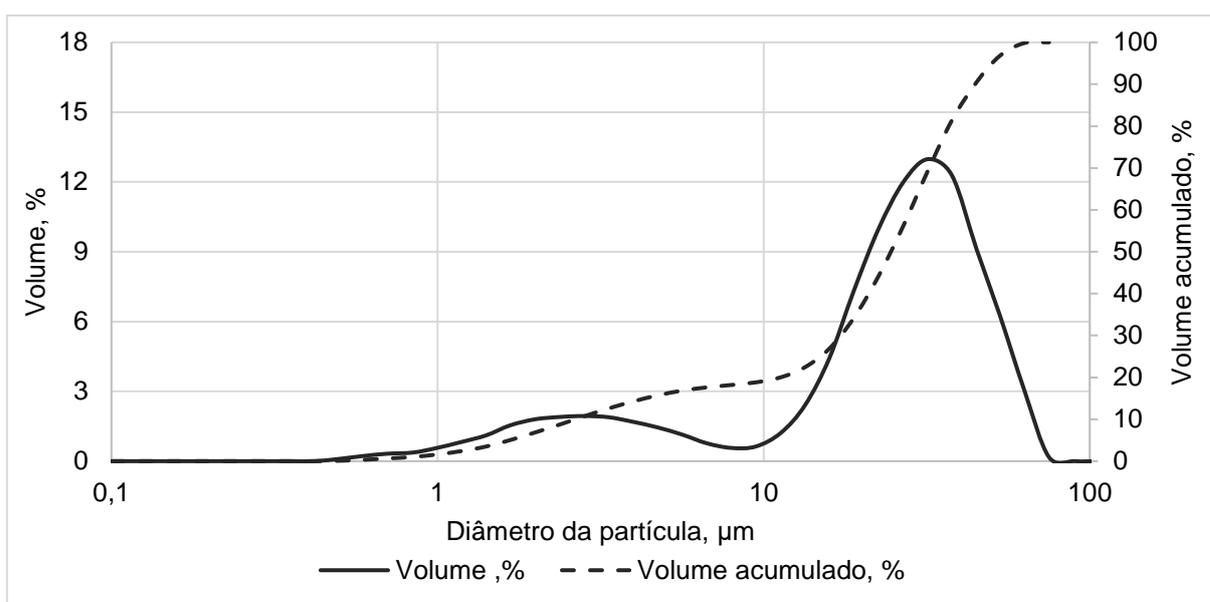
Ecat	Resultados, em μm		
	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
	3,15	29,2	52,4

Fonte: Autor (2022)

Observando a Tabela 4.2, o tamanho dos grãos variou de 3,15 a 52,4, com média de 29,2 μm , relativamente menor em relação aos que foram encontrados na literatura.

Nos trabalhos feitos no Brasil por (SILVA *et al.*, 2015), os grãos apresentaram tamanho médio de 88 μm ; nas pesquisas feitas na Colômbia (AGREDO *et al.*, 2012; AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009; LÓPEZ *et al.*, 2013) os grãos apresentaram variação de 28,11 μm a 83 μm ; nos trabalhos feitos na Espanha por (LÓPEZ *et al.*, 2013; PAYÁ *et al.*, 2013; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999; ZORNOZA; PAYÁ; GARCÉS, 2008) os grãos variam de 19,96 μm a 71 μm e nos trabalhos feitos em Taiwan por (CHEN; TSENG; HSU, 2004; HSU *et al.*, 2001; SU *et al.*, 2000; TSENG; HUANG; HSU, 2005) a média de tamanho dos grãos variou de 67,2 μm a 68,52 μm .

De acordo com a distribuição granulométrica, a qual podemos observar na Figura 4.2, a maior parte dos grãos se encontra na faixa de 10 μm a 70 μm e a partir do tamanho de 90 μm não há presença de partículas (volume em porcentagem). No que diz respeito ao volume acumulado, a partir do diâmetro 90 μm 100% dos grãos foram contemplados.

Figura 4.2 – Distribuição granulométrica a laser

Fonte: Autor (2022)

Esse fato é positivo, uma vez que a atividade pozolânica é inversamente proporcional ao tamanho do grão (BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004). Sendo assim, o Ecat apresenta potencial de ser utilizado como pozolana em matrizes cimentícias.

4.1.6 Superfície específica BET

A superfície específica-BET foi de 44,585m²/g. De acordo com a literatura, o Ecat é caracterizado, em geral, por ter uma superfície específica alta, ultrapassando os 100m²/g (PACEWSKA *et al.*, 2002; BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004).

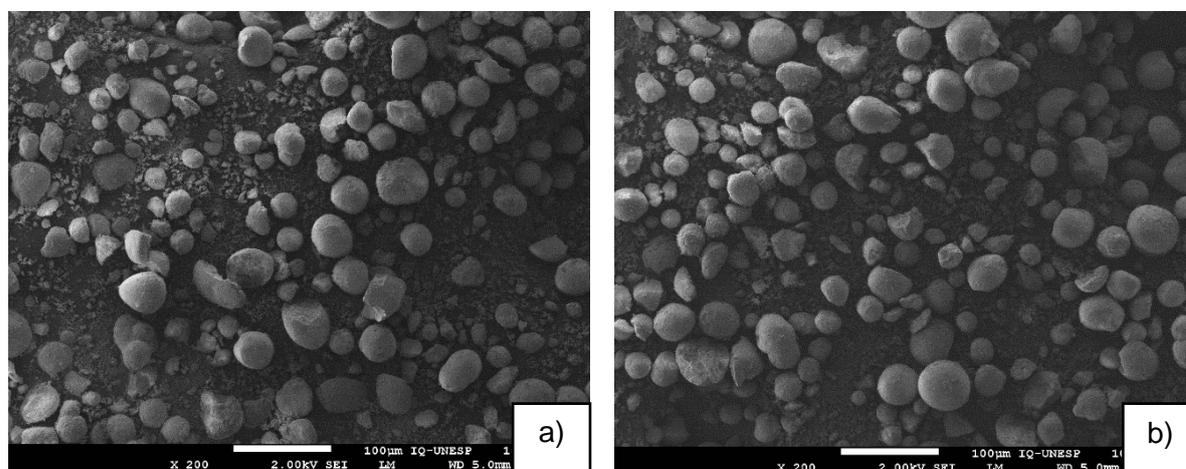
Nos trabalhos de (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2004; CHEN; TSENG; HSU, 2004; COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014; NUNES; COSTA, 2017; PACEWSKA *et al.*, 2002; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 1999; SILVA *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2000; SU; CHEN; FANG, 2001; TSENG; HUANG; HSU, 2005) foram encontrados valores de superfície específica variando de 79 m²/g a 249 m²/g.

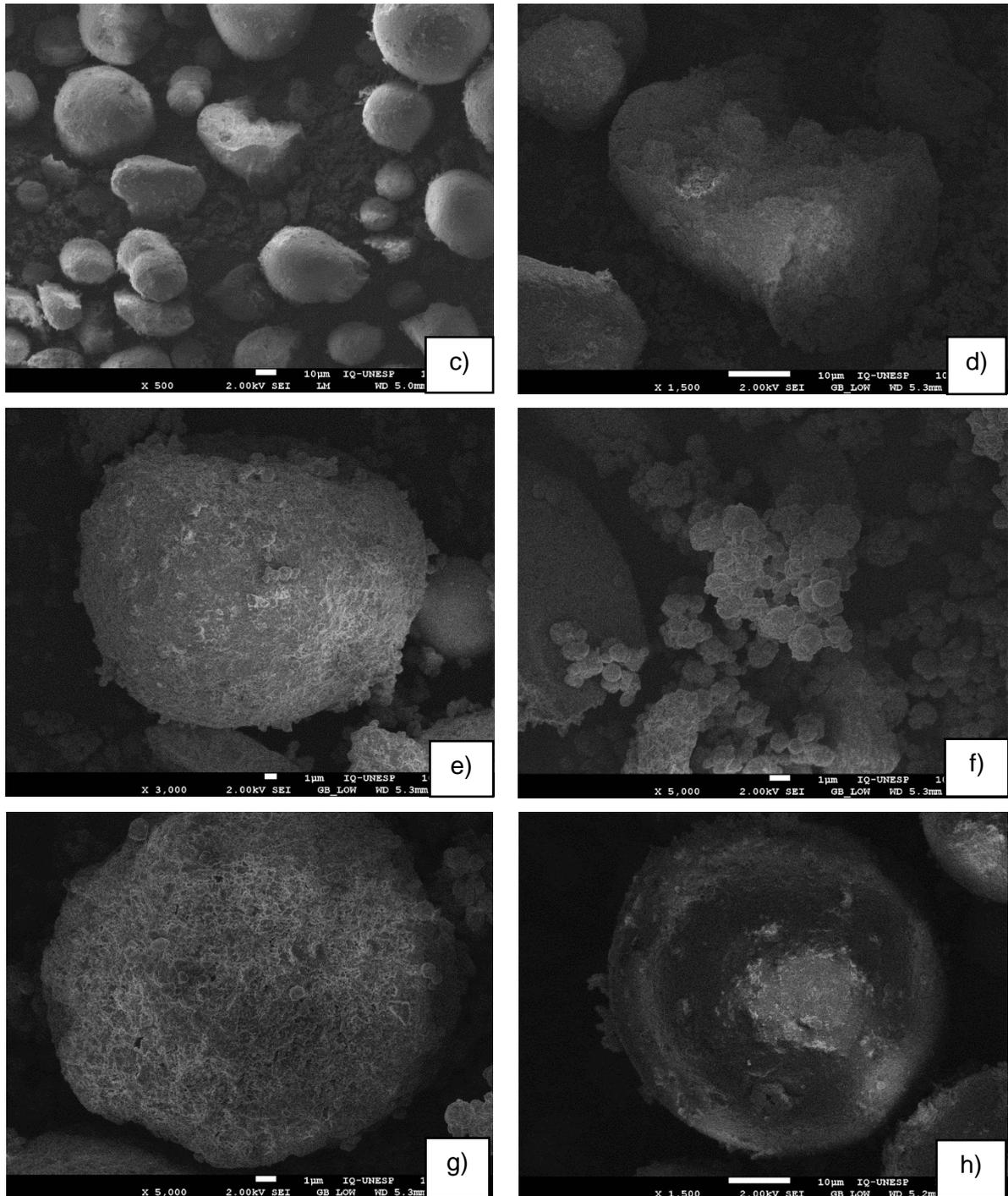
Nesse caso, os valores do ensaio foram abaixo da média. Isso pode ser explicado pelo tempo de permanência do resíduo no processo de craqueamento catalítico. Uma vez que o catalisador não foi bem gasto e há uma penetração grande de coque na maioria dos poros do material, propiciando redução significativa de sua superfície específica por obstrução, portanto, restringindo sua atividade (ANABTAWI *et al.*, 1991).

4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A avaliação morfológica do material apresentado nas Figuras 4.3, pode-se observar a morfologia esférica e a ampla distribuição granulométrica do material e pequenos fragmentos com formas irregulares, como consequência de seu uso no processo de craqueamento.

Figura 4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura do Ecat





Fonte: Autor (2022)

As Figuras 4.3 a), b) e c) ilustram a variação nos formatos das partículas de catalisador, reflexo da distribuição da idade das partículas de um mesmo lote, desde partículas pequenas e arredondadas até partículas maiores e de formato irregular – possível indício de sinterização durante as altas temperaturas de regeneração.

A partir das Figuras 4.3 d), e) e f) de superfície externa, podem-se notar pequenos aglomerados na superfície, possivelmente de material amorfo extra rede não removido na remediação e a presença de poros. Nas superfícies internas, Figuras 4.3 g) e h) pode se notar

aglomerados que poderiam indicar argilominerais, alumina ou zeólitas e a presença de material amorfo. Os poros estão presentes na amostra analisada, sendo característico do material estudado e de grande importância para difusão dos reagentes durante a catálise.

Em relação à morfologia do Ecat, de acordo com a literatura, suas partículas possuem forma esférica ou esferoidal e pequenos fragmentos que podem ter formas irregulares. Além disso, o Ecat possui aparência porosa e o tamanho das suas partículas pode ser alterado após a sua remoção do processo de craqueamento (MONZÓ; BORRACHERO, 1999; CHEN; TSENG; HSU, 2004; PAYÁ). Ainda é importante ressaltar que a estrutura do Ecat influencia diretamente em outras características, como sua superfície específica (SU *et al.*, 2000).

4.1.8 Atividade pozolânica do Ecat

A reatividade pozolânica do Ecat foi verificada pelos seguintes ensaios: Chapelle Modificado, Índice de Atividade Pozolânica com a cal e com o cimento Portland.

Os resultados obtidos através do ensaio de Chapelle Modificado para a amostra de Ecat pode ser visualizado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos no ensaio de Chapelle Modificado

Amostra	Consumo de cal em (mg Ca(OH) ₂ /g)
Ecat	794

Fonte: Autor (2022)

Os resultados da análise realizada no IPT por meio do ensaio recomendado pela NBR 15895 (ABNT, 2010), podemos observar que a amostra apresentou uma alta fixação de cal (794 mg Ca(OH)₂/g). O resultado obtido pode ser comparado com o consumo mínimo de cal exigido para metacaulins, a qual deve ser na ordem de 700mg Ca(OH)₂/g de metacaulim (FERRAZ *et al.*, 2015) e também, segundo a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) para o material metacaulim, o índice de atividade pozolânica Chapelle deverá ser maior ou igual a 750 mg Ca(OH)₂/g de material. Outrossim, a NBR 15895 (ABNT, 2010), que prescreve o método, não indica limites de atividade pozolânica para outros materiais pozolânicos. Contudo, é admitido como material pozolânico se o consumo de óxido de cálcio for superior a 330 mg CaO/g pozolana, que por estequiometria, este valor corresponde a 436 mg (Ca(OH)₂/g pozolana (GOBBI, 2014; RAVERDI *et al.*, 1980). Em estudos realizado por VAICIENE *et al.*, (2020) mostrou que cada grama de FCC consome 1017 mg Ca(OH)₂, apresentando boa atividade pozolânica. Já em estudos realizados no IPT por PEDROSO (2017), conforme recomendado pela NBR 15895 (ABNT, 2010), apresentou uma quantidade de 725 mg de (Ca(OH)₂/g de Ecat.

Os resultados obtidos no ensaio de IAP com a cal estão apresentados na Tabela 4.4. O índice de atividade pozolânica com a cal apresentou resistência média de 8,54 MPa, sendo

42,33% superior a 6 MPa, requisito necessário pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para o material ser considerado como pozolana.

Tabela 4.4 - Índice de atividade pozolânica com a cal

Amostras de Ecat	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	% em relação ao mínimo necessário
	8,54	0,18	2,12	42,33

Fonte: Autor (2022)

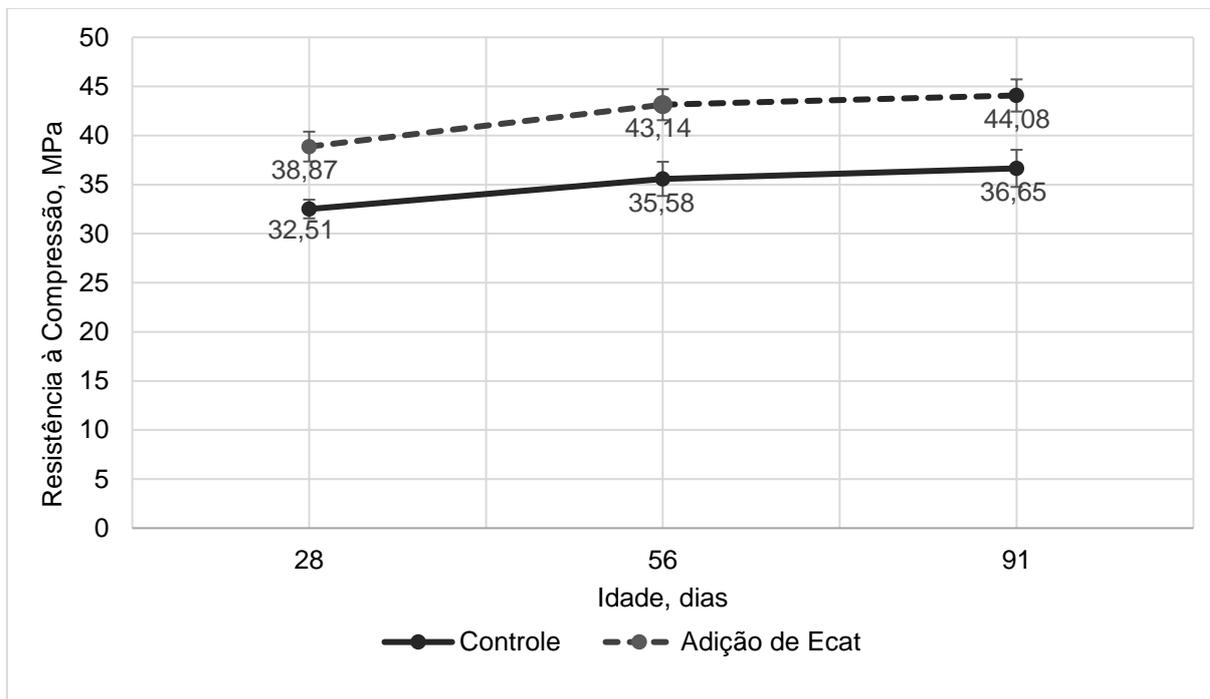
As amostras de Ecat atingiram o índice de desempenho com o cimento Portland, valor que corresponde a 90% da resistência da argamassa de controle previsto pela NBR 12653 (ABNT, 2014). A fim de, verificar o desenvolvimento da atividade pozolânica com o cimento Portland em mais idades, foi realizado o ensaio de resistência à compressão aos 28, 56 e 91 dias. Os resultados do índice de desempenho com cimento Portland podem ser observados na Tabela 4.5 e Figura 4.4.

Tabela 4.5 - Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias

Amostras	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Índice de desempenho (%)
28 dias				
Controle	32,51	0,95	2,92	119,56
Ecat	38,87	1,52	3,90	
56 dias				
Controle	35,58	1,74	4,90	121,26
Ecat	43,14	1,58	3,65	
91 dias				
Controle	36,65	1,89	5,15	120,28
Ecat	44,08	1,64	3,72	

Fonte: Autor (2022)

Figura 4.4 – Resistência à Compressão do Ecat com cimento Portland aos 28, 56 e 91 dias



Fonte: Autor (2022)

É possível notar que os valores de resistência à compressão das amostras com Ecat foram superiores em todas as idades em relação às amostras de controle (referência). Aos 28 dias, a amostra de Ecat apresentou uma resistência de 38,87 MPa, enquanto a amostra de controle apresentou uma resistência de 32,51 MPa, um ganho de resistência de 19,56% em relação a amostra sem a presença de Ecat. Aos 56 dias, a amostra de Ecat apresentou resistência de 43,14 MPa, enquanto a amostra de controle apresentou uma resistência de 35,58 MPa, houve um ganho de resistência de 21,25% em relação a amostra padrão. Finalmente, aos 91 dias, a amostra de Ecat apresentou uma resistência de 44,08 MPa, enquanto a amostra de controle apresentou uma resistência de 36,65 MPa, apresentando resistência superior em 20,27% em relação a amostra padrão.

Em estudos realizados por VAICIENE *et al.*, (2020) os resultados mostram que o Ecat apresenta atividade pozolânica em todas as argamassas de até 25% já nos primeiros 7 e 28 dias de cura.

Na pesquisa realizada por AGREDO *et al.*, (2012) o índice de atividade pozolânica aos 28 dias foi de 105%, determinado pela norma ASTM C311, a qual atribui valor mínimo de índice de resistência igual ou superior a 75% aos 28 dias, para que o material seja considerado como pozolana.

Em pesquisa realizada por (AGREDO; BAQUERO; SILVA, 2009) a determinação do índice de atividade pozolânica com cimento foi realizada pela aplicação da norma ASTM

C311. Para avaliação do índice de atividade pozolânica, foi utilizada a ASTM C618 a qual específica como valor mínimo um índice de resistência igual ou superior a 75% aos 28 dias, para que o material seja considerado como pozolana. Em sua pesquisa, o índice foi de 69% e 92% aos 7 e 28 dias, respectivamente. De acordo com os resultados, o Ecat pode ser considerado como uma pozolana.

Em estudos realizado por (PEDROSO, 2017), a resistência à compressão no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento para a argamassa de referência foi de 33,75 MPa, enquanto a argamassa com 25% de substituição do volume de cimento por Ecat apresentou resistência de 31,49 MPa. Sendo assim, o material atingiu o percentual mínimo para ser enquadrado como material pozolânico, conforme a NBR 12653 (ABNT, 2010).

De modo geral, na literatura pode-se encontrar que a substituição de cimento por uma porcentagem de Ecat é válida quando se trata da melhora de uma propriedade importante, nesse caso, a resistência à compressão. Além disso, a resistência à compressão da amostra que contém Ecat tende a ser maior nas idades de 56 e 91 dias (CHEN; TSENG; HSU, 2004).

4.2 PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS

Neste item são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados para determinação das propriedades físicas e mecânicas das argamassas produzidas com Ecat.

4.2.1 Resistência à compressão

Os valores médios das resistências à compressão dos compósitos cimentícios nas idades de 7, 28 e 91 dias estão apresentados na Tabela 4.6 e no gráfico representado pela Figura 4.5. Os resultados foram obtidos com a média aritmética de seis corpos de prova e foram apresentados juntamente com os respectivos desvios-padrões. De forma geral, foi observado que as resistências dos compósitos cimentícios contendo Ecat, tendem a ser equivalentes.

Na idade de 7 dias, os traços com 10% e 15% de Ecat apresentaram um aumento de 7,93% e 4,11%, respectivamente, em relação à amostra de referência (0% de Ecat). Em contrapartida, os traços com 5% e 20% de Ecat apresentaram redução de 3,91% e 3,34%, respectivamente, também em relação à argamassa de referência.

Na idade de 28 dias, somente a argamassa com 10% de substituição apresentou resultado superior à argamassa de referência, sendo 6,29% superior em relação ao traço sem a presença de Ecat. Por outro lado, os traços com 5%, 15% e 20% de Ecat apresentaram redução de 6,77%, 3,22% e 0,24%, respectivamente, em relação a argamassa de referência

Na idade de 91 dias, somente o traço com 5% de substituição apresentou resultado superior a argamassa de referência, sendo 2,56% superior em relação a argamassa de 0%

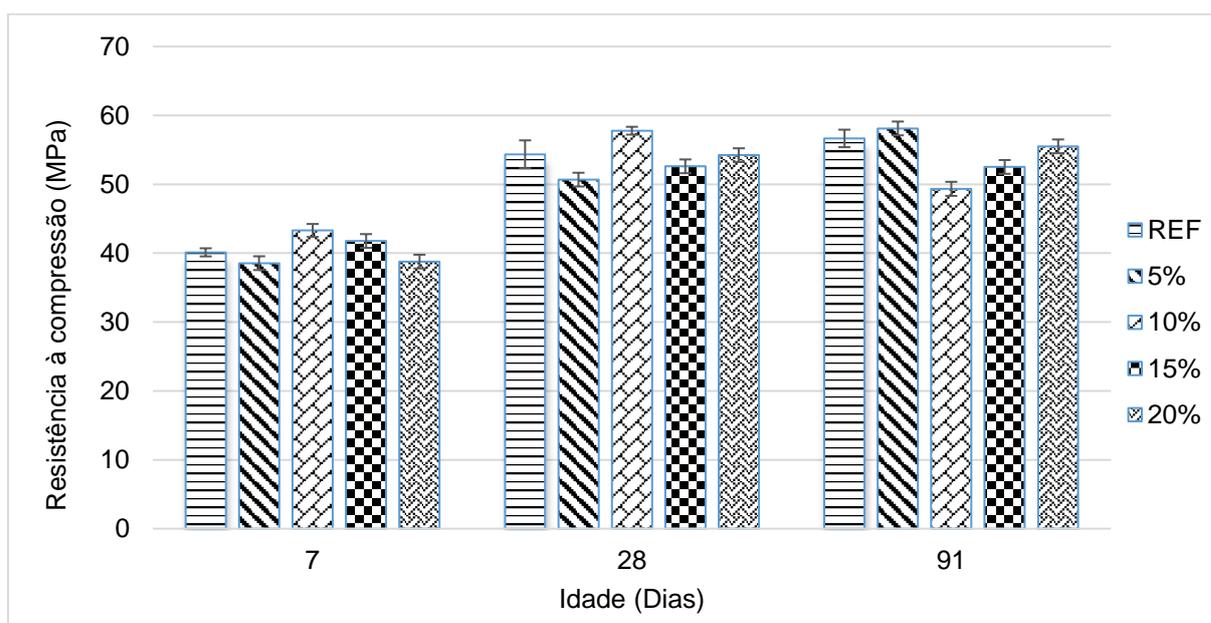
de Ecat. Em contrapartida, os traços com 10%, 15% e 20% de Ecat apresentaram redução de 12,92%, 7,31% e 2,03%, respectivamente, em relação à amostra de referência.

Tabela 4.6 - Resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas aos 7, 28 e 91 dias

Traços	7 dias			28 dias			91 dias		
	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)
REF	40,12	0,59	1,47	54,36	2,02	3,71	56,66	1,27	2,23
5% de Ecat	38,55	2,04	5,29	50,68	1,38	2,72	58,11	1,83	3,16
10% de Ecat	43,30	0,94	2,16	57,78	0,57	1,00	49,34	1,02	2,07
15% de Ecat	41,77	1,25	3,00	52,61	0,97	1,84	52,52	1,07	2,04
20% de Ecat	38,78	0,75	1,54	54,23	2,08	3,83	55,51	0,16	0,30

Fonte: Autor (2022)

Figura 4.5 - Evolução da resistência à compressão axial



Fonte: Autor (2022)

Su *et al.* (2000) produziram argamassas com teores de 5, 10 e 15% de Ecat em substituição ao cimento Portland, os pesquisadores concluíram que a incorporação de Ecat melhora uma propriedade importante, nesse caso, a resistência à compressão. Além disso, a resistência à compressão da amostra que contém Ecat tende a ser maior nas idades de 56 e 91 dias (CHEN; TSENG; HSU, 2004).

Por meio deste trabalho, pode se concluir que a incorporação de Ecat não apresentou resultados discrepantes em relação a amostra de referência, sendo que, contribuiu para a manutenção e/ou aumento da resistência à compressão dos compósitos cimentícios.

No Apêndice A estão apresentados os dados utilizados para a determinação dos resultados de resistência à compressão axial para cada amostra utilizada.

4.2.2 Resistência à tração por compressão diametral

Os resultados médios do ensaio de resistência à tração por compressão diametral das argamassas aos 7, 28 e 91 dias estão apresentados na Tabela 4.7 e no gráfico representado pela Figura 4.6.

Na idade de 7 dias, os valores obtidos no ensaio de resistência à tração por compressão diametral apresentaram valores médios de resistência à tração superiores a 4MPa. Os traços com 5 e 10% de Ecat, apresentaram um aumento de 8,19% e 1,29%, respectivamente, em relação à amostra de referência (0% de Ecat). No entanto, os traços com 15% e 20% de Ecat apresentaram redução de 4,31% e 10,34%, respectivamente, também em relação à argamassa de referência.

Na idade de 28 dias, os resultados foram inferiores a amostra de referência, com exceção o traço com 15% de adição de Ecat, sendo este 1,81% superior a amostra de referência. Os demais traços, 5%, 10 e 20% apresentaram uma redução de 5,04%, 5,64% e 3,83%, respectivamente, também em relação à argamassa de referência.

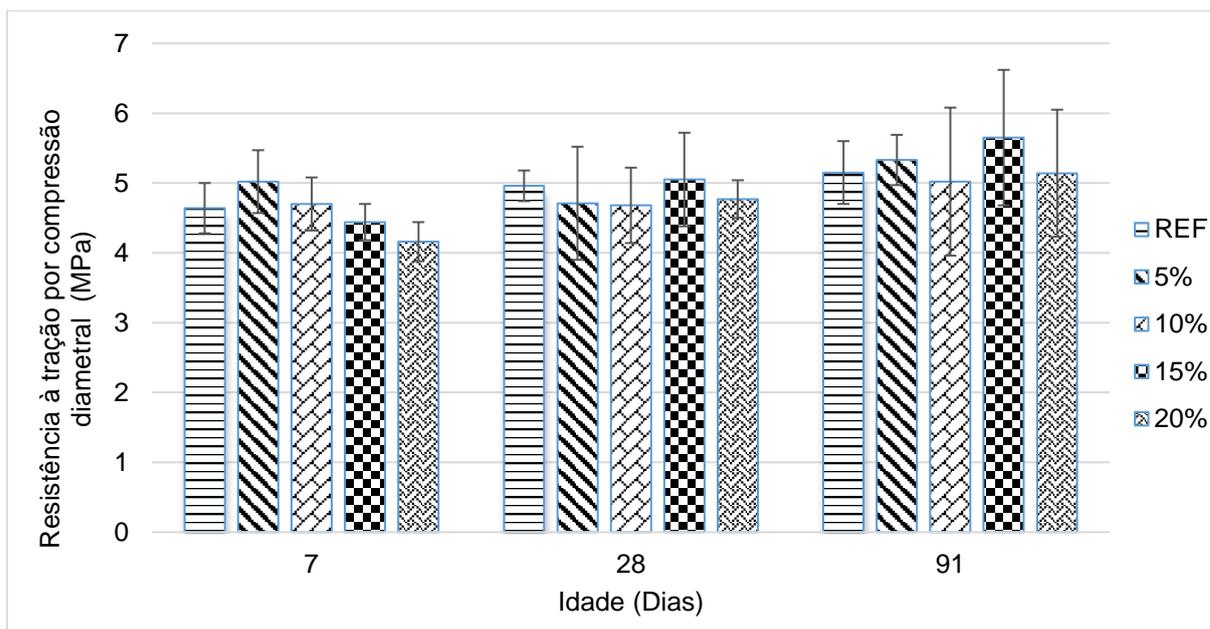
Na idade de 91 dias, os valores obtidos no ensaio de resistência à tração por compressão diametral apresentaram valores médios de resistência à tração superiores a 5MPa. Os traços com 5 e 15% de Ecat, apresentaram um aumento de 3,50% e 9,71%, respectivamente, em relação à amostra de referência (0% de Ecat). No entanto, os traços com 10% e 20% de Ecat apresentaram redução de 2,52% e 0,19%, respectivamente, também em relação à argamassa de referência.

Tabela 4.7 - Resultados do ensaio de resistência à tração por compressão diametral das argamassas aos 7, 28 e 91 dias

Traços	7 dias			28 dias			91 dias		
	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)	Média (MPa)	DP (MPa)	CV (%)
REF	4,64	0,36	7,84	4,96	0,22	4,49	5,15	0,45	8,66
5% de Ecat	5,02	0,45	8,95	4,71	0,81	17,24	5,33	0,36	6,71
10% de Ecat	4,70	0,38	8,16	4,68	0,54	11,45	5,02	1,06	21,14
15% de Ecat	4,44	0,26	5,78	5,05	0,67	13,37	5,65	0,97	17,10
20% de Ecat	4,16	0,28	6,84	4,77	0,27	5,66	5,14	0,91	17,65

Fonte: Autor (2022)

Figura 4.6 - Evolução da resistência à tração por compressão diametral



Fonte: Autor (2022)

Neste trabalho, pode-se concluir que a incorporação de Ecat contribui com a manutenção e/ou aumento a resistência à tração por compressão na diametral dos compósitos cimentícios. Uma vez que, todas as variações estão dentro da margem da barra de erros do desvio padrão, indicando que as resistências a tração estão dentro da mesma faixa de variação da argamassa de referência.

No Apêndice B estão apresentados os dados utilizados para a determinação dos resultados de resistência à tração por compressão diametral para cada amostra utilizada.

4.2.3 Módulo de elasticidade dinâmico

Os resultados médios obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico para as argamassas nas idades de 7, 28 e 91 dias estão apresentados na Tabela 4.8 e no gráfico representado pela Figura 4.7.

O módulo de elasticidade na Figura 4.7 e Tabela 4.8 mostram que os compósitos cimentícios tem valores de módulo dinâmico levemente menor que o de referência, cujos percentuais de redução aos 7 dias são: 1,85%, 2,98%, 5,63% e 8,49%, para os compósitos com teores de 5%, 10% 15% e 20%, respectivamente.

Aos 28 dias, a redução do módulo de elasticidade foi de: 0,50%, 0,58%, 2,00% e 4,54%, para os teores de 5%, 10%, 15% e 20%, respectivamente. Aos 91 dias, ocorreu a redução de 0,51% apenas para o teor de 20%, em relação aos teores de 5%, 10% e 15%, o acréscimo foi de 0,43%, 1,04% e 0,08%. Nota-se, que houve uma evolução do valor do módulo de elasticidade dos compósitos entre as idades de 7, 28 e 91 dias, podendo ser um

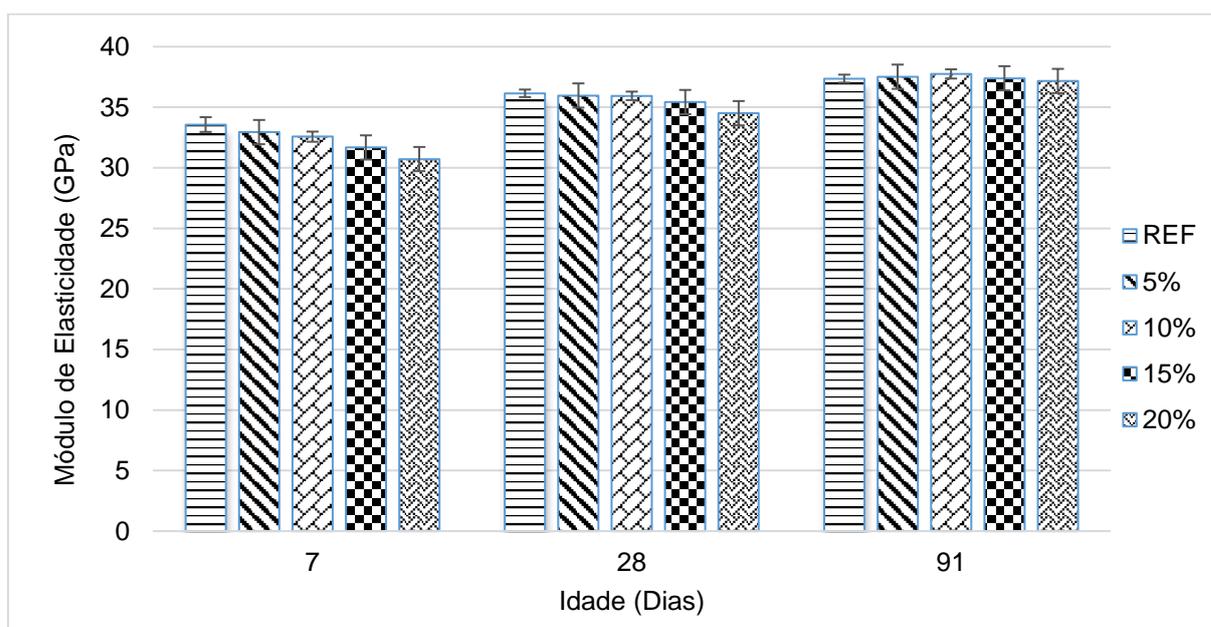
indicativo de que, no período entre 7, 28 e 91 dias, as reações pozolânicas influenciaram no módulo de elasticidade das argamassas.

Tabela 4.8 - Resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 7, 28 e 91 dias

Traços	7 dias			28 dias			91 dias		
	Média (GPa)	DP (GPa)	CV (%)	Média (GPa)	DP (GPa)	CV (%)	Média (GPa)	DP (GPa)	CV (%)
REF	33,57	0,61	1,81	36,15	0,31	0,85	37,36	0,33	0,88
5% de Ecat	32,95	0,51	1,55	35,97	0,54	1,51	37,52	0,55	1,47
10% de Ecat	32,57	0,42	1,30	35,94	0,35	0,98	37,75	0,38	1,01
15% de Ecat	31,68	0,42	1,33	35,43	0,42	1,19	37,39	0,51	1,36
20% de Ecat	30,72	0,72	2,35	34,51	0,39	1,12	37,17	0,19	0,52

Fonte: Autor (2022)

Figura 4.7 - Evolução do módulo de elasticidade dinâmico



Fonte: Autor (2022)

Considerando a barra de erros, os valores das curvas são iguais. Sendo assim, esse resultado corrobora com os encontrados por (FARIA, 2012; SILVA, 2015), que na análise de 28 dias encontrou módulo de elasticidade semelhantes para compósitos cimentícios com e sem Ecat. Esses resultados permitem afirmar que o Ecat proporciona a obtenção de valores de módulo de elasticidade em níveis de rigidez similares aos de artefatos cimentícios de referência.

No Apêndice C estão apresentados os dados utilizados para a determinação dos resultados do módulo de elasticidade dinâmico para cada amostra utilizada.

4.2.4 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das argamassas

A caracterização das argamassas no estado endurecido foi realizada pelos ensaios de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica nas idades de 7, 28 e 91 dias. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.9 e no gráfico representado pela Figura 4.8 são relacionadas as absorções de água por imersão e na Figura 4.9 os índices de vazios correspondentes.

Quanto menor taxa de absorção de água, mais resistente será o material frente à entrada de agentes deletérios do meio ambiente, os quais podem levar o material a sofrer com problemas de durabilidade. Em termos de desempenho, foi observado que o aumento do teor de incorporação de Ecat propiciou maior absorção de água e elevação do índice de vazios.

Em relação a massa específica, verifica-se que o incremento de Ecat não apresentou resultados discrepantes em relação a amostra de referência. Os resultados de índice de vazios e absorção de água, para cada teor de substituição, foram semelhantes, mesmo em idades mais avançadas

Na idade de 7 dias, a absorção de água dos traços com 5%, 10%, 15% e 20% de Ecat apresentaram um aumento de 0,97%, 5,56%, 7,25% e 13,53%, respectivamente, em relação à amostra de referência (0% de Ecat). Quanto ao índice de vazios, ocorreu um aumento de 0,67%, 4,21%, 5,73% e 13,53%, respectivamente, em relação ao traço sem a presença de Ecat.

Na idade de 28 dias, a absorção de água dos traços com 5% foi inferior a amostra de referência em 3,38%, com 10% de substituição, o resultado foi similar a amostra de controle. Já os compósitos com 15% e 20% de substituição, ocorreu um aumento de 4,96% e 7,55%, respectivamente, em relação a amostra de referência. Quanto ao índice de vazios, os traços com 5 e 10% de substituição, foram inferiores em 3,46% e 0,52%, respectivamente, em relação a argamassa de controle. Os teores de 15% e 20% de substituição, foram superiores em 4,15% e 6,04%, respectivamente, em relação ao traço sem a presença de Ecat.

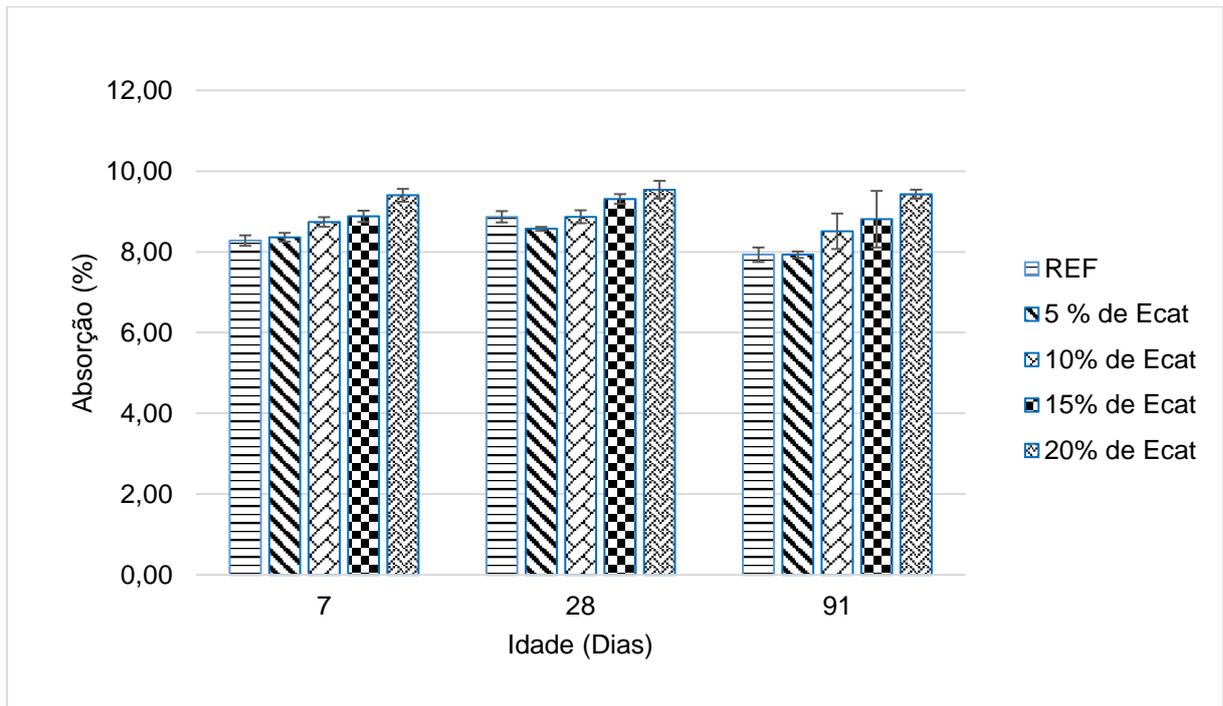
Na idade de 91 dias, a absorção de água da amostra com 5% foi similar a amostra de controle. Em contrapartida, os traços com 10%, 15% e 20% de Ecat, apresentaram um aumento de 7,31%, 11,10% e 18,92%, respectivamente, em relação ao traço sem a presença de Ecat. No que se refere ao índice de vazios, ocorreu um aumento de 0,53%, 8,37%, 9,72% e 17,10%, respectivamente, em relação a amostra sem a presença de Ecat.

Tabela 4.9 - Resultados do ensaio de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das argamassas nas idades de 7, 28 e 91 dias.

7 dias									
Traços	Absorção de água por imersão			Índice de vazios			Massa específica		
	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (kg/m ³)	DP (kg/m ³)	CV (kg/m ³)
REF	8,28	0,13	1,53	17,81	0,24	1,36	2,62	0,01	0,31
5% de Ecat	8,36	0,11	1,36	17,93	0,24	1,34	2,61	0,01	0,40
10% de Ecat	8,74	0,12	1,40	18,56	0,37	2,01	2,61	0,04	1,71
15% de Ecat	8,88	0,14	1,52	18,83	0,39	2,05	2,61	0,04	1,50
20% de Ecat	9,40	0,16	1,75	19,86	0,31	1,56	2,64	0,01	0,22
28 dias									
Traços	Absorção de água por imersão			Índice de vazios			Massa específica		
	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (kg/m ³)	DP (kg/m ³)	CV (kg/m ³)
REF	8,87	0,14	1,59	19,05	0,26	1,37	2,65	0,01	0,28
5% de Ecat	8,57	0,05	0,59	18,39	0,11	0,59	2,63	0,01	0,24
10% de Ecat	8,87	0,16	1,76	18,95	0,29	1,53	2,63	0,01	0,31
15% de Ecat	9,31	0,12	1,27	19,84	0,24	1,20	2,66	0,01	0,33
20% de Ecat	9,54	0,22	2,28	20,20	0,37	1,80	2,67	0,00	0,10
91 dias									
Traços	Absorção de água por imersão			Índice de vazios			Massa específica		
	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (%)	DP (%)	CV (%)	Média (kg/m ³)	DP (kg/m ³)	CV (kg/m ³)
REF	7,93	0,18	2,24	17,08	0,32	1,85	2,60	0,01	0,37
5% de Ecat	7,93	0,08	1,06	17,17	0,24	1,39	2,61	0,02	0,79
10% de Ecat	8,51	0,44	5,11	18,51	0,84	4,56	2,67	0,05	1,87
15% de Ecat	8,81	0,70	7,90	18,74	1,35	7,23	2,62	0,02	0,88
20% de Ecat	9,43	0,11	1,15	20,00	0,19	0,96	2,65	0,01	0,27

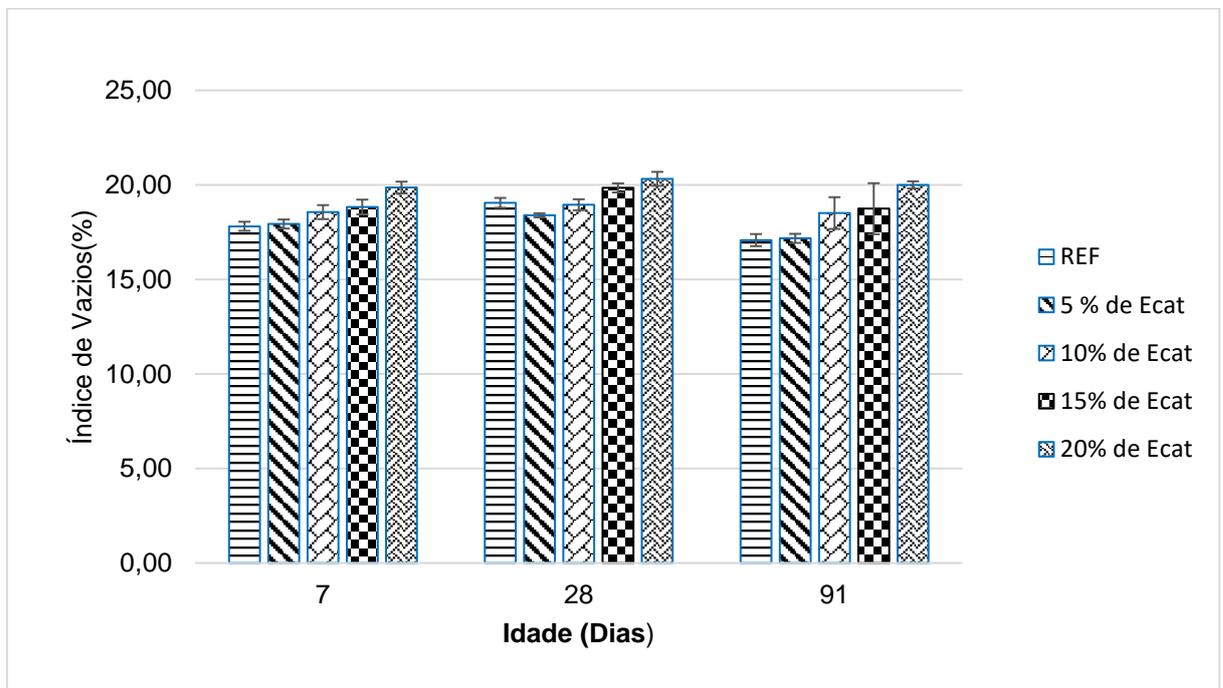
Fonte: Autor (2022)

Figura 4.8 - Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios



Fonte: Autor (2022)

Figura 4.9 – Índice de vazios dos compósitos cimentícios

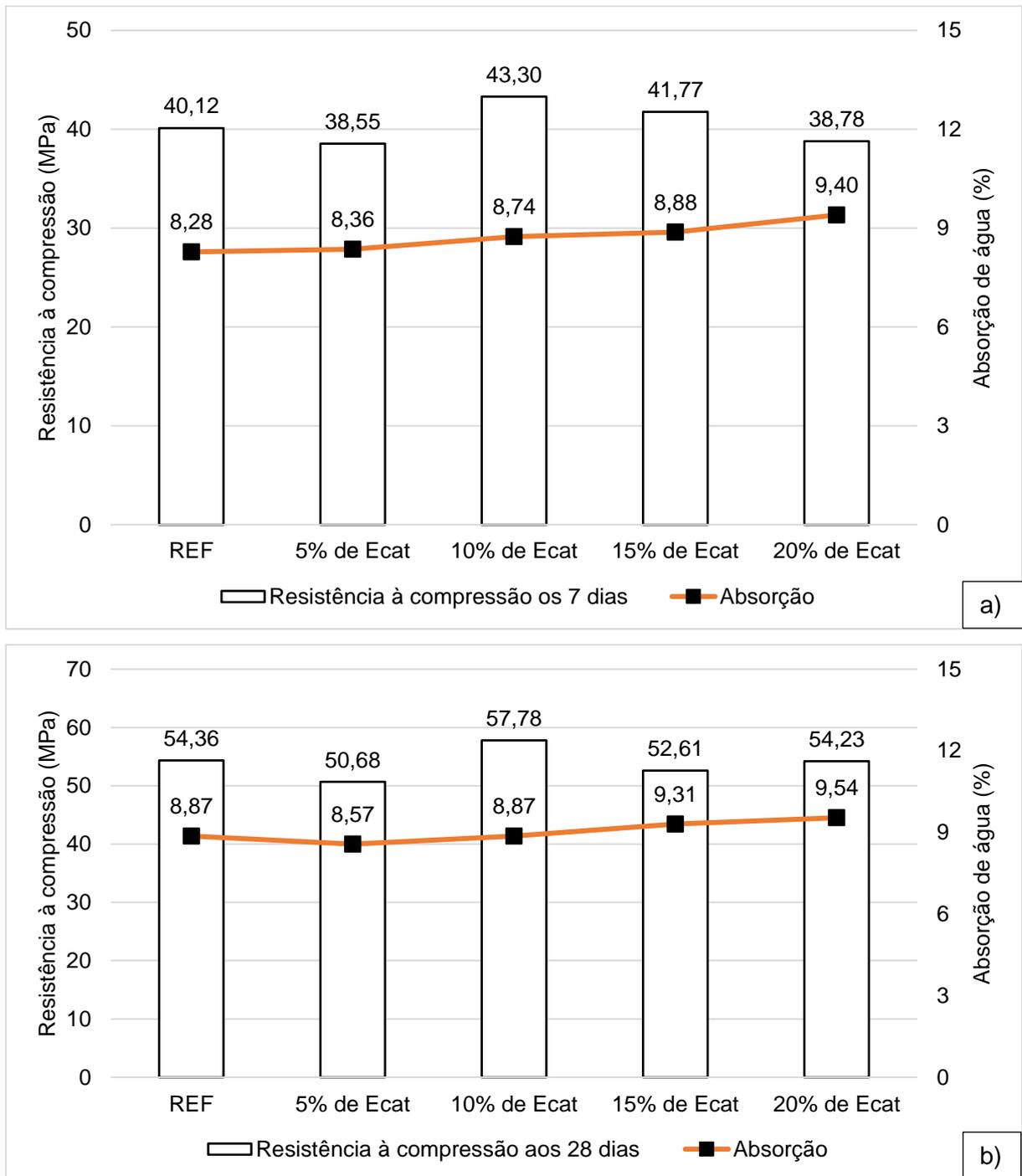


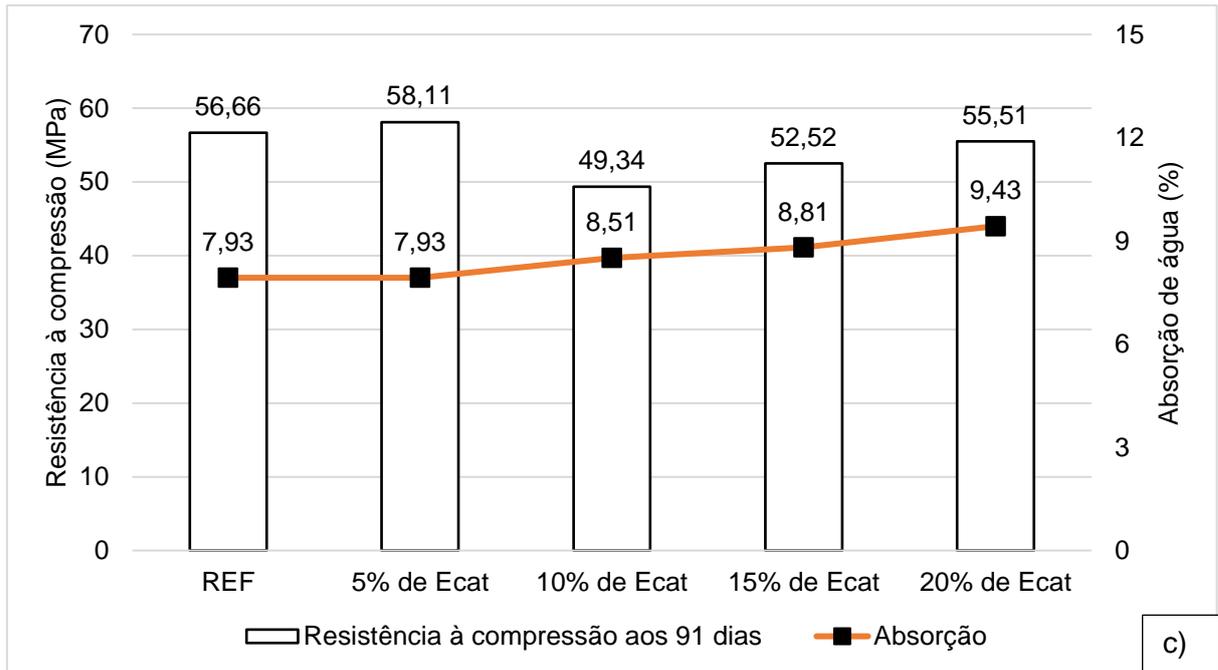
Fonte: Autor (2022)

Os dados da Figura 4.8 mostram que houve um aumento nos valores de absorção quando comparados com a amostra de referência. Infere-se que quanto maior a absorção de água, maior a porosidade da matriz, e, a porosidade possui uma relação inversa com a

resistência dos compósitos cimentícios, ou seja, o aumento da porosidade acarreta a redução da resistência da matriz. Nos gráficos representados pela Figura 4.10, pode-se observar os valores de resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias e a absorção de água das argamassas. Nota-se, que mesmo com o aumento da absorção de água, não resultou diretamente na redução da resistência à compressão dos compósitos cimentícios.

Figura 4.10 - Resistência à compressão e absorção de água dos compósitos cimentícios aos 7 (a), 28 (b) e 91 (c) dias





Fonte: Autor (2022)

No Apêndice D estão apresentados os dados utilizados para a determinação dos resultados de absorção de água, índice de vazios e massa específica para cada amostra utilizada.

4.2.5 Absorção por capilaridade

Os resultados obtidos no ensaio de absorção por capilaridade das argamassas nas idades de 7, 28 e 91 dias estão apresentados na Tabela 4.10 e no gráfico representado pela Figura 4.11.

Pela Figura 4.11a) verifica-se que a ascensão capilar da água dos corpos de prova foi bem similar aos 7 dias, independentemente do tipo de compósito cimentício, porém, os coeficientes de absorção aos compósitos com incorporação de Ecat foram menores. Aos 28 e 91 dias, a absorção de água foi menor que a amostra de referência.

A absorção capilar de água fornece uma medida indireta do volume do poro capilar e de sua conectividade. A Figura 4.11b mostram que todos os compósitos que incorporaram Ecat apresentaram menor absorção de água do que a amostra de referência. Além disso, o aumento do teor de Ecat na composição dos compósitos cimentícios leva uma redução nos coeficientes de absorção capilar, o que indica um aumento progressivo na resistência à absorção de água.

Esta revelação da menor absorção capilar de água em materiais à base de cimento incorporando pozolanas é atribuída à formação dos produtos da reação pozolânica C-A-S-H que levam tanto ao refinamento do tamanho dos poros capilares quanto a diminuição de sua

interconectividade. Os resultados estão de acordo com estudos anteriores usando catalisadores de craqueamento catalítico residual gerado em outras refinarias (PACEWSKA *et al.*, 2002; COSTA; RIBEIRO; BRITO, 2014).

Tabela 4.10 – Absorção de água por capilaridade

Idade (dias)	Traços	Absorção por capilaridade (g/cm ²)				
		3h	6h	24h	48h	72h
7 dias	REF	0,216	0,335	0,755	1,086	1,265
	5% de Ecat	0,221	0,335	0,738	1,040	1,184
	10% de Ecat	0,216	0,357	0,768	1,048	1,171
	15% de Ecat	0,255	0,386	0,772	1,019	1,103
	20% de Ecat	0,272	0,399	0,789	1,006	1,091
Idade (dias)	Traços	Absorção por capilaridade (g/cm ²)				
		3h	6h	24h	48h	72h
28 dias	REF	0,076	0,110	0,233	0,318	0,378
	5% de Ecat	0,068	0,110	0,229	0,310	0,357
	10% de Ecat	0,081	0,106	0,191	0,242	0,272
	15% de Ecat	0,085	0,115	0,204	0,259	0,297
	20% de Ecat	0,098	0,136	0,284	0,280	0,323
Idade (dias)	Traços	Absorção por capilaridade (g/cm ²)				
		3h	6h	24h	48h	72h
91 dias	REF	0,021	0,051	0,110	0,157	0,255
	5% de Ecat	0,008	0,013	0,072	0,102	0,178
	10% de Ecat	0,013	0,021	0,081	0,127	0,195
	15% de Ecat	0,017	0,038	0,064	0,106	0,153
	20% de Ecat	0,017	0,038	0,064	0,051	0,102

Fonte: Autor (2022)

Figura 4.11 – Resultados da absorção capilar aos 7 (a), 28 (b) e 91 (c) dias dos compostos cimentícios

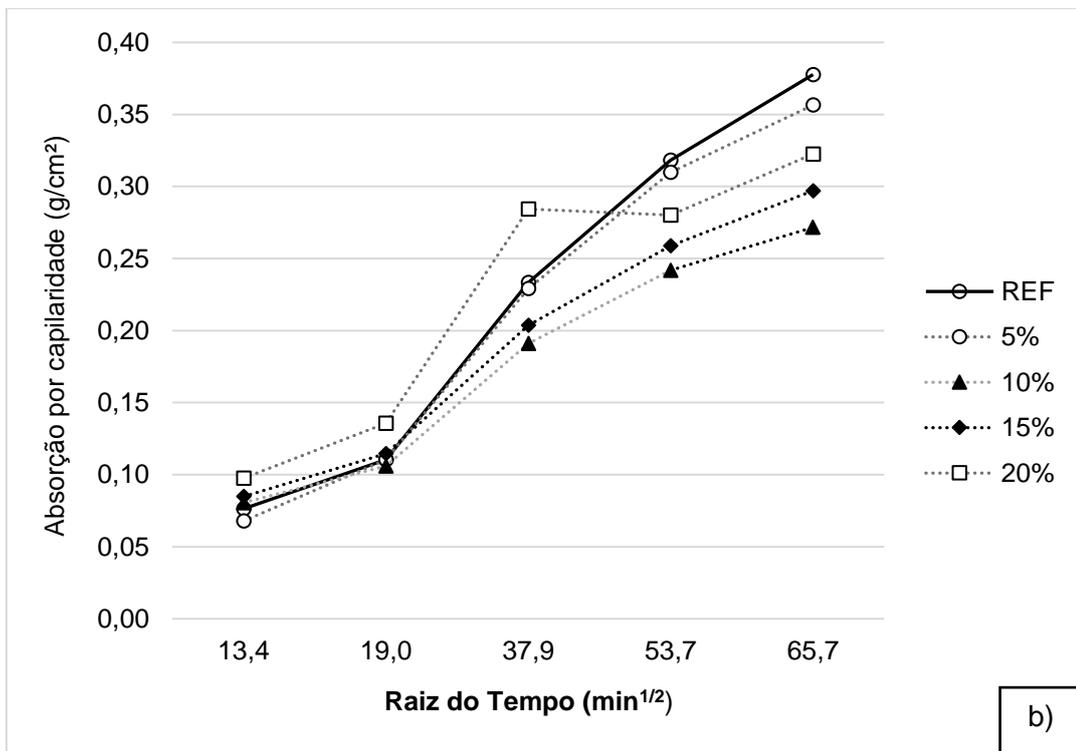
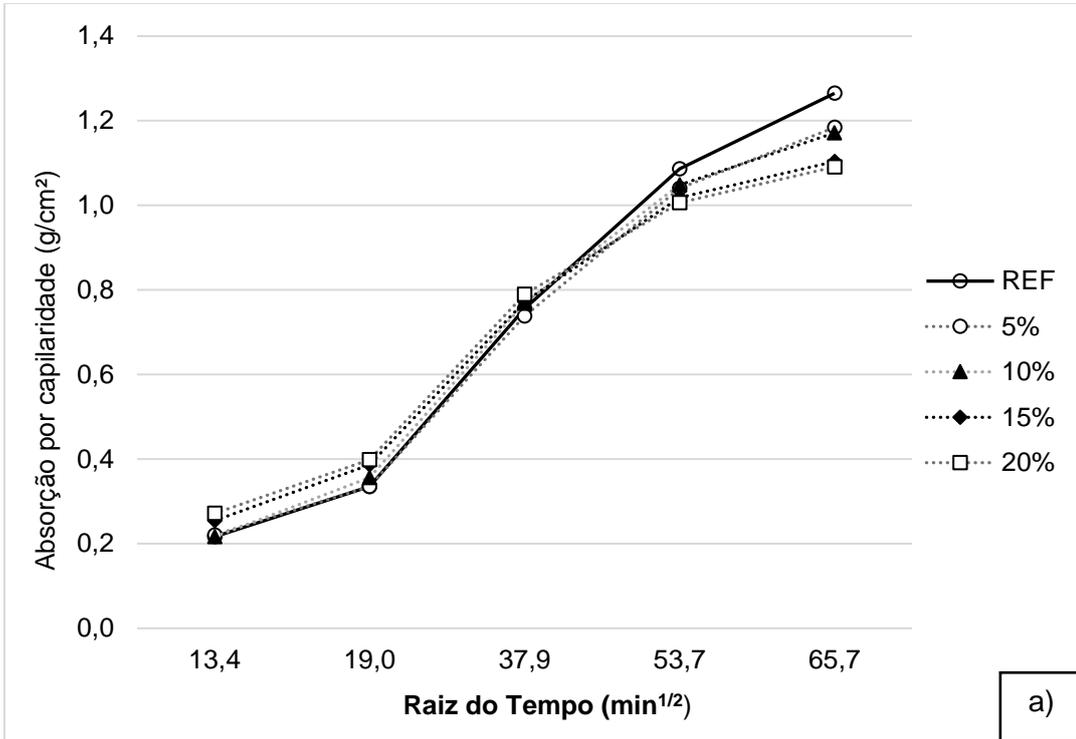
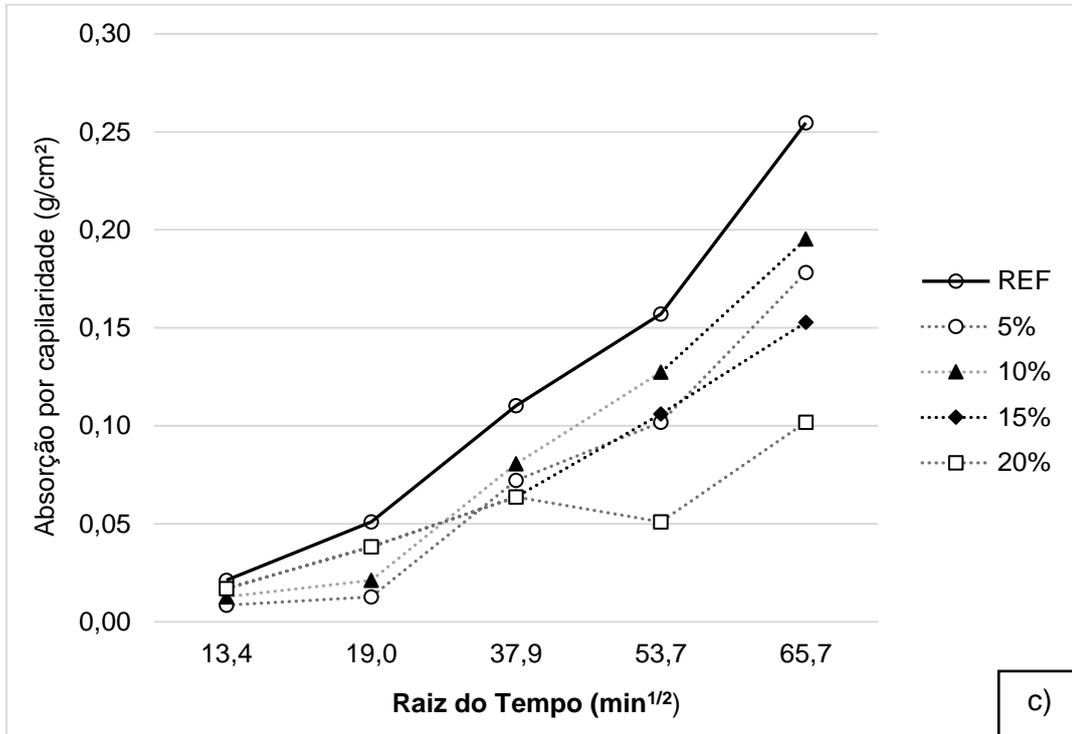


Figura 4.11 – Resultados da absorção capilar aos 7 (a), 28 (b) e 91 (c) dias dos compósitos cimentícios - continuação

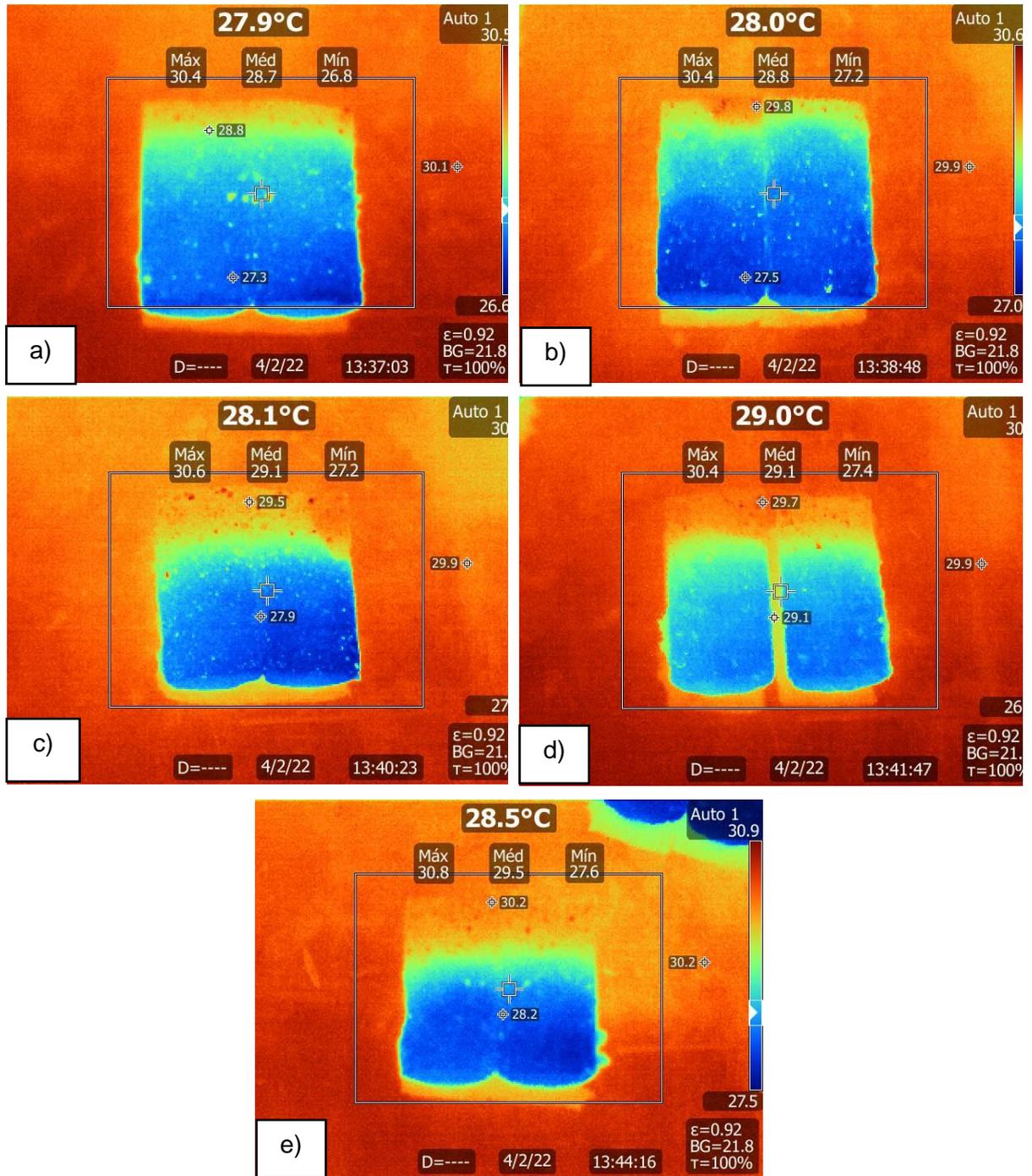


Fonte: Autor (2022)

Após a realização do ensaio, os corpos de prova foram submetidos a ruptura por tração por compressão na diametral, Figura 4.12; Figura 4.13 e Figura 4.14. Por meio da utilização de uma câmera térmica, foi possível verificar a ascensão capilar em cada teor de substituição, assim como, em cada idade.

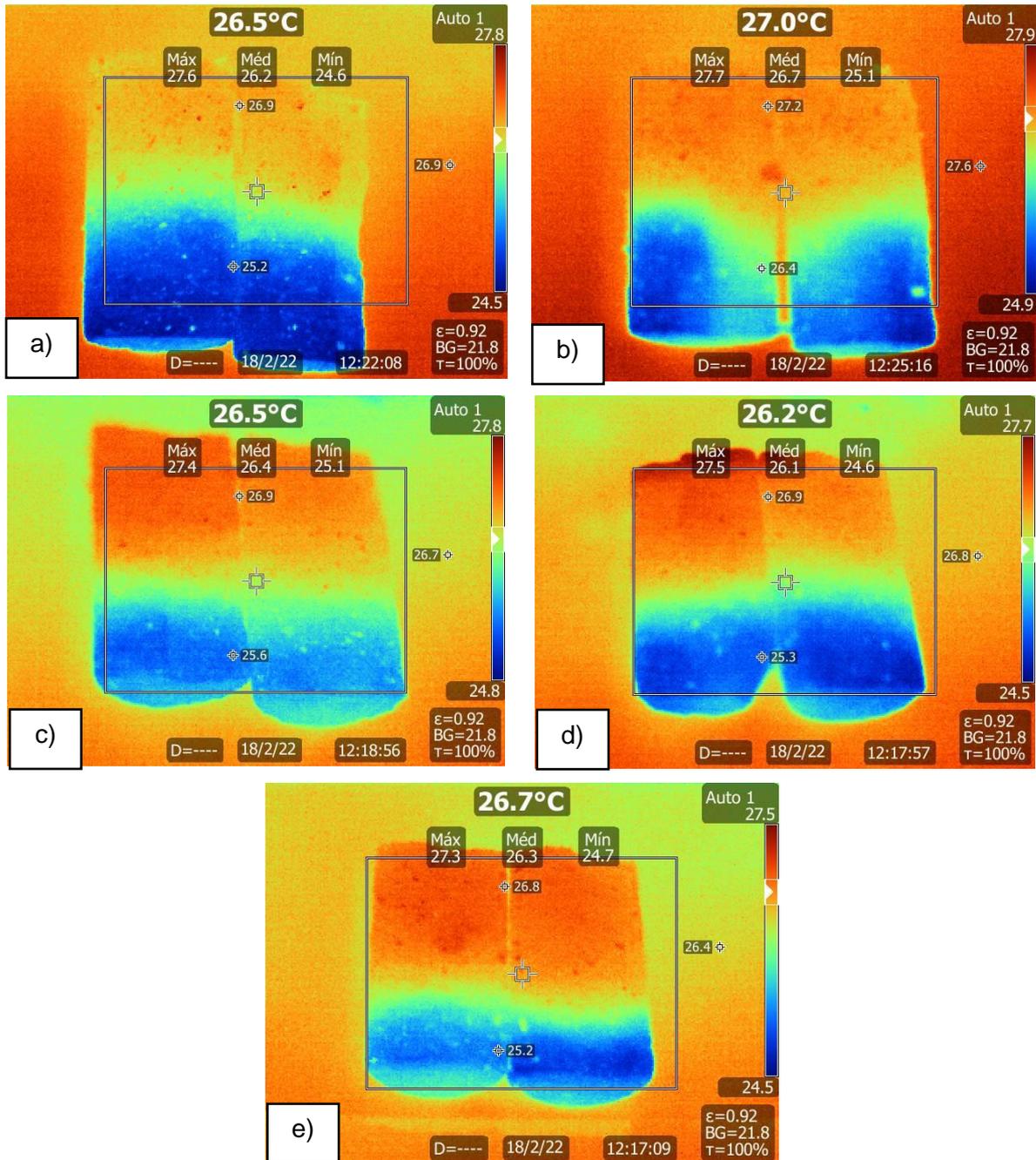
É possível notar, que nas idades mais avançadas, os compósitos cimentícios com a presença de Ecat, apresentam menor absorção de água em decorrência do refinamento do tamanho dos poros capilares e diminuição de sua interconectividade.

Figura 4.12 - Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 7 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat.



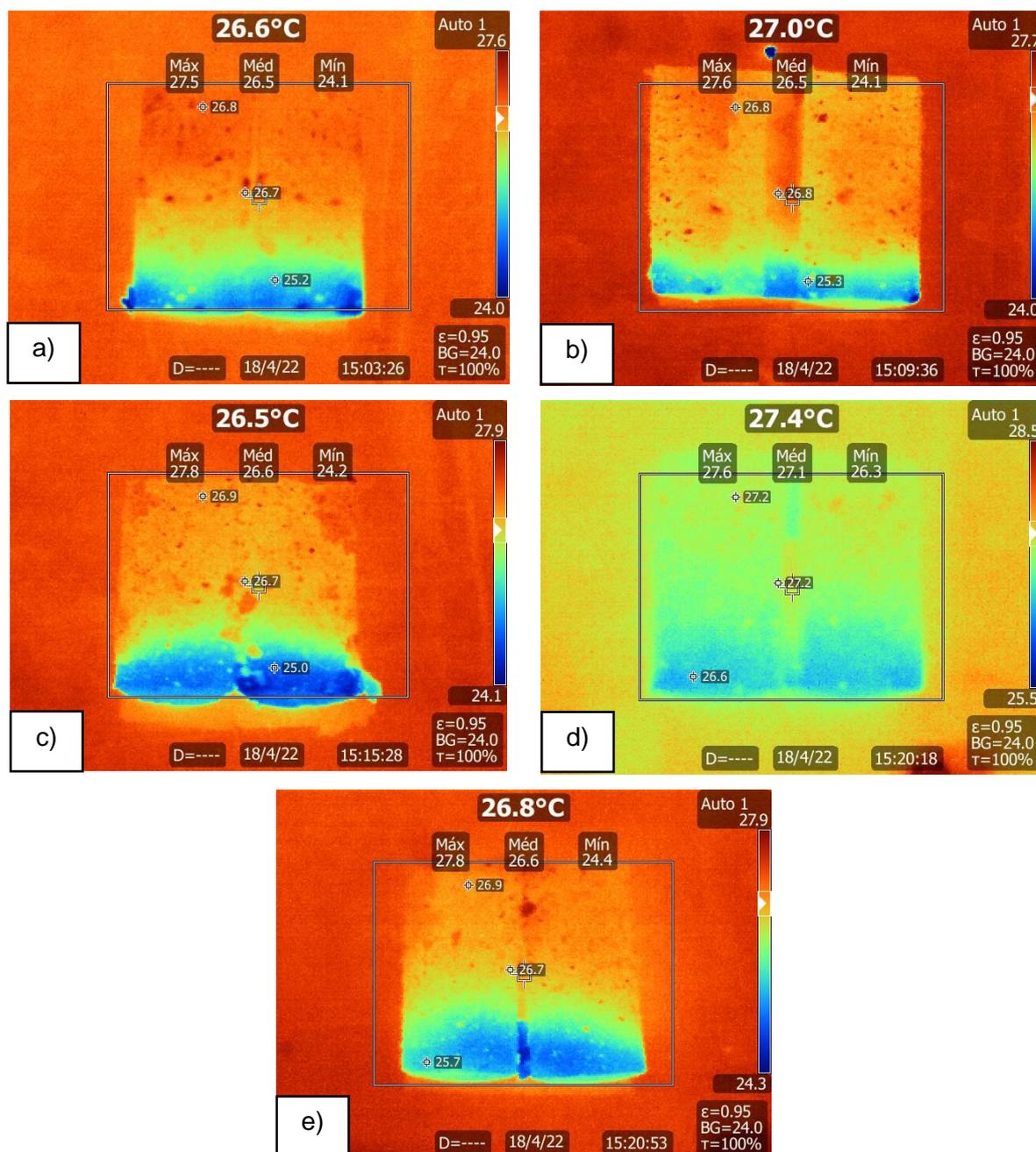
Fonte: Autor (2022)

Figura 4.13 - Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 28 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat.



Fonte: Autor (2022)

Figura 4.14 - Corpos de prova após a ruptura do ensaio de absorção por capilaridade aos 91 dias: a) REF, b) 5% de Ecat, c) 10% de Ecat, d) 15% de Ecat e e) 20% de Ecat.



Fonte: Autor (2022)

No Apêndice E estão apresentados os dados utilizados para a determinação dos resultados de absorção de água por capilaridade.

5 Conclusões

O objetivo principal foi alcançado com a verificação de potencialidade do Ecat como adição mineral em compósitos cimentícios. Por meio dos resultados obtidos e análises realizadas durante o desenvolvimento deste estudo, pode-se concluir que:

- O Ecat é composto majoritariamente por sílica (46,1%) e alumina (39,1%), com dimensão das partículas variando entre 3,15 µm a 52,4µm, propiciando a atividade pozolânica.
- Dos resultados obtidos, pode-se concluir que o Ecat apresentou IAP com a cal de 142%, índice de desempenho com cimento Portland de 119,56% aos 28 dias fixação de hidróxido de cálcio de 794mg Ca (OH)₂/g, o qual pode ser considerado como um material pozolânico adequado para a produção de compósitos cimentícios.
- O resíduo apresentou reatividade, uma vez que superou todos os limites mínimos estabelecidos para a determinação de atividade pozolânica, IAP com cal, IAP com cimento Portland e Chapelle Modificado.
- O Ecat apresentou índice de desempenho de 29,56%.
- Na avaliação da durabilidade, pelos resultados dos ensaios de absorção capilar e absorção por imersão indicam que os compósitos cimentícios produzidos com Ecat não promoveu impactos negativos nos resultados quando comparados às amostras de referência. Indicando a sua aplicabilidade na produção de compósitos cimentícios.
- A incorporação de Ecat contribui com a manutenção/aumento da resistência mecânica dos compósitos cimentícios.
- Todos os ensaios realizados indicaram que o Ecat apresenta elevada reatividade pozolânica, apresentando potencial para ser utilizado como material suplementar em matrizes cimentícias.

As avaliações dos dados experimentais, permitem concluir que o Ecat pode ser utilizado como pozolana em compósitos cimentícios, pois nessa condição, o material deixaria de ser um simples resíduo em aproveitamento, visando a redução do impacto ambiental, para ter valor agregado como produto.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para realização de trabalhos futuros as seguintes pesquisas com o uso do Ecat:

- Efeitos do Ecat em cimentos compostos.
- Efeito do Ecat em diferentes condições de cura.
- Influência da Heterogeneidade do resíduo (diferentes coletas/usinas).
- Influência do processo catalítico no desempenho do compósito cimentício: comparar uma zeólita pura (antes do processo) com o resíduo Ecat.
- Influência de um possível pré-tratamento do Ecat (moagem, queima).
- Risco ambiental de produtos da construção que utilizem o resíduo.

Referências bibliográficas

AGREDO, J. T.; GARCÍA, S. I.; SERNA, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M. Estudio comparativo de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC), y metacaolín (MK). **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v. 22, n. 1, p. 7, 2012.

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

AL-JABRI, K.; BAAWAIN, M.; TAHA, R.; SAIF AL-KAMYANI, Z.; AL-SHAMSI, K.; ISHTIEH, A. Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 77–81, 2013.

ALLAHVERDI, A.; VAKILINIA, S.; GHARABEGLU, P. Effects of RFCC spent catalyst on some physicomechanical properties of portland cement paste. **Ceramics - Silikat**, v. 55, n. 2, p. 161–168, 2011.

ALSHAMSI, K.; BAAWAIN, M.; AL-JABRI, K.; TAHA, R.; AL-KAMYANI, Z. Utilizing Waste Spent Catalyst in Asphalt Mixtures. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 53, p. 326–334, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIALS ASTM C-215-19. **Dynamic Modulus of elasticity**. West Conshohocken, PA: ASTM, 2019.

ANABTAWI, J. A.; REDWAN, D.S.; AL-JARALLAH, A.M.; AITANI, A.M. Advances in the chemistry of catalytic reforming of naphtha. **Fuel Science and Technology International**, v. 9, n. 1, p. 1–23, 1991.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.** Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação.** Rio de Janeiro, 2019.

_____. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 7222: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 2011.

_____. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por Imersão, índice de vazios e massa específica,** Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 11579**: Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº200). Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 14656**: Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle Modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 16915**: Agregados - Amostragem. Rio de Janeiro, 2021.

_____. **NBR 16916**: Agregado miúdo - Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2021.

_____. **NBR 16972**: Agregados - Determinação da massa unitária e do índice de vazios. Rio de Janeiro, 2021.

_____. **NBR NM 17054**: Agregados - Determinação da composição granulométrica - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2022.

_____. **NBR NM 49**: Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas. Rio de Janeiro, 2001.

BARCZA, M. V. **docplayer**. Refino do petróleo. Processos químicos industriais III, 2015. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/313/Refino%20do%20Petroleo.pdf>. Acesso em: 28 de junho de 2020.

BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na₂SO₄ medium. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 5, p. 759–767, 2004.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2016. 878p.

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 6, p. 657–664, 2004.

CORRADI, S. R. **Ecoeficiência na Indústria de Petróleo: O estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobrás**. 2008. Dissertação (Mestrado Executivo em Gestão Empresarial), FGV, Rio de Janeiro, 2008.

COSTA, C.; RIBEIRO, M. S.; BRITO, N. Effect of Waste Oil-Cracking Catalyst Incorporation on Durability of Mortars. **Materials Sciences and Applications**, v. 05, n. 13, p. 905–914, 2014.

CRH (2021). CPV-ARI - Cimento de Alta Resistência Inicial (Ficha técnica do produto). Disponível em: < <https://crhbrasil.com.br/produtos/> >. Acesso em: 17 de março de 2021.

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

CUNHA, A. L. C. **Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade FCC como material pozolânico**. 2012. Tese (Doutorado em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DWECK, J.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M. Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 121–127, 2008.

FARIA, E. F. **Concretos autoadensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (Ecat) de refinarias de petróleo**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

FAUSTINO, R. G. **Produção de argamassas de cimento com incorporação de um resíduo da refinação de petróleo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia). ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2011.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10–20, 2016.

FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVÁ, S.; HAJJAJI, W. VELOSA, A. L.; SILVA, A. S.; ROCHA, F. Pozzolanic activity metakaolins by the french standard of the modified chapelle test: a direct methodology. **Acta Geodyn**, v. 12, n. 3, p. 289–298, 2015.

FULVIO, P. F. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials**. Doctoral Thesis, Ohio, 2009.

GALLY, C. R. **Potencialidade do uso de resíduo catalítico gerado em refinaria de petróleo para produção de materiais cimentícios de baixo impacto ambiental**. 2012, 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana). MEAU-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

GARCÉS, P.; GLASSER, F. P.; BREW, D. R. M.; ZORNOZA, E.; PAYÁ, J. Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 3, p. 105–111, 2011.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751 / 2012 e NBR 5752**

/ **2012 : Uma análise crítica a partir de métodos complementares.** 2014, 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil). PPGECC - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GUILHERMINO, R. L. **Estudo de Laboratório de um Resíduo Catalisador de Equilíbrio para Utilização em Alvenaria na Construção Civil.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto.** São Paulo. PINI, 1992. 349p.

HSU, K. C.; TSENG, Y.S.; KU, F.F.; SU, N. Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 12, p. 1815–1820, 2001.

LOMAS, M. G.; ROJAS, M. I. S.; FRÍAS, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 2, p. 443–447, 2007.

LÓPEZ, C. M.; AGREDO, J. T.; GUTIERREZ, R.M.; ROMERO, A. M. M.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J. Use of leaching test to determine contaminant migration in mortars cement substituted with catalyst catalytic cracking residue (FCC). **Dyna**, v. 80, n. 181, p. 163–170, 2013.

MAIA, J. L. **Uso de Resíduos em Sistemas Cimentícios - Aplicação do Método Físico-Químico para Otimização de Formulações.** 2008. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.** 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MENDONÇA, L. A. **Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MONZÓ, J; PAYÁ, J; BORRACHERO, M.V.; VELÁSQUEZ, S; SORIANO, L; SERNA, P; RIGUEIRA, J. Reusing of Spent FCC Catalyst as a very Reactive Pozzolanic Material: Formulation of High Performance Concretes. **International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures**, n. 3, 2004.

NEVES, R.; VICENTE, C.; CASTELA, A.; MONTEMOR, M. F. Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 308–314, 2015.

NITA, C.; JOHN, V. M. Materiais pozolânicos : o metacaulim e a sílica ativa. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, Departamento de Engenharia de Construção Civil, n. 451, 2007.

NP EM 196-1:2006 - Métodos de ensaio de cimentos - Parte 1: Determinação das resistências mecânicas. [S.l.]: Instituto Português da Qualidade, 2006.

NUNES, S.; COSTA, C. Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 109–

121, 2017.

PACEWSKA, B.; BUKOWSKA, M.; WILIŃSKA, I.; SWAT, M. Modification of the properties of concrete by a new pozzolan - A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 145–152, 2002.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; BUKOWSKA, M. Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 1, p. 71–78, 2000.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; KUBISSA, J. Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. **Thermochemica Acta**, v. 322, n. 2, p. 175–181, 1998.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁSQUEZ, S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1085–1091, 2003a.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁSQUEZ, S. BONILA, M. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1085–1091, 2003b.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁSQUEZ, S. The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 3, p. 123–130, 2007.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; SORIANO, L. Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland. **Materiales de Construcción**, v. 59, n. 296, p. 37–52, 2009.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁSQUEZ, S. Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 12–17, 2013.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 11, p. 1773–1779, 1999.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 57–61, 2001.

PEDROSO, A. M. **Avaliação da corrosão de aço carbono em argamassa incorporada com catalisador de equilíbrio de FCC**. 2017. 102 p (Tese) - Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, PIPE - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

PETROBRAS. **Refinarias**. 2020. Disponível em: < <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-presidente-bernardes-rpbc.htm> >. Acesso em: 10 de agosto de 2020.

PETROBRAS. **Curso de Formação de Operadores de Refinaria - Processos de Refino. Módulo: A indústria de Petróleo e Energia**. Curitiba, 2002.

PETTICREW, M. ROBERTS, H. **Systematic Reviews in the Social Sciences: A practical Guide**. Blackwell Publishing, 2006.

PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J. Pozzolan properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration: Evaluation by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 715–720, 2007.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO, A.C.V.; CINCOTTO, M.A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolan materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2015.

RAVERDI, M., BRIVOT, F., PAILLERE, AM e Dron, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. **7º Congresso Internacional Chemical Cement**, Vol. 3, p. 36-41, 1980.

REBMANN, M. S. **Durabilidade de concretos estruturais com baixo consumo de cimento Portland e alta resistência**. 2011. 211 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Estruturas, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2011.

SANTOS, T. J.; SILVA, L. A. S.; SILVA, J. S.; GOLÇALVES, J. P.; ANDRADE, H.M.C. Influência da substituição parcial de cimento por Ecat em pastas submetidas à ação da água do mar. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23, 2018, Foz do Iguaçu/Paraná. **Anais CBECIMaT 2018**. Foz do Iguaçu: CBECIMaT, 2018. 864-875.

SILVA, F. G. S. **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. 2015. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SILVA, F. G. S.; FIUZA, R. A.; SILVA, J. S.; PINTO, K. W.; ANDRADE, H. M. C.; DWECK, J.; GOLÇALVES, J. P. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system: Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 2, p. 1089–1098, 2015.

SNIC. **Relatório Anual da produção de cimento**. 2008. Disponível em: < http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2008.pdf >. Acesso em: 29 de julho de 2020.

SORIANO, L.; MONZÓ, J.; BONILA, M.; TASHIMA, M. M.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V. Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 41–48, 2013.

SORIANO, L.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M. High strength mortars using ordinary Portland cement-fly ash-fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 228–235, 2016

SU, N.; FANG, H. Y.; CHEN, Z. H.; LIU, F. S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773–1783, 2000

SU, N.; CHEN, Z. H.; FANG, H. Y. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 1, p. 111–118, 2001.

TAHA, R.; AL-KAMYANI, Z.; AL-JABRI, K.; BAAWAIN, M.; AL-SHAMSI, K. Recycling of waste spent catalyst in road construction and masonry blocks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229–230, p. 122–127, 2012.

TSENG, Y. S.; HUANG, C. L.; HSU, K. C. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 782–787, 2005.

VAICIENE, M.; MALAISKIENE, J.; COSTA, C.; LETENKO, D. The Impact of Catalyst Waste on Physical and Mechanical Properties of Cement Materials. **IRF 2020 -7th International Conference Integrity-Reliability-Failure**, p. 571–582, 2020.

VELÁZQUEZ, S.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Assessment of the pozzolanic activity of a spent catalyst by conductivity measurement of aqueous suspensions with calcium hydroxide. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2561–2576, 2014.

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**, v. 33, n. 2, p. 245–253, 2003.

ZORNOZA, E.; GARCÉS, P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Compatibility of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) with various types of cement. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 3, p. 117–124, 2007.

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 and Concrete Composites**, v. 31, n. 2, p. 134–138, 2009a.

ZORNOZA, E.; PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; GARCÉS, P. The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1323–1328, 2009b.

ZORNOZA, E.; GARCÉS, P.; PAYÁ, J.; CLIMENT, M.A. Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 2, p. 126–139, 2009c.

ZORNOZA, E.; GARCÉS, P.; PAYÁ, J. Estudio de la velocidad de corrosión de aceros embebidos en morteros de cemento sustituidos con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FC3R). **Materiales de Construcción**, v. 58, n. 292, p. 27–43, 2008.

ZORNOZA, E.; PAYÁ, J.; GARCÉS, P. Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1567–1575, 2008.

Apêndice A

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias de cada amostra estão apresentados nas Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3

Tabela 1 - Resultados obtidos no ensaio de Resistência à Compressão aos 7 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	39,48*	40,06*	44,69*	42,93*	39,75*
Amostra 2	45,07	42,04	-**	40,67*	39,43*
Amostra 3	40,63*	43,97	43,78*	40,70*	31,98
Amostra 4	36,81	35,25	43,03*	35,55	38,12*
Amostra 5	44,56	39,36*	42,58*	37,88	38,42*
Amostra 6	40,26*	36,23*	42,43*	42,78*	38,21*
Média (MPa)	41,13	39,49	43,30	40,09	37,65
Desvio Padrão (MPa)	3,15	3,33	0,94	2,88	2,86
Coeficiente de variação (%)	7,67	8,44	2,16	7,19	7,59

*dados utilizados para determinação da resistência a compressão, em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019).

**teve problemas na leitura no momento do ensaio.

Tabela 2 - Resultados obtidos no ensaio de Resistência à Compressão aos 28 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	51,98*	51,71*	57,61*	51,55*	54,12*
Amostra 2	42,49	48,98*	48,45	53,88*	55,29*
Amostra 3	48,42	49,38*	57,40*	48,08	46,38
Amostra 4	56,83*	51,52*	56,53*	52,68*	51,38*
Amostra 5	53,85*	51,80*	50,38	52,33*	56,15*
Amostra 6	54,78*	56,04	-**	56,82	36,84
Média (MPa)	51,39	51,57	54,07	52,56	50,03
Desvio Padrão (MPa)	5,21	2,51	4,32	2,86	6,72
Coeficiente de variação (%)	10,13	4,87	8,00	5,45	13,43

*dados utilizados para determinação da resistência a compressão, em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019).

**teve problemas na leitura no momento do ensaio.

Tabela 3 - Resultados obtidos no ensaio de Resistência à Compressão aos 91 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	58,63*	56,48*	48,19*	36,99	55,41*
Amostra 2	48,56	49,04	60,44	52,28*	55,75*
Amostra 3	56,45*	60,18*	49,68*	51,59*	61,30
Amostra 4	56,69*	56,73*	50,15*	53,69*	55,39*
Amostra 5	56,45*	60,03*	57,62	58,85*	50,29
Amostra 6	55,10*	57,15*	56,55	59,78	41,53
Média (MPa)	55,31	56,60	53,22	52,20	53,28
Desvio Padrão (MPa)	3,49	4,05	5,45	8,19	6,14
Coeficiente de variação (%)	6,32	7,16	10,24	15,70	11,53

*dados utilizados para determinação da resistência a compressão, em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Apêndice B

Os resultados dos ensaios de resistência à tração por compressão na diametral aos 7, 28 e 91 dias de cada amostra estão apresentados nas Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 4: Resultados obtidos no ensaio de resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	4,55	.*	4,92	4,71	4,23
Amostra 2	4,75	5,42	3,95	4,43	3,83
Amostra 3	4,93	5,42	4,79	4,44	3,78
Amostra 4	4,25	4,40	4,66	4,18	4,28
Amostra 5	5,13	5,14	4,86	4,73	4,48
Amostra 6	4,23	4,73	5,00	4,12	4,34
Média (MPa)	4,64	5,02	4,70	4,44	4,16
Desvio Padrão (MPa)	0,36	0,45	0,38	0,26	0,28
Coeficiente de variação (%)	7,84	8,95	8,16	5,78	6,84

*teve problemas na leitura no momento do ensaio.

Tabela 5: Resultados obtidos no ensaio de resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	5,06	4,34	5,24	5,00	4,86
Amostra 2	4,80	4,68	3,90	5,38	4,57
Amostra 3	4,88	5,75	5,07	4,42	4,99
Amostra 4	4,83	3,70	5,05	5,63	4,81
Amostra 5	5,37	4,20	4,58	4,09	4,34
Amostra 6	4,82	5,60	4,22	5,77	5,06
Média (MPa)	4,96	4,71	4,68	5,05	4,77
Desvio Padrão (MPa)	0,22	0,81	0,54	0,67	0,27
Coeficiente de variação (%)	4,49	17,24	11,45	13,37	5,66

Tabela 6: Resultados obtidos no ensaio de resistência à tração por compressão diametral aos 91 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	4,92	5,55	4,33	4,21	4,36
Amostra 2	5,35	5,06	6,10	6,55	4,93
Amostra 3	5,78	5,60	5,52	5,96	6,52
Amostra 4	4,71	4,72	3,37	5,37	4,29
Amostra 5	5,44	5,56	6,00	6,76	5,98
Amostra 6	4,68	5,48	4,83	5,05	4,78
Média (MPa)	5,15	5,33	5,02	5,65	5,14
Desvio Padrão (MPa)	0,45	0,36	1,06	0,97	0,91
Coefficiente de variação (%)	8,66	6,71	21,14	17,10	17,65

Apêndice C

Os resultados dos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico aos 7, 28 e 91 dias de cada amostra estão apresentados nas Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 7: Resultados obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico aos 7 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	32,62	32,80	32,52	31,34	32,05
Amostra 2	34,40	33,37	32,81	31,92	30,88
Amostra 3	32,73	32,43	31,92	31,19	30,11
Amostra 4	34,01	33,73	32,25	31,41	30,71
Amostra 5	33,54	32,86	32,91	32,18	30,49
Amostra 6	33,08	32,49	33,01	32,07	30,10
Média (GPa)	33,57	32,95	32,57	31,68	30,72
Desvio Padrão (GPa)	0,61	0,51	0,42	0,42	0,72
Coeficiente de variação (%)	1,81	1,55	1,30	1,33	2,35

Tabela 8: Resultados obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	36,47	36,04	36,50	34,71	34,32
Amostra 2	36,42	35,48	35,60	35,82	34,87
Amostra 3	35,82	37,02	35,68	35,72	34,48
Amostra 4	35,93	35,81	35,86	35,60	35,85
Amostra 5	35,88	35,75	36,22	35,14	34,85
Amostra 6	36,41	35,74	35,77	35,59	34,67
Média (GPa)	36,15	35,97	35,94	35,43	34,51
Desvio Padrão (GPa)	0,31	0,54	0,35	0,42	0,39
Coeficiente de variação (%)	0,85	1,51	0,98	1,19	1,12

Tabela 9: Resultados obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico aos 91 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Amostra 1	37,83	37,66	37,71	37,66	37,06
Amostra 2	37,07	37,33	37,55	37,03	37,22
Amostra 3	37,60	37,92	37,43	37,11	37,07
Amostra 4	37,47	37,90	37,41	36,97	37,00
Amostra 5	36,98	37,84	38,36	37,25	37,14
Amostra 6	37,20	36,50	38,06	38,29	37,54
Média (GPa)	37,36	37,52	37,75	37,39	37,17
Desvio Padrão (GPa)	0,33	0,55	0,38	0,51	0,19
Coeficiente de variação (%)	0,88	1,47	1,01	1,36	0,52

Apêndice D

Os dados utilizados para calcular a absorção de água, índice de vazios e massa específica para as argamassas nas idades de 7,28 e 91 dias estão apresentadas nas Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 10: Dados do ensaio de absorção de água aos 7 dias

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Massa após resfriamento – Ms (gramas)					
Amostra 1	436,5	424,0	416,0	420,5	412,0
Amostra 2	422,0	422,0	418,5	418,0	413,0
Amostra 3	419,5	427,0	425,0	420,5	418,0
Amostra 4	422,5	422,5	420,5	418,0	415,0
Amostra 5	405,0	420,0	421,5	415,0	419,0
Amostra 6	418,5	421,5	422,0	419,5	413,0
Massa saturada após 72 horas de imersão – Msat (gramas)					
Amostra 1	472,0	459,5	453,0	457,5	450,0
Amostra 2	456,5	458,0	455,0	455,5	452,5
Amostra 3	455,0	462,5	462,5	457,0	456,5
Amostra 4	457,5	458,0	457,0	455,5	454,5
Amostra 5	439,0	455,0	457,5	452,5	459,0
Amostra 6	453,0	456,0	459,0	456,5	451,5
Massa imersa após 72 horas de imersão – Mi (gramas)					
Amostra 1	270,0	262,5	257,5	254,5	255,5
Amostra 2	260,0	261,0	259,0	259,0	256,5
Amostra 3	259,5	264,0	263,5	260,0	259,0
Amostra 4	260,5	261,0	253,5	259,0	258,0
Amostra 5	250,5	258,5	261,0	257,5	260,5
Amostra 6	259,0	259,5	261,5	260,0	256,5

Tabela 11: Dados do ensaio de absorção de água aos 28 dias

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Massa após resfriamento – Ms (gramas)					
Amostra 1	421,5	418,5	414,0	418,0	409,5
Amostra 2	414,5	421,5	413,0	417,0	414,0
Amostra 3	417,5	423,5	411,0	415,5	418,5
Amostra 4	415,0	420,5	412,5	415,0	411,5
Amostra 5	418,5	418,5	414,5	412,0	420,0
Amostra 6	414,5	418,5	408,5	414,0	415,5
Massa saturada após 72 horas de imersão – Msat (gramas)					
Amostra 1	458,5	454,0	450,0	456,0	448,0
Amostra 2	452,0	457,5	449,5	456,0	454,5
Amostra 3	455,0	460,0	448,0	454,5	457,5
Amostra 4	451,5	456,5	449,5	453,5	452,0
Amostra 5	456,0	454,5	452,0	450,5	459,5
Amostra 6	450,5	454,5	444,0	453,0	455,0
Massa imersa após 72 horas de imersão – Mi (gramas)					
Amostra 1	263,0	259,0	256,0	260,0	256,0
Amostra 2	258,0	261,5	256,0	260,0	259,0
Amostra 3	260,5	262,5	255,0	260,0	262,0
Amostra 4	258,5	260,5	256,0	259,0	257,5
Amostra 5	260,5	259,0	257,5	257,0	263,0
Amostra 6	257,5	260,0	254,0	258,0	260,0

Tabela 12: Dados do ensaio de absorção de água aos 91 dias

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Massa após resfriamento – Ms (gramas)					
Amostra 1	417,0	424,5	416,5	419,5	418,5
Amostra 2	421,5	421,0	408,0	415,0	417,0
Amostra 3	424,0	418,0	418,0	414,5	407,5
Amostra 4	402,5	420,0	417,0	412,0	410,5
Amostra 5	414,0	414,5	412,0	413,5	419,0
Amostra 6	418,5	418,0	413,5	413,0	419,0
Massa saturada após 72 horas de imersão – Msat (gramas)					
Amostra 1	449,5	458,5	452,0	450,5	457,5
Amostra 2	455,0	454,5	442,0	453,0	457,0
Amostra 3	457,5	451,0	451,5	452,0	446,0
Amostra 4	433,5	453,5	451,0	449,5	449,5
Amostra 5	448,0	447,5	449,5	451,0	458,5
Amostra 6	452,0	450,5	450,5	450,5	458,0
Massa imersa após 72 horas de imersão – Mi (gramas)					
Amostra 1	257,0	262,0	257,0	256,5	261,0
Amostra 2	259,0	259,5	249,5	257,5	260,0
Amostra 3	261,5	257,5	256,5	257,0	254,0
Amostra 4	247,5	260,0	256,0	255,0	255,0
Amostra 5	255,0	258,0	255,0	256,0	261,0
Amostra 6	256,5	256,5	256,5	256,0	260,5

Apêndice E

Os dados utilizados para calcular a absorção de água por capilaridade das argamassas aos 7, 28 e 91 dias estão apresentadas nas Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 13: Dados do ensaio de absorção de água por capilaridade aos 7 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Massa após preparo resfriamento e impermeabilização com silicone (gramas)					
Amostra 1	422,0	423,0	425,0	423,5	420,0
Amostra 2	425,0	418,5	413,0	424,0	422,0
Amostra 3	417,5	422,0	428,5	420,5	423,5
Amostra 4	423,5	424,0	423,0	423,0	425,0
Amostra 5	425,5	422,5	416,5	422,5	422,5
Amostra 6	430,0	420,0	423,0	421,5	4
Massa após 3 horas (gramas)					
Amostra 1	425,5	428,0	429,0	428,5	424,5
Amostra 2	429,0	421,5	418,0	427,5	426,5
Amostra 3	421,5	426,0	433,0	425,5	429,5
Amostra 4	428,0	429,0	427,5	428,5	431,0
Amostra 5	430,0	427,0	420,5	428,5	428,0
Amostra 6	435,0	424,5	426,5	426,5	427,0
Massa após 6 horas (gramas)					
Amostra 1	427,5	430,5	431,0	431,0	427,0
Amostra 2	431,0	423,5	420,5	430,0	428,5
Amostra 3	424,0	428,0	436,0	428,0	432,5
Amostra 4	430,5	431,5	430,0	431,5	434,0
Amostra 5	432,5	429,0	422,5	431,0	430,5
Amostra 6	437,5	427,0	431,0	429,0	429,0
Massa após 24 horas (gramas)					
Amostra 1	435,5	439,0	438,0	439,0	434,0
Amostra 2	439,0	430,0	429,0	436,5	436,0
Amostra 3	432,0	435,0	444,5	435,5	440,5
Amostra 4	438,5	440,0	438,0	439,0	442,0
Amostra 5	441,5	437,5	430,0	439,5	438,5
Amostra 6	446,0	435,5	440,0	436,5	436,5
Massa após 48 horas (gramas)					

Amostra 1	441,5	445,0	443,0	444,0	438,5
Amostra 2	445,0	435,0	434,5	441,0	440,0
Amostra 3	438,5	441,0	450,0	440,0	445,0
Amostra 4	445,5	446,5	443,5	444,0	446,5
Amostra 5	448,5	443,5	435,5	444,5	442,5
Amostra 6	452,5	441,5	446,0	441,5	440,5
Massa após 72 horas (gramas)					
Amostra 1	444,5	448,0	445,5	445,5	439,5
Amostra 2	449,0	437,5	436,0	442,5	441,5
Amostra 3	442,5	443,5	452,5	441,5	446,5
Amostra 4	448,5	449,5	446,5	445,5	449,0
Amostra 5	452,0	446,0	438,0	446,5	444,0
Amostra 6	456,0	445,0	448,5	443,5	442,5

Tabela 14: Dados do ensaio de absorção de água por capilaridade aos 28 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
Massa após preparo resfriamento e impermeabilização com silicone (gramas)					
Amostra 1	420,0	421,5	427,5	424,5	423,0
Amostra 2	422,0	424,5	422,5	418,0	415,0
Amostra 3	420,0	422,5	429,5	424,0	423,5
Amostra 4	414,0	421,0	426,5	419,0	423,5
Amostra 5	424,5	425,5	427,0	420,0	418,0
Amostra 6	424,0	422,0	424,0	420,0	422,5
Massa após 3 horas (gramas)					
Amostra 1	421,5	421,5	429,5	427,0	425,5
Amostra 2	423,5	425,5	424,0	419,5	417,0
Amostra 3	422,0	424,0	431,0	426,0	425,0
Amostra 4	415,0	423,0	429,0	420,0	425,5
Amostra 5	426,5	427,0	427,0	421,5	420,0
Amostra 6	425,0	424,0	426,0	421,5	424,0
Massa após 6 horas (gramas)					
Amostra 1	422,0	422,5	430,5	428,0	426,0
Amostra 2	424,0	426,0	424,5	420,0	418,0
Amostra 3	423,0	424,5	431,0	426,5	425,5
Amostra 4	415,5	424,0	430,0	420,5	426,5
Amostra 5	427,5	428,0	427,0	421,5	420,5

Amostra 6	425,5	425,0	426,5	422,5	425,0
	Massa após 24 horas (gramas)				
Amostra 1	423,0	423,5	432,0	431,0	428,0
Amostra 2	427,5	428,5	426,5	421,5	420,0
Amostra 3	426,5	427,0	432,0	428,0	427,0
Amostra 4	416,5	426,0	432,0	422,0	428,5
Amostra 5	431,5	430,5	429,0	423,0	422,0
Amostra 6	427,0	428,5	428,0	424,0	426,5
	Massa após 48 horas (gramas)				
Amostra 1	423,5	424,5	433,0	432,5	429,5
Amostra 2	430,0	430,0	428,0	422,5	421,0
Amostra 3	428,5	428,5	433,0	429,0	428,0
Amostra 4	418,0	428,0	433,5	423,0	429,5
Amostra 5	434,5	432,0	429,5	423,5	423,0
Amostra 6	427,5	430,5	428,5	425,5	427,5
	Massa após 72 horas (gramas)				
Amostra 1	424,5	425,0	434,0	433,5	430,0
Amostra 2	431,0	431,0	428,5	423,5	422,0
Amostra 3	430,0	429,5	433,5	430,0	429,0
Amostra 4	418,5	429,0	434,0	423,5	430,0
Amostra 5	437,0	433,0	430,0	424,0	424,0
Amostra 6	428,0	431,5	429,0	426,0	428,5

Tabela 15: Dados do ensaio de absorção de água por capilaridade aos 91 dias.

Amostras/Traços	REF	5% de Ecat	10% de Ecat	15% de Ecat	20% de Ecat
	Massa após preparo resfriamento e impermeabilização com silicone (gramas)				
Amostra 1	420,0	411,0	422,0	418,0	418,5
Amostra 2	422,0	419,5	420,0	424,0	420,0
Amostra 3	424,0	420,0	420,5	415,0	417,5
Amostra 4	416,0	425,0	418,5	420,0	416,0
Amostra 5	423,0	419,5	424,5	425,5	420,0
Amostra 6	428,0	413,0	421,0	417,0	420,0
	Massa após 3 horas (gramas)				
Amostra 1	420,0	411,0	422,0	418,0	419,0
Amostra 2	423,0	420,5	421,0	424,5	420,0
Amostra 3	424,0	420,0	420,5	416,0	417,5

Amostra 4	416,5	425,0	418,5	420,5	417,5
Amostra 5	423,5	419,5	424,5	425,5	420,0
Amostra 6	428,5	413,0	421,5	417,0	420,0
	Massa após 6 horas (gramas)				
Amostra 1	421,5	411,0	422,0	418,5	419,0
Amostra 2	424,5	420,5	421,0	425,0	420,0
Amostra 3	424,0	420,0	420,5	416,0	418,0
Amostra 4	416,5	425,0	419,5	420,5	417,5
Amostra 5	423,5	420,0	424,5	426,0	420,0
Amostra 6	429,0	413,0	421,5	418,0	420,0
	Massa após 24 horas (gramas)				
Amostra 1	421,5	413,5	423,5	419,5	419,5
Amostra 2	426,0	421,5	423,5	425,0	421,0
Amostra 3	427,5	421,5	421,5	417,0	419,5
Amostra 4	416,5	425,0	420,0	421,0	419,0
Amostra 5	425,5	421,0	425,5	426,5	421,5
Amostra 6	429,0	414,0	422,0	418,0	421,0
	Massa após 48 horas (gramas)				
Amostra 1	422,5	414,0	424,5	421,0	420,5
Amostra 2	428,0	423,0	424,0	425,5	421,5
Amostra 3	428,5	422,0	422,0	417,5	420,5
Amostra 4	417,0	425,0	421,0	422,0	419,5
Amostra 5	426,0	421,5	426,5	427,0	421,5
Amostra 6	429,5	414,5	423,5	419,0	422,0
	Massa após 72 horas (gramas)				
Amostra 1	424,0	416,5	426,0	421,5	422,0
Amostra 2	430,5	423,5	425,5	426,5	422,5
Amostra 3	431,0	423,5	423,5	418,0	421,5
Amostra 4	418,5	427,0	422,5	423,5	420,5
Amostra 5	428,5	422,5	427,5	428,5	422,5
Amostra 6	430,5	416,0	424,5	419,5	422,5