



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

LUCAS RIBEIRO DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESÍDUO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (ECAT) EM EXPOSIÇÃO À NÉVOA
SALINA E AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

Salvador

2019

LUCAS RIBEIRO DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESÍDUO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (ECAT) EM EXPOSIÇÃO À NÉVOA
SALINA E AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Gabriel Santos Silva

Agência Financiadora: Fapesb

Salvador

2019

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

Sousa, Lucas Ribeiro de

Avaliação de pastas de cimento contendo resíduo de craqueamento catalítico (ECAT) em exposição à névoa salina e ao dióxido de carbono supercrítico / Lucas Ribeiro de Sousa. -- Salvador, 2019.

241 f. : il

Orientador: Jardel Pereira Gonçalves.

Coorientador: Francisco Gabriel Santos Silva.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica - Universidade Federal da Bahia, 2019.

1. ECAT. 2. FCC. 3. dióxido de carbono supercrítico. 4. pastas de cimento. 5. névoa salina. I. Gonçalves, Jardel Pereira. II. Silva, Francisco Gabriel Santos. III. Título.

Dedico este trabalho à minha família, em especial, à Nair, Gabriela, Rafael, Manuel,
José e a Minervina (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, Luz e o Norte.

Ao Prof. Drº Jardel Pereira Gonçalves pelo estimado apoio em planejamentos da pesquisa, orientações e ensinamentos fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa, do senso crítico e ingresso ao pensamento científico.

Ao Prof. Drº Francisco Gabriel Santos da Silva pelas considerações que contribuíram para o trabalho, orientações e apoio ao longo desta trajetória.

À Prof.^a Dr^a Heloysa Martins Carvalho Andrade pelas reuniões, colaborações e esclarecimentos de dúvidas.

Ao Prof. Drº Raildo Alves Fiúza Junior pelas considerações e participações em bancas avaliadoras.

Ao Profº Drº Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo por permitir a realização de ensaios na infraestrutura Laboratório de Nanotecnologia Supercrítica no Departamento de Engenharia Química (UFBA).

Aos amigos e pesquisadores do Laboratório de Cimentação-Labcim/UFBA, Jefferson, Tatiane, Kelly, Luis Alan, pelo grande apoio, amizade, discussões e suporte na realização dos ensaios.

À Valdinei pelo conhecimento transmitido e apoio técnico aos ensaios no Laboratório de Nanotecnologia Supercrítica (LNS) no Departamento de Engenharia Química da UFBA. À Maia por apoio a execução de ensaios e amizade. À Paulo do Centro tecnológico de Argamassa (CETA) da escola Politécnica da UFBA pelo suporte técnico e amizade. Ao Prof.º Msº Cleidson Carneiro Guimarães pela colaboração com equipamentos para desenvolvimento de ensaios. Ao Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração (NTPR).

Aos integrantes do Núcleo de Inovação na Construção (NIC), Cleice, Jéssica, Samile, Ana Rita, Kuelson, Josinorma e Helen pela amizade, discussões sobre ensaios, compartilhamento de conhecimento, temas e inovações.

Aos amigos e colegas de pesquisa do PPEC, em especial, à Daniele, Rodrigo, Paloma, Jaciara, Alberto, Adriana e Milena, por compartilharem estes anos de dificuldades, superações e altíssimos aprendizados.

À minha família pela compreensão da ausência e incentivo, a Nair, mãe querida, a quem devo tudo pela sua confiança e amor incondicional, a Gabriela e Rafael pela amizade e irmandade, à José pelo amor, amizade, a quem posso sempre contar. À Manuel por amor e paciência, à Minervina pelo seu amor eterno que vive sempre em mim. À Vinicius pela grande amizade, a Gizane, Mariá, Ana e Ângela pela disposição constante em ajudar. Às amigas de longa data, em especial, a Alan, pelas conversas motivantes.

À FAPESB pela provisão da bolsa para permanência na universidade, com a qual foi possível realização de uma pesquisa com qualidade e desenvolvimento científico.

*“O que é a força? A força, digo eu, é uma virtude espiritual, um poder invisível, que pela força externa acidental, causada pelo movimento, é comunicada e infundida em corpos que são inertes por natureza, dando-lhes uma vida ativa de poder maravilhoso”. **Leonardo da Vinci***
(EINSTEIN, 1906, 148.)

RESUMO

O Catalisador de Equilíbrio (Ecat) é um resíduo gerado do Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) que possui função pozolânica capaz de contribuir com propriedades mecânicas e durabilidade de materiais cimentícios. Porém, ainda são poucos estudos da durabilidade de materiais contendo Ecat e não há estudos sobre estabilização de metais pesados após deteriorações. Foram avaliadas pastas com Cimento G e Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa), após 28 dias de cura em temperatura ambiente (CA), quanto a resistência à compressão e à flexão antes e após a exposição a respingos de maré. As pastas com cimento G com e sem Ecat expostas à respingos de maré apresentaram decréscimo na resistência à compressão axial, exceto com 30% de Ecat, diminuindo a resistência à tração na flexão expressivamente nas pastas com Ecat. A resistência à compressão foi similar em pastas com até 15% de Ecat, porém diminuiu com 20-30% de Ecat, enquanto a resistência à tração na flexão das pastas não foi influenciada pelo teor de Ecat. Também foram avaliadas pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0, 15, 30% de substituição ao cimento, em massa) quanto a resistência à compressão e à flexão após 7, 14, 28 dias de CA, térmica (CT- 40 °C) e névoa salina (72 h), por caracterização mineralógica e morfológica (DRX, DTA, TG/DTG e MEV), dureza superficial Rockwell e lixiviação com análise no ICP-OES ou FRX antes e após 28 dias de CA ou CT, névoa salina e scCO₂ (20MPa, 44,85 °C t- 7 h). O cimento CPV-ARI RS possibilitou maior atividade pozolânica do Ecat e resistência à compressão superior, aos 28 dias, com até 30% de Ecat. A resistência à tração foi similar entre as pastas com e sem Ecat. A atividade pozolânica foi confirmada por menores teores de Ca(OH)₂ e formação de compostos cimentícios (C-S-H, Af(t,m) C-A-S-H, C-A-H), também pela formação do monocarboaluminato tetracálcico (mCA) e Af(t) com o acréscimo de Ecat. A cura térmica permitiu ganho de resistência à compressão e à tração na flexão com até 14 dias. A névoa salina afetou os compostos C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA, nas pastas com e sem Ecat, perda da dureza superficial e na resistência à tração na flexão e à compressão axial, principalmente, na pasta com 30% de Ecat. O scCO₂ provocou diminuição nos teores C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA, resultando na formação do CaCO₃ em poros da camada externa com aumento na dureza superficial. As pastas com maiores teores de Ecat foram mais deterioradas devido à maior porosidade e menor disponibilidade de Ca(OH)₂, no entanto possuíram teores equivalentes de compostos cimentícios aos da pasta somente com cimento e água, devido a formação extra destes compostos pelas reações pozolânicas. A lixiviação de metais oriundos da contaminação do Ecat durante o FCC (V, Ni, Sb e Cu) não foi constatada das pastas antes ou após carbonatação, sendo lixiviados Cr e Fe oriundos do cimento. Nas pastas deterioradas com névoa salina, através de análises FRX, notou-se lixiviação principalmente do CaO.

Palavras chaves: ECAT, FCC, dióxido de carbono supercrítico, pastas de cimento, névoa salina.

ABSTRACT

The Equilibrium Catalyst (Ecat) is a residue generated from Fluid Catalytic Cracking (FCC) that has a pozzolanic function capable of contributing to the mechanical properties and durability of cementitious materials. However, there are still few studies on the durability of materials containing Ecat and there are no studies on stabilization of heavy metals after deterioration. Cement G and Ecat slurries (0%, 10%, 15%, 20% and 30% cement replacement, by weight) were evaluated after 28 days of curing at room temperature (CA) for compressive strength and strength. bending before and after exposure to tidal splashes. G-cement slurries with and without Ecat exposed to tidal splashes showed a decrease in axial compressive strength, except with 30% Ecat, decreasing the flexural strength significantly in Ecat slurries. The compressive strength was similar in slurries with up to 15% Ecat, but decreased with 20-30% Ecat, while the flexural strength was not influenced by Ecat content. CPV-ARI RS and Ecat cement slurries (0%, 15%, 30% cement replacement, by weight) were also evaluated for compressive and flexural strength after 7, 14, 28 days of CA, thermal (CT- 40 °C) and salt spray (72 h), by mineralogical and morphological characterization (XRD, DTA, TG / DTG and SEM), Rockwell surface hardness and leaching with ICP-OES or FRX analysis before and after 28 days of CA or CT, salt spray and scCO₂ (20MPa, 44.85 °C t-7 h). The CPV-ARI RS cement allowed greater pozzolanic activity of Ecat and superior compressive strength at 28 days with up to 30% of Ecat. Flexural strength was similar between slurries with and without Ecat. The pozzolanic activity was confirmed by lower Ca(OH)₂ content and formation of cementitious compounds (CSH, Af(t,m) C-A-S-H, C-A-H), also by the formation of tetracalcium monocarboaluminate (mCA) and Af(t) with the addition from Ecat. The thermal cure allowed gain of compressive strength and flexural strength up to 14 days. Saline mist affected the compounds CSH, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H and mCA in slurries with and without Ecat, loss of surface hardness and flexural and axial compression strength, mainly in slurry with 30% of Ecat. scCO₂ caused a decrease in C-S-H, Af(t,m), C-A-SH, C-A-H and mCA, resulting in CaCO₃ formation in pores of the outer layer with increase in surface hardness. The slurries with higher Ecat contents were more deteriorated due to the higher porosity and lower Ca(OH)₂ availability. However, they had equivalent contents of cementitious compounds to those of the paste only with cement and water, due to the extra formation of these compounds by the pozzolanic reactions. Metal leaching from Ecat contamination during FCC (V, Ni, Sb and Cu) was not observed in slurries before or after carbonation, and Cr and Fe leached from cement. In salt spray deteriorated slurries, through FRX analysis, CaO leaching was observed mainly.

Key words: ECAT, FCC, supercritical carbon dioxide, cement slurries, salt-spray.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1. Demanda final de energia por combustível, 2000-2050	25
Figura 2. Unidade de Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado de Duque de Caxias-REDUC (Petrobras).....	26
Figura 3. Patente de Aspdin (1824).....	31
Figura 4. Avanço da hidratação (A) Concentração de Ca^{2+} na solução aquosa e (B) Calor liberado durante as hidratações dos grãos anidros do cimento Portland.....	39
Figura 5. Morfologia do C-S-H por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	41
Figura 6. Modelos do C-S-H: (a) Powers-Brunauer; (b) Feldman-Sereda; (c) Munich.	41
Figura 7. Morfologias do hidróxido de cálcio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	42
Figura 8. Micrografia mostrando a forma acicular da etringita [Af(t)] em formato de agulhas (a) e monosulfoaluminato tetracálcico Af(m) (b).	42
Figura 9. Desenvolvimento de resistência à compressão de pastas em diferentes temperaturas de cura.	44
Figura 10. Condições de formação de fases cristalinas do C-S-H.	45
Figura 11. Variação da densidade do CO_2 em função da temperatura e pressão. ...	51
Figura 12. Mecanismo de reação da solução aquosa de ácido carbônico e matriz cimentícia.	52
Figura 13. Micrografias do CaCO_3 na forma da calcita (<i>calcite</i>), vaterita (<i>vaterite</i>) e aragonita (<i>aragonite</i>) após carbonatação acelerada de argamassa com cal e areia normal em câmara durante a) 28 dias; b) 90 dias; c)120 dias e d)180 dias.	55
Figura 14. Ábaco com solubilidade do CO_2 em água com diferentes condições.	56
Figura 15. (a) Zonas de exposição do concreto à água do mar	60
Figura 16. Classificação de agressividade Ambiental para cidade de Salvador-BA..	62
Figura 17. Esquema da Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado.	67
Figura 18. Estrutura atômica tetraédrica e estrutura das zeólita.	69
Figura 19 - Exemplo de micrografias do sal de Friedel de formação lenta de C_3A do cimento Portland comum (a) e do sal de <i>Friedel</i> de formação rápida a partir de Al_2O_3 contida em materiais pozolânicos. Hidratação salina aos 180 dias de idade.	93
Figura 20. Picnômetro a gás.	103

Figura 21. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda para Análise Elementar.	104
Figura 22. Granulômetro <i>Mastersizer</i> 3000, com acessório AERO S.	105
Figura 23. Difratorômetro de Raios-X, <i>XRD 6000</i>	106
Figura 24. Analisador térmico simultâneo, DTG-60H.	108
Figura 25. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), S-3400N.	110
Figura 26. Microscópio Ótico digital.	110
Figura 27. Distribuição de partículas e histograma cimento G, Cimento CPV-ARI RS e Ecat.	111
Figura 28. Difrátogramas de raios-X: Cimento CPV-ARI RS; Cimento G.	113
Figura 29. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) do Cimento G (a) e CPV-ARI RS (b).	115
Figura 30. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV), magnificações de 500x e 1000x, (a) Cimento G (b) Cimento CPV-ARI RS.	117
Figura 31. Difrátogramas de raios-X do Ecat.	118
Figura 32. Análises térmicas (TG/DTG/DTA) do Ecat.	119
Figura 33. Morfologia do Ecat por Microscopia Ótica.	120
Figura 34. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) do Ecat (magnificações de 500x e 1000x).	120
Figura 35. Programa experimental.	121
Figura 36. Equipamentos utilizados na produção das pastas cimentícias (a) misturador planetário; (b) formas metálicas; (c) recipiente utilizado na cura em água (28 ± 2 °C).	123
Figura 37. (a) Banho termostático (b) acondicionamento dos corpos de prova para cura térmica.	125
Figura 38. Misturador da Chandler (a) corpos de prova após 28 dias de cura trapezoidal (b) e cilíndrico (c).	126
Figura 39. Sais utilizados no preparo da 12 l da solução substituta da água do mar.	127
Figura 40. (a)-Câmara de spray salino; (b) disposição dos CPs para névoa salina e respingos de maré (CPG + Ecat) seta indica a direção da aspersão da solução (c) pastas após névoa com aspersão da solução (CPG + Ecat); (d) e (e) disposição dos CPs para ensaio de névoa salina (CPV-ARI RS + Ecat) e (f) aspecto do corpo de prova após ataque com névoa salina (CPV-ARI RS +Ecat).	128

Figura 41. Equipamentos para o ensaio de carbonatação em condição supercrítica: (a) reator de alta pressão; (b) sistema com bombas seringas e painel de controle; (c) cilindro de CO ₂ ; (d) banho termostático; (e) vista superior do interior do vaso de alta pressão com amostras e (f) monitor para controle de temperatura e da pressão no reator de alta pressão.	130
Figura 42. Representação esquemática do sistema de carbonatação em condição supercrítica.....	130
Figura 43. Modelo dos pontos de apoio e fotografia do suporte para realização do ensaio.....	133
Figura 44. Representação da área de aplicação de carga nos corpos de prova (unidades em mm) (a) e disposição do corpo de prova vista frontal (b).....	134
Figura 45. (a) Máquina de testes de Dureza (b) determinação da dureza após ensaio de névoa salina e (c) determinação da dureza nas pastas de referência e após carbonatação com scCO ₂	135
Figura 46. Teste para determinação da solução extratora.	136
Figura 47. Câmara Incubadora com agitação orbital (Shaker) com Erlenmeyers contendo a mistura da amostra e solução extratora.....	137
Figura 48. (a) Procedimento de filtragem e (b) acondicionamento da solução extratora após filtragem.....	138
Figura 49. Equipamento ICP-OES para determinação da concentração de metais lixiviados.....	138
Figura 50. Difratogramas de Raios-X de pastas de cimento CPV-ARI RS com 0 e 30% de Ecat após 28 dias de hidratação em temperatura ambiente. Mca-monocarboaluminato tetracálcico.....	141
Figura 51. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias de hidratação.	143
Figura 52. Difratogramas de Raios-X de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat com cura em temperatura ambiente e cura térmica. Em que: C-S-H- tobermorita, mCA-monocarboaluminato tetracálcico Ref- pastas de referência curadas em temperatura ambiente (28 ± 2 °C), CT- pastas curadas termicamente (40 °C).	145
Figura 53. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas com CPV-ARI RS e Ecat de referência (cura à 28 ± 2°C) e térmica (cura a 40 °C) com 28 dias de hidratação. .	148

Figura 54. Perda de massa (%) com base na massa calcinada do cimento da decomposição dos principais compostos das pastas com CPV-ARI RS e Ecat após a cura ambiente e térmica.	148
Figura 55. Micrografias (a) detalhe do aspecto com formato de fibras (magnificação 15000x) na pasta 0% de Ecat curada termicamente; (b) detalhe cristal em formas de agulhas na pasta 30% Ecat curada termicamente (magnificação 10000x).	153
Figura 56. Micrografias (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas com CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias em T. ambiente.	154
Figura 57. Micrografias (a) 500x (b) 800x (c) 4000x das pastas com CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias em cura térm. 40 °C.	155
Figura 58. Resistência à compressão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 dias de cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C).	156
Figura 59. Resistência à tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 dias de cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C).	157
Figura 60. (a) Resistência à compressão axial de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 d, cura térmica (40 °C); (b) Relação Resistência à compressão cura térmica / Resistência à compressão cura ambiente x 100%.	159
Figura 61. (a) Resistência à tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 d de cura térmica (40 °C) (b) Relação Resistência à tração na flexão cura térmica / Resistência à tração na flexão cura ambiente x 100%.	160
Figura 62. Resistência à compressão axial de pastas com cimento G e Ecat, após 28 de hidratação com cura ambiente (T - 28 ± 2 °C).	164
Figura 63. Resistência à tração na flexão de pastas com cimento G e Ecat, após 28 de hidratação com cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C).	165
Figura 64. Difratogramas de raios-X das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat antes (Ref) e após exposição à névoa salina. Em que S.F.- Sal de <i>Friedel</i> , C-S-H com estrutura ortorrômbica, mCA- monocarboaluminato tetracálcico Ref- referência (não degradadas), NS- névoa salina.	167
Figura 65. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, curadas por 28 dias, de referência (cura à 28± 2°C) e após névoa salina (72 h).	169
Figura 66. Perda de massa (%) em base à massa calcinada do cimento da decomposição dos principais compostos das pastas CPV-ARI RS e Ecat antes e após 72 h de névoa salina.	169

Figura 67. Micrografias (a) fibras do C-S-H (magnificação 10000x) na pasta 0% de Ecat; (b) cristais aciculares na pasta 30% Ecat (magnificação 5000x).	172
Figura 68. Micrografias magnificações (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas cimento CPV-ARI e Ecat após névoa salina.	174
Figura 69. Variação dimensional de pastas de cimento CPV-ARI e Ecat antes e após 78h névoa salina. Onde $x E_y$, x = teor de Ecat e y = n° do corpo de prova.	175
Figura 70. Percentual de perda de peso de pastas com e sem Ecat após a exposição à névoa salina.	176
Figura 71. Dureza Escala Rockwell (HR15T) das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat – Efeito da exposição à névoa salina.	177
Figura 72. (a) Resistência à compressão axial de pastas com cimento CPV-ARI e Ecat antes e após 72 h de exposição a névoa salina e (b) Relação entre Resistência à compressão (deteriorada)/ Resistência à compressão (Referência) x 100%.	178
Figura 73. (a) Resistência à tração na flexão de pastas com cimento CPV-ARI e Ecat de referência e após 72 h de exposição a névoa salina e (b) Relação entre Resistência à tração na flexão (deteriorada)/ Resistência à tração na flexão (Referência) x 100%.	179
Figura 74. Esquema de exposição a névoa salina e ensaio de tração na flexão dos corpos de prova após à névoa salina, LN- Linha neutra.	180
Figura 75. Variação dimensional de pastas de cimento G e Ecat antes e após 24h névoa salina com aspensão direta da solução. Onde $x E_y$, x = teor de Ecat e y = n° do corpo de prova.	182
Figura 76. (a) Resistência à compressão axial das pastas com Cimento G e Ecat de referência e após 24 h de exposição à névoa salina e respingos de maré (b) Relação entre Resistência à compressão (deteriorada)/ Resistência à compressão (Referência) x 100%.	183
Figura 77. (a) Resistência à tração na flexão das pastas de Cimento G e Ecat de referência e após 24 h de exposição à névoa salina e respingos de maré (b) Relação entre Resistência à tração na flexão (deteriorada)/ Resistência à tração na flexão (Referência) x 100 %.....	185
Figura 78. Imagem dos CPs: (a) após ataque de degradação; (b) ruptura no ensaio de flexão dos CPs após ataque; (c) Ruptura na flexão dos CPs antes do ataque.	186
Figura 79. Esquema de esforços que ocorrem no corpo de prova (vista lateral) durante a aplicação do momento fletor e sentido da deterioração. LN- Linha neutra.	186

Figura 80. Difratoogramas de Raios-X das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat antes e após exposição ao scCO ₂ (P=20,00MPa, T= 44,85 °C e t- 7 h). Em que C-S-H com estrutura ortorrômbica, mCA- monocarboaluminato tetracálcico, Ref- referência (não carbonatadas), C-S-H, CaCO ₃ -X- (Onde T- trigonal, H- hexagonal e O- ortorrômbica).	188
Figura 81. Curvas térmicas das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat de referência e após exposição ao scCO ₂ (P= 20 MPa e T= 44,85 °C, t- 7h).	190
Figura 82. Perda de massa (%) das principais fases das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat de referência e carbonatadas com scCO ₂ (P- 20,00 MPa, T- 44,85 °C e t- 7 h).	191
Figura 83. Micrografias magnificações (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas e Ecat após exposição scCO ₂	195
Figura 84. Imagens das pastas após a carbonatação de pastas com CPV-ARI RS e Ecat em corpos de prova cilíndrico após aspensão com solução indicadora de fenolftaleína após a carbonatação com scCO ₂ (P= 20,00 MPa, T= 44,85 °C e t= 7 h) (a) fotografia (b) microscopia ótica.	196
Figura 85. Imagens de a) fotografia e b) microscopia ótica de pastas após a carbonatação de pastas e Ecat em corpos de prova trapezoidais após carbonatação com scCO ₂ (P= 20,00 MPa T= 44,85 °C e t= 7h).	197
Figura 86. Dureza superficial das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat antes e após carbonatação com scCO ₂ (P= 20,00MPa, T= 44,85 °C e t= 7h).	199
Figura 87. Informação do fabricante sobre a composição do cimento CPV-ARI RS	229
Figura 88. Gráfico oriundo do refinamento <i>Rietveld</i> do CPV-ARI (<i>Intensity</i> -intensidade).	240
Figura 89. Gráfico oriundo do refinamento <i>Rietveld</i> do Cimento G (<i>Intensity</i> -intensidade).	240
Figura 90. Gráfico oriundo do refinamento <i>Rietveld</i> da pasta com CPV-ARI e 0% de substituição da massa do cimento por Ecat após 28 dias de cura em temperatura ambiente (<i>Intensity</i> - intensidade).	241
Figura 91. Gráfico oriundo do refinamento <i>Rietveld</i> da pasta com CPV-ARI e 30% de substituição da massa do cimento por Ecat após 28 dias de cura em temperatura ambiente (<i>Intensity</i> - intensidade).	241

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Solubilidade do CO ₂ em água $y \cdot 10^2$ (fração molar).....	55
Tabela 2. Diâmetros característicos dos materiais.....	111
Tabela 3. Composições químicas corrigidas com a perda ao fogo e massa específica dos materiais (Cimento G, CPV ARI-RS e Ecat).....	112
Tabela 4. Quantificação de fases anidras dos cimentos por <i>Rietveld</i>	114
Tabela 5. Reações de decomposição das principais componentes das pastas durante as análises do TG.....	115
Tabela 6. Composição de sais utilizados na solução substituta da água do mar....	127
Tabela 7. Teor de umidade do Ecat.....	140
Tabela 8. Análise quantitativa de fases cristalinas nos difratogramas de raios-X por <i>Rietveld</i>	141
Tabela 9. Decomposição das principais fases hidratadas das pastas de cimento..	142
Tabela 10. Fixação de Ca(OH) ₂ pelo Ecat.....	144
Tabela 11. Decomposição das principais fases hidratadas das pastas de cimento	147
Tabela 12. Teor de Ca(OH) ₂ fixado pelo Ecat.....	151
Tabela 13. Índice de ganho de resistência (SG): Pastas com Cimento CPV-ARI RS e Ecat.....	162
Tabela 14. Relação entre perda de água combinada e água livre com a resistência à compressão axial das pastas com CPV-ARI RS e Ecat.....	163
Tabela 15. Índice de ganho de resistência ou <i>Strength Gain</i> (SG): Pastas com Cimento G e Ecat.....	166
Tabela 16. Reações de decomposição térmica das principais fases das pastas de cimento antes (Ref) e após exposição à névoa salina.....	168
Tabela 17. Correlação entre perda de água combinada nos compostos cimentícios de pastas com Cimento CPV-ARI RS com e sem Ecat e a resistência a compressão antes e após exposição a névoa salina (NS).....	181
Tabela 18. Reações de decomposição das principais fases nas pastas carbonatadas e de referência componentes das pastas.....	191

Tabela 19. Concentração de metais lixiviados nas pastas de referência e após carbonatação com scCO ₂ determinados pelo ICP-OES.....	200
Tabela 20. Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) das pastas deterioradas pela névoa salina antes e após o procedimento de lixiviação e (ND- porcentagem não detectada no FRX, os resultados são apresentados com desvios padrões determinados pelo espectrômetro).....	202
Tabela 21. Resultados de resistência à compressão e à tração na flexão de pastas com Ecat e Cimento G antes e após ataque com respingos de maré.....	230
Tabela 22. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas com Ecat e cimento G antes e após névoa salina e aspersão direta da solução salina.....	231
Tabela 23. Resultados de resistência à compressão dos CPs de pastas com CPV-ARI RS e Ecat aos 7, 14 e 28 dias de cura à temperatura ambiente e térmica (40 °C).	234
Tabela 24. Resultados de resistência à compressão dos CPs de pastas com Cimento CPV-ARI e Ecat aos 7, 14 e 28 dias de cura à temperatura ambiente e térmica (40 °C).....	235
Tabela 25. Resultados de resistência à compressão e à tração na flexão de pastas Cimento CPV-ARI RS e Ecat aos 28 dias de cura à temperatura ambiente após 72 h de névoa salina.....	236
Tabela 26. Medições de dimensões e peso de pastas com Cimento CPV-ARI RS e Ecat aos 28 dias de cura à temperatura ambiente após 24h, 48h e 72 h de névoa salina.....	237

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1. Notações químicas do cimento.....	33
Quadro 2. Componentes (% em massa) dos diferentes tipos de Cimento Portland no Brasil.	34
Quadro 3. Requisitos da composição química do cimento G de acordo com a NBR 9831 (ABNT, 2006)	36
Quadro 4. Fases cristalinas do C-S-H, volume molar e relação C/S (<i>Mineralogical Society of America</i> , 2008).	46
Quadro 5. Variáveis que influenciam na carbonatação com scCO ₂	57
Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (Legenda = ar.- areia; arg.- argamassa, conc.-concreto, UR – umidade relativa).....	72
Quadro 7. Pesquisas sobre a carbonatação de materiais cimentícios contendo Ecat.	89
Quadro 8. Pesquisas com Ecat Durabilidade à sulfatos e cloretos (N.A.- Não Avaliado)	91
Quadro 9. Limites internacionais de metais pesados e possíveis danos à saúde humana.	95
Quadro 10. Caracterização de periculosidade do Ecat por processo de lixiviação. ...	98
Quadro 11. Caracterização de periculosidade de materiais cimentícios contendo Ecat por processo de lixiviação.	100
Quadro 12. Quantitativo de materiais para produção de pastas com Cimento G....	228
Quadro 13. Quantitativo de materiais para produção de pastas com Cimento CPV-ARI RS.	228
Quadro 14. Quantitativo de materiais para produção de pastas de cimento expostas à carbonatação em condições supercríticas.	229
Quadro 15. Teste ANOVA dos resultados de compressão axial de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após respingos de maré.	232
Quadro 16. Teste de Tukey: Classificação dos resultados de compressão axial de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após névoa salina e aspersão direta da solução salina.....	233
Quadro 17. ANOVA dos resultados dos ensaios de tração na flexão de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após névoa salina e aspersão direta da solução salina.....	233

Quadro 18. Teste de Tukey: Classificação dos ensaios de tração na flexão de pastas de cimento G antes após névoa salina e aspersão direta da solução salina.	233
Quadro 19. Análise de variância (ANOVA) dos resultados do ensaio de compressão axial de pastas de cimento CPV-ARI RS: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.	238
Quadro 20. Teste Tukey de pastas de cimento CPV-ARI RS em relação à resistência à compressão: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.	238
Quadro 21. Análise de variância (ANOVA) dos resultados do ensaio de tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.	239
Quadro 22. Teste Tukey de pastas de cimento CPV-ARI RS em relação à resistência à tração na flexão: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.	239

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Óxido de Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Óxido de Cálcio
C ₂ S	Silicato dicálcico ou Belita.
C ₃ A	Aluminato tricálcico ou Celita.
C ₃ S	Silicato tricálcico ou Alita
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico ou Ferrita.
Afm	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Aft	Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio ou Portlandita
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₃ ²⁻	Íon carbonato
CP	Corpo de Prova
CPP	Cimento para Poços Petrolíferos
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EPCAT	Catalisador recolhido do precipitador eletrostático
ECAT	<i>Equilibrium Catalyst</i> (Catalisador de Equilíbrio)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento catalítico fluidizado)

FRX	Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X
NBR	Norma Brasileira
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
DTG	<i>Derivative thermogravimetry</i> (Termogravimetria Derivada)
TG	Termogravimetria
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas)
Mca	Monocarboaluminato tetracálcico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
scCO ₂	<i>Supercritical Carbon Dioxide</i> (Dióxido de Carbono Supercrítico)
ICSD	Banco de dados de estruturas inorgânicas (<i>Inorganic Crystallography Structure Database</i>)
Gof	Adequação do ajuste do refinamento (<i>goodness of fit</i>)
U, V e W	Parâmetro da função H
y _{ci}	Intensidade calculada
y _i	Intensidade observada de cada passo
R _{exp}	Valor estatisticamente esperado para o R _{pw}
R _{pw}	Índice estatístico que indica a convergência do refinamento

SUMÁRIO

Pág.		
	1 INTRODUÇÃO	25
1.1	JUSTIFICATIVA.....	29
1.2	HIPÓTESES	29
1.2.1	Hipótese geral	29
1.2.2	Hipóteses específicas	29
1.3	OBJETIVOS.....	29
1.3.1	Objetivo geral.....	29
1.3.2	Objetivos específicos	30
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	30
	2 CIMENTO PORTLAND	31
2.2	HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	37
2.2.1	Reações de hidratação.....	37
	3 DETERIORAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS EM AMBIENTES AGRESSIVOS	47
3.1.1	Mecanismo da carbonatação da pasta cimentícia em condições atmosféricas	47
3.1.1	Fatores que influenciam na carbonatação de pastas cimentícias	50
3.1.2	Processo de carbonatação de pastas de cimento com dióxido de carbono supercrítico (scCO ₂).....	51
3.1.3	Fatores que influenciam na carbonatação com scCO ₂ de pastas de cimento.....	55
3.1.4	Influência do material pozolânico em pastas expostas ao scCO ₂	59
3.1.5	Deterioração de pastas de cimento em ambientes marinhos.....	60
	4 PROPRIEDADES DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS CONTENDO ECAT	67
4.1	PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO	67
4.1.1	Catalisador de Craqueamento	68
4.2	CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (ECAT)	70
4.3	REUTILIZAÇÃO DO ECAT EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	71
4.3.1	Efeito da incorporação do Ecat na durabilidade de materiais cimentícios	89
4.3.2	Lacunas em estudos sobre materiais cimentícios com Ecat	94
4.3.3	Estabilização de contaminantes em matrizes cimentícias.....	95

4.3.1	Avaliação de toxicidade do Ecat	98
4.3.2	Avaliação estabilização de contaminantes em materiais cimentícios contendo Ecat.....	99
4.3.3	Lacunas em estudos sobre estabilização de metais em materiais cimentícios com Ecat.....	101
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	102
5.1	MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	103
5.1.1	Massa específica	103
5.1.2	Composição química.....	104
5.1.3	Distribuição granulométrica	105
5.1.4	Difração de Raios-X (DRX).....	106
5.1.5	Análises Térmicas (TG/DTG e DTA).....	108
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica (MO).110	
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	111
5.2.1	Distribuição Granulométrica.....	111
5.2.2	Composição química e Massa específica.....	112
5.2.3	Caracterização dos cimentos por Difractometria de Raios-X (DRX).....	113
5.2.4	Caracterização dos cimentos por Análises Térmicas (TG/DTG e DTA).115	
5.2.5	Análise Morfológica dos cimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	117
5.2.6	Caracterização do Ecat por Difractometria de Raios-X (DRX).....	117
5.2.7	Caracterização do Ecat por Análises térmicas (TG/DTG e DTA).....	118
5.2.8	Análise Morfológica do Ecat por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	119
5.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	121
5.4	MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DO ECAT.....	122
5.4.1	Teor de umidade do Ecat	122
5.5	MÉTODOS DE MISTURA, MOLDAGEM E CURA DAS PASTAS DE CIMENTO... ..	123
5.5.1	Dosagem das pastas para avaliação de propriedades mecânicas	123
5.5.2	Procedimento de mistura das pastas de cimento.....	123
5.5.3	Produção das pastas cimentícias para exposição ao dióxido de carbono supercrítico (scCO ₂).....	125

5.6 MÉTODOS DE EXPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO EM AMBIENTES AGRESSIVOS	127
5.6.1 Ensaio de exposição à névoa salina	127
5.6.2 Ensaio carbonatação de pastas cimentícias com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂).....	129
5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS	132
5.7.1 Ensaio de resistência à tração na flexão	132
5.7.2 Ensaio de resistência à compressão axial	134
5.7.3 Avaliação de percentagem de resistência após tratamentos de cura térmica e exposição em ambientes agressivos em relação as pastas de referência	134
5.7.4 Ensaio de Dureza Superficial Rockwell	135
5.8 PROCEDIMENTO DE LIXIVIAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DE TOXIDADE ..	
.....	136
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	140
6.1 AVALIAÇÃO DE POZOLANICIDADE DO ECAT	140
6.1.1 Avaliação de pozolanicidade do Ecat segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014)	140
.....	140
6.1.2 Avaliação de pozolanicidade do Ecat em pastas de cimento mediante Difratoograma de Raios-X.....	141
6.1.3 Avaliação de pozolanicidade do Ecat em pastas de cimento mediante análises térmicas (TG/DTG e DTA)	142
6.2 EFEITO DO TEOR DE ECAT EM PASTAS DE CIMENTO	145
6.2.1 Difratoogramas de raios-X	145
6.2.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)	147
6.2.3 Análise morfológica por MEV: Influência do teor de Ecat e temperatura de cura	152
6.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI COM ECAT EM CURA À TEMPERATURA AMBIENTE E CURA TÉRMICA	156
6.3.1 Resistência à compressão axial (Cura em temperatura ambiente).....	156
6.3.2 Resistência à tração na flexão (Cura em temperatura ambiente).....	157
6.3.3 Resistência à compressão axial (Cura Térmica).....	158
6.3.4 Resistência à tração na flexão (Cura Térmica)	160

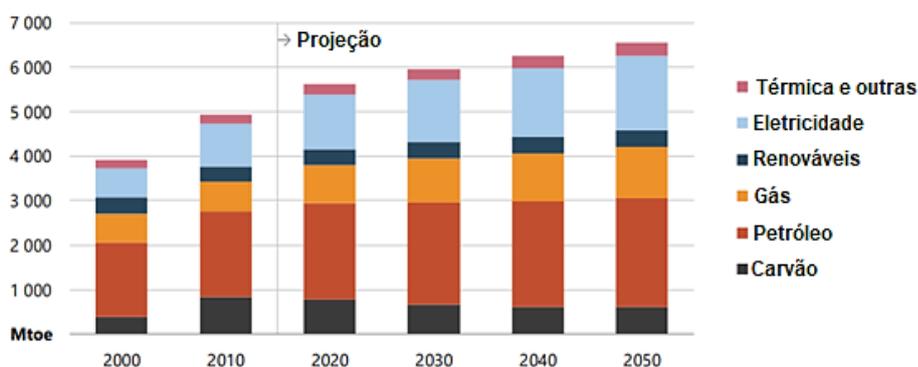
6.3.5 Avaliação do ganho de resistência do Ecat na resistência à compressão em duas temperaturas de cura.	161
6.3.6 Relação entre teor de água livre e combinada nas pastas e resistência à compressão axial	163
6.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PASTAS DE CIMENTO G COM ECAT	164
6.4.1 Resistência à compressão axial	164
6.4.2 Resistência à tração na flexão	165
6.4.3 Avaliação do efeito pozolânico do Ecat	166
6.5 EFEITO DA NÉVOA SALINA EM PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI RS E ECAT..	167
6.5.1 Difrátogramas de raios-X	167
6.5.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)	168
6.5.3 Análise morfológica por MEV	172
6.6 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS COM CIMENTO CPV-ARI E ECAT APÓS EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA	175
6.6.1 Variação dimensional e de peso das pastas	175
6.6.2 Dureza superficial Rockwell	177
6.6.3 Resistência à compressão axial	178
6.6.4 Resistência à tração na flexão	179
6.6.5 Relação entre água livre e combinada e resistência à compressão de pastas de cimento CPV-AR RS e Ecat após exposição à névoa salina	180
6.7 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS COM CIMENTO G E ECAT APÓS EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA E ASPERSÃO DA SOLUÇÃO SALINA	182
6.7.1 Variação dimensional	182
6.7.2 Resistência à compressão axial	183
6.7.3 Resistência à tração na flexão	184
6.8 AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI E ECAT EXPOSTAS AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO (SCCO₂)	188
6.8.1 Difrátogramas de raios-X	188
6.8.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)	189
6.8.3 Análise da morfologia por MEV	194
6.8.4 Análise da frente de carbonatação	196

6.8.5 Dureza superficial Rockwell	198
6.9 AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO DE METAIS NAS PASTAS DE CIMENTO ANTES E APÓS AS DEGRADAÇÕES COM SCCO₂ E EXPOSIÇÃO A NÉVOA SALINA	199
6.9.1 Estabilização de metais nas pastas de cimento: Influência do scCO₂ e teor de Ecat	199
6.9.2 Retenção de óxidos em pastas de cimento com e sem Ecat após exposição à névoa salina	202
7 CONCLUSÕES.....	204
7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	208
8 REFERÊNCIAS	209
APÊNDICE.....	228

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades humanas industriais, agrícola ou de lazer cria alta demanda energética por petróleo e gás, conforme ilustra a Figura 1 entre 2000-2020. A projeção é que a utilização de fontes de combustíveis fósseis cresça até 2050.

Figura 1. Demanda final de energia por combustível, 2000-2050



Fonte: Centro de Pesquisa de Energia da Ásia-Pacífico (Asia Pacific Energy Research Centre – APERC) (2019).

Neste contexto, a alta produção de petróleo incentivou o desenvolvimento de processos de refino do petróleo mais eficientes, surgindo o Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado ou *Fluid catalytic cracking* (FCC) (BARQUETE, 2008). O FCC é um processo bastante utilizado nos Estados Unidos, Canadá, Japão, México e Brasil, em razão a demanda alta de combustíveis em função da alta escala de veículos de transportes individuais (GONZÁLEZ e PAIRAZAMÁN, 2019).

O processo FCC produz combustíveis como gasolina de alta octanagem, Diesel, entre outros, de melhor qualidade e economicamente rentáveis por meio de um catalisador para “craquear” moléculas de hidrocarbonetos que compõem o gasóleo (porção mais densa do petróleo não refinada em processos de destilação). No entanto, após vários ciclos de refinamento, o catalisador sofre a ação deletéria de metais como o níquel e vanádio, assim como a contaminação de coque em detrimento da atividade catalítica, tornando-se um resíduo, sendo, então, descartado e substituído por catalisador virgem (FERELLA et al. 2016).

A Figura 2 ilustra uma Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado no Brasil.

Figura 2. Unidade de Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado de Duque de Caxias-REDUC (Petrobras)



Fonte: Barquette (2008).

O catalisador residual, também conhecido como catalisador de equilíbrio (Ecat), corresponde a cerca de 4% em peso dos resíduos de uma refinaria (LIU *et al.*, 2004). Ao longo dos anos, a geração passou de 150-170 mil t/ano, em 2004, para 400 mil t/ano, em 2008 (MARAFI; STANISLAUS, 2008; ZORNOZA *et al.*, 2009b). O resíduo catalítico gera custos de pré-tratamento antes da disposição em aterros, além de representar potenciais riscos ao ambiente em razão aos metais pesados como níquel e vanádio (PAYÁ *et al.*, 2009; DWECK *et al.*, 2008; SILVA, 2015; IZQUIERDO *et al.*, 2016, AKCIL *et al.*, 2015). Segundo Ferella *et al.* (2016) a utilização do Ecat incorporado à materiais cimentícios apresenta-se como uma das soluções mais vantajosas por benefícios ambientais, econômicos e vantagens tecnológicas:

“(1) Benefícios ambientais da exploração dos recursos naturais, menos emissões, poupança de energia, redução de emissões de gases com efeito de estufa.

(2) Benefícios econômicos, pois os subprodutos são mais baratos em comparação com os materiais originais e podem ser utilizados como matérias-primas secundárias.

(3) Vantagens tecnológicas devido ao aumento de propriedades de argamassas e concretos, como desenvolvimento de resistência a longo prazo, resistência ao sulfato e propriedades reológicas”

Trecho traduzido de Ferella *et al.* (2016), pg.13

A indústria cimentícia é capaz de absorver alta quantidade de diversos materiais como cinza volante com baixo ou alto teor de cálcio, sílica ativa, escória de alto forno, escórias da produção de aço, cobre, níquel e magnésio, cinzas vulcânicas, fosfogesso, resíduos de demolição (PAYÁ *et al.*, 1999). Isto ocorre, pois o cimento Portland é produzido em alta escala que foi estimada em 3,3 milhões de t/ano em 2010 (H.G.V. OSS, 2011).

As vantagens técnicas do uso do Ecat em materiais cimentícios consiste na atividade pozolânica que incrementa propriedades mecânicas (PACEWSKA *et al.* 1998; PACEWSKA *et al.* 2000; PACEWSKA *et al.* 2002b, PACEWSKA *et al.* 2004; PINTO *et al.*, 2007; DWECK *et al.* 2008, PACEWSKA *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2011; AGREDO *et al.*, 2012a; SILVA *et al.*, 2013 VELÁZQUEZ *et al.* 2014, SORIANO *et al.*, 2015; VELÁZQUEZ *et al.* 2016). O Ecat pode ter atividade pozolânica incrementada após beneficiamentos com processos de moagem (BORRACHERO *et al.* 2002; PAYÁ *et al.* 2003a, 2003b; LIN *et al.*, 2013; PAYÁ *et al.*, 2013; IZQUIERDO *et al.* 2013), purificação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (VAIČIUKYNIENĖ *et al.*, 2015) e calcinação (TSENG *et al.* 2005). De outro modo, quando ocorre o fornecimento de calor ao material contendo Ecat por meio da cura térmica nota-se a aceleração de reações de hidratação e das reações pozolânicas (PAYÁ *et al.*, 2003a;).

Para viabilizar o uso do Ecat visto que o material pode conter contaminantes foram realizados procedimentos de lixiviação para caracterização de toxicidade com resultados divergentes, classificando-o como inerte à perigoso, o que tem sido atribuído a variabilidade da composição do gasóleo processado (GALLY, 2012; GUILHERMINO, 2008, GÓMEZ, 2015; LIN *et al.*, 2011; STRUBINGER *et al.*, 2014; LÓPEZ, 2017). Porém, há um consenso de que quando o Ecat é incorporado em materiais cimentícios, após endurecimento, ocorre o encapsular físico e/ou químico de contaminantes como os metais pesados (GÓMEZ, 2015; AL-JABRI *et al.* 2013; SU *et al.*, 2000, AGREDO *et al.*, 2012 a; LÓPEZ, 2017; RATTANASAK *et al.*, 2001).

Os materiais cimentícios com Ecat foram testados em ambientes de carbonatação em condições atmosféricas ou em processos acelerados (ZORNOZA *et al.*, 2009a), exposição à água do mar (ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013), em soluções de cloretos ou sulfatos (CASTELLANOS, 2014, ALLAHVERDI *et al.*, 2018; SILVA, 2015) e em ciclos de gelo-degelo (CASTELLANOS; 2014). Os resultados destas pesquisas apontam que certos teores de Ecat misturado ao material cimentício podem melhorar a resistência do material à deterioração, porém ainda são poucos

estudos e existem ambientes que foram pouco ou não foram estudados tais como em ambientes com névoa salina e a exposição ao scCO₂.

A carbonatação sucede em diversos ambientes com o dióxido de carbono (CO₂) que acarreta diminuição do pH, despassivação de aço e acréscimo de porosidade ao longo do tempo de exposição do material cimentício. A carbonatação se intensifica condições ambientais controladas (30-40 °C, CO₂ com concentração de 90-100% e umidade relativa do ar em torno de 50-65%), bem como pelo dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) (BERTOS, 2008, SAVIVA, LUDOVÍC, 2016).

O scCO₂ é alcançado em condições de pressão e temperatura acima de 7,28 MPa e 31,20 °C, respectivamente (IPCC, 2005) e pode ocorrer em grandes profundidades devido ao gás natural ou da composição do óleo ou pela ação antrópica quando injetados sobre pressão para recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) ou para o armazenamento subterrâneo (*Carbon Capture & Storage* – CCS) (IPCC, 2005). Vários estudos de avaliação de pastas para cimentação de poços de petróleo ao scCO₂ (ONAN, 1984; SANTRA *et al*, 2009; OMOSEBI, 2016; KUTCHKO *et al.*, 2007; COSTA, 2018; BRANDL *et al.*, 2010).

A utilização do scCO₂ também possibilitou a investigação da captura de CO₂ para conferir propriedades ao material cimentício tais como a diminuição da permeabilidade pelo preenchimento dos poros por CaCO₃, podendo resultar em incremento da resistência à compressão, estabilização de metais e maior durabilidade (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2006, 2007, 2008).

As zonas de névoa salina são ambientes que causam deterioração do material cimentícios por carregar sais contidos na água do mar para construções litorâneas com efeito significativo até 200 m, portanto aumentando a área de exposição (MEIRA *et al.*, 2007,2010, 2017). Os danos ao material cimentícios são mais agressivos em zonas mais próximas ao mar tais como os respingos de maré, cujos principais efeitos são fissuras, destacamento e corrosão de armaduras (LIMA; MORELLI, 2004).

Os estudos de pastas contendo Ecat ao scCO₂ são escassos, encontra-se o estudo de Silva *et al.* (2018), enquanto não há estudos de exposição de materiais contendo Ecat à névoa salina e respingos de maré, somente o estudo de Allaverdi e Madahvan (2013) foi feito simulando variações de maré. Além disso, estes processos de deterioração podem causar a desestabilização de contaminantes contidos no resíduo (BERTOS, 2008), em que não há que façam esta avaliação em materiais com cimentícios contendo o Ecat.

1.1 JUSTIFICATIVA

A geração crescente do Ecat acarreta preocupações principalmente ambientais que podem ser amenizadas com incorporação em materiais cimentícios. No entanto, devido à diversidade de ambientes como névoa salina, respingos de maré e o dióxido de carbono supercrítico, torna-se necessário investigar os efeitos destes ambientes na deterioração do material cimentício contendo Ecat. Além disso, por ser o Ecat um resíduo industrial, a incorporação deste em materiais cimentícios também requer a avaliação da estabilidade de contaminantes antes e após processos de deterioração.

1.2 HIPÓTESES

1.2.1 Hipótese geral

A incorporação do Ecat em pastas como substituto parcial do cimento contribui com o aumento na durabilidade à ambientes agressivos.

1.2.2 Hipóteses específicas

- O teor de Ecat em substituição à massa do cimento incrementa propriedades mecânicas de pastas de cimento com diferentes tipos de cimento, idades e temperatura de cura.
- A exposição a névoa salina e zona de respingos de maré causam menor deterioração em pastas com substituição parcial do cimento por Ecat.
- A exposição ao dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) provoca menor nível de carbonatação em pastas com substituição parcial do cimento por Ecat.
- As pastas com substituição parcial do cimento por Ecat podem estabilizar metais pesados provenientes dos materiais de partida antes e após processos de deterioração com névoa salina e dióxido de carbono supercrítico.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar pastas com substituição parcial do cimento por Ecat expostas em ambientes agressivos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em propriedades mecânicas nas pastas com diferentes tipos de cimento, idade e temperaturas de cura.
- Avaliar a influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em pastas endurecidas após exposição à névoa salina e zonas de respingos de maré.
- Avaliar a influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em pastas endurecidas após exposição ao dióxido de carbono supercrítico.
- Avaliar a estabilização de metais em pastas de cimento endurecidas com diferentes teores de Ecat (em substituição à massa do cimento) antes e após a deterioração com névoa salina e dióxido de carbono supercrítico (scCO₂).

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 1 encontra-se uma introdução sobre a geração do Catalisador de Equilíbrio (Ecat) e estudos sobre aplicações em materiais cimentícios e lacunas sobre durabilidade.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura sobre o processo de hidratação de pastas de cimento.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão de literatura sobre durabilidade de pastas de cimento em processos de carbonatação e estudos sobre os efeitos de íons de sulfatos e cloretos, influência da água do mar e névoa salina.

No capítulo 4 é apresentada uma revisão de literatura sobre o Ecat, o efeito da incorporação do Ecat em matrizes cimentícias e estudo sobre desempenho em ambientes agressivos e estabilização de compostos tóxicos.

No capítulo 5 são apresentados o procedimento experimental e técnicas aplicadas.

No capítulo 6 são apresentados os resultados experimentais e discussões.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

No capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas.

O apêndice apresenta resultados obtidos, levantamento quantitativo de materiais e testes estatísticos.

2 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um material pulverulento que, ao hidratar, adquire propriedades adesivas e coesivas capazes de unir fragmentos de minerais em um aglomerado compacto e possui estabilidade à água após endurecimento (NEVILLE, 2012). A semelhança entre a pasta de cimento enrijecida com uma pedra da ilha *Portland* utilizada em construções civis, na Inglaterra, inspirou ao nome cimento Portland, em 1824, patenteado por Joseph Aspdin (Figura 3) (SHARP, 2006).

Figura 3. Patente de Aspdin (1824).



Fonte: Sharp (2006).

O cimento é principalmente composto por um material produzido com argila, calcário e sílica nomeado de clínquer (BESTED, BARNES, 2002). As matérias primas do clínquer são trituradas, moídas e separadas por granulometria, em seguida, são homogeneizadas (BENSTED; BARNES, 2002). O material homogeneizado passa pela etapa de calcinação em temperaturas em torno de 800-1450 °C é feita em fornos, em sequência resfriados, obtendo o clínquer. Em sequência, o clínquer é moído. A constituição química do clínquer é de CaO (60-70%), SiO₂ (18-22%), Al₂O₃ (4-6%) e Fe₂O₃ (2-4%) e, em menores teores (inferior a 5%), MgO, K₂O, TiO₂, Mn₂O₃ e SO₃ (BENSTED; BARNES, 2002).

O clínquer é composto mineralogicamente por alita ou silicato tricálcico (3CaO.SiO₂), belita ou silicato dicálcico (2CaO.SiO₂), alumina ou aluminato tricálcico (4CaO.Al₂O₃) e browmillerita ou ferroaluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃).

- **Silicato Tricálcico (Ca_3SiO_5 ou C_3S):** esta fase tem rápida hidratação, sendo formada em torno de 1250 °C, após resfriamento rápido da mistura (BENSTED; BARNES, 2002, NEVILLE, 2012), com morfologia de pequenos grãos, equidimensionais e incolores, que possuem estrutura e estabilidade relativa em baixas temperaturas.
- **Silicato Dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S):** Esta fase possui transformações com a temperatura, assumindo a forma $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, em altas temperaturas convertidas para $\beta\text{-C}_2\text{S}$, em torno de 1450°C e sofre rápida inversão para $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, em 670°C, sendo a forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$ comuns em cimentos comerciais (NEVILLE, 2012).
- **Aluminato Tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A):** esta fase não se encontra totalmente pura, pode ser soluções sólidas, transformadas em temperaturas acima de 450 °C em polimorfos, tetragonais (BENSTED; BARNES, 2002)
- **Ferroaluminato Tetracálcico ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ ou C_4AF):** esta fase se apresenta em solução sólida entre as formas C_2F e $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, por convenção é adotada a estequiometria de C_4AF (NEVILLE, 2012). O ferro é fixado principalmente sob condições de oxidação na fase de ferrita de cálcio e alumínio, com estrutura similar à um mineral natural foi chamado de 'brownmillerita'. (BENSTED; BARNES, 2002).

Os percentuais das fases cristalinas do clínquer podem ser estimadas pelos teores de óxidos, utilizando as equações de *Bogue*, Equações (1)-(4), sendo aplicáveis se a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ for superior a 0,64 (OMOSEBI, 2016).

$$\text{C}_3\text{S} = 4,07(\text{CaO}) - 7,60(\text{SiO}_2) - 6,72(\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,43(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2,85(\text{SO}_3) \quad (1)$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2,87(\text{SiO}_2) - 0,75(3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2) \quad (2)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2,65(\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,69(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,04(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (4)$$

Usualmente a mistura das matérias primas pode ser controlada pela composição mineralógica desejada para o clínquer ou pela sua composição química a partir de índices como o fator de saturação de cal (CaO) ou relação de sílica ou alumina (BENSTED; BARNES, 2002).

O cimento Portland pode conter menores percentuais de óxido de magnésio, álcalis e enxofre.

O óxido de magnésio ($\text{MgO} = 0,5$ a $4,0\%$) é limitado pois a forma cristalina conhecida como periclásio possui hidratação lenta em $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com cristais expansivos acarretando tensões e fissuras no material cimentício (CASTELLANOS, 2014)

Os óxidos alcalinos ou álcalis (Na_2O e K_2O) provem das matérias primas do clínquer, encontrados entre 0,5 a 1,3% no cimento, são capazes de reagir com agregados contendo sílica ativa e certos tipos de carbonatos, ocasionando expansões em longo prazo (CASTELLANOS, 2014).

O óxido de enxofre (SO_3), entre 1,0 a 2,0% (CASTELLANOS, 2014), normalmente é ligado a anidrita ou sulfato de cálcio que pode hidratar para bassanita ou gesso hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no clínquer moído (BENSTED; BARNES, 2002). Em teores elevados podem indicar adulterações, além de causar falsa pega e endurecimento súbito do concreto pela hidratação do gesso hemihidratado (NEVILLE, 2012; MEHTA; MONTEIRO, 2008)

Alguns metais pesados podem estar contidos no cimento em quantidades que não causam problemas (BANSTED; BARNES, 2002). O Cr, por exemplo, pode ser oxidado em Cr^{6+} , formando cromato de cálcio, que devido à danos causados a pele, como o eczema, é fortemente limitado, e, em algumas vezes, são adicionados agentes redutores, como os sais de Fe^{2+} . Por isso a adição de diferentes tipos de resíduos ou combustíveis alternativos deve ser controlada pois podem levar a um aumento no teor de metais pesados (BANSTED; BARNES, 2002).

A representação da composição química pode ser simplificada através de notações químicas do cimento (*Cement Chemistry Notation - CCM*) (Quadro 1).

Quadro 1. Notações químicas do cimento.

Sigla	Nomenclatura	Fórmula	Sigla	Nomenclatura	Fórmula
C	Óxido de cálcio	CaO	N	Óxido de sódio	Na_2O
A	Óxido de alumínio	Al_2O_3	H	Água	H_2O
F	Óxido de ferro	Fe_2O_3	f	Monóxido de ferro	FeO
S	Sílica	SiO_2	K	Óxido de potássio	K_2O
T	Óxido de titânio	TiO_2	M	Óxido de magnésio	MgO

Fonte: Taylor (1997).

Os tipos diferentes de cimento Portland são obtidos da mistura do clínquer após moagem com materiais pozolânicos, escórias de alto forno, materiais carbonáticos (*filler*) (NELSON, 1990; TAYLOR, 1997). Os tipos de cimento Portland fabricados no Brasil são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2. Componentes (% em massa) dos diferentes tipos de Cimento Portland no Brasil.

Nomeclatura técnica	Sigla	Classes	Componentes (%)			
			Clinker + gesso	Escória granulada de alto forno (E)	Material pozolânico (Z)	Material carbonático (F)
Comum	CP I	25, 32 ou 40	95-100	0-5		
Comum com adição	CP I-S		90-94	0	0	6-10
Composto	CP II-E		51-94	6-34	0	0-15
	CP II-Z		71-94	0	6-14	0-15
	CP II-F		75-89	0	0	11-25
Alto Forno	CP III		25-65	35-75	0	0-10
Pozolânico	CP IV		45-85	0	15-50	0-10
Alta resistência Inicial*	CP V	ARI	90-100	0	0	0-10
Branco estrutural	CPB	25, 32, 40	75-100	-	-	0-25
Branco não estrutural		-	50-74	-	-	26-50

Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018).

O CPV-ARI possui rápido desenvolvimento de resistência mecânica, pois possui elevada superfície específica e ausência de adições, exceto pelo material carbonático. Os materiais carbonáticos são obtidos da moagem do carbonato de cálcio (CaCO_3), atuam como *filler* e colaboram com a trabalhabilidade em materiais cimentícios (ABCP, 2003). No cimento CPV-ARI RS podem ser adicionados escória granulada de alto forno ou materiais pozolânicos de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018).

Os cimentos ainda podem possuir resistência à sulfatos (RS) para aplicações em ambientes marinhos ou na infraestrutura de esgoto doméstico ou industrial (ABCP, 2003). A NBR 5737 (ABNT, 1992) classificava como cimentos resistentes à sulfatos quando o teor de C3A ($\leq 8\%$) e adições carbonáticas inferiores à 8% e 5%, respectivamente, em relação à massa do cimento; cimentos de alto-forno (CP III) com teor de escória entre 60-70%; Cimento pozolânicos (CP IV) com 25-40% de material pozolânico e cimentos com referências de ensaios de longa duração ou de uso em obras com durabilidade.

Segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018) o cimento resistente à sulfatos deve possuir expansão inferior ou igual a 0,03% quando submersos 56 dias em solução de sulfato de sódio seguindo os procedimentos da NBR 13583 (ABNT, 2014).

Além dos cimentos convencionais, existem cimentos especiais utilizados para formulação de pastas cimentícias para revestimentos de poços de petróleo em

ambientes de alta profundidade, de acordo com a especificação 10 A do Instituto de Petróleo Americano (*American Petroleum Institute- API*) e, no Brasil, pela NBR 9831 (NBR, 2006). Os cimentos especiais para poços de petróleo se diferenciam pela dosagem de água por saco de cimento e finura das partículas (OMOSEBI, 2016; BENSTED, BARNES, 2002; HEWLETT 2004).

Os cimentos são classificados de “A” até “H” de acordo com a profundidade de aplicação e agressividade do meio como comum, média resistência à sulfato (MRS), alta resistência à sulfato (ARS) (condições de pressão e temperatura, presença de sais e fluidos como CO₂ e água), conforme descrito a seguir (API 10A, 2002, OMOSEBI, 2015).

- Classe A (API): comum, profundidades acima de 1830 m;
- Classe B (API): MRS ou ARS, profundidades acima de 1830 m;
- Classe C (API): comum, MSR e ASR, ganho rápido de resistência inicial em profundidades acima de 1830 m;
- Classe D (API): MRS e ARS, para moderada altas pressões e temperaturas, profundidades entre 1830-3048 m;
- Classe E (API): MRS e ARS poços com alta pressão e temperatura e profundidades entre 3048-4270 m;
- Classe F (API): MRS e ARS, utilizado em condições extremas de pressão e temperatura, profundidades entre 3048-4876 m.
- Classe G (API): MRS e ARS em várias profundidades (acima de 2440 m) e temperatura. Pode ser utilizado com aceleradores ou retardadores de pega (enrijecimento do material cimentício);
- Classe H (API): MRS em várias profundidades (acima de 2400 m) e temperatura. Pode ser utilizado com aceleradores ou retardadores de pega (enrijecimento do material cimentício);

A finura *Blaine* dos cimentos Classe G pode variar de 2700-3500 cm²/g e o Classe H de 2200-3000 cm²/g (Hewlett, 2004). Estes cimentos não recebem substâncias como glicol ou acetados que facilitam a moagem do clínquer (ORTIZ, 2012) de modo a evitar a incompatibilidade com aditivos com função de acelerar ou retardar a pega comumente utilizados para adequar-se a diferentes profundidades (NELSON, 1990).

No Brasil, a NBR 9831 (ABNT, 2006) faz o controle dos Cimentos G e Especial para Poços Petrolíferos (CPP). Na Quadro 3 são apresentados os limites de composição química controlados para o cimento G.

Quadro 3. Requisitos da composição química do cimento G de acordo com a NBR 9831 (ABNT, 2006)

Requisitos Químicos		Cimento G – ARS
Óxido de magnésio máx.	MgO	6,0
Trióxido de enxofre	SO ₃	3,0
Perda ao fogo	-	3,0
Resíduo Insolúvel máx.	-	0,75
Cal livre	-	2,0%
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	48-65
Aluminato Tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	3
Concentração do Ferroaluminato tetracálcico + 2x Concentração do aluminato tricálcico. Máx.	4.CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ +2(3CaO.Al ₂ O ₃)	24
Equivalente alcalino total máx.	Na ₂ O _{eq}	0,75

Fonte: Adaptada da NBR 9831 (ABNT, 2006).

a) Material pozolânico

O material pozolânico é constituído basicamente por Al₂O₃ e SiO₂, em menores teores o Fe₂O₃ em estados reativos ou amorfos com elevada superfície específica. Estes materiais podem ser encontrados em jazidas naturais como a cinza vulcânica, pumicida, folhelhos de opalina, cherte, terras diatomáceas calcinadas e argila calcinada, pode ser obtida de um material processado como a cinza de casca de arroz e o metacaulim ou oriunda de resíduos industriais (NEVILLE, 2012).

A reação pozolânica ocorre principalmente com o Ca(OH)₂ liberado durante a hidratação do cimento, em temperaturas ambientes, produzindo o C-S-H, além de compostos similares como o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H) (TAYLOR, 1997). A elevada superfície específica e teores de sílica e/ou alumina reativas são principais responsáveis pela atividade pozolânica do material, sendo que as partículas finas que não reagiram podem contribuir como *filler*.

A atividade pozolânica pode ser incrementada com tratamentos de moagem ou calcinação. O metacaulim, por exemplo, é conhecidamente como material altamente pozolânico, sendo obtido através da calcinação da argila caulinita pura ou refinada, entre 650 °C- 850 °C, posteriormente, moídas até obtenção de superfície específica elevada (entre 700 - 900 m²/kg) (NEVILLE, 2012). A avaliação da pozolanicidade de

um material pode ser feita através de índice de atividade pozolânica (IAP) ou *pozzolanic activity index*, fixação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por termogravimetria ou soluções ácidas com ácido hidro clorídrico e hidróxido de potássio (NEVILLE, 2012).

A atividade pozolânica também pode ser mensurada pelo índice de desenvolvimento de resistência ou *Strength Activity Index* (SAI) conforme a norma C311 (ASTM, 2018), a partir da relação entre a resistência à compressão de uma argamassa de controle (sem Ecat) com outra com substituição de 25% do cimento por pozolana, na mesma idade de cura. Este índice é pode ser utilizado para avaliar materiais cimentícios com teores diferentes de substituição do cimento por pozolana (COSTA e GEADA, 2012)

No Brasil, a NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica os materiais pozolânicos entre pozolanas naturais (N), cinza volante (C) e outras pozolanas (E). Nesta norma, avalia-se requisitos químicos, teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 superiores a 60 ou 90%, aspectos físicos como dimensões das partículas (80% inferior a $45 \mu\text{m}$). A NBR 12653 também indica um índice mecânico similar ao SAI.

A atividade pozolânica pode ser confirmada também por análises térmicas de pastas de cal ou de cimento com substituição parcial do cimento pelo método de correção das curvas termogravimétricas segundo Dweck et al. (2008). Após as correções da curvas com base na massa calcinada do cimento, permite-se verificar o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a formação de C-S-H, C-A-S-H, C-A-H como efeito do material misturado ao cimento (DWECK et al. 2008, 2013; SILVA et al. 2014; 2015).

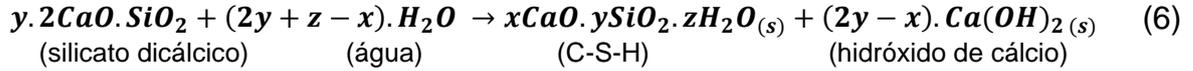
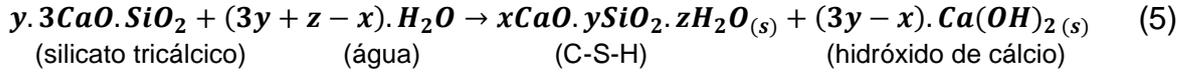
2.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A hidratação de partículas anidras do cimento Portland ocorre de duas formas; a hidratação propriamente dita quando as moléculas de água aderem ao grão de cimento ou quando a água reage com o grão por hidrólise. Usualmente, a hidratação do cimento é entendida como reações de hidrólise (NEVILLE, 2012).

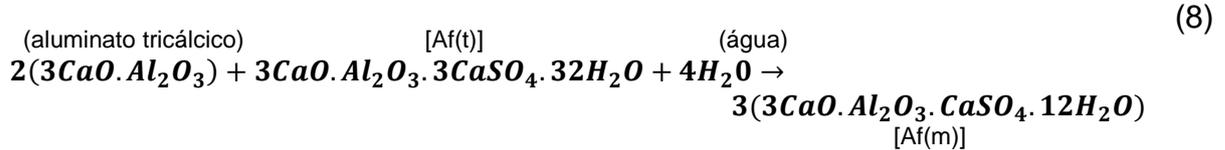
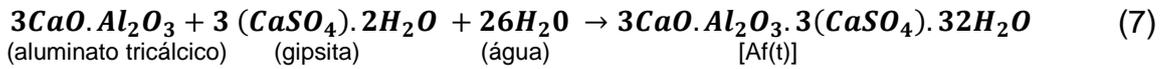
2.2.1 Reações de hidratação

As reações de hidratação ocorrem, em geral, com a presença da gipsita, no entanto, podem ocorrer na ausência desta. A hidratação do silicatos de cálcio [C_3S e C_2S] produzem o C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Equações (5) e (6)], cujas incógnitas x, y e z são

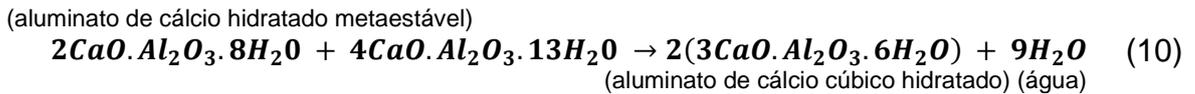
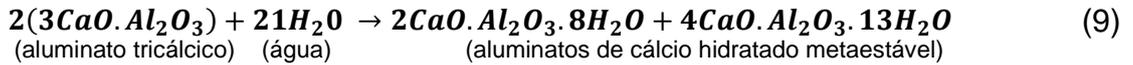
indefinidas para o C-S-H amorfo ou definidas para o C-S-H cristalino (BENSTED e BARNES, 2002; HEWLETT, 2004; OMOSEBI, 2016).



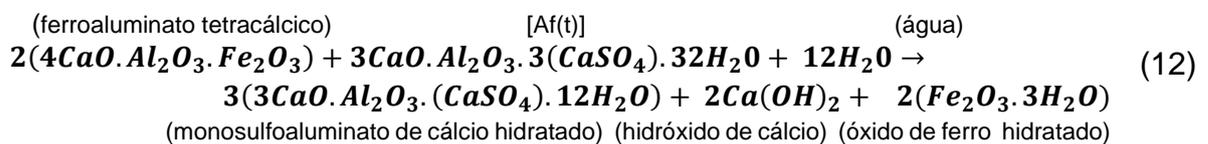
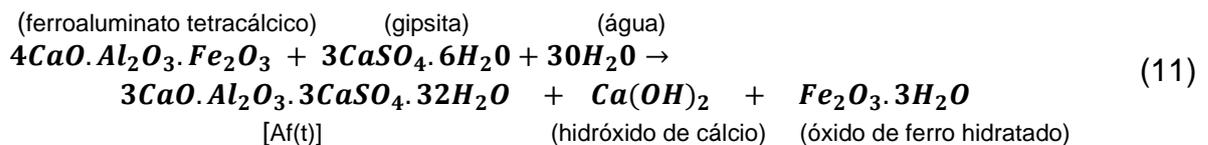
A hidratação do aluminato tricálcico (C₃A) ocorre com a gipsita produz o trissulfoaluminato de cálcio hidratação ou Af(t) [Equação 7]. O Af(t) pode ser convertida em monossulfoaluminato de cálcio hidratado [Af(m)] [Equação (8)] (BENSTED e BARNES, 2002; HEWLETT, 2004; OMOSEBI, 2016).



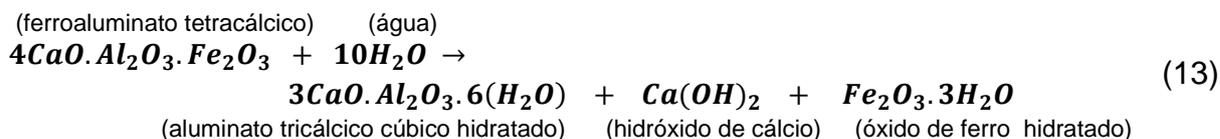
Na ausência da gipsita, a hidratação do C₃A produz o aluminato de cálcio metaestável [Equação (9)], em sequência, perde estabilidade e assume a forma cúbica hidratada, liberando parcialmente a água [Equação (10)] (OMOSEBI, 2016).



A hidratação do ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) possui taxa de hidratação relativamente mais baixa em relação ao C₃A, na presença da gipsita, produz Af(t), óxido de ferro hidratado (Fe₂O₃.3H₂O) e Ca(OH)₂ [Equação (11)]. O Af(t) reage com ferroaluminatos [Equação (12)] produz o Af(m), Ca(OH)₂ e Fe₂O₃.3H₂O (OMOSEBI, 2016).

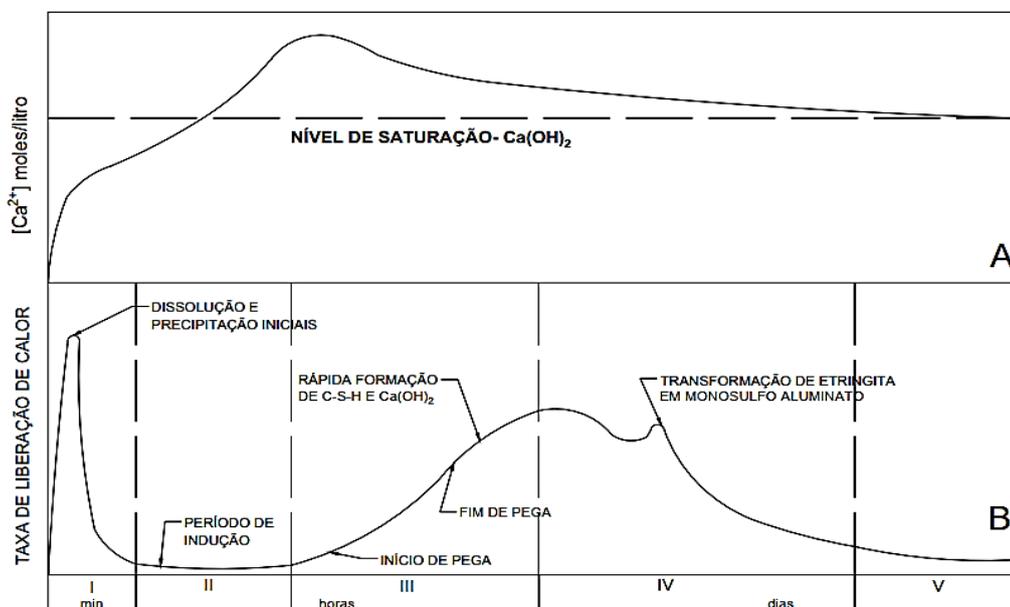


Quando não há a gipsita, a hidratação do C_4AF produz o aluminato tricálcico na forma cúbica hidratada, $Ca(OH)_2$ e $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ [Equação (13)].



A reações de hidratação do cimento Portland liberam calor e íons de cálcio na solução aquosa conforme mostra a evolução da hidratação na Figura 4 (ZAMPIERE, 1989).

Figura 4. Avanço da hidratação (A) Concentração de Ca^{2+} na solução aquosa e (B) Calor liberado durante as hidratações dos grãos anidros do cimento Portland.



Fonte: Zampiere (1989).

No Período I (Estágio Inicial ou de Pré-indução) as partículas do cimento são molhadas, dando início a reações exotérmicas e a dissolução de sulfatos alcalinos e sulfato de cálcio, liberando íons na solução aquosa (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-}). A hidratação do sulfato hemi-hidratado para dihidratado por contribuir para liberação de calor (QUARCIONI, 2008). As fases C_3A e C_4AF reagem com íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} resultando em gel amorfo rico em aluminato, surgem cristais de trissulfoaluminato de cálcio hidratado $[Af(t)]$ revestindo os grãos anidros. A hidratação do C_3S produz o C-S-H e hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ (QUARCIONI, 2008).

No Período II (Indução ou Dormência) ocorre a precipitação do Af(t) e, em menor escala, o C-S-H. Os grãos anidros do cimento são envolvidos por íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , conseqüentemente, impedindo o contato com a solução aquosa (KADRI; DUVAL, 2002; QUARCIONI, 2008). Segundo Betioli (2007) a formação de gel ao redor da partícula de cimento pode criar uma barreira que retarda as reações entre as fases anidras e a solução aquosa.

A concentração de íons (Ca^+ , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^-) aumenta na solução aquosa. Os íons (Ca^+ , OH^-) são liberados não linearmente até a supersaturação e precipitação, que pode ser influenciado pela relação água/cimento, finura do cimento e o tamanho do cristal C_3S (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983; QUARCIONI, 2008). Nesta etapa, sucede a diminuição da taxa de evolução do calor com tempo de duração de 30 min a 3 h, sendo delimitado quando a camada de gel é desfeita ou se torna permeável à difusão iônica.

No Período III (Aceleração) sucede a predominância do mecanismo de dissolução-precipitação causado pela supersaturação iônica e formação rápida do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a ocorrência do fenômeno de pega do cimento. Neste estágio ocorre a máxima liberação do calor pelo C_3S , então a concentração de Ca^{+2} diminui gradualmente na solução aquosa e a taxa de liberação de calor é reduzida (QUARCIONI, 2008).

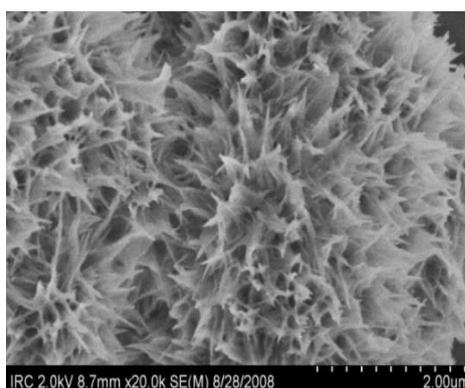
No **Período IV** (Desaceleração) a taxa de calor liberado diminui gradualmente, bem como a concentração de íons na solução aquosa, ocorrendo o recobrimento de grãos anidros do cimento (KADRI; DUVAL, 2002; QUARCIONI, 2008). A difusão iônica é controlada, um ombro a 16h pode surgir um pico pela formação do Af(t) quando o cimento possui acima de 12% de C_3A . Após 24 h, C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são formados por reações lentas.

No **Período V** (Estágio final) pode surgir um novo ombro no pico pela hidratação da fase ferrita ou conversão da fase AF(t) em AF(m) (EMOTO, 2007; QUARCIONI, 2008). Nesta fase, os espaços anteriormente ocupados pela água são preenchidos pelos produtos de hidratação e o prosseguimento das reações ocorrem por reações topoquímicas (TAYLOR, 1997). A reação topoquímica ocorre diretamente na superfície do cimento anidro, sem que os compostos entrem em dissolução (METHA; MONTEIRO, 2008).

2.2.1.1 Microestrutura da pasta de cimento endurecida

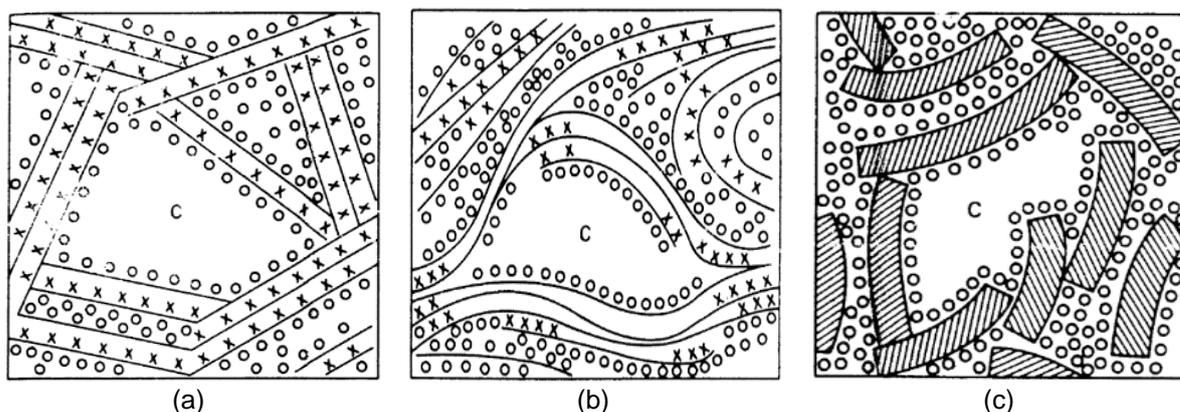
Em temperaturas inferiores a 100 °C, o C-S-H é predominante amorfo, ocupando 50-60% do volume sólido da pasta. A morfologia do C-S-H pode ser constituída de fibras como é visto na Figura 5. A nanoestrutura do C-S-H é apresentada em alguns modelos na Figura 6.

Figura 5. Morfologia do C-S-H por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).



Fonte: Alizadeh (2011).

Figura 6. Modelos do C-S-H: (a) Powers-Brunauer; (b) Feldman-Sereda; (c) Munich.



Fonte: Jennings et al. (1996)

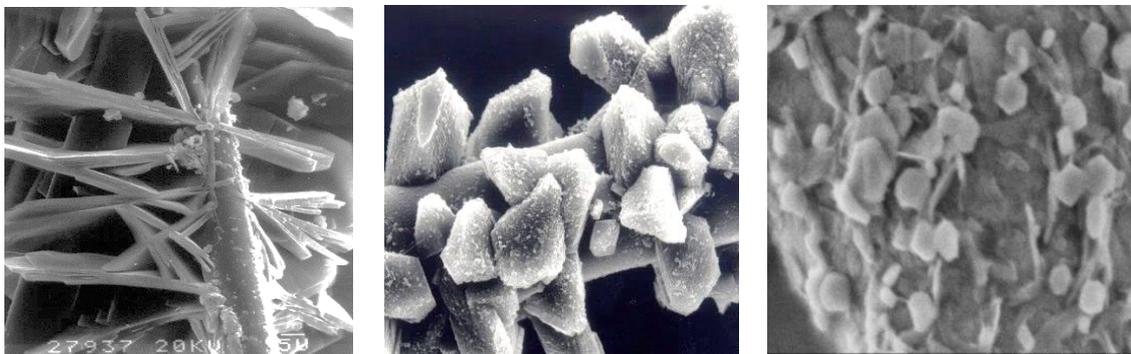
No modelo de Powers-Brunauer, em 1946, [Figura 6 (a)], o C-S-H possui estrutura constituída de camadas com área superficial em torno de 100 a 700 m²/g e distância sólido-sólido (poros) em aproximadamente 18 Å (Ångström) ou 1,8 nm (NEVILLE, 2012; TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

No modelo de Feldman-Sereda, criado em 1970, [Figura 6 (b)], representa o C-S-H é composto por arranjo irregular ou camadas duplas aleatoriamente dispostas,

com espaços interlamelares de diferentes formatos e tamanhos (MEHTA; MONTEIRO, 2008). O modelo de Munich [Figura 6 (c)], desenvolvido em 1992, concebe a estrutura do C-S-H em uma rede tridimensional de partículas com tamanho coloidal (xerogel) (JENNINGS et al., 1996).

O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corresponde à cerca de 20,0%-25,0% do volume sólido da pasta, com morfologia prismática hexagonal que pode variar com o espaço disponível para cristalização, temperatura de cura e impurezas (MEHTA; MONTEIRO, 2008), conforme mostra a Figura 7.

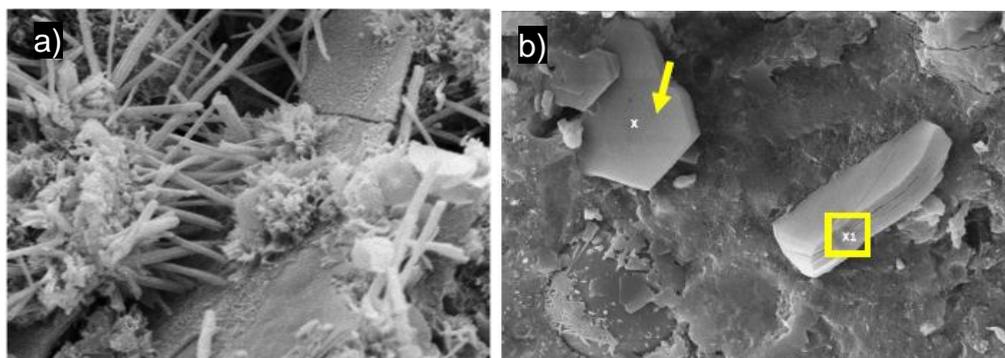
Figura 7. Morfologias do hidróxido de cálcio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Fonte: Alizadeh (2011).

Nos estágios iniciais da hidratação, a relação sulfato/alumina da solução cimento-água favorece a formação de AF(t) em morfologia acicular, Figura 8 (a), porém, quando a concentração de sulfatos diminui ocorre a conversão para o A(fm) Figura 8 (b).

Figura 8. Micrografia mostrando a forma acicular da etringita [Af(t)] em formato de agulhas (a) e monossulfatoaluminato tetracálcico Af(m) (b).



Fonte: (a) Alizadeh (2011) (b) DE MELO (2010)

O Af(t,m) compõem, geralmente, 15-20% do volume sólido da pasta de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Estas fases podem conter impurezas na estrutura devido à substituição parcial do Al pelo Fe ou do SO_4^{2-} por outros ânions (ZAMPIERE, 1989). Também podem ser encontrados no cimento o carbonato de cálcio (CaCO_3), na forma escalonoédrica ou romboédrica (DOMINGO et al., 2004), oriundo de reações entre Ca(OH)_2 com o CO_2 atmosférico (BERTOS, 2008) ou proveniente do material carbonático contido no cimento.

Os grãos anidros residuais podem ser encontrados pela ausência de água para hidratação, devido à diversos fatores como a baixa relação água/cimento, absorção por adições minerais, evaporação, revestimento de grãos anidros por produtos de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Estes grãos residuais do cimento podem hidratar após longos períodos, resultando em acréscimo na resistência mecânica da pasta cimentícia e na densidade (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Na microestrutura da pasta cimentícia existem espaços vazios na estrutura do C-S-H conhecidos como espaços interlamelares (<0,5 nm) estimados em 28% do volume da pasta de cimento endurecida, microporos entre 0,5 nm a 2,5 nm (CAMPITELI, 1987). Os vazios capilares grandes (10 μm a 50 nm), médios ou mesoporos (50 nm a 10 nm) e pequenos (10 nm a 2,5 nm) (CAMPITELI, 1987). Os poros capilares possuem dimensões variáveis com o tipo de cimento, relação água/cimento e temperatura durante a cura (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os macroporos (>50 nm) surgem da incorporação de ar, durante a mistura, falhas no adensamento, com morfologia geralmente esférica e dimensões entre 50-200 μm até 3 mm (MEHTA; MONTEIRO, 2008). O excesso de macroporos podem diminuir a resistência mecânica e aumentar a permeabilidade da pasta de cimento.

Os macroporos podem conter água livre, ou seja, sem interação entre a superfície sólida das fases e as moléculas da água (MEHTA; MONTEIRO, 2008). A água capilar tem interação com os compostos cimentícios por ligações de hidrogênio. Em regiões mais próximas à fase do cimento a água pode estar adsorvida, ou seja, fisicamente retida em até seis camadas de moléculas (15 Å) por ligações de hidrogênio. A água capilar e adsorvida pode causar a retração ao ser liberada da pasta de cimento por secagem (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

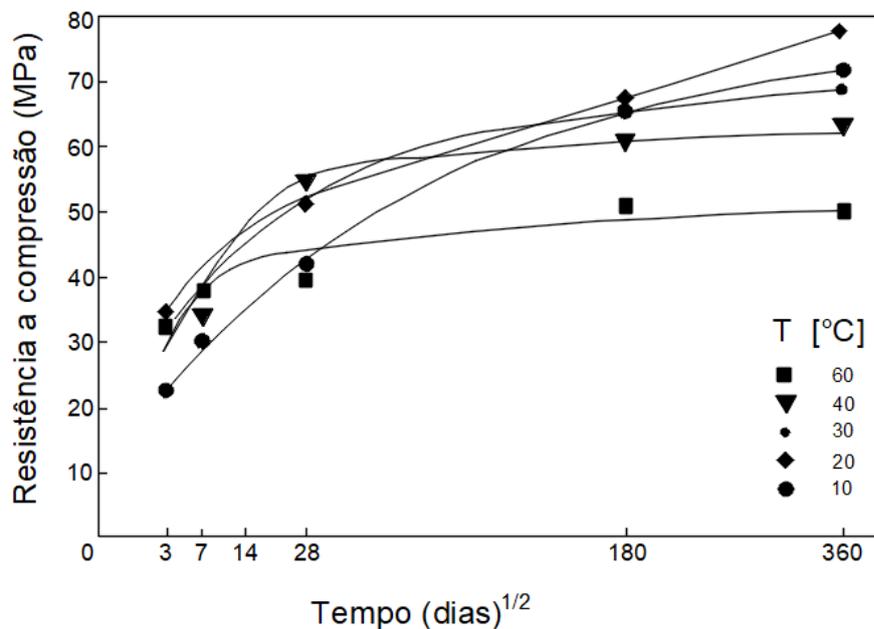
A água interlamelar consiste em uma monomolécula entre camadas do C-S-H e possui forte interação por ligações de hidrogênio que pode ser removida por forte secagem (U.R. <11%). Por fim, a água pode ser encontrada combinada quimicamente

aos compostos cimentícios, sendo removida por aquecimento com a decomposição dos compostos cimentícios (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

2.2.1.2 Influência da temperatura na hidratação do cimento Portland

O acréscimo na temperatura durante a cura pode acelerar as reações de hidratação, assim como as reações pozolânicas (TAYLOR, 1997). Um exemplo do desenvolvimento de resistência mecânica em relação ao tempo e temperatura de cura são apresentadas na Figura 9.

Figura 9. Desenvolvimento de resistência à compressão de pastas em diferentes temperaturas de cura.



Fonte: Adaptado de Escalante-Garcia e Sharp (1998).

O acréscimo na temperatura provoca a liberação da água quimicamente combinada ao C-S-H, bem como do Af(t), quando é convertido para a forma Af(m) com menos água quimicamente combinada (LOTHENBACH *et al.*, 2008, ROCHA, 2015). Em curas em temperaturas entre 10- 20 °C, a fase Af(t) possui estabilidade por longos períodos, porém são dissolvidas em temperaturas em torno de 50 °C, convertendo-se em Af(m) ou reduzindo o tamanho do cristal (LOTHENBACH *et al.*, 2007; ROCHA, 2015).

Evidencia-se na Figura 9 que em idades até 28 dias de cura em temperaturas entre 30-40 °C tem similar desenvolvimento de resistência à compressão. Entretanto, a cura 60 °C apresentou menores valores de resistência à compressão em idades

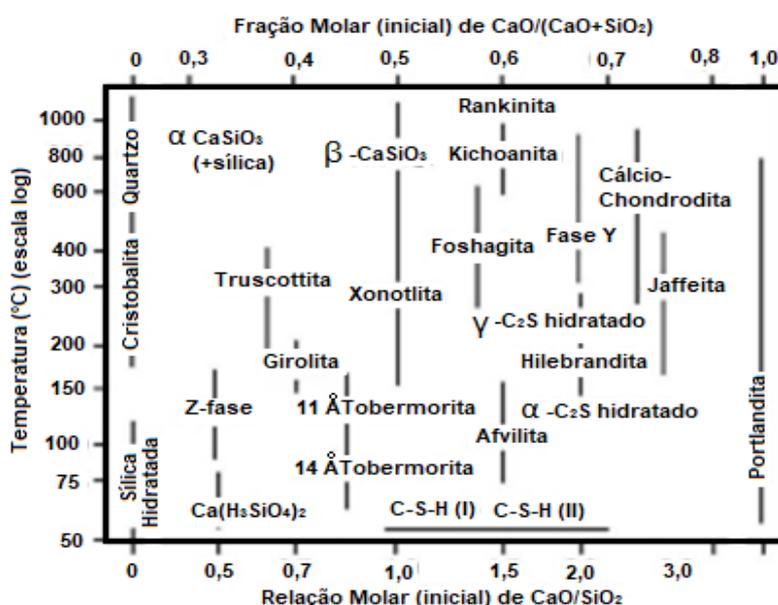
mais avançadas. De acordo com Escalante-Garcia e Sharp (1998) houve menor grau de hidratação, ou seja, maior percentagem de grãos anidros, de pastas cimentícias curadas entre 40-60 °C, em relação as pastas curadas em 10-30 °C, assim como ocorre a tendência de diminuição da razão CaO/SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ e aumento na relação SO_3/CaO em curas com alta temperatura.

2.2.1.3 Estruturas cristalinas do C-S-H: Influência da temperatura, pressão e relação CaO/SiO_2 .

O C-S-H pode conter estruturas cristalinas conforme mostra a Figura 10, sendo influenciada pela temperatura, razão molar CaO/SiO_2 e, em menor escala, pela pressão (LUKE, 2004). Com o aumento da temperatura ($T > 100$ °C) algumas fases cristalinas do C-S-H podem aumentar a porosidade e reduzir à resistência mecânica, sofrendo o fenômeno de retrogressão que pode ser revertido em maiores tempos de hidratação (BENSTED, 1995; LUKE, 2004; MÉDUCIN *et al.*, 2007; SCHERER *et al.*, 2005).

O diagrama apresentado na Figura 10 mostra diferentes fases cristalinas do C-S-H, em relação à temperatura, fração molar inicial $[\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{SiO}_2)]$ e razão molar CaO/SiO_2 . A estequiometria e volume molar de estruturas cristalinas do C-S-H encontram-se no Quadro 4 a partir da fórmula geral do C-S-H, $(\text{CaO})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$.

Figura 10. Condições de formação de fases cristalinas do C-S-H.



Fonte: Adaptado de Taylor (1997).

Quadro 4. Fases cristalinas do C-S-H, volume molar e relação C/S (*Mineralogical Society of America*, 2008).

FASE	Fórmula química (CaO)x.(SiO ₂)y.(H ₂ O)z	Vol. Molar (cm ³ /mol)	Relação CaO/SiO ₂
Truscottita	Ca ₁₂ Mn ₂ ²⁺ Si ₂₄ O ₅₈ (OH) ₈ 2(H ₂ O)	931,1	
Girolita	(CaO)2.(SiO ₂)3.(H ₂ O)2.5	1.308,8	
Tobermorita- C-S-H (I)	Ca _{4,3} Si _{5,5} Al _{0,5} O ₁₆ (OH) ₂ .4(H ₂ O)	282,1	≤1,0
Jennita- C-S-H (II)	Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ .8(H ₂ O)	464,4	
Xonotlita	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	263,8	
Foshagita	Ca ₄ Si ₃ O ₉ (OH) ₂	154,2	
Afvilita	3(CaO).2(SiO ₂).3(H ₂ O)	121,4	
Kilchoanita	Ca ₃ (Si ₂ O ₇)	96,1	
Rankinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇	95,8	≥1,0
Hillebrandita	Ca ₆ Si ₃ O ₉ (OH) ₆	211,4	
Cálcio-Chondrodita	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) _{1,5} F _{0,5}	145,7	
Jaffeita	Ca ₄ (Si ₃ O ₇)(OH) ₆	196,0	

Fonte: Ortiz (2012).

3 DETERIORAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS EM AMBIENTES AGRESSIVOS

O material durável é capaz de conservar propriedades físicas, químicas, mecânicas e estéticas quando exposto a um determinado ambiente. O conceito de Vida Útil (VU) é definido pela NBR 15575 (ABNT, 2013) como o tempo em que um elemento construtivo cumpre a função para as quais foram projetados e construídos, considerando serviços de manutenções. Em estruturas de concreto, por exemplo, espera-se um tempo de vida útil mínimo de 50 anos.

Para garantir a durabilidade o material precisa resistir ao intemperismo, reações químicas, agentes físicos ou deterioração mecânica que normalmente interagem e podem causar danos repentinos. Segundo Neville (2012) o material cimentícios é permite a movimentação de íons agressivos devido à porosidade e permeabilidade pelos mecanismos abaixo:

- **Permeabilidade:** O fluido se movimenta pelo material cimentício quando existe um diferencial de pressão.
- **Difusão:** É o movimento do fluido por diferencial de concentração. A difusão de gases (O_2 , CO_2) pode ocorrer em espaços preenchidos com água com velocidade de 104 a 105 vezes menor que em ar. A difusão pode ser reduzida com a idade de hidratação devido ao refinamento dos poros. A difusão do vapor de água pode ocorrer com o diferencial de umidade em lados opostos do material. Gases, íons cloreto e sulfato podem se mover por difusão na água dos poros. A difusão iônica é mais eficaz quando poros da pasta de cimento endurecida estão saturados ou parcialmente saturados.
- **Sorção:** É o movimento capilar nos poros do material e não ocorre quando o material se encontra totalmente seco ou saturado.

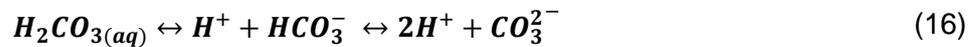
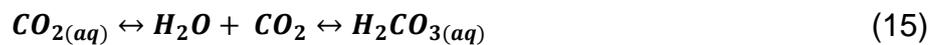
Dentre as formas de deterioração do material cimentício, Taylor (1997) indica como mais recorrentes à carbonatação, contato com a água do mar contendo íons de cloreto e sulfato ou ataque em ambiente rico em sulfato.

3.1.1 Mecanismo da carbonatação da pasta cimentícia em condições atmosféricas

A carbonatação é um fenômeno natural de deterioração ou alteração de propriedades físico-químicas da matriz cimentícia resultante de reações das principais fases hidratadas do cimento com o CO_2 presente na atmosfera. O mecanismo de reação inicia-se com o ingresso e solvatação do CO_2 na água [Equação (14)] contida

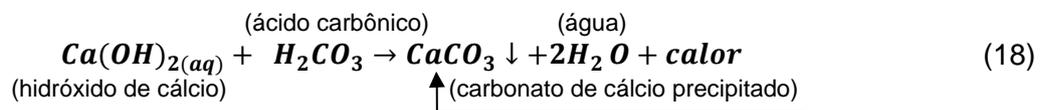
nos poros do material cimentício. A solvatação do CO₂ produz ácido carbônico, Equação (15), em um processo exotérmico, ou seja, ocorre liberando calor em torno de 669,9 J/mol (BERTOS *et al.*, 2004).

O ácido carbônico é convertido quase instantaneamente em íons H⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻ [Equações (16) e (17)] (KUTCHKO *et al.* 2007; SANTRA *et al.*, 2009). Simultaneamente, o meio reduz concentrações de OH⁻, a solução porosa decresce o pH inicial de 11 para 8 (BERTOS *et al.*, 2004).

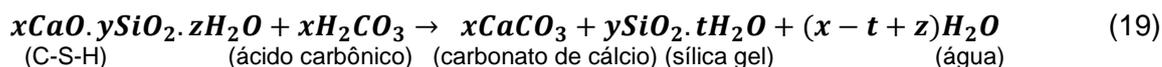


A velocidade da solvatação determina a taxa de carbonatação, em condições atmosféricas, ocorre lentamente, contudo pode ser influenciado por pressão, temperatura e presença de íons dissolvidos na solução porosa tais como álcalis (SANTRA *et al.*, 2009). O desequilíbrio iônico da solução porosa provoca a dissolução e extração de íons Ca²⁺ de camadas interiores, com alta alcalinidade, em direção às camadas externas ou superficiais (PAULETTI, 2009).

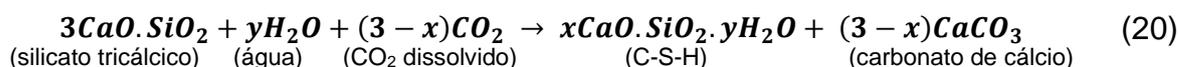
Inicialmente os íons Ca²⁺ são providos, principalmente, por meio da dissolução do Ca(OH)₂ que causa a precipitação do carbonato de cálcio (CaCO₃), liberando água e calor [Equação (18)] (SHORT *et al.*; 2001; KUTCHKO *et al.*, 2007, GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007, ŠAVIJA, LUKOVIC, 2016).



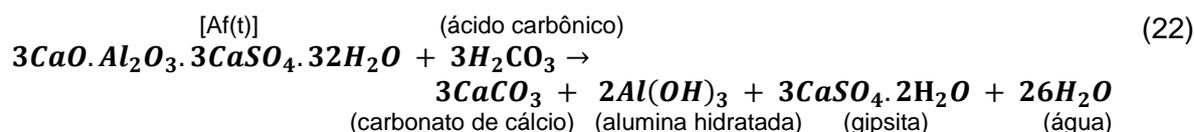
Com a redução ou esgotamento do Ca(OH)₂, ocorre a descalcificação do C-S-H, Af(t,m) e fases residuais do cimento anidro (C₃S ou C₂S) (NEVILLE,1996; BERTOS, 2007; SHORT *et al.*, 2001, ŠAVIJA, LUKOVIC, 2016). A reação de carbonatação do C-S-H resulta na formação do gel de sílica polimerizado [ySiO₂.tH₂O] e CaCO₃ [Equação (19)] (URBONAS; HEINZ, 2011; LESTI *et al.* 2013; PAYÁ *et al.* 2009; SANTRA *et al.*, 2009).



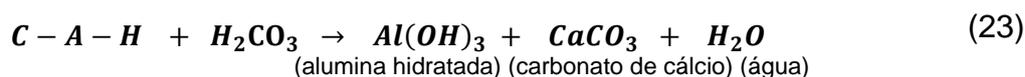
As fases anidras (C₂S e C₃S) também são vulneráveis à carbonatação, primeiro sucede a hidratação e, simultaneamente, o C-S-H e Ca(OH)₂ são carbonatados [Equação (20)] (BERTOS *et al.*, 2004). A carbonatação secundária ocorre com o C-S-H produzido pela hidratação de grãos anidros conforme a Equação (21) (LANGE *et al.*, 1996; BERTOS *et al.*, 2004).



A reação de carbonatação do Af(t) produz o CaCO₃, gipsita, além de liberar água e calor (Equação (22)), similarmente ocorre com o Af(m) (URBONAS; HEINZ, 2001).



As fases aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) também sofrem a carbonatação, produzindo a alumina hidratada, CaCO₃, liberando água e calor [Equação (23)] (PAYÁ *et al.*, 2009).



O preenchimento de poros pelo CaCO₃ cujo volume molar é superior ao Ca(OH)₂ pode aumentar a densidade da pasta de cimento, a resistência mecânica e dureza, enquanto a permeabilidade é reduzida (SEATTA *et al.*, 1993; BERTOS *et al.*, 2004; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2006, 2007, 2008; FARAH *et al.*, 2013). A carbonatação também pode produzir o carbonato de sódio, carbonato de potássio e aluminato hidratado descalcificado.

Em estágios avançados da carbonatação, devido ao esgotamento do cálcio dos compostos cimentícios, o ácido carbônico reage com o CaCO₃ convertendo-o em bicarbonato de cálcio [Ca(HCO₃)₂], segundo a Equação (24) (KUTCHKO *et al.*, 2007; SANTRA *et al.*, 2009; ABID *et al.*, 2015). O bicarbonato de cálcio é um composto

solúvel que pode ser lixiviado da solução porosa [Equação (25)] pela ação de água de chuvas ou umidade relativa do ar.



À medida que o Ca^{2+} é lixiviado da matriz cimentícia o bicarbonato de cálcio torna a microestrutura da pasta porosa e permeável em detrimento de propriedades mecânicas e de durabilidade (SANTRA, 2009).

3.1.1 Fatores que influenciam na carbonatação de pastas cimentícias

Os fatores ambientais tais como concentração do CO_2 , pressão parcial, temperatura, pressão ou umidade podem aumentar a intensidade da carbonatação. Segundo Neville (2012) e Pauletti (2004) a presença de agregados graúdos podem interferir na análise da frente de carbonatação.

De acordo com Pauletti (2004) Šavija, Luković (2016) e Bertos (2008) a carbonatação pode ser intensificada, com fatores como umidade relativa (50-70%), concentrações elevadas de CO_2 (90-100%) pressão parcial do CO_2 e temperatura 30-40 °C. Os ensaios em condições aceleradas podem ter durações variáveis (7-195 dias) (PAULETTI, 2004).

Phung *et al.* (2015, 2016) estudaram ciclos de exposição ao CO_2 , que resultaram em aumento significativo de carbonatação em comparação à exposição contínua, pois ocorre evita-se a saturação de água dos poros e reestabelecendo as passagens para o CO_2 . Castellote *et al.* (2009) observaram diferentes microestruturas a depender da concentração de CO_2 , concluindo que a concentração de 3% de CO_2 é a condição que mais se aproxima da condição atmosférica.

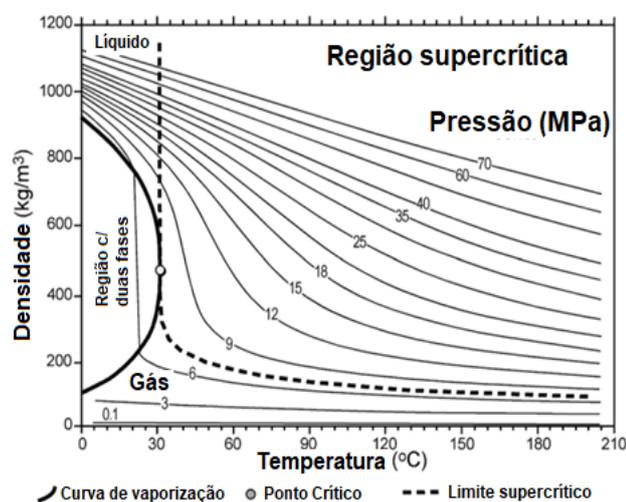
De acordo Šavija e Luković (2016) os estudos de carbonatação podem ser empregados na forma ativa ou passiva. A passiva para estudar efeitos negativos da carbonatação em materiais cimentícios como diminuição do pH, aumento de porosidade, enquanto a forma ativa é realizada para conferir propriedades ao material a partir da captura do CO_2 , tais como a diminuição da permeabilidade e aumento da durabilidade e estabilização de metais. Na maioria dos casos, os ensaios são feitos

de forma acelerada, entre estas técnicas, recentemente tem sido utilizado a exposição do material cimentício ao dióxido de carbono supercrítico (scCO₂).

3.1.2 Processo de carbonatação de pastas de cimento com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂)

A dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) é atingido quando a pressão e temperatura são superiores à 7,28 MPa e 31,2 °C, respectivamente. Como consequência, a densidade do CO₂ (Figura 11).

Figura 11. Variação da densidade do CO₂ em função da temperatura e pressão.



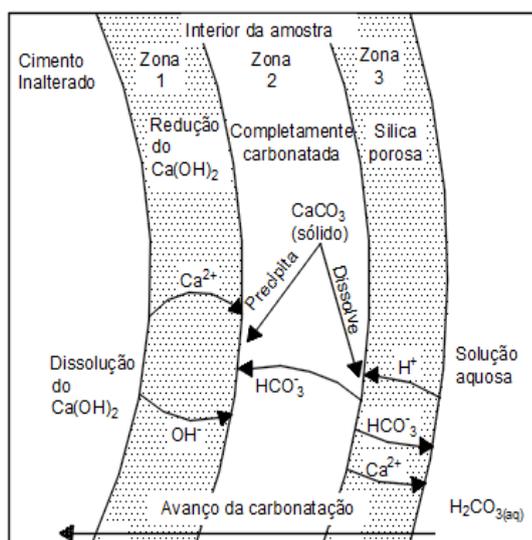
Fonte: (Bachu, 2003) Adaptado de IPCC (2005).

O scCO₂ possui alta mobilidade sendo capaz de permear com facilidade os microporos de rochas e materiais cimentícios (NORDBOTTEN *et al.*, 2005). A densidade do scCO₂ em um valor próximo à da água, diminui a energia crítica para vencer a tensão superficial, aumentando a solubilidade, então, maiores concentrações de ácido carbônico são produzidas. Relata-se que o ácido carbônico formado é relativamente forte, diminuindo o pH da solução aquosa de 11 para aproximadamente 3 (URBONAS *et al.*, 2016).

A carbonatação com dióxido de carbono supercrítico pode ocorrer em ambientes saturados ou não com água. Na ausência de água, o sistema reativo é composto por três fases: o CO₂, no estado supercrítico, a água (H₂O) presente nos poros, e o Ca(OH)₂ e compostos cimentícios constituindo a fase sólida (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

O mecanismo da carbonatação com scCO_2 formam zonas com características distintas nas pastas representado na Figura 12.

Figura 12. Mecanismo de reação da solução aquosa de ácido carbônico e matriz cimentícia.



Fonte: Adaptado de Kutcho *et al.* (2007).

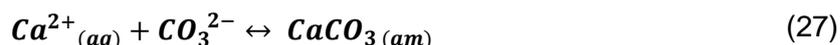
De acordo com a Figura 12, Kutcho *et al.* (2007) são observáveis três zonas nas pastas de cimento durante a carbonatação com scCO_2 .

Na **Zona 3**, em constante exposição ao scCO_2 ou ao ácido carbônico, ocorre maior nível de deterioração, na qual ocorre a bicarbonatação e lixiviação dos íons carbonatos ou bicarbonatos com acréscimo de porosidade e decréscimo da densidade da pasta. A **Zona 2** é completamente carbonatada pelo preenchimento de poros por CaCO_3 , incremento da densidade da pasta. Nesta zona sucede o avanço da frente da carbonatação. A **Zona 1** é caracterizada pelo aumento de porosidade, devido ao fornecimento de íons de cálcio, enquanto, na fronteira da **Zona 3**, sucede a dissolução e lixiviação de íons carbonatos.

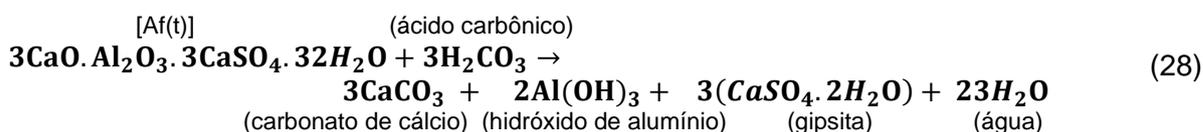
As reações de carbonatação da pasta em condição supercrítica iniciam com a solvatação do scCO_2 na água dos poros rapidamente liberam íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) (URBONAS *et al.*, 2016). A reação do ácido carbônico é cineticamente favorecida com o Ca(OH)_2 [Equação (26)], contudo, a dissolução do Ca(OH)_2 é inibida ou torna-se muito lenta pois a superfície cristalina desta fase é revestida pela grande quantidade de CaCO_3 em cristais isométricos em escala nanométrica (GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).



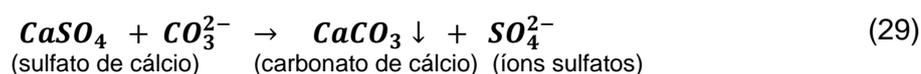
O CaCO_3 com estrutura trigonal ou calcita e o amorfo [Equação (27)] são precipitados em estágios iniciais devido à altas concentrações de Ca^{2+} e íons carbonato [CO_3^{2-}] no meio aquoso. CaCO_3 amorfo tende a ser convertido rapidamente para calcita (HIDALGO *et al.*, 2007; GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).



A carbonatação do Af(t,m) [Equação (28)] (URBONAS *et al.*, 2016) pode ocorrer antes do Ca(OH)_2 ser esgotado, pois a dissolução desta fase tem início em pH de aproximadamente 10,5 (AL-KADHIMI *et al.*, 1996; SHORT, 2001), liberando íons de Fe^{3+} e Al^{3+} que podem ser lixiviados na pasta de cimento (LÉCOLIER *et al.*, 2007).



O sulfato de cálcio reage com íon carbonato [Equação (29)], em soluções porosas com alta alcalinidade, formando íons de sulfatos. O sulfato proveniente da carbonatação do Af(t) ou da gipsita, age como contra-íon para os íons metais-alcalinos (URBONAS *et al.*, 2016).

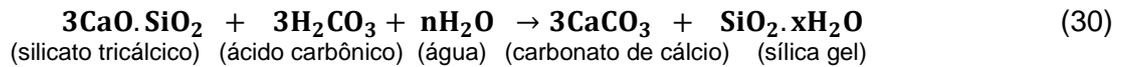


O C-S-H é descalcificado similar ao apresentado na Equação (19) (HIDALGO *et al.*, 2007; PURNELL *et al.*, 2001a,b), no entanto tende a formar um gel de sílica com estruturas geopoliméricas [$(\text{SiO}_2)_n$] (PEIYU *et al.*, 2007) que tende a reter os produtos da carbonatação na microestrutura da pasta.

O alumínio tetraédrico e/ou hexagonal pode ser incorporado nas fases C-S-H ou C-A-S-H que adquirem estruturas poliméricas Si–O–Si ou Si–O–Al, similar a aluminossilicatos naturais [Al-Tobermorita e Si-Hidrogenada] (HIDALGO *et al.*, 2007). URBONAS *et al.* (2016) constataram a ausência de fase cristalina do alumínio nas pastas carbonatadas por difratometria de raios-X.

A reação de carbonatação pode ocorrer de forma intensa com grãos anidros do cimento, sendo hidratados e em seguida, sendo completamente descalcificado,

formando o gel de sílica altamente polimerizado [Equação (30)] (AL-KADHIMI *et al.*, 1996; SHORT, 2001; URBONAS; HEINZ, 2011).



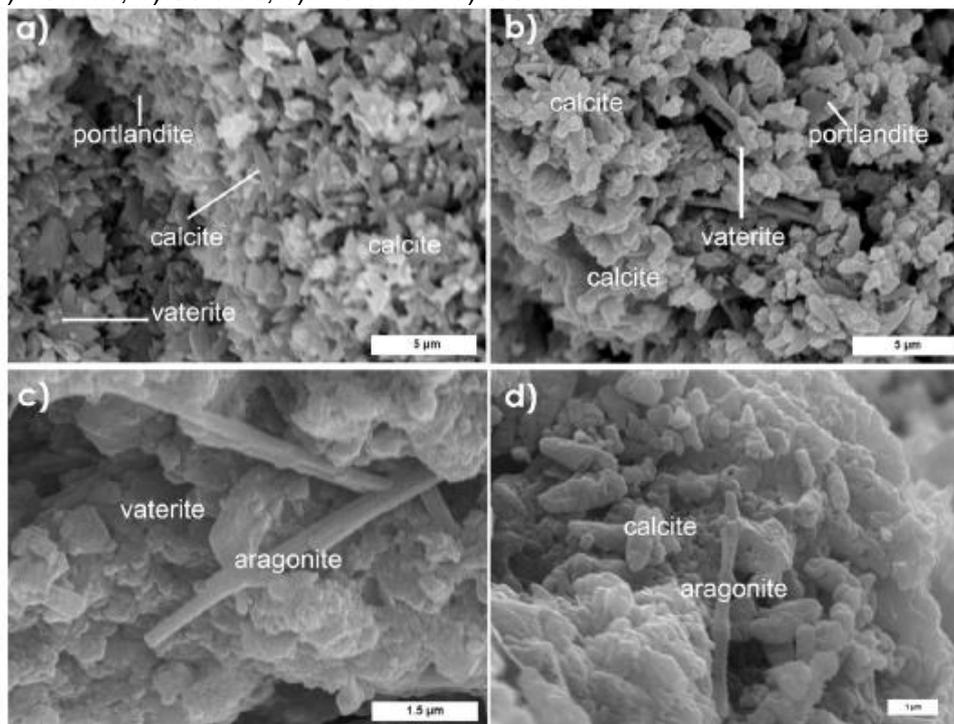
O CaCO₃ precipitado rapidamente e em grandes quantidades ocupa poros da pasta, tornando-a mais densa e menos permeável, em pouco tempo de exposição. Em consequência das reações rápidas entre o scCO₂ com a matriz cimentícia, a etapa da bicarbonatação é acelerada [Equação (31)] (LESTI *et al.*, 2013). O bicarbonato de cálcio pode também reagir com Ca(OH)₂ formando CaCO₃ e água [Equação (32)] (RIMMELÉ *et al.*, 2008).



As reações de carbonatação com scCO₂ extraem à água combinada, fornecendo meio para solvatação do CO₂, ou também pode ser vaporizada pelo calor das reações e ser expulsa dos poros (URBONAS *et al.*, 2016). A completa descalcificação do C-S-H produz sílica gel com porosidade relativamente superior a nível nanométrico comparado ao C-S-H (SHORT *et al.*, 2004; GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007). O CaCO₃ com estrutura da calcita, vaterita e aragonita são apresentados na Figura 13.

O CaCO₃ forma-se como calcita, mais estável, em regiões onde a razão CaO/SiO₂ tem valores entre 1,6-1,7, abaixo desta, formam-se a vaterita e aragonita. A relação CaO/SiO₂ é reduzida devido à intensidade da carbonatação ou em zonas de transição entre pasta e grãos de adições minerais ou pozzolânicas que não reagiram (HIDALGO *et al.*, 2007; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

Figura 13. Micrografias do CaCO_3 na forma da calcita (*calcite*), vaterita (*vaterite*) e aragonita (*aragonite*) após carbonatação acelerada de argamassa com cal e areia normal em câmara durante a) 28 dias; b) 90 dias; c) 120 dias e d) 180 dias.



Fonte: Ergenç e Fort (2018).

3.1.3 Fatores que influenciam na carbonatação com scCO_2 de pastas de cimento

A solubilidade do scCO_2 em água é responsável pela formação de ácido carbônico, sendo influenciada pela condição de pressão e temperatura conforme mostra a Tabela 1 e na Figura 14 na forma de um ábaco.

Tabela 1. Solubilidade do CO_2 em água $y \cdot 10^2$ (fração molar).

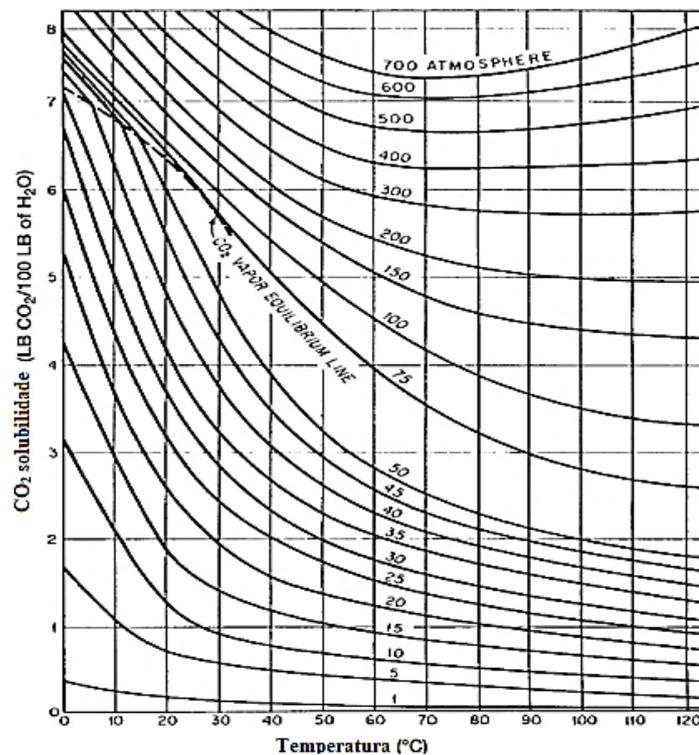
T(°C)	P(MPa)				
	10	20	40	60	80
25	2,33	2,62	2,86		
50	1,85	2,13	2,46	2,65	
100	1,30	1,89	2,33	2,70	3,26
150	1,07	1,94	2,82	3,99	5,42

Fonte: Adaptada de Sabirzyanov *et al.* (2002).

Segundo García-González *et al.* (2007) a solubilidade do scCO_2 [20 MPa e 44,5 °C] foi de 2,4 mol% durante 2 h causou um nível de carbonatação superior com scCO_2

superior a 200 dias em comparação ao CO₂ atmosférico com solubilidade de 0,06 mol%.

Figura 14. Âbaco com solubilidade do CO₂ em água com diferentes condições.



Fonte: Kohl e Nielsen (1997) apud IPCC (2005).

De acordo com a Tabela 1, em uma condição mais extrema (20 MPa e 50 °C) a solubilidade do CO₂ em água pode ser inferior em relação a uma condição mais branda (10 MPa e 25 °C). Isto se deve à influência inversa da temperatura sobre a solubilidade, enquanto a pressão tende a aumentar a solubilidade, a temperatura tende a diminuir [Figura 14], salvo em pressões superiores a 400 ATM.

Conforme observado em estudos anteriores, o acréscimo da pressão e temperatura do scCO₂ não necessariamente agrava o nível de carbonatação das pastas de cimento, devendo-se considerar aspectos do material como a permeabilidade e substâncias dissolvidas na solução porosa e composição das pastas de cimento (GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2006; GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; VAN GERVEN, 2004; FARAHI, 2013).

Alguns parâmetros estudados são relacionados são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5. Variáveis que influenciam na carbonatação com scCO₂.

Avaliação	Autores/ Ano	Condições/Efeito
Umidade	Short et al. (2001)	<p>Condições: T-59°C P-9,7 MPa e t- 24 h.</p> <p>Resultados: Grau de secagem ou Degree of drying (DOD) corresponde a relação equilíbrio de massa perdida/umidade relativa depois de seco em 105 °C por 7 dias ou 95% de umidade relativa (UR) ou 35%. 0% DOD- A carbonatação das fases anidras foi quase completa e restam pequena parte do Ca(OH)₂ e uma quantidade de C-S-H. 60% DOD- A carbonatação afeta fases anidras quase completamente e pequenas quantidades de Ca(OH)₂ e C-S-H, contudo, a estrutura é mais porosa em relação a 0% DOD, pela mudança do C-S-H para sílica gel. 100% DOD- A fases anidras foram carbonatadas, maior quantidade de Ca(OH)₂ foi conservada, embora a porosidade total diminua, uma significativa parte do material mantém a porosidade inicial. A umidade inicial governou a quantidade de Ca(OH)₂ consumida na carbonatação, bem como das fases anidras do cimento e do C-S-H (60% DOD- maior ataque em todas as fases, 0% DOD restam C-S-H e 100% e maior quantidade de hidróxido de cálcio).</p>
Umidade e relação a/c	Purnell, Short e Page (2001)	<p>Condições: scCO₂ saturado, T-59°C, P-98 bar e t- 24h</p> <p>Resultados: As amostras previamente secas, a reação não dependeu da relação a/c e houve a conversão do C₃S/C₂S restantes e conversão parcial do Ca(OH)₂ em carbonato de cálcio na forma trigonal. Constataram que apesar de secos a 105 °C, houve água suficiente para carbonatação das partículas C₃S/C₂S, mas não para a carbonatação do Ca(OH)₂, concluindo que houve contribuição da água quimicamente ligada ao C-S-H que reveste os grãos anidros. U.R. 95%- O comportamento dependia da relação a/c. Em a/c= 0,6 o C₃S/C₂S, maior parte do Ca(OH)₂ e quantidade significativa o C-S-H foram convertidos em CaCO₃ com estrutura trigonal, ortorrômbica e hexagonal. Relação a/c- 0,4 e 0,5, a maioria do Ca(OH)₂ é consumido, pequenas quantidades de C-S-H e de fases anidras são consumidas, devido aos poros reduzidos.</p>
Umidade e relação a/c	Urbonas e Heinz (2011)	<p>Condições: T-50°C, P-20 MPa, t- 4 a 16h, UR- 3, 35 e 65%, solubilidade 0,21 mol/mol e relação a/c 0,6 e 0,4.</p> <p>Resultados: Relação a/c=0,6- A carbonatação completa após 4 h identificadas por solução de fenolftaleína, no estágio de bicarbonatação. Maiores tempos resultaram em diminuição da porosidade e aumento de resistência, maior carbonatação do C₃S e formação extra de CaCO₃ ortorrômbico. Não identificaram fases de hidratação com sulfato cristalino e nem de alumínio hidratado. Relação a/c=0,4- porosidade menor e menor quantidade de poros na faixa >1 µm, neste caso a umidade mais elevada soma-se a água da carbonatação de fases hidratadas, obstruindo poros mais finos e retarda o ingresso do scCO₂. Pequenas diferenças de carbonato de cálcio são percebidas entre 4h e 16h.</p>

Fonte: Próprio Autor (2019).

Quadro 5. Variáveis que influenciam na carbonatação com scCO₂ (Continuação).

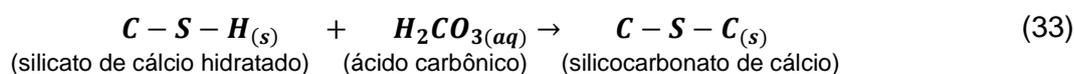
Avaliação	Autores/ Ano	Condições/Efeito
Salmoura e condições dinâmicas	Duguid et al. (2004)	Condições: Solução de salmoura (0,5M de NaCl) e t- 1 a 7 dia. Resultados: A porosidade do cimento puro classe H pode ser aumentada entre 10 a 45% em ambiente rico em CO ₂ . Em amostras com a bentonita houve maior carbonatação e constataram que a presença de salmoura e carbonatação resulta em perda de vedação em períodos mais curto de exposição
Condições estáticas colocar informações	Barlet-Gouedard et al. (2006, 2007)	Condições: T-90°C, P- 28 MPa, t- 6 meses, metade do reator com água saturada de scCO ₂ e outra somente com scCO ₂ . Resultados: Aumento na densidade após 4 dias de ataque com estabilização posterior. Após 6 semanas de exposição, notou-se queda na resistência nas amostras em águas saturadas como CO ₂ . A permeabilidade permaneceu abaixo de 8mD, mesmo após a exposição. A porosidade diminuiu inicialmente, mas aumenta nas amostras localizadas na parte superior ou inferior do reator. Constata-se que a permeabilidade existe quando o CaCO ₃ é convertido em Ca(HCO ₃) ₂ e extraído do cimento. A lixiviação do cálcio foi mais rápida em contato com a água em relação ao scCO ₂ .
Efeito da cura em NaCl	Kutchko et al. (2007)	Condições: Cimento classe H e t- 28 de cura em solução de 1% de NaCl. Resultados: Após 9 dias de exposição a profundidade de carbonatação na amostra foi inferior a 1 mm, enquanto a menor profundidade de carbonatação na amostra curada sob 50°C e 30 MPa devido ao grau de hidratação ligeiramente maior.
Cinética da reação	Garnier <i>et al.</i> (2010)	Condições: Cimento G, T-90°C, P-8 MPa, t- 90 dias, T-140°C, P-8MPa e t- 88 dias. Resultados: A alteração da amostra com sílica foi notavelmente menor que a amostra pura, os autores afirmaram que as taxas mais rápidas de carbonatação nas amostras deve-se principalmente à presença de água.
Cimento Resistente ao CO₂	Barlet-Gouedard <i>et al.</i> (2012)	Condições: T-90°C, P-28 MPa e t- 31 dias. Cimento Portland e Cimento Resistente ao CO ₂ . Resultados: O cimento resistente à carbonatação contém elementos esféricos ou quase esféricos incluindo cenoesferas, microesfera vítreas de borossilicato de cálcio e sódio que “prendem” os produtos da carbonatação e podem ser utilizados em ambientes de poços de petróleo.
Pastas com cal	Farahi et al. (2013)	Condições: T-60°C, P- 10 MPa, t- 24 h e água saturada com scCO ₂ . Resultados: As amostras somente com cal não desenvolveram resistência de forma significativa após o ataque, apesar de serem completamente carbonatadas. A resistência de amostras carbonatadas aumenta com o teor de cimento, sem ser necessária a carbonatação total.

Fonte: Próprio Autor (2019).

Conforme nota-se no Quadro 5 a carbonatação com scCO_2 pode ocorrer com a água combinada aos produtos de hidratados do cimento, porém é mais efetiva com umidade em torno de 60% (SHORT *et al.*, 2001; PURNELL, SHORT; PAGE, 2001). A constante disponibilidade do scCO_2 , ou seja, em condições dinâmicas, pode resultar em maiores níveis de carbonatação segundo estudos de Barlet-Goudedard *et al.* (2006, 2007) e Duguid *et al.* (2004). A carbonatação e lixiviação do cálcio ocorrem mais intensamente quando o scCO_2 em água ou salmoura (GARNIER *et al.*, 2010; BARLET-GOUDEDARD *et al.*, 2006, 2007).

A alta precipitação do CaCO_3 em poros das pastas exposto ao scCO_2 acarreta diminuição da permeabilidade e porosidade das pastas. (BACHU; BENNION, 2009; LITEANU, SPIRES, 2011). O aumento na relação água/cimento diminui a durabilidade ao scCO_2 (URBONAS; HEINZ, 2011; PURNELL, SHORT; PAGE, 2001),

Em temperaturas superiores a 100 °C, pode ocorrer a carbonatação incompleta do C-S-H [Equação (33)], formando-se fases como silicocarbonato de cálcio C-S-C: *scawtite* ($\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *fulkalite* ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2\text{CO}_3$), *spurrite* ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$), *tilleyite* ($\text{Ca}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{CO}_3)_2$) e *galuskinite* ($\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3\text{CO}_3$) (OMOSEBI, 2016).



A carbonatação incompleta pode limitar a lixiviação de Ca^{2+} , pois fases C-S-C são inconversíveis para o bicarbonato de cálcio solúvel em água. Contudo, a formação excessiva de C-S-C, como *scawtite*, pode reduzir a resistência mecânica mesmo com a redução de porosidade e a permeabilidade (OMOSEBI, 2016).

3.1.4 Influência do material pozolânico em pastas expostas ao scCO_2

A mistura do cimento com materiais pozolânicos pode resultar em maior durabilidade ao scCO_2 . De acordo com Onan (1984), utilizando materiais cimentícios contendo pozolana rica em SiO_2 , houve a diminuição dos efeitos da carbonatação, no entanto, a substituição do cimento pode reduzir a densidade da pasta em estado fresco.

A sílica escura e cinza volante incorporados as pastas com teores de substituição do cimento entre 0-50%, e expostas a água saturada com scCO_2 (T= 93°C e P= 14 MPa), durante 15 a 90 dias foram testadas por Santra *et al.* (2009). Estes autores notaram que a frente de carbonatação foi diretamente proporcional a quantidade de

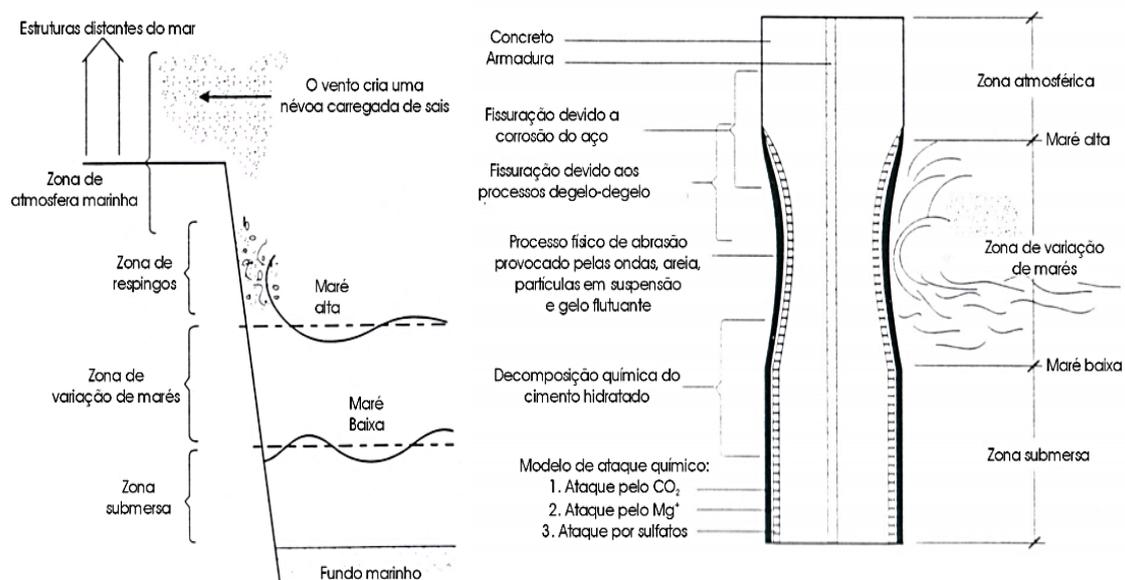
material pozolânico suplementar, ou seja, houve efeito adverso de teores mais altos de pozolana, este fato também foi constatado por Ilesanmi *et al.* (2013).

Brandl *et al.* (2010) avaliaram pastas com cimento G, 35% de pó de sílica (amostra 01) e com cimento G + pó de sílica + pozolana (amostra 02), em condições de 149 °C e 20,68 MPa, durante um período de 6 meses. A amostra 01 foi completamente carbonatada, enquanto a amostra 02 foi parcialmente carbonatada. Os resultados obtidos mostram que a formulação com pozolânica conservou maior integridade da pasta em relação a amostra com cimento de água.

3.1.5 Deterioração de pastas de cimento em ambientes marinhos

A deterioração do material exposto em ambientes marinhos pode ocorrer com o contato direto ou indireto com a água do mar e têm início na pasta de cimento. A Figura 15 (a) apresenta diferentes zonas de contato entre o concreto e a água do mar. A Figura 15 (b) mostra a interação de íons carbonatos com íons de magnésio podem atenuar o efeito da deterioração da água do mar, pois poros e fissuras na superfície do material são preenchidos por brucita $[Mg(OH)_2]$ e $CaCO_3$ em uma camada superficial.

Figura 15. (a) Zonas de exposição do concreto à água do mar



Fonte: LIMA;MORELLI (2004).

As zonas de exposição [Figura 15 (a)] podem causar os seguintes efeitos no material cimentício:

Zona atmosférica: Quando não for protegida da chuva, a exposição ocorre sem respingos regulares de ondas, sofrendo a ação da névoa salina, em que uma quantidade razoável de sais, capaz de produzir depósitos salinos na superfície, onde se produzem ciclos de molhagem e secagem (LIMA; MORELLI, 2004). Em climas frios sofre ação de congelamento e descongelamento, resultando em fissuras e descolamentos (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Em locais protegidos da chuva possui o agravante que a maior secagem pode facilitar o transporte de íons cloreto. Nesta zona, a deterioração pode ser agravada por carbonatação. MEIRA *et al.* (2010) indica que a névoa salina ocorre em consequência da agitação na superfície do oceano por maré e ação do vento, atuando de forma significativa no transporte de sais em até 200 m.

Zona de respingos: Em locais expostos à chuva, o material é submetido a respingos regulares de ondas que acarretam ciclos de variação térmica significativos, efeitos de molhagem e secagem, congelamento e descongelamento. Estas regiões sofrem a perda de material com o desgaste superficial causado por ação da maré contendo sais, areia e outros sedimentos, além da cavitação por ação de ondas (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Em locais protegidos da chuva, a secagem pode facilitar o transporte de íons cloreto, podendo formar alta quantidade de sais depositada em camadas superficiais devido a evaporação da água (SANDBERG, 1996): A carbonatação pode ter efeitos significativos na deterioração nesta zona (SANDBERG, 1996).

Zona de variação de marés: esta região está limitada pelos níveis mínimos e máximos alcançados pelas marés (LIMA; MORELLI, 2004). Nestas regiões o material é submetido a ciclos de temperatura, molhagem e secagem. Em climas frios, a deterioração pode ser muito agressiva quando combinada com ciclos constantes de congelamento e descongelamento (SANDBERG, 1996). A zona de maré em uma estrutura *offshore* ou plataformas de pontes submetidas a aplicações regulares de degelo sais, pode sofrer de entrada rápida de íon cloreto devido à absorção de água (SONG, LEE; ANN, 2008).

A degradação do material cimentícios acontece devido à ação dos sais agressivos (ataque químico), corrosão de armaduras (devido à presença de Cloretos), ação das ondas e outras substâncias em suspensão (abrasão) e microorganismos (LIMA; MORELLI, 2004).

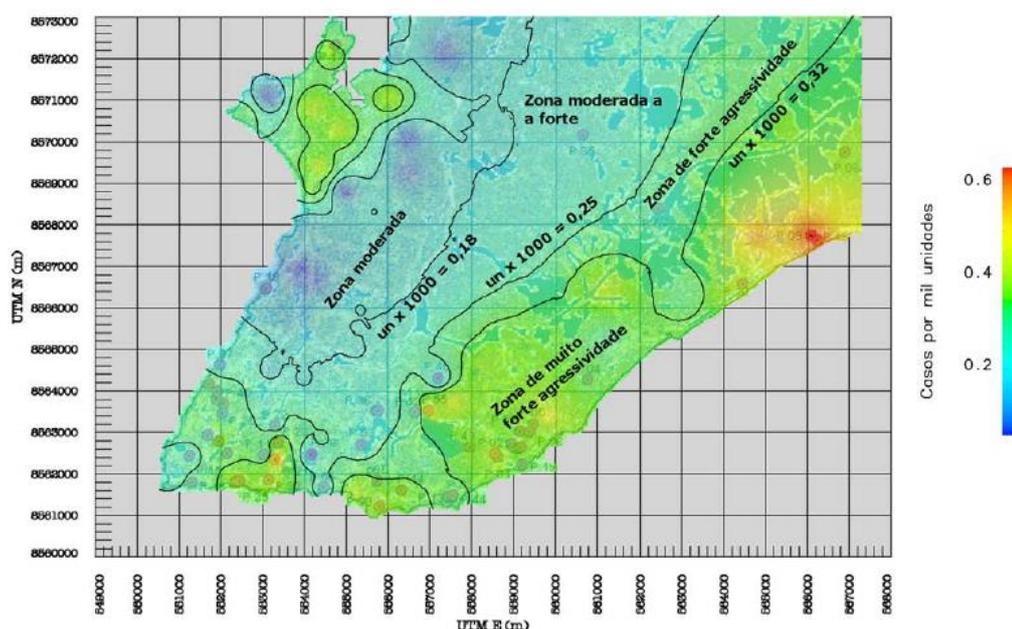
Zona submersa: O material permanece submerso, sem variações de umidade e pouco efeito da carbonatação. A carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode formar o CaCO_3 que pode diminuir o ingresso de íons agressivos (LIMA; MORELLI, 2004). O material cimentício reage quimicamente com sais (sulfato e magnésio) e pela ação de microorganismos, que em casos extremos, sucede a corrosão biológica das armaduras (LIMA; MORELLI, 2004).

3.1.5.1 Deterioração em zonas com névoa salina

A névoa salina é principalmente gerada em faixas litorâneas pelo movimento de quebra de ondas e é levado ao interior do continente pelo vento. Quando a velocidade do vento aumenta há um aumento no número de partículas marinhas geradas e ainda da porcentagem de gotas maiores no espectro dos aerossóis. Então, a concentração de sais transportados pela névoa pode aumentar exponencialmente com a velocidade do vento (MEIRA *et al.* 2007, 2010, 2017).

A cidade de Salvador, na região litorânea da Bahia, por exemplo, possui diferentes relevos, sendo densamente ocupada por construções. Este fato acarreta danos diferentes níveis de agressividade em algumas regiões, devido à influência da distribuição da névoa salina ao interior da cidade., conforme o estudo de Vilas-Boas e Machado (2010) [Figura 16].

Figura 16. Classificação de agressividade Ambiental para cidade de Salvador-BA.



Fonte: Vilaboas e Machado (2010)

A Classe de Agressividade ambiental III, com atmosfera Marinha é uma das regiões agressivas ao concreto definidas pela NBR 6118 (ABNT, 2014). Em cidades litorâneas essa zona é densamente ocupada por construções que muitas vezes sofrem com a ação de íons cloreto (CALMON *et al.*, 2009). Em algumas áreas muito próximas ao mar o efeito de respingos de maré pode ocorrer sendo classificado como ambiente de agressividade muito forte de acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014).

O processo de deterioração com névoa salina ocorre com o ar contendo os íons agressivos ingressam nos poros das camadas superficiais do material cimentício, avançando ao interior por difusão iônica (HOSSAIN, EASA; LACHEMI, 2009). MEIRA *et al.* (2007) avaliaram o efeito do tempo, distância e relação água/cimento em regiões litorâneas, concluindo que a distância da costa diminui a concentração de cloretos, enquanto a porosidade do material cimentícios intrínseca à relação água/cimento pode causar maior ou menor ingresso e depósitos de cloretos.

A deterioração do material cimentício tem início na cristalização de sais em poros causando tensões de expansão, conseqüentemente, fissuras e desagregação do material, também podem ocorrer a ação combinada da umidade e de íons sulfato (HOSSAIN, EASA; LACHEMI, 2009).

3.1.5.2 Reações de pastas de cimento com sais dissolvidos na água do mar

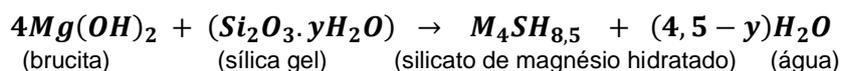
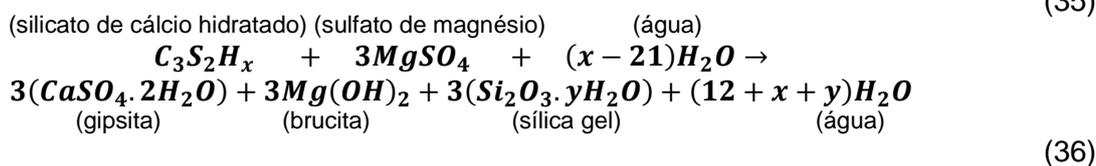
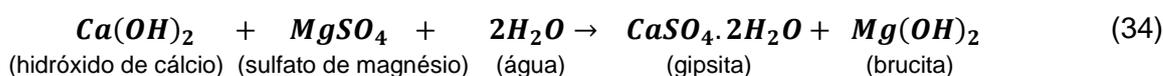
A água do mar é composta em até 3,5%, em peso, de sais como NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄ e, possivelmente, KHCO₃ (RAMANCHADRAN *et al.*, 2002). Em contato com o material cimentício as reações da água do mar podem ser menos severas do que em contato com soluções de cada sal isoladamente. Isto ocorre porque as reações com íons cloreto podem afetar nas reações com íon sulfato e vice-versa. Os sais contendo sulfato na água do mar podem ser provenientes de camadas de evaporitos, contendo altas concentrações de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato de magnésio (MgSO₄) (SOUZA, 2006).

Os materiais cimentícios podem ser expostos diretamente à água do mar, bem como a névoa salina pode levar estes sais contidos na água do mar ao interior do material cimentício e reagir com as fases hidratadas do cimento. As reações com os principais sais contidos na água do mar são descritas a seguir:

a) Reações com Sulfato de magnésio (MgSO₄):

O sulfato de magnésio (MgSO₄) quando dissocia em água libera íons de SO₄²⁻ e Mg²⁺ ambos reativos com compostos cimentícios, por isso, este sal é considerado como altamente agressivo (SOUZA, 2006).

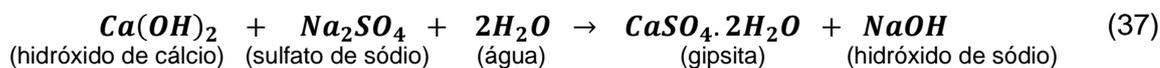
O sulfato de magnésio reage com o Ca(OH)₂ formando o sulfato de cálcio dihidratado (gipsita) e hidróxido de magnésio, Mg(OH)₂, (brucita), conforme a Equação (34) (HEKAL *et al.*, 2002). O MgSO₄ descalcifica o C-S-H [Equação (35)] produzindo Mg(OH)₂, sílica gel, gipsita e água. Após esta reação, a sílica gel reage com o Mg(OH)₂, produzindo silicato de magnésio hidratado (M-S-H), Equação (36) (SANTHANAM, 2001).



A deterioração causada por MgSO₄ pode ser amenizada pela formação de Mg(OH)₂ nos poros que impede o ingresso de íons agressivos.

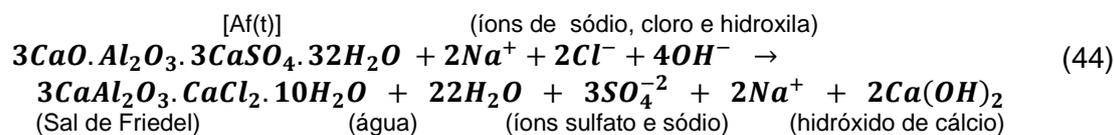
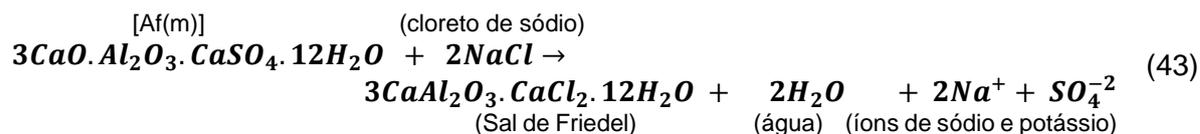
b) Reações com Sulfato de sódio (Na₂SO₄):

O sulfato de sódio (Na₂SO₄) reage com o Af(t) convertendo-o em Af(m) encontrados como microcristais misturados ao C-S-H. O Af(m) forma-se quando íons de sulfatos são esgotados, então o Af(t) é transformado em Af(m) e vice-versa. O Na₂SO₄ reage com o Ca(OH)₂, Equação (37), produzindo gipsita e hidróxido de sódio (NaOH) (TAYLOR, 1997).



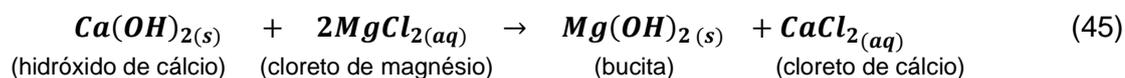
c) Reações com sulfato de cálcio (CaSO₄·2H₂O):

O sulfato de cálcio (CaSO₄·2H₂O) pode reagir com o aluminato de cálcio hidratado conforme a Equação (38), produzindo Af(t) e Ca(OH)₂. A gipsita pode reagir com o Af(m) convertendo-o em Af(t) [Equação (39)]. A gipsita reage também com a fase anidra aluminato tricálcico (C₃A) [Equação (40)], produzindo Af(t) (SANTHANAM, 2001).



e) Reações com cloreto de magnésio (MgCl₂):

Os íons cloreto reagem com fases aluminatos formando os sais de *Friedel* e *Kuzel* [Ca₄Al₂(OH)₁₂(SO₄)(H₂O)₆]. O MgCl₂ pode reagir com o Ca(OH)₂ para formar Mg(OH)₂ e CaCl₂ de acordo com a Equação (46) (QIA *et al.*, 2018 a).



Em alguns casos os íons Mg²⁺ podem reagir com o silicato de cálcio hidratado para formar M-S-H (QIA *et al.*, 2018 b).

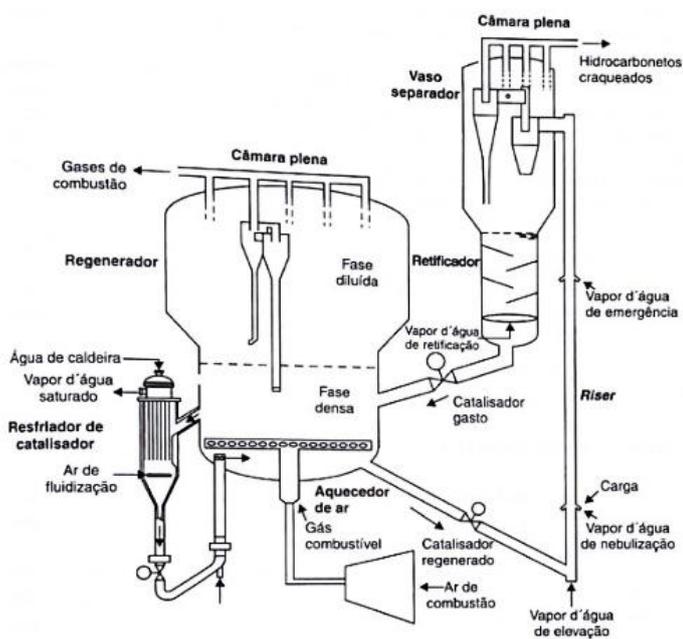
4 PROPRIEDADES DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS CONTENDO ECAT

4.1 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO

A partir do óleo alguns compostos mais leves como a gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e querosene são extraídos por destilação. No entanto, a fração do volume do petróleo de maior peso molecular (gasóleo) tem altos pontos de ebulição que tornam o processo de destilação inviável financeiramente (DE FARIA, 2012).

O refino do gasóleo pode suceder por processos como Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado ou *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) e Craqueamento Térmico, sendo que o primeiro tem sido empregue mais comumente, pois mostra-se mais vantajoso devido à menor demanda energética (AKCIL *et al.*, 2015). Um esquema de uma unidade FCC utilizado pela Petrobrás pode ser visto na Figura 17, os equipamentos podem ser rearranjados em diferentes refinarias (BRASIL, 2012).

Figura 17. Esquema da Unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado.



Fonte: Brasil (2012).

Na unidade de FCC, os hidrocarbonetos de longas cadeias do gasóleo são “craqueados” por meio de um catalisador em condições de pressão e temperatura elevadas no reator, produzindo o gás liquefeito de petróleo, a gasolina de alta octanagem, Diesel, entre outros combustíveis (CERQUEIRA *et al.*, 2008; AKCIL *et al.* 2015; AL-JABRI *et al.*, 2012; DE FARIA, 2012; GUILHERMINO, 2008).

De acordo com Ferella *et al.* (2016) o craqueamento de grandes moléculas é obtido a cerca de 500 °C por meio de um catalisador em pó sem hidrogênio. Os catalisadores e os vapores fluidizados são separados em um ciclone duplo: portanto, mais óleo é removido do catalisador por extração com vapor.

Os processos de craqueamento geram coque como subproduto sobre a superfície do catalisador ou em poros, reduzindo as propriedades catalíticas, que depende do tipo de catalisador e da qualidade do gasóleo (FERELLA *et al.*, 2016). O catalisador passa pelo regenerador e é aquecido até 700 °C para combustão do coque que também fornece energia para o processo catalítico (DE FARIA, 2012). Os catalisadores perdem atividade catalítica tanto no reator quanto no regenerador, sendo substituídos por catalisadores virgens (não utilizados) (FERELLA *et al.*, 2016).

As unidades de craqueamento catalítico são projetadas de acordo com a frequência e o procedimento planejados com os quais os catalisadores são regenerados, por exemplo, em um ou dois estágios (FERELLA *et al.*, 2016). No entanto, a desativação é lenta, mas irreversível, devido à alta temperatura do processo e à contaminação por metais como vanádio e níquel (ACKIL *et al.* 2015, FERELLA *et al.*, 2016). A desativação de catalisadores de FCC afeta tanto na diminuição na atividade catalítica quanto na seletividade (FERELLA *et al.*, 2016).

4.1.1 Catalisador de Craqueamento

Os catalisadores iniciais de FCC eram argilas de ocorrência natural, mas tinham baixa atividade e baixa estabilidade a altas temperaturas. Posteriormente, para aumentar a atividade e a estabilidade, foram desenvolvidos catalisadores sintéticos de sílica/alumina (FERELLA *et al.*, 2016).

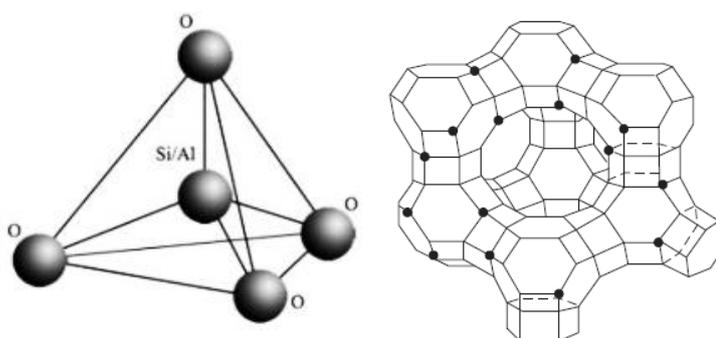
O catalisador de craqueamento é um material composto por matriz, zeólita, enchimento e ligante (SADEGHBEIGI, 2012). A matriz é formada por todos componentes do catalisador, exceto a zeólita, podendo ser inerte constituída de caulim e, quando ativa, de alumina. A matriz ativa realiza um pré-craqueamento pois possui estrutura porosa que permite a difusão de hidrocarbonetos através do catalisador, além de proteger a zeólita da desativação por vanádio e nitrogênio (SADEGHBEIGI, 2012).

A argila incorporada ao catalisador é, em geral, a caulinita $[Al_2(OH)_2, Si_2O_5]$ que compõe o enchimento. O ligante serve para aglutinar a zeólita, matriz e material de enchimento, podendo ou não possuir atividade catalítica (SADEGHBEIGI, 2012). O

ligante tem função muito importante quando o catalisador contém quantidades maiores de zeólitas (FERELLA *et al.*, 2016). O enchimento e o ligante mantêm a integridade física do catalisador, garantindo densidade, resistência aos desgastes, distribuição do tamanho de partículas, entre outros, além de fornecer um meio de fluidização para incorporação da zeólita (SADEGHBEIGI, 2012).

Os catalisadores de FCC tem a aparência de um pó branco-cinza que possuem agentes ácidos que permitem quebrar hidrocarbonetos pesados a gasolina e produtos mais leves sem formação de grandes quantidades de coque (FERELLA *et al.*, 2016). O principal agente ácido é a zeólita ou faujasita é um mineral que age como uma peneira molecular, devido à estrutura porosa, composta por aluminossilicatos ou sílico-aluminatos cristalinos hidratados em tetraedros piramidais, tipo TO_4 [em geral, $T = Si, Al$], com vértices unidos por átomo de oxigênio, conforme mostra a Figura 18 (FAJARDO, 2005; SADEGHBEIGI, 2012).

Figura 18. Estrutura atômica tetraédrica e estrutura das zeólita.



Fonte: De Faria (2012); Sadeghbeigi (2012).

A estrutura da zeólita aumenta a atividade, a estabilidade e melhora a seletividade (FERRELA *et al.*, 2016). A rede de poros da zeólita possui abertura de, aproximadamente, 8 angstroms, e superfície interna de $600 \text{ m}^2/\text{g}$, portanto não admite partículas de hidrocarbonetos com dimensões superiores à 8-10 angstroms. (SADEGHBEIGI, 2012). Existem 40 tipos de zeólitas naturais, enquanto as sintetizadas ultrapassam 150 tipos. Contudo, para processos de FCC, aquelas que obtiveram sucesso foram: Tipo X, Tipo Y e a ZSM-5 (SADEGHBEIGI, 2012; AKCIL *et al.*, 2015).

Os tipos X e Y têm uma estrutura cristalina muito semelhante, mas a zeólita X possui uma proporção mais baixa de sílica-alumina, o que resulta em menor

estabilidade. O ZSM-5, em vez disso, é capaz de aumentar o rendimento de olefinas (hidrocarbonetos como etileno) do processo de FCC. As zeólitas Na-Y passam por troca de íons com lantânio e cério que formam pontes com dois ou três sítios de reação na estrutura da zeólita (FERRELA *et al.* 2016).

O período de vida útil do catalisador de craqueamento é estimado entre 2 a 3 meses (DE FARIA, 2012). Após cada ciclo, o catalisador é impregnado por coque (material rico em carbono) e alguns metais pesados, prejudicando a atividade catalítica.

4.2 CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (ECAT)

O termo catalisador de equilíbrio (Ecat) provem da substituição parcial do catalisador por catalisador virgem para equilibrar a atividade catalítica pois contém uma parcela com baixa concentração de metais, alta atividade e, outra parte, com alta concentração de metais e baixa atividade (CERQUEIRA *et al.* 2008). Quando o catalisador é retirado do precipitador eletrostático recebe a nomenclatura de Epcat, com partículas mais finas (GUILHERMINO, 2008).

Tem sido constatado que há uma perda progressiva na cristalinidade do catalisador virgem para o regenerado e a área de superfície diminui linearmente (até 25%) e é parcialmente recuperada após a regeneração (FERRELA *et al.* 2016). O catalisador possui sítios ácidos capazes de realizar a quebra das moléculas de hidrocarbonetos que podem ser impregnados com La^{3+} para melhorar o desempenho (CORDEIRO *et al.*, 2011). O catalisador é desativado por processos de degradação química, envenenamento, bloqueio de poros ou ambos (CERQUEIRA *et al.* 2008).

- **Degradação química:** Um metal alcalino reage com sítios ácidos do catalisador e causa a perda de reatividade. Pode ocorrer por desaluminação devido ao vapor ou pela destruição da estrutura da zeólita por vanádio.
- **Envenenamento:** Os sítios ativos do catalisador são envenenados ao absorver impurezas tais como o coque ou compostos de nitrogênio.
- **Entupimento:** Os sítios ativos são bloqueados por materiais inorgânicos (metais e seus compósitos).

De acordo com Ferella *et al.* (2016) o envenenamento por metais é causado principalmente por vanádio e níquel. O estado V^{5+} reage e forma H_3VO_4 que possui uma forte mobilidade intra e interpartículas, sendo capaz de destruir a zeólita mais

eficientemente em relação aos estados de oxidação mais baixa do vanádio. O níquel possui apenas uma atividade de desidrogenação, que é menos afetada pelo estado de oxidação (WALLENSTEIN *et al.*, 2000). Os compostos de nitrogênio causam uma desativação temporária do catalisador, esse efeito pode ser revertido controlado aumento da temperatura do reator (FERRELA *et al.*, 2016).

A demanda por catalisadores de craqueamento aumentará nos próximos anos devido à crescente necessidade dos principais produtos de petróleo refinado de alta qualidade, assim a produção e quantidade de resíduos também crescerão (FERRELLA *et al.* 2016). O catalisador residual pode receber tratamentos químicos ou microbiológicos para extração de metais ou serem reciclados e reutilizados ou dispostos em aterros industriais (ACKIL *et al.*, 2015).

Os tratamentos de extração de metais produzem pequena quantidade de metais o que não compensa os custos econômicos do processo, além de gerar resíduos ácidos utilizados no processo (ACKIL *et al.*, 2015). A composição do Ecat, com altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 como compostos amorfos possibilitou a pesquisa como pozolana em materiais cimentícios.

4.3 REUTILIZAÇÃO DO ECAT EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A reutilização do Ecat em materiais cimentícios ou em produtos cerâmicos foi amplamente estudado nos últimos 25 anos, motivados pela composição química e da necessidade crescente de destino para este resíduo. Escandino *et al.* (1995) foram pioneiros a estudar o Ecat aplicado em materiais cerâmicos, em seguida, numerosos estudos foram realizados para comprovar e mensurar a atividade pozolânica do Ecat aplicado em materiais cimentícios. A partir de então, vastos estudos foram realizados que revelam a preocupação e o esforço de pesquisadores para viabilizar a utilização do Ecat na construção civil.

O Quadro 6 foi feito com o levantamento sobre estudos de utilização de Ecat em pastas e argamassas como substituto parcial ou adição ao cimento Portland.

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (**Legenda** = ar.- areia; arg.- argamassa, conc.-concreto, UR – umidade relativa).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. ag/ar.				
Pacewska et al.(1998)/ Pastas	0,5	Ecat (25%)	Cim / 28d	(-)	Água em T. ambiente	Aceleração do processo de hidratação e do tempo de pega	Mesmas fases cristalinas das pastas de controle Presença de carbonaluminato de cálcio Diminuição do Ca(OH)_2	Aumento na resistência à compressão 7 d (65%) e 28 d (75%). Aumento na resistência à flexão a partir de 7 d (25%) e 28 d (25%).
Payá et al. (1999)/ Argam.	0,5	Ecat (5, 10, 15, 20, 25 e 30%) moagem (5-120 min)	Cim / 3, 7, 14, 28 d	1350 g de areia natural 225 mL de água	20 °C e 40 °C	Efeito da moagem: A maior dimensão do Ecat original restringe a reação pozolânica a áreas próximas à superfície do Ecat, uma vez que uma vez que os produtos de hidratação do Ecat e Ca(OH)_2 vedam canais internos do catalisador gasto. Assim, os sítios ácidos internos não reagem e a reação pozolânica foi atrasada. Quando o Ecat moído foi usado, os canais são reduzidos em comprimento, e a maioria dos sítios ácidos estão disponíveis para reagir com o Ca(OH)_2 . Efeito da cura : Quando a temperatura de cura foi aumentada de 20 para 40 °C, houve um ganho significativo de resistência entre 3 - 7 dias de cura.	(-)	A moagem aumentou a resistência à compressão e a resistência à flexão. A moagem em até 20 min aumentou o valor de resistência à compressão. Os valores de resistência à flexão (maior variação) para as argamassas com Cimento + Ecat foram similares ou maiores que os da argamassa de cimento, exceto para mistura com Ecat não moído. A moagem do Ecat aumentou acentuadamente a resistência à flexão e à compressão de tal forma que, com tempo de cura de 7 dias, as resistências da argamassa contendo Ecat (40min) excedem argamassas somente com cimento. As argamassas com Ecat original tiveram menor resistência à compressão e resistência à tração na flexão do que o cimento puro nas duas temperaturas de cura. A resistência à compressão e à flexão aos 28 dias confirmam a alta atividade pozolânica do Ecat para ambas as temperaturas de cura.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Su et al. (2000) / Argam.	0,42, 0,485 e 0,55	Ecat e Epcat (0, 5, 10 e 15%)	Areia / 7, 14, 28 e 56 d	1: 2,75.	Água com cal (23 °C)	Todas as argamassas substituídas com EPCAT a 5 ± 15% apresentam maior resistência que as substituídas por Ecat. Isto provavelmente ocorre porque as partículas EPCat são muito menores que as partículas Ecat;	(-)	Quando a relação a/agl. = 0,55, para argamassa substituída por EPCAT, até 15% e ainda apresentou melhor resistência à compressão do que o grupo controle, o mesmo para a/agl.= 0,485. Quando a/agl.= 0,42, a substituição até 10% ainda apresenta melhor resistência à compressão. No entanto, se for aumentado para 15%, a resistência será menor que a do grupo controle.
Pacewska et al. (2000a) / Pastas	0,5	Ecat (0, 5, 10, 15, 20 e 25%) Dm- 20 µm	Cim / 1, 3, 7, 28 e 90 d	(-)	Sacos fechados em T. ambiente	0-10% acelera a hidratação do cimento, 15, 20 e 25% menor formação de C-S-H, aumento do calor liberado aos 72 h. Maior formação de etringita e conduz a hidratação de aluminatos. Dissolução da zeólita em meio altamente alcalino são hidrolisados com a transição de íons alumínio e silício para fase líquida que reagem com íons de cálcio formando C-S-H e Gesso.	Formação de C-S-H, Af(t). Formação de aluminatos possivelmente sulfato aluminato de cálcio (CSA). Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ .	(-)
HSU et al. (2001) / Pastas e Arg.	Pastas (0,485 e 0,8) Arg (0,485 e 0,55)	Epcat (0, 5, 10, 15 e 30%)	Cim / 3, 7 e 28 d	1/2,75 c/ SuperPlast. (0-1,2%)	Umidade relativa de 55% e T- 23 °C	O efeito do EPCat aumenta a taxa de hidratação do cimento. A resistência relativa é aumentada com o tempo de cura, à medida que a contribuição da reação pozolânica se torna mais significativa.	(-)	Para 5% de substituição, a resistência à compressão das argamassas é ligeiramente superior à argamassa de controle. Para 10 ou 15% de substituição, o efeito de diluição do cimento torna-se dominante e as argamassas com EPCAT apresentam valores de resistência inferiores aos da argamassa de controle. Aos 3 dias de idade, o efeito de diluição e a contribuição da aceleração da hidratação do cimento e da reação pozolânica parecem compensar-se entre si. Na idade de 7 e 28 dias, a contribuição de aumentar a taxa de hidratação do cimento e gerar uma reação pozolânica supera o efeito de diluição

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Payá et al. (2001) / Argam.	0,5 (a água continha sais)	Ecat (0%, 6%, 10%, 15% e 20%) 2% retidos em 80 µm, 25% retida na peneira de 40 µm e 50% retida na Peneira de 20 µm	Cim / 2, 7 e 28 d	1: 2,75.	T= 20 °C	A atividade pozolânica foi observada apenas para cimentos com maiores teores de Ecat (15% e 20%).	(-)	A resistência a flexão (Rf) após 2 dias de cura mostrou dependência no conteúdo de Ecat, sugerindo uma reação pozolânica muito limitada nessa idade. Entre 7 e 28 d, valores Rf para argamassas feitas com cimento + Ecat foram semelhantes à argamassa de controle feita com cimento, indicando função pozolânica do Ecat. Argamassa preparada com cimento com maior teor de FC3R, 20% valores de Rf tiveram variação aos 28 d. Os valores de resistência à compressão (Rc) para cimento com Ecat, mostram a atividade pozolânica claramente, a 20 ° C. Diminuição nos valores de Rc até 2 d. Os valores de Rc para argamassas de 7 e 28 dias contendo Ecat foram maiores que os do controle argamassa. O ganho de resistência ou SG (<i>Strenght Gain</i>) foi calculado, considerando o cimento substituído, que aumentam com a idade de cura para argamassas com acréscimo do Ecat.
Borrachero et al.(2002) / Pastas e argam.	0,35, 0,4, 0,45, 0,5	Ecat moído <80 µm (15%)	Cim / 8-48 h	(-)	Recipiente fechado (20 °C)	8 h – Fixação de Ca(OH) ₂ . Aceleração da hidratação 16-24 h causa um predomínio do efeito filler sobre a atividade pozolânica onde as pastas com Ecat tem maior teor de Ca(OH) ₂ . 32 - 48 h fixação de cal.	Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H, C-A-H. Menor teor de Ca(OH) ₂	Efeito de aceleração de hidratação após 8 h, com menor atividade pozolânica que retorna após 24 h. Valores dispersos de resistência à tração que aumentam até 36 h e diminuem aos 48 h. Em maiores relações a/c as diferenças entre a resistência da pasta de controle e Ecat foram mínimas, sugerindo a existência de uma fase líquida que transporte íons de Ca ²⁺ e OH ⁻ até partículas do Ecat. Maior resistência mecânica com o Ecat como adição ao cimento. Acelerador de fixação do cimento aumenta a atividade pozolânica do Ecat.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Pacewska et al. (2002b) / Pastas e argam.	Past. (0,5) Arg. (0,36 e 0,5)	Epcat (34 µm) e Ecat (76 µm) Pastas (0, 10 e 20%) Arg. (rel a/c de 0,36 e 0,5 e Ecat como substituição	Past (Cim) Argam. (Cim e Areia) / Arg. 28, 90 e 270 d - Past. 24 a 72 h	(-)	Submersa em água T. ambiente	<p>Partículas pequenas de aluminossilicato atuam presumivelmente como locais de nucleação para produtos de hidratação, modificando o processo de hidratação.</p> <p>Teores de 5-10% de Ecat, aceleram a hidratação. Maior hidratação de silicatos. Acima de 10% ocorre diminuição do calor de hidratação.</p> <p>Com 35% de Ecat ocorre formação de etringita. Nas pastas com Ecat (76 µm) Menor calor de hidratação foi liberado.</p> <p>A atividade dos aluminossilicatos do Ecat é fortemente determinada pela finura.</p>	<p>Diminuição do Ca(OH)_2 mais expressiva nas pastas com Ecat (34 µm) com diferenças pouco significativas</p> <p>O Ecat com menores dimensões, ou seja, com alta área de superfície atua como "micro filler" ativo pode ser atribuído à formação de quantidade excedente de C-S-H, diminuindo a porosidade das argamassas, principalmente, quando utilizado como adição ao cimento.</p>	<p>No Ecat (34 µm) usado como substituto de areia, aumento da resistência à compressão em comparação a outras amostras, com menor rel. a/c.</p> <p>No entanto, deve-se mencionar que o Ecat altamente disperso e poroso, prejudica a trabalhabilidade.</p>
YEN et al. (2003) / Past. e Arg.	0,3	EPCAT e Ecat (0, 5, 10, 15 e 30 %	Cim	(-)	(-)	<p>Maior fixação de Ca(OH)_2 com o acréscimo no teor de Epcat.</p>	<p>Produção de C-S-H e diminuição de Ca(OH)_2</p>	<p>A substituição do cimento por Epcat em 0-15% aumentou a resistência à compressão na ordem (13-41%), que ocorreu devido à finura do Epcat.</p>

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Rattanasak <i>et al.</i> , 2001) / Arg,	0,64-1,10	Ecat (1-2 mm) 1,25 a 3,5 o peso do cim. Ecat moído < 75 µm (20%)	Areia por Ecat e Cimento por Ecat moído /1,3,7,14,28 e 60 d	1/2,75.	(-)	(-)	(-)	Houve menores valores de resistência à compressão com altas proporções do Ecat como substituto da areia, bem como como substituinte do cimento no teor de 20%. No entanto, a alta proporção de catalisador gasto na argamassa resulta em menor resistência à compressão. O Ecat moído não apresentou boa atividade pozolânica em substituição ao cimento.
WU <i>et al.</i> (2003)/ Pastas e Arg.	0,2, 0,25 e 0,3	Epcat (0, 5, 10 e 15%)	Cim / 3, 7 e 28 d	1/1,25	Vapor saturado sob pressão	O aumento no consumo do Ca(OH) ₂ com o aumento no teor de Epcat.	Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H, a partir da diminuição de Ca(OH) ₂ .	Aumento na resistência à compressão nas pastas e argamassas, devido ao efeito <i>microfiller</i> e atividade pozolânica. O aumento na resistência à compressão foi mais expressivo nas argamassas, devido a diminuição de porosidade entre o agregado e pasta de cimento com Ecat.
Payá <i>et al.</i> (2003 b) / Pastas de Arg.	0,25; até 0,55, variando 0,05.	Ecat moído (90% < 75 µm) (5, 10, 15 e 20%)	Cal / 3, 7, 14 e 28 d	(-)	Ambiente (T = 20 °C)	A água combinada é bom parâmetro para avaliar a atividade pozolânica do Ecat visto correlação com a fixação de Ca(OH) ₂ .	Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H, a partir da diminuição de Ca(OH) ₂ semelhante ao metacaulim.	(-)
Payá <i>et al.</i> (2003a) / Pastas	Rel. a/agl 0,25; até 0,55, variando 0,05.	Ecat moído Dm < 30 µm (5, 10, 15 e 20%)	Cim / 3, 7, 14 e 28 e 90 d	(-)	Ambiente (T = 20 °C)	O Ecat é mais reativo em idades iniciais de hidratação, mantendo reatividade similar ao metacaulim (atua em maiores idades). O teor de fixação de Ca(OH) ₂ aumenta à medida que o tempo de cura é maior, e com o aumento do teor de Ecat, sendo teor de substituição ideal entre 15 e 20% de Ecat.	Maior formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H com maior relação a/c Menor teor de Ca(OH) ₂ . Formação de C ₂ A _(0,40 - 0,96) S _(0,29 - 1,32) H _(3,12 - 10,21)	(-)

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
CHEN et al. (2004) / Pastas de cal e Arg	0,42	Ecat (67,2 µm), Epcat (1,7 µm) (0, 5, 10, e 15%)	Cim / 3, 7, 28 d	(-)	1 d sacos fechados + água com cal à 23 °C	Diminuição do percentual de Ca(OH) ₂ com o avanço do tempo de cura.	Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ mais intenso para pastas com Epcat, seguida do Ecat e sílica escura.	A substituição de cimento de 5-15% por Epcat aumentou a resistência à compressão das argamassas (a/c = 0,42) curadas entre 3 e 28 dias em relação à argamassa de controle entre 10 e 36%. Menor ganho de resistência ocorreu para a substituição por Ecat não compensando o efeito de diluição do cimento.
Pacewska et al. (2004) / Pastas e Argamassa	0,5	Ecat (45-100 µm) Ecat moído 60 min (25-80 µm) (0, 10, 20, 30%) em past. e 25% em arg.	Cim / 7, 28, 90 d	(-)	Selados em sacos plásticos	A hidratação das pastas com Ecat moído é mais lenta, similar à de referência aos 7 dias, com aumento na água quimicamente ligada em maiores idades, possivelmente pela formação de C-S-H e C-A-H e C-A- S-H. Menor reatividade do Ecat moído pode resultar de uma área superficial mais ativa, mas também pode resultar em maior demanda de água.	Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H, C-A-H e diminuição de Ca(OH) ₂ mais expressiva nas pastas com Ecat moído, porém sem alterações significativas comparativamente ao Ecat após 90 dias de cura.	Menor índice de desenvolvimento de resistência à compressão em argamassas com 25% de Ecat em comparação ao Ecat moído, porém com índices maiores do que recomendados pelo Instituto de Pesquisas em Construções Polonês (<i>Polish Building Research Institute</i>) para atividade pozolânica (75% e 85% aos 28 d e 90 d, respectivamente).
Tseng et al. (2005) / Pastas de Ca(OH) ₂ , arg. e conc.	Past (0,8) Arg. (0,42)	10% Ecat (67 µm), 1 h em 400 até 1100 °C) e/ou moagem p/2h (3,2 µm)	Cim / 3, 7 e 28 d	(-)	Submersos em água	Ecat calcinado a 650 °C obteve maior reatividade com maior consumo de Ca(OH) ₂ .	Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ . Formação de C-S-H, C-A-S-H e C-A-H	Resistência à compressão diminui em relação aos materiais sem Ecat, porém aumenta com calcinação de 450 até 650 °C e diminui quando calcinado em maiores temperaturas até 1100 °C. Isto ocorre pela amorfização (desidroxilação) das fases cristalinas até 850 °C e, em maiores temperatura, a fase mullita é formada diminuindo a reatividade. A menor atividade pozolânica também ocorre como resultado da diminuição da área específica que ocorre pela sinterização do Ecat acima de 850 °C.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Payá et al. (2007) / Argamassas de Ca(OH) ₂	0,60	Relação Ecat / CH= 2	Cal/ 1, 2, 3, 7, 14 e 28 e 90 d	Ar/agl. 2,5 2% de superplastificante	(100% UR) + submerso em água	Desenvolvimento mais rápido de resistência à compressão	(-)	Alto desenvolvimento de resistência à compressão que tem incremento com ativadores como sulfato de cálcio, cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio.
Pinto et al. (2007) / Pastas	0,50	Ecat (0, 5, 10, 15, 20 e 30%)	Cim/ 28 d	(-)	(-)	Reação de hidratação do cimento formam etringita e C-S-H, com aumento na formação destas fases com o Ecat, que ocorre nas primeiras horas, contribuindo para inicial formação da etringita. Ao longo do tempo de hidratação ocorre a formação do C-S-H em pastas com maiores teores de Ecat. Aceleração a hidratação até 20% de Ecat.	Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ com o acréscimo no teor de Ecat. Formação de C-S-H e Af(t)	(-)
Dweck et al. (2008) / Pastas	0,50	Ecat (38-175 µm) (0, 15, 20, 25%)	Cim / 28 d	(-)	Selados em sacos plásticos	Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ com o maior teor de substituição do cimento e atividade pozolânica.	Aumento no teor de C-S-H e Af(t), com 15% de Ecat. Teores similares ao da pasta 0% de Ecat, nas pastas com 20 e 25% de Ecat.	Diminuição na resistência à compressão das pastas possivelmente ocorrido por diferentes granulometrias dos lotes de Ecat utilizados.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Pacewska et al. (2009) / Past.	0,50	Ecat (0, 5, 10, 20, 25%)	Cim Portland e cimento com alto teor de aluminatos / 48 h	(-)	(-)	O Ecat modifica a hidratação de cimento Portland e aluminato de cálcio, causando aceleração do processo físico-químico. Em ligante de aluminato de cálcio a aceleração ocorre nos primeiros contatos com a água, acelerando a precipitação de produtos hidratados. Enquanto o cimento Portland, acelera nas primeiras horas e depois tem efeito atenuado. Efeito de nucleação com grãos finos do Ecat	(-)	(-)
Payá et al. (2009, a) / Pastas e Arg.	0,50	5 diferentes tipos de Ecat, após moagem.	Cim/ 3, 7, 14 e 28 d	(-)	Sala úmida 20 °C	Similaridade entre os diferentes tipos de Ecat na atividade pozolânica e desenvolvimento de resistência mecânica. Alta atividade pozolânica em pastas de cimento.	Consumo de Ca(OH)_2 Formação de C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t).	Elevada pozolanicidade do Ecat e no estado virgem a sua consistência foi superior à das amostras de referência, utilizando o teor de 20% de Ecat Manutenção da durabilidade frente à carbonatação com o uso de uma relação a/agl. de 0,4.
Pacewska et al. (2011) / Pastas	0,50	0%, 5% e 25% de Ecat Cimento de aluminato de cálcio CAC 40 (40% alumina) e CAC70 (70% de alumina)	Cim/ 6h, 24h t- (23 ± 2 °C)	(-)	[Ar 20 °C], [ar -6 h + água 20°C (18h)] e [água 38 °C por 4 d]	5% de Ecat- aumento na concentração de hidratos nas pastas com CAC40 E CAC70. Confirmação do Ecat como centro de nucleação de hidratos nas pastas que, em maiores idades, tem influência insignificante. 25% de Ecat, atuou como <i>filler</i> no cimento CAC70 e com atividade pozolânica no CAC40, produzindo maiores quantidades de hidratos do que a pasta de referência.	Foram testados cimentos com alto teor de alumina: CAC70 favorece a presença da gipsita e p CAC40 são mais visíveis os aluminatos hexagonais.	A adição de 25% do Ecat reduziu a resistência à compressão. Apenas para amostras que continham 25% de Ecat não diminui a resistência à compressão depois da conversão. Este fato está relacionado com a reação progressiva resíduos de aluminossilicato em misturas estudadas e em condições de investigações (cura em água) para formar <i>stratlingite</i> C_2ASH_8 em vez de C_3AH_6 . O teor de 5% do Ecat reduz a resistência à compressão após 6 h (cerca de 45%), melhora a resistência à compressão após 24 h (cerca de 9,3%), e a resistência mínima a longo prazo das argamassas (cerca de 8,5%) na comparação com as argamassas sem adição.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Cunha <i>et al.</i> (2011) / Pastas	0,5	24,53% de Ecat com G- 74-90 µm M- 44-74 µm F- 37 µm	Cim / 28 d	(-)	Selados em sacos plásticos	A diminuição do teor de Ca(OH) ₂ com a maior finura do Ecat e aumento de C-S-H Af(t), C-A-S-H, C-A-H.	Formação de C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t). Diminuição no teor de Ecat.	(-)
Garcés <i>et al.</i> (2011) / Pastas com Ca(OH) ₂	0,8	Ecat/Ca(OH) ₂ = 3/7	(-)/0, 1, 3, 7, 28 e 56 d	(-)	Ambiente fechado com 100% UR	Efeito pozolânico em pastas com cal comprovado por DRX, FTIR, RMN. Produzindo cadeias lineares de silicatos com possível incorporação de predominantemente alumínio octaédrico. Uma fração do Ecat composta por alumínio tetraédrico não reagiu mesmo após 56 dias de hidratação.	Formação de C-A-S-H e uma fase Af(m), provavelmente estratlingite. Diminuição do teor de Ca(OH) ₂	(-)

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Lin et al. (2011)/ Pastas	0,40	Ecat moído (74–104 µm) (0, 10, 20, 30 e 40%)	Cim / 7, 14, 28, 60 e 90 d	(-)	Câmara úmida 24h (80% UR) + (98% UR)	Tempos mais longos de pega com maiores teores de Ecat, devido a maiores quantidades de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ . A grau de hidratação aumenta com o tempo de hidratação das pastas com liberação de Ca(OH) ₂ acompanhada pelo consumo desta fase por diferentes teores de Ecat. Em teores de 40% de Ecat houve menor grau de hidratação.	Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H. Diminuição do teor de Ca(OH) ₂ . As pastas com Ecat 28 e 90 d possuíram menor teor de Ca(OH) ₂ devido à atividade pozolânica. Aumento na porosidade com 40% de Ecat, enquanto diminui consideravelmente com 10% de Ecat.	As pastas com 10 e 20% de Ecat possuíram resistência à compressão aos 90 dias similares à pasta de controle. As pastas com 40% de Ecat apresentaram menores resistência à compressão em todas as idades, devido a menor disponibilidade de Ca(OH) ₂ . A presença de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ podem também aumentar a resistência à compressão, pela formação de C-S-H nos estágios finais da reação pozolânica. A alta compressão de pastas com 10 e 20% de Ecat foram consistentes com altas quantidades de C-S-H, C-A-H e C-A-S-H.
Agredo et al. (2012 a) / Pastas e Argam.	0,52	Ecat (83,00 µm) ou Ecat moído (19,87 µm) em 0 e 20%	Cim / 28 d	(-)	T- 25 °C e 95% de UR	(-)	Formação de C-S-H, C-A-S-H e C-A-H. Menor teor de Ca(OH) ₂	Aumento da resistência à compressão de argamassas.
Antonovic et al. (2012) / Pastas	0,35	Cim. aluminato de cálcio e	Cim	(-)	(-)	Policarboxilato é um aditivo ativo que interfere o processo de hidratação da pasta, foram identificadas algumas fases não hidratadas de aluminato de cálcio	(-)	Resistência à compressão em 48h, as pastas de contendo o aditivo de carboxilato, os melhores resultados mecânicos obtidos foram de 10% e 15% de substituição com valores superiores à referência em 4MPa e 5MPa, respectivamente.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Lin <i>et al.</i> (2013) / Pastas	0,4	(0, 10, 20, 30, 40 e 50%) Ecat foi homogeneizado e seco à 105 °C por 24h.	Cim / 7, 14, 28, 60 ou 90 d	(-)	Recipiente fechado com 95% UR e T = 25°C	<p>Maior consumo de Ca(OH)₂ com o avanço na idade de hidratação.</p> <p>Formação de C-S-H, Af (t,m) Af(t), C-A-S-H, C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH)₂.</p>	<p>O Ecat apresentou índice de atividade resistente de 117%, atuando como material com alta atividade pozolânica. A pastas com 10% de Ecat teve resistência à compressão similar à pasta com 0% de Ecat.</p> <p>Aos 28 dias houve maiores resistência à compressão nas pastas tem pequeno decréscimo a partir de 30% de Ecat (61, 59, 54, 50 MPa nas pastas com 10, 20, 30 e 40% de Ecat, respectivamente).A resistência à compressão aumenta aos 90 dias, variando entre 51-60 MPa. Maior quantidade de C-S-H, C-A-S-H e C-A-H coincidente com a maior resistência à compressão na pasta com 10% de Ecat. Menor resistência à compressão nas pastas com 40% de Ecat, devido à redução da quantidade de Ca(OH)₂.</p>	
Pacewska <i>et al.</i> 2013) / Pastas	0,35	Cimento com alto teor de aluminato (Al ₂ O ₃ (70%) + 0, 5, 10 e 15% de Ecat	Cim / 0-48h T- 10, 20 e 30 °C	(-)	(-)	<p>Quando a temperatura aumenta consideravelmente, o aumento do calor total liberado após 48 h de hidratação e com clara aceleração do processo realizado pelo encurtamento do período de indução.</p> <p>O Ecat favoreceu a formação de C₂AH₈ já a temperaturas mais baixas é favorecido e em temperatura de 30 °C, a formação de C₃AH₆ é impedida pela presença do Ecat. O aumento da temperatura de hidratação promove a formação de gibbsita cristalina (AH₃) e causa maior grau de Hidratação CA.</p>	(-)	

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Payá et al. (2013)/ Pastas	0,4	Ecat moído 15%	Cim/ Cura a 20 °C (1, 2, 7, 12, 24h e 2, 3, 7, 14, 90 e 365 dias) e 40 °C (1/3, 1, 2, 3, 7, 14 e 28 d)	(-)	20 °C e 40 °C	<p>Período de indução ocorre nas primeiras 4 h e aceleração entre 12 e 24h, com crescimentos dos picos de C-S-H, etringita, C-A-S-H e Ca(OH)₂.</p> <p>Formação da etringita consumindo Ca(OH)₂ e aceleração da hidratação causada pelo catalisador.</p> <p>A temperatura de 40 °C proporciona elevado aumento na atividade pozolânica do Ecat, em comparação à temperatura de 20 °C.</p>	<p>Formação de C-S-H, Af(t), C-A-S-H, C-A-H.</p> <p>Diminuição do teor de Ca(OH)₂</p> <p>Maior fixação de Ca(OH)₂ em pastas com cura à 40 °C</p>	(-)
Izquierdo et al. (2013) / Pastas	0,35	Ecat (10 e 20%)	Cim/ Anal. Térm.: 7, 28, 90, 180 e 360 d Res. Mec.: 28, 60 e 90 d.	(-)	Água saturada com cal.	<p>Aumento do consumo do Ca(OH)₂ com maiores idades de hidratação em teores de 10 e 20% de Ecat.</p>	<p>Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H.</p> <p>Diminuição no teor de Ca(OH)₂.</p>	Aumento de resistência à compressão com 10% de Ecat, enquanto o teor de 20% de Ecat teve pequena perda, sendo este nível de substituição viável.
Silva et al. (2013)/ Pastas	0,50	0, 10, 20, 30 e 40% de Ecat	Cim/ 1, 3, 7, 14 e 28 d.	(-)	Selados em sacos plásticos	<p>Menor teores de C-S-H, C-A-S-H E C-A-H que crescem com o teor de Ecat.</p> <p>Formação de teores de Ca(OH)₂ quase constantes para os teores de Ecat.</p>	<p>Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H.</p> <p>Diminuição no teor de Ca(OH)₂.</p>	Teores acima de 10% causaram diminuição na resistência mecânica, apesar da maior quantidade de C-S-H, devido a uma possível aglomeração do Ecat.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Dweck <i>et al.</i> (2013)/ Pastas e Argam.	0,5	30% Ecat de : rico em Ni e, outro, em Al	Cim	(-)	Selados em sacos plásticos	Composição por TG deve ser feita em base à massa inicial do cimento, principalmente se outros materiais forem adicionados à matriz cimentícia, como a areia, mantendo uma base comparativa.	Formação de C-S-H + etringita Diminuição do teor de Ca(OH) ₂	(-)
Wilińska e Pacewska (2014)/ Pastas	0,50	20% de C. P + 80% de (Ecat +Cinza Volante) o Ecat varia de 0, 10, 20 e	Cim / 30d	(-)	Selados em sacos plástico e T. ambiente.	Aceleração da hidratação que funciona como modo de ativar a cinza volante. Este efeito é mais notável com 10% de Ecat. Esgotamento do teor de Ca(OH) ₂ após 30 d. inibindo possíveis atividades pozolânicas.	Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH) ₂ .	(-)
Velázquez <i>et al.</i> (2014) / Solução	(0)	Ecat moído (19,96 µm) e Metacaulim	(-) / 30d	(-)	(-)	Ecat é mais pozolânico que o Metacaulim pelo método Luxán de condutividade elétrica. Ecat serve com ativador misturado com cinza volante, em matrizes cimentícias com até 80% de substituição do cimento (Ecat de 0-30% variando 10%). Acima de 10% atrapalha a cinética das reações de hidratação. Após 30 dias de cura, o teor de Ca(OH) ₂ foi nulo.	Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH) ₂ .	(-)

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Cunha et al. (2015) / Pastas	0,50	Ecat (0, 10, 20, 30 e 40%)	Cim / 1, 7 e 28 d	(-)	Câmara 100% UR e 25 °C	Calorimetria: O primeiro pico ocorre devido a formação da etringita (Aft) e o segundo devido a formação da tobermorita (C-S-H) nas primeiras 72h de hidratação. A presença de resíduos aumenta com a porcentagem da formação da etringita e causa formação de menor teor de tobermorita.	Diminuição no teor de Ca(OH)_2	Os resultados da resistência mecânica à compressão mostram um ganho de resistência de compostos contendo Ecat moído e fração fina. O ganho de resistência é justificado por maiores porcentagens de hidrato de silicato tricálcico como visto pelas curvas NCDTA. Maior consumo de hidróxido de cálcio após 28 dias de hidratação, como visto pela análise TG / DTG, e maior compressão de partículas residuais moídas com partículas de cimento, o que diminui consideravelmente os vazios presentes.
Silva et al. (2015) / Pastas Ca(OH)_2	0,50	100g de Ca(OH)_2 + Ecat moído (18 μm) com 10, 20, 30 e 40%	(-) / 1, 3, 7, 14, 28 d	(-)	Selados em sacos plásticos	Quanto maior o teor de Ecat maior o consumo de Ca(OH)_2 , em uma mesma idade de hidratação, quando o Ca(OH)_2 é disponível. A relação da massa C-S-H / (C-A-S-H + C-A-H) durante a hidratação das pastas Ecat depende do teor de Ecat Maior atividade pozolânica até 14 dias de hidratação.	Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH)_2 .	(-)
Soriano et al. (2015) / Pastas e Argam.	0,5	Ecat 19,73 μm Pas. (15%) Arg. (0, 5 e 15%)	(-) / P(5, 10, 15 e 20 °C) (3, 7, 14 e 28 d) Arg. (1, 2, 7 e 28 d.	(-)	Ambiente com aprox. 100% UR	Reações pozolânicas do Ecat ocorrem também em menores temperaturas.	Formação de C-S-H, Af(t) C-A-S-H, C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH)_2 .	Aumento de resistência à compressão de argamassas devido à atividade pozolânica do Ecat, mesmo em menores temperaturas de cura.

Fonte: Próprio Autor

Quadro 6. Pesquisas com Ecat em materiais cimentícios (continuação).

Autores/ Materiais	Composição				Cura	Hidratação	Microestrutura	Propriedades mecânicas
	R. a/agl	Ecat	Subs. Massa/ Idade de Cura	R. agl/ar.				
Velázquez et al. (2016) / Past.	0,40	Ecat e cinza volante	(-) / 3, 7, 14, 28, 90 e 365 d	(-)	Recipiente fechado à 20 °C	Aumento na intensidade de C-A-H e C-A-S-H com aumento do catalisador residual.	Presença de produtos pozolânicos, partículas de cinza volante e cúbicos hidratados com atribuição ao C ₃ AH ₆ e/ou hidrogranada. Por análises térmicas	(-)
Lemos et al. (2017) / Pastas	0,5	Epcat [0, 10, 20 e 30%] / 24 h	(-)	(-)	Selados em sacos plásticos	O aumento da formação da etringita com o acréscimo no teor de Ecat diminui a hidratação do C ₃ S, afetando na formação da tobermorita (C-S-H) e Ca(OH) ₂	Aumento no teor de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H. Diminuição no teor de Ca(OH) ₂	(-)

Fonte: Próprio Autor.

As pesquisas mostram, tipicamente, que o Ecat age nos primeiros momentos da hidratação, causando aceleração das reações, quantificada pela liberação de Ca^{2+} na solução e calor liberado por calorimetria (PACEWSKA *et al.*, 1998, 2000 a, 2002 b, 2009; HSU *et al.*, 2001; BORRACHERO *et al.*, 2002; PINTO *et al.*, 2007; PAYÁ *et al.*, 2013; VELÁZQUEZ *et al.*, 2014), com teores abaixo de 20% de Ecat em substituição do cimento. Em maiores teores o efeito é inverso acarreta diminuição do calor de hidratação (VELÁZQUEZ *et al.*, 2014).

O Ecat foi classificado material pozolânico também devido à área superficial alta em razão à poros internos, no entanto, quando utilizado na forma natural, sem tratamentos, o maior tamanho das partículas pode favorecer o revestimento da superfície do Ecat por produtos de hidratação do cimento, limitando a atividade pozolânica (PAYÁ *et al.*, 1999, PACEWSKA *et al.*, 2002 b).

Como alternativa de incrementar a atividade pozolânica, o processo de moagem começou a ser investigado a fim de elevar à área de contato de cada partícula do Ecat com os compostos cimentícios (PAYÁ *et al.*, 1999; 2001, 2003 b, 2009, 2013; BORRACHERO *et al.*, 2002; PACEWSKA *et al.*, 2004; CUNHA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011; AGREDO, 2012; VELÁZQUEZ *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015; SORIANO *et al.*, 2015). O Epcat possui partículas mais finas que pode incrementar a atividade pozolânica (PACEWSKA *et al.*, 2000 a; HSU *et al.*, 2001, RATTANASAK *et al.*, 2001; YEN *et al.*, 2003; WU *et al.* 2003; CHEN *et al.*, 2004).

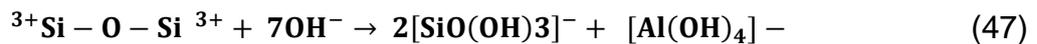
A calcinação causa o incremento da atividade ao aumentar a fase amorfa do material (TSENG *et al.*, 2005). Outros estudos mostram possibilidade de tratamento com peróxido de oxigênio do Ecat que quando incorporados às pastas [teores de 0-30% substituição ao peso do cimento e relação a/agl. 0,40] atingiram maior desempenho mecânico (VAIČIUKYNIENĖ *et al.*, 2015).

De acordo com o levantamento feito no Quadro 6, os materiais contendo Ecat tiveram maiores teores de C-S-H, Af(t), C-A-S-H e C-A-H e menor teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A atividade pozolânica pode ser comparada à outras pozolanas como metacaulim e cinza volante (VELÁZQUEZ *et al.*, 2014, 2016), sendo limitada pela disponibilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou revestimento de grãos por produtos de hidratação.

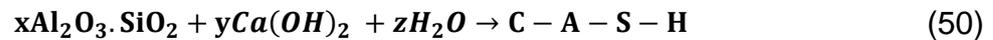
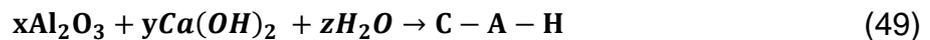
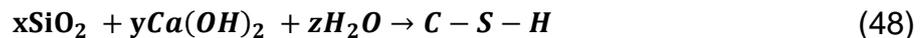
A atividade pozolânica do Ecat, efeito de nucleação (pontos de cristalização de produtos hidratados) e efeito *filler* (partículas que não reagiram) incrementam as propriedades mecânicas do material cimentícios. O Ecat pode ser utilizado como adição ao cimento, substituição da massa de cimento ou agregado miúdo (areia),

sendo teor ótimo entre 10-20%. O tratamento térmico no material cimentício como em cura térmica pode incrementar à atividade pozolânica (PAYÁ *et al.* 1999, 2013).

As fases cristalinas do Ecat podem se decompor em meio básico, durante a hidratação da mistura sólida entre o cimento e o Ecat, a estrutura da zeólita sofre ataque de OH⁻ que se decompõe formando [SiO(OH)₃]⁻ e [Al(OH)₄]⁻, em uma solução com pH alto, conforme as Equações (46) e (47).



Essas espécies formam pontos de nucleação, reagindo com íons Ca²⁺, para formação de compostos cimentícios (PACEWSKA *et al.*, 2002b; LEMOS, 2012) tais como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), nas Equações (48) (49) (50), respectivamente (VELÁZQUEZ *et al.*, 2016).



Outros estudos no Quadro 6 mostram vantagens de uso em concretos auto adensáveis (DE FARIA, 2012), em materiais cimentícios com fibras de aço (RUDŽIONIS *et al.*, 2014), como substituto parcial do cimento em blocos de concreto (TAHA *et al.*, 2012; SILVA 2015) e em blocos cerâmicos (GARCIA *et al.*, 2009, PEDROSO, 2012).

Além da aplicação em matérias cimentícios com cimento Portland, o Ecat tem sido aplicado como matéria prima na criação de eco-cimentos (LIN *et al.*, 2017), para ativação alcalina parcial (DUXSON *et al.*, 2007), em cimentos álcalis-ativados (TASHIMA *et al.*, 2013) e aglomerantes geopoliméricos (RODRIGUEZ *et al.*, 2013). O Ecat sem tratamentos de moagem foi estudado em base e sub-base de rodovias (TAHA *et al.*, 2012) e em concreto asfáltico (ALSHAMSI *et al.*, 2012).

4.3.1 Efeito da incorporação do Ecat na durabilidade de materiais cimentícios

Em razão à atividade pozolânica alguns autores investigaram o efeito da incorporação do Ecat em materiais cimentícios como substituição ao cimento Portland ou como adição em alguns ambientes agressivos.

4.3.1.1 Carbonatação

Os estudos sobre carbonatação são apresentados na Quadro 7.

Quadro 7. Pesquisas sobre a carbonatação de materiais cimentícios contendo Ecat.

Autores	Composição	Ensaio de carbonatação	Resultados	Efeito do Ecat
Zornoza <i>et al.</i> (2009a).	Pastas (CEM I 52,5R + 0%, 20%, 25% e 50%) rel. a/agl. 0,80 e Cura. 2-28 d	Câmara: CO ₂ (100%) U.R. (65,5 ± 5%) t- 1 mês	As pastas com Ecat continham carboaluminato de cálcio, sílica gel, alumina gel e CaCO ₃ com estruturas polimorfas (calcita, aragonita ou vaterita). Risco: Redução da reserva alcalina.	+
Zornoza <i>et al.</i> (2009b)	Argamassas (CEM I 52,5R) (85% CEM I 52,5R + 15% DE Ecat) Rel. a/agl. 0,3 e 0,4 (c/ aditivo plastificante) Rel. a/agl. 0,5 e 0,7 (s/ aditivo) Cura t- 28 d	Câmara: CO ₂ (100%) U.R. (65,5 ± 5%) t- 21 d	- Maior carbonatação com aumento da relação a/agl. -Maior durabilidade com 15% de Ecat e rel. a/agl. 0,5	+
Castellanos <i>et al.</i> (2014)	Concretos agl. - 380 kg/m ³ agregados - 1727 kg/m ³ 1°M (Mistura)- Somente Cimento; 2°M- Cimento + 20% de Metacaulim; 3°M - Cimento + 10% de Silica Escura; 3°,4° e 5°M- 10%, 20% e 30% do Ecat (s.m.c) Cura: água + cal por 28, 56, 90 e 180 d	Câmara: 3, 6 e 9 semanas (23°C/ 60% U.R./ 4,0% de CO ₂).	Concretos com Ecat foram mais susceptíveis à carbonatação.	-
Silva <i>et al.</i> (2018)	Pastas [Cimento G 0%, 15% e 30% de Ecat (s.m.c)] Rel. a/agl. próxima à 0,45 Densidade 15,8 lb/gal.	scCO ₂ [42 °C/14 MPa, 78 °C/14 MPa e 78 °C/26 MPa] t- 7h	Pastas com 15% de Ecat foram similares à pasta com 0% de Ecat. As pastas com Ecat foram menos carbonatadas com o aumento da pressão do ataque. Enquanto a pasta com 0% de Ecat foi mais carbonatada com aumento da pressão e temperatura.	+

Fonte: Próprio Autor

A maioria dos estudos mostram efeito benéfico de materiais cimentícios com Ecat submetidos à carbonatação, pois materiais cimentícios com Ecat tiveram níveis

da carbonatação igual ou menor que os materiais cimentícios de referência (sem Ecat), os autores relatam como risco a diminuição da reserva alcalina que pode resultar em corrosão de aço em concreto armado. O trabalho de Silva *et al.* (2018) envolveu o uso do scCO₂ em pastas, em que foi verificado o efeito da variação de pressão e temperatura e o teor de Ecat como resultado as pastas com Ecat foram menos carbonatadas com teor de 15% de substituição do cimento em maior pressão de exposição.

4.3.1.2 Efeito de soluções de cloretos e/ou sulfatos

Estudos sobre durabilidade de materiais cimentícios contendo Ecat quando expostos à solução de sulfato ou cloreto são apresentados no Quadro 8, localizada nas páginas 91-92. Pacewska *et al.* (2000a), Bukowska *et al.* (2003, 2004) e Castellanos (2013) submergiram materiais cimentícios com Ecat em solução de sulfato, notando maior conservação de resistência à compressão. Isto se deve à menor lixiviação de Ca(OH)₂ e descalcificação do C-S-H, conseqüentemente, houve menor perda de propriedades mecânicas.

Em estudos mais recentes, Allahverdi *et al.* (2018) concluíram que pastas com Ecat tiveram maior deterioração em solução de sulfatos, segundo estes autores, os materiais cimentícios contendo Ecat são mais porosos em nível gel, isto porque o Ecat é originalmente poroso. A porosidade intersticial pode não afetar na resistência à compressão do material não deteriorado, no entanto, facilita o ingresso de íons agressivos e a deterioração.

Em relação aos ataques realizados com solução de cloreto, os materiais cimentícios com incorporação do Ecat demonstram menor durabilidade mensurada pela quantidade de Ca(OH)₂ que foi lixiviada do material e pela deterioração do C-S-H (PACEWSKA *et al.*, 2000 A; BUKOWSKA *et al.*, 2003).

Resultados positivos têm sido encontrados com a substituição de 20% da massa do cimento por Ecat em argamassas submetidas à solução de cloreto, após um período de cura inicial que permitiu a diminuição da porosidade (BUKOWSKA *et al.*, 2003). Também notado em argamassas com teor de 15% de substituição da massa de cimento por Ecat (MOROZOV *et al.*, 2013) e, em concretos, com 15% de substituição do cimento por Ecat por Castellanos *et al.* (2014) Neves *et al.* (2015) que permitiram menor ingresso de íons cloreto.

Quadro 8. Pesquisas com Ecat Durabilidade à sulfatos e cloretos (N.A.- Não Avaliado)

Autores	Composição	Ensaio	Resultados	Efeito do Ecat	
				Sulfatos	Cloretos
Pacewska et al. (2000a)	Argamassas rel. a/agl 0,5, 10 e 20% de Ecat Cura-, 28 d	Soluções de sulfato (SO_4^{2-} 1250 mg. dm^{-3}) e cloretos (NaCl - 225 g dm^{-3} e MgCl_2 - 25 g dm^{-3}) t- 2 meses.	As argamassas com até 20% de Ecat aumentaram a impermeabilização à água. A presença de íons sulfatos inibiram a lixiviação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, enquanto a água potável e solução de cloretos provocam a lixiviação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Após submetidas nas soluções, as argamassas tiveram pequena diminuição da resistência à compressão e aumento da resistência à flexão.	+	-
Bukowska et al. (2003).	Argamassas (CEM I 32,5 R) 0, 10 e 20% de Ecat, Rel. a/ agl.- 0,5 Ar./lig.- 3 Cura- 28 d	Solução de sulfato de sódio (1250 mg SO_4^{2-}) e solução de cloretos (NaCl - 225 g dm^{-3} e $\text{MgCl}_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ - 25g dm^{-3}) t- 8 meses	Solução de sulfatos -pequena diminuição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devido à reação com SO_4^{2-} e com CO_2 . Solução de cloretos - Grande decréscimo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, acompanhada com a decomposição do C-S-H, que é evitado com a substituição do cimento por 20% de Ecat. Os sulfatos causaram pequeno aumento na resistência à compressão, enquanto em salmoura reduz expressivamente a resistência das argamassas. A argamassa com 20% de Ecat foi favorável a resistência em meio agressivo.	+	+
Bukowska et al. (2004)	Argamassas (CEM I 32,5 R) 0, 10 e 20% de Ecat em substituição ao cimento ou areia, Rel. a/ agl.- 0,5 Ar./lig.- 3 Cura- 28d	Solução de sulfato. NaSO_4 [NS] em concentrações de NS16 (16000 mg SO_4^{2-} dm^{-3}) ou NS52 (52000 mg SO_4^{2-} dm^{-3}), durante 3 meses + 10 meses na solução de NS16 e em água	Os mecanismos de corrosão - lixiviação e depósitos de produtos de corrosão nos poros, que podem reforçar a estrutura das argamassas. Em meio menos concentrado, a argamassa contendo 20% de Ecat, substituindo a areia, conseguiu aumentar a resistência à compressão em relação a pasta de controle. A extensão do dano ocorre pela concentração da solução de sulfatos e grau de compactação da argamassa, sendo que as bordas e cantos sofreram maior deterioração.	+	N.A.
Morozov et al. (2013)	Argamassas (CEM I 32,5 R) 0, 15% de Ecat em substituição ao cimento ou areia, Rel. a/ agl.- 0,5 Ar./lig.- 3 com e sem adição de 3% de NaCl Cura - 28 d (U.R. 95% e 20°C)	Impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto	As argamassas com 15% de substituição do cimento por catalisador residual, sem adição de cloretos na produção das argamassas mostraram retardo do início de corrosão em mais de 3 vezes. As argamassas contendo catalisador residual mostram resistências maiores ao transporte de carga, pois continha C-S-H adicional formado por reações pozolânicas, revelando que o Ecat pode aumentar a proteção do aço. As argamassas com adição de NaCl possuíram desempenhos semelhantes com ou sem a incorporação do catalisador residual.	N.A.	+

Fonte: Próprio Autor.

Quadro 8. Pesquisas com Ecat Durabilidade à sulfatos e cloretos (Continuação).

Autores	Material	Ensaio	Resultados	Efeito do Ecat	
				Sulfatos	Cloretos
Castellanos et al. (2013)	Concreto com relação a/agl. 0,5, uso de superplastificante, consumo de ligante de 380 kg/m ³ e 1727 kg/m ³ de agregado graúdo e areia, preparando-se 5 dosagens para o ligante (controle- somente cimento e teores de 10%, 20% e 30% de substituição de cimento por Ecat e 20% por metacaulim). A cura dos concretos foi feita em água com cal hidratada, por 360 dias de cura	Após 28 dias de cura foram submersos em soluções de 5% de Na ₂ SO ₄ (33800 ppm SO ₄ ²⁻), avaliando-se a resistência à compressão em 28, 62 e 152 dias de exposição à solução, enquanto a expansão foi medida após 605 dias.	A resistência à compressão mais elevada foi desenvolvida pelo concreto com 20% de metacaulim, enquanto os concretos com Ecat tiveram valores de resistência levemente maiores que a resistência do concreto do controle. Os concretos contendo Ecat e metacaulim não mostraram deterioração perceptível.	+	N.A.
Castellanos et al. (2014)	Concreto Rel. a/agl. 0,5 c/ superplastificante Consumo agl. - 380 kg/m ³ agregado graúdo e areia- 1727 kg/m ³ O agl. utilizado foi somente cimento ou com substituição parcial do cimento por Ecat [10, 20 e 30%], 10% de sílica ativa (SA) ou metacaulim (MK).	Teste de permeabilidade rápida ao cloreto (RCPT) [ASTM C1202]. O teste consiste em medir a corrente elétrica que passa por uma amostra de concreto de 100 mm de diâmetro e 50 mm de espessura, mantendo o sistema a 60V por um período de 6 horas.	A incorporação do Ecat ao concreto contribuiu com a resistência à compressão e durabilidade, sendo comparáveis ao metacaulim, além disso tem reatividade nas primeiras idades, tornando o concreto menos permeável aos cloretos. Os concretos com 10% de catalisador residual de FCC apresentaram maior resistência à compressão, contudo os autores recomendam o teor de 20% de Ecat para concretos resistentes à cloretos. Os concretos contendo Ecat tiveram menores desempenhos em relação a resistência à carbonatação	N.A.	+
Neves et al. (2015)	Concreto contendo 15% de substituição do cimento (CEM I 42,5 R) por Ecat. Rel. a/agl. 0,7 Consumo de agl. - 280 kg/m ³ com ou sem inibidor de corrosão de dimetilaminoetanol (DMEA)	Teste de permeabilidade rápida ao cloreto (RCPT), realizado de acordo com ASTM C1202 e carbonatação.	Estes autores descobriram que 15% de catalisador residual no concreto aumentou a resistência ao ingresso de íons cloretos, porém foram mais afetados pela carbonatação. Não foi notado efeito sinérgico entre o Ecat e o inibidor, contudo notou-se que quando íons cloretos ou carbonatos atingem o reforço de aço, o catalisador residual pode melhorar o desempenho do inibidor.	N.A.	+
Allahverdi et al. (2018)	Pastas com substituição parcial do cimento por 0, 10, 20 e 30% de Ecat, rel. a/agl 0,30, tiveram mistura do ligante homogeneizada por moinho com bolas esféricas por 20 min 28 dias de cura	Imerso em solução de sulfato de magnésio (MgSO ₄) por 4 meses.	As pastas com Ecat desenvolveram maior resistência mecânica, porém são deterioradas mais rapidamente em relação à pasta com somente cimento em solução de sulfatos. Isto ocorre pela força de sucção capilar exercidas por ciclos alternativos de molhagem e secagem. A porosidade do catalisador residual pode acrescentar porosidade a pasta de cimento. O catalisador residual pode ser aplicado em ambientes com baixo teor de sulfatos ou ausência destes íons, devido à elevada atividade pozolânica.	-	N.A.

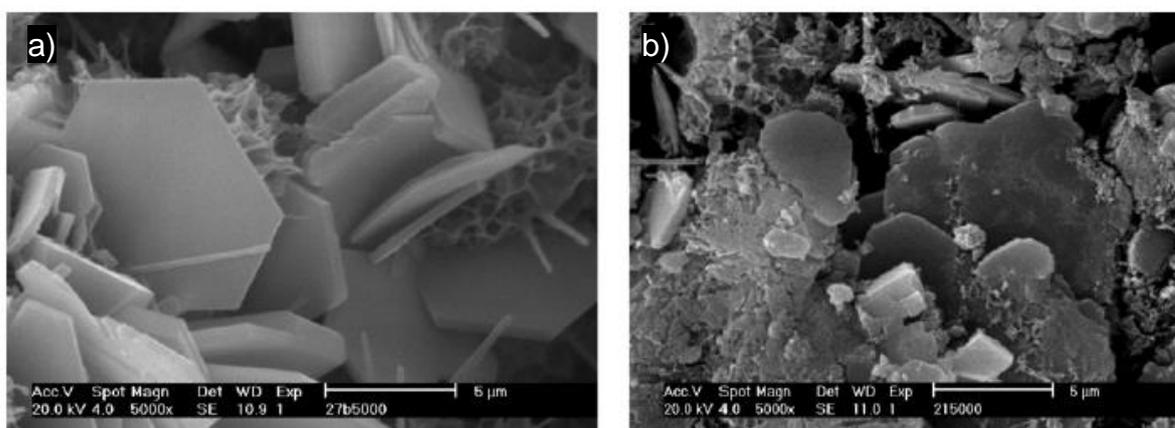
Fonte: Próprio Autor (2019).

4.3.1.3 Efeito da água do mar

As pastas com substituição do cimento por Ecat [0, 10, 20 e 30%] foram submetidas a ciclos de molhagem e secagem com água do mar do Golfo Pérsico, em intervalos de 12 h, temperatura de 25°C, durante 40 semanas, por Allahverdi *et al.* (2013). A teor que levou a maior resistência à compressão foi na pasta de 20% de Ecat antes do ataque, contudo reduzem significativamente após o ataque. As pastas com 10% de Ecat possuíram maior resistência ao ataque com água do mar. O ataque resultou na formação da brucita [$Mg(OH)_2$] e Sal de *Friedel*, sendo notadas expansões em todas as pastas avaliadas.

Um exemplo da morfologia do Sal de *Friedel* é apresentado nas micrografias apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Exemplo de micrografias do sal de Friedel de formação lenta de C_3A do cimento Portland comum (a) e do sal de *Friedel* de formação rápida a partir de Al_2O_3 contida em materiais pozolânicos. Hidratação salina aos 180 dias de idade.



Fonte: Talero (2012).

De acordo com Talero (2012) a formação do Sal de *Friedel* pode ser aumentada pela adição de materiais pozolânicos que contenham alumina reativa e quando o cimento possui teores mais elevados de C_3A .

4.3.1.4 Efeito de baixas temperaturas de cura e ciclo de gelo e degelo

Soriano *et al.* (2013) estudaram hidratação de pastas e argamassas, com misturas do cimento com metacaulim (MK) e Ecat, com cura à baixa temperatura (5-

10 °C). Estes autores descobriram que o Ecat e o MK aceleram a hidratação do cimento Portland e que a atividade pozolânica ocorre mesmo em baixas temperaturas.

A resistência mecânica de uma argamassa de controle e argamassas produzidas com 15% de substituição de cimento com as duas pozolanas utilizadas (MK, Ecat), exibiram aumento relativo na resistência à compressão, quando curado à temperatura de 5 °C. O ganho de resistência à compressão superou as argamassas com enchimento de calcário (*filler*), o que mostra que a atividade pozolânica contribuiu fortemente com o desenvolvimento da resistência à compressão. Recomenda-se o uso do Ecat ou MK em misturas com clima frio, especialmente para a substituição parcial de agregados (SORIANO *et al.*, 2013).

Piles *et al.* (2005 apud CASTELLANOS, 2014) avaliaram argamassas de cal e argamassas mistas com cal e gesso, com relações areia/cimento 3/1, água/cimento de 0,7 e relação cal/ pozolana de 1/2. No caso de argamassas mistas, aplicaram uma substituição de 10% de gesso, em comparação com a mistura de cal-pozolana. Eles também produziram uma argamassa de cal na qual a pozolana foi substituída por um enchimento de calcário (material inerte), para estudar seu comportamento como referência em relação às argamassas com pozolana.

O estudo de Piles e colaboradores envolveu a avaliação da durabilidade das argamassas de cal, cal e gesso com a incorporação do Ecat e do Metacaulim (MK). Obtendo maior durabilidade à ciclos de gelo-degelo e o ataque com Na₂SO₄ com a inclusão da pozolana, enquanto o efeito foi negativo para os ataques com NaCl, embora este efeito não tenha sido evidente na mistura cal/pozolana/materiais gesso (PILES *et al.*, 2005 apud CASTELLANOS, 2014).

Girbés (2004 apud CASTELLANOS, 2014) por meio de avaliação de matrizes cimentícias com Ecat. Este autor concluiu por meio de análise da resistência à tração na flexão e à compressão após serem submersos em solução com cloreto amônico, encontrando resultados positivos quanto a substituição do cimento.

4.3.2 Lacunas em estudos sobre materiais cimentícios com Ecat

Embora haja vastos estudos sobre o Ecat em materiais cimentícios e outros produtos da construção civil, ainda são poucos estudos sobre os efeitos da cura térmica, bem como outros processos de deterioração que podem ocorrer no uso de materiais cimentícios relevantes para a durabilidade.

Escassos estudos foram realizados com à carbonatação em estado supercrítico, visto que neste ataque pode ocorrer efeitos diferentes conforme à condição de pressão e temperatura de exposição do CO₂. Além disso não existem estudos sobre ataque com névoa salina e respingos de maré que são ambientes de exposição de alta agressividade comuns em zonas litorâneas onde comumente são utilizados materiais cimentícios.

Outra preocupação inerente aos materiais cimentícios contendo o Ecat consiste na estabilização de contaminantes em matrizes cimentícias.

4.3.3 Estabilização de contaminantes em matrizes cimentícias

Os resíduos industriais podem conter contaminantes entre eles os metais pesados tais como Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb) e Tálho (Tl) (AZMI, 2015). Quando os metais pesados são gradativamente acumulados nos tecidos moles são convertidos em compostos metálicos mais tóxicos causam reações adversas por meio da biomagnificação na cadeia alimentar e contato com a pele (FU; WANG, 2011; HABIB *et al.*, 2012; AZMI, 2015).

No Quadro 9 podem ser encontrados limites da concentração internacionais de metais pesados bem como os efeitos nocivos à saúde humana.

Quadro 9. Limites internacionais de metais pesados e possíveis danos à saúde humana.

Metal contaminante	Limites internacionais permissíveis para organismo (mg/L)		Risco à saúde
	Limite em água potável (WHO, 2010)	US EPA (1993)	
Arsênio	0,01	5	Carcinogênico, produzindo tumores no fígado, pele e efeito gastrointestinal.
Mercúrio	0,001	0,02	Corrosivo para a pele, olhos e membrana muscular, dermatite, anorexia, danos nos rins e dor muscular grave.
Cádmio	0,003	1	Carcinogênico, causa fibrose pulmonar, dispneia e perda de peso.
Chumbo	0,01	5	Suspeita de carcinogênico, perda de apetite, anemia, dores musculares e nas articulações, diminuição do QI, causa esterilidade, problemas nos rins e pressão alta.
Cromo	0,005	5	Suspeita de carcinogênico humano, produzindo tumores pulmonares, dermatite alérgica.
Níquel	0,02	-	Causa bronquite crônica, redução da função pulmonar, câncer de pulmão e seios nasais.
Zinco	3	-	Causa doença de curta duração chamada "febre das emanções de metal" e inquietação
Cobre	2	-	A exposição a longo prazo causa irritação do nariz, boca, olhos, dor de cabeça, dor de estômago, tonturas, diarreia

Fonte: Azmi (2015).

A classificação do resíduo é feita com o processo de lixiviação para caracterização toxicológica (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure* - TCLP). No Brasil, este procedimento é normatizado pela NBR 10005 (ABNT, 2004) que consiste basicamente em submeter amostras do resíduo em constante agitação junto com a solução acidificada, prosseguindo-se com a verificação de concentração de contaminantes no extrato lixiviado.

A determinação de concentrações de metais deve ser limitada a concentrações estabelecidas pela NBR 10004 (ABNT, 2004). O resíduo que libera no líquido lixiviado concentração de metais acima dos limites normativos são classificados como material perigoso ou Classe I, enquanto, inferior a estes limites, como não perigosos ou Classe II. Na Classe II, os materiais podem ser considerados inertes (Classe II a) ou não inertes (Classe II b).

A crescente geração de resíduos industriais tornou mais evidente a importância de testes de lixiviação. A estimativa de geração de resíduos industriais alcançou 3.786.191 t/ano pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (PAIXÃO, 2012). Neste contexto, buscando reduzir impactos inerentes dos resíduos podem ser aplicadas técnicas de estabilização/encapsulamento de resíduos industriais através de solidificação e reações químicas ou físicas diminuindo a solubilidade do contaminante (BRITO, 2007).

O cimento Portland pode solidificar ou estabilizar fisicamente o resíduo por meio de alterações físicas, no pH e por meio de reações químicas (STEGEMANN; BUENFELD, 2002). Por exemplo, entre a superfícies do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) pode ser incorporado o chumbo, cádmio e zinco, enquanto, no interior pode ser incorporado o cromo (CONNER, 1990).

A eficiência da estabilização de compostos tóxicos em materiais cimentícios está relacionado principalmente com a relação água/cimento que define a volume de poros e a permeabilidade da pasta cimentícia. A lixiviação em materiais cimentícios ocorre por mecanismos de lixiviação conhecidos como dissolução, difusão e/ou lavagem superficial e fatores físicos e químicos (MACIEL, 2015), descritos abaixo.

Mecanismos de lixiviação:

- **Dissolução**- É determinada pela solubilidade na superfície da matriz cimentícia, onde pode apresentar a desintegração de um monólito ou parte dele. O cálcio e o silício, entre outros, podem desintegrar a matriz monolítica sem necessitar transporte do composto.

- **Difusão-** O composto dissolve-se na água dos poros do material cimentício e por meio de difusão é transportado para fora da matriz sob o gradiente de concentração entre a solução porosa e a lixiviante.
- **Lavagem superficial-** Dissolução dos compostos na superfície do monólito e são lixiviados para solução extratora. Em seguida, a difusão age sobre os componentes internos ao material cimentício.

Fatores físicos:

- **Tamanho da partícula-** Quanto maior a área superficial do material há dissolução mais efetiva do lixiviado.
- **Relação da amostra/líquido-** É a relação entre a quantidade de sólido e da solução extratora. Quanto menor valor da relação, menor é a concentração de elementos lixiviados, em razão a maior diluição do componente e vice-versa.
- **Temperatura-** Afeta na solubilidade dos constituintes, normalmente adota-se a faixa de temperatura 20 - 25°C, em maiores temperaturas pode ocorrer a solubilização de sais.
- **Porosidade-** Em maior porosidade ocorre maior fluxo e velocidade do lixiviante.

Fatores químicos:

- **pH-** Em pH mais baixos há aumento na dessorção de metais, a depender do metal pode resultar na formação de óxidos, em pH baixos, ou hidróxidos solúveis, em pH altamente alcalino.
 - **Potencial redox do material-** Agentes redutores ou oxidantes presentes no material podem modificar o estado de valência de alguns metais, comprometendo sua mobilidade pela matriz até o lixiviante. Por exemplo, em condições redutoras, a lixiviação de metais tais como Cr^{3+} tem menores solubilidade em água e mobilidade, e Cr^{6+} tem maior reatividade e é tóxico ao ambiente.
 - **Processos de sorção-** Ocorre da união de constituintes por forças superficial em fases sólidas por reações de sorção, por ligações iônicas (fortes) e de Van der Waals (fracas), quando há desequilíbrio entre forças coesivas da superfície sólida. Em ligações fortes este processo dificilmente ocorre, exceto por influência de variáveis como o potencial redox e pH.
 - **Formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos-** Componentes podem se tornar solúveis de acordo à presença de agentes complexantes.
-

4.3.1 Avaliação de toxicidade do Ecat

O catalisador de equilíbrio (Ecat) é contaminado com metais pesados durante o processo de refino de hidrocarbonetos (LIU *et al.*, 2004). De acordo com Gerber *et al.* (1999) por meio de análises das composições químicas por Fluorescência de raios-X (FRX) com o Ecat e o catalisador virgem, notou-se aumento nos teores de vanádio, níquel, ferro, titânio, antimônio, lantânio e cério.

Para testar a periculosidade do resíduo catalítico algumas pesquisas realizaram testes de lixiviação, os resultados encontrados na literatura são apresentados no Quadro 10. Em alguns estudos os materiais cimentícios são classificados como perigoso tais como Gally (2012) e Gómez (2015). No entanto, outros apontam que a lixiviação do Ecat não causou liberação de metais contaminantes, sendo que estes foram estabilizados na própria estrutura do catalisador residual (LIN *et al.*, 2011; AGREDO *et al.* 2012a; GUILHERMINO, 2008 e STRUBINGER *et al.*, 2014; LÓPEZ, 2017).

Quadro 10. Caracterização de periculosidade do Ecat por processo de lixiviação.

Elementos (mg/L)	Metais Lixiviados Ecat (mg/L)							
	Limite máximo NBR 10004 (mg/L)	LÓPEZ (2017)	STRUBINGER <i>et al.</i> (2014)	Gally (2012)	Guilhermino (2008)	Gómez (2015)	Agredo <i>et al.</i> (2012a)	Lin <i>et al.</i> (2011)
Magnésio	--			1,4	--	0,92	--	--
Cobre	--			0,02	--	N.D.	--	0,8
Ferro	--			< 0,04	--	N.D.	--	--
Cádmio	0,5	0,006	<0,01	N.D.	N.D.	N.D.	--	--
Cromo	5,0	0,011	<0,05	N.D.	N.D.	N.D.	0,09	0,18
Níquel	--		0,09	1,9	0,068	0,26	--	--
Chumbo	1,0	0,058	<0,05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	--
Arsênio	1,0	0,0	<0,01	1,3	--	--	--	--
Selênio	1,0		<0,01	0,04	--	N.D.	--	--
Vanádio	--		N.D.	5,1	0,682	N.D.	--	--
Bário	70,0	0,73	0,18	0,25	--	N.D.	--	--
Antimônio	--		N.D.	--	--	0,07	--	--
Classificação	--	Classe II B- Inerte	Classe II B – inerte	Classe I - Perigoso	Classe II B – Inerte	Classe I- Perigoso (Mg, Ni e Sb)	Classe II B – inerte	Classe II B – inerte

Fonte: Próprio Autor (2019).

4.3.2 Avaliação estabilização de contaminantes em materiais cimentícios contendo Ecat

Testes sobre a avaliação de riscos também foram feitos em materiais cimentícios como argamassas e pastas. Rattanasak *et al.* (2001) encontraram que a concentração dos metais lixiviados diminuem com o aumento de resistência à compressão do material, ou seja, em estruturas menos porosas.

Goméz (2015) por meio de estudos de argamassa com 35% de Ecat, valores inferiores aos encontrados nas argamassas cujo aglomerante foi 100% cimento Portland com tendência de encapsulamento de alumínio, magnésio, zinco, fósforo, níquel e antimônio devido a imobilização na matriz cimentícia. Também descobriram que a idade de cura não causou maior estabilização de metais, ocorrendo similarmente nas argamassas de 28 e 365 dias.

O estudo de lixiviação em argamassas com substituição em massa do cimento por de 5% e 10% do (Ecat + Cr = catalisador com Cr incorporado) avaliando-se a remoção ou imobilização do cromo foi feito por Gonzalez *et al.* (2015). Estes pesquisadores encontraram que argamassas com fator a/c. 0,47 e teor de substituição do cimento em 5% de (Ecat + Cr)] foi capaz de imobilizar de maneira efetiva o Cr. Com isso, estes autores concluíram que a mistura com argamassa cimentícia pode ser viável para o depósito de forma segura do cromo.

O estudo de Agredo *et al.* (2012a) revela que o catalisador residual de FCC conteve metais em sua estrutura, não havendo lixiviação de metais pesados. Quando o catalisador residual foi misturado ao cimento, à medida do avanço do tempo de hidratação ocorre a tendência de estabilização de contaminantes. Um estudo realizado por SU *et al.* (2000) indica que a reutilização do resíduo é factível, já que não apresenta riscos de contaminação de metais pesados por lixiviação ácida.

A avaliação da estabilização de metais em pastas, argamassas ou concreto tem sido confirmada em todas as pesquisas apresentadas na Quadro 11, a eficiência do processo de hidratação do cimento na estabilização de contaminantes.

Quadro 11. Caracterização de periculosidade de materiais cimentícios contendo Ecat por processo de lixiviação.

Elementos (mg/L)	Metais Lixiviados Ecat (mg/L)								
	NBR 10004	LÓPEZ (2017)	LÓPEZ (2017)	Rattanasak et al. (2001)	STRUBING ER et al. (2014)	GOMÉZ (2015)	Su et al. (2000)	Al-Jabri et al. (2013)	Agredo et al. (2012a)
	(mg/L)	Concreto 9,9% Ecat subs. cim 28d	Concreto 23,08% subs. cim 28d	Argamassa 1, 7 e 14 d.	Argamassa 20% de Ecat subs. cim	Argamassas 35% de Ecat subs. cim	Argamassa com 15% de Ecat subs. cim	Argamassa Subst. de 25% de areia ou 10% de cimento por Ecat rel. a/c 0,5-0,6 (ppm)	Argamassa com 20% de Ecat subs. cim
Potássio	--				--	60	--	14-33	--
Magnésio	--				--	N.D.	--	0-38	--
Cobre	--				--	N.D.	--	N.D.-0,04	--
Zinco	--				< 0,05	N.D.	--	N.D.-0,02	0,41
Ferro	--				--	N.D.	--	N.D.-0,26	--
Manganês	--				--	N.D.	--	N.D.-0,02	--
Sódio	--				--	2,50	--	7-112	--
Cádmio	0,5	0,004	0,003	<0,03ppm	< 0,01	N.D.	--	N.D.-0,26	--
Cromo	5,0	0,003	0,003		< 0,05	N.D.	0,185	N.D.-3,24	0,11
Níquel	--			<0,03ppm	< 0,05	N.D.	--	N.D.-0,03	--
Chumbo	1,0	0,006	0,007		< 0,05	N.D.	0,014	N.D.-0,01	--
Alumínio	--				--	N.D.	--	--	--
Cobalto	--				--	N.D.	--	N.D.-2,27	--
Arsênio	1,0	0,0	0,00		< 0,01	N.D.	--	--	--
Selênio	1,0				< 0,01	N.D.	--	--	--
Vanádio	--				0,17	N.D.	--	N.D.-0,72	--
Bário	70,0	0,527	0,542		0,06	0,28	--	--	--
Prata		0,008	0,007		<0,05			--	
Antimônio					<0,05			--	
Lantânio					< 0,05			--	
Titânio					< 0,05			--	
Mercúrio		0,002	0,001		< 0,001			--	
Classificação	--	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte	Classe II B- Inerte
Estabilização de metais		sim	sim	Sim	sim	sim	sim	Sim	sim

Fonte: Próprio Autor (2019).

Su *et al.* (2000) encontraram no lixiviado concentrações de Cr de 0,209, 0,232 e 0,185 mg/L e Pb de 0,004, 0,004, 0,014 mg/L para 5%, 10% e 15% de Ecat ou Epcat, respectivamente, em argamassas, inferiores aos regulamentos padrão para substâncias perigosas. O concreto endurecido teve menor concentração lixiviada do que o concreto em estado virgem, indicando maior estabilização de metais ao longo do tempo.

Segundo Su *et al.* (2000) a lixiviação varia com a porosidade (grau de hidratação ou relação água/cimento do material cimentício) e teor de Ca(OH)_2 . Quando os poluentes tendem a ser liberados na solução ácida, a presença de Ca(OH)_2 retardaria a taxa de liberação. Por outro lado, se o Ca(OH)_2 for dissolvido e criar poros extras no material cimentício pode aumentar a liberação de contaminantes.

Argamassas com incorporação do Ecat como substituto de 10% da massa do cimento ou 25% da massa da areia foi feito por Al Jabri *et al.* (2013). Estes autores encontram no extrato lixiviado que as concentrações de Mo, Ni, V e Zn foram inferiores a 1 ppm, enquanto o Zn estava abaixo de 0,01 ppm, Cd encontra-se em algumas amostras, enquanto Cr foi detectado em todas amostras, em baixas concentrações. O resíduo catalítico foi classificado como não perigoso de acordo com a norma América US-EPA.

4.3.3 Lacunas em estudos sobre estabilização de metais em materiais cimentícios com Ecat

Os estudos realizados com a incorporação do Ecat em materiais cimentícios mostram resultados positivos a respeito da estabilização de metais. Contudo, ao longo do tempo o material cimentício pode ser submetido à ambientes com diversos níveis de agressividade. A maioria dos processos de deterioração do cimento envolve o aumento de porosidade devido a lixiviação de cálcio da matriz que podem resultar na desestabilização de metais contaminante, conforme abordado por Garcíá-Gonzalez *et al.* (2006, 2007 e 2008).

A verificação da estabilização de metais após ataques de deterioração é relevante para viabilizar a utilização do Ecat e outros produtos de hidratação como produtos utilizados na construção civil.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento da dissertação foi realizada uma extensa revisão bibliográfica nacional e internacional, encontrando-se livros, normas técnicas e artigos. O estudo bibliográfico foi realizado ao longo de toda a pesquisa, permitindo estabelecer o estado da arte sobre tema e bases teóricas para análises dos resultados. Com base neste estudo, foram estabelecidos os objetivos geral e específicos da pesquisa, definição de materiais e procedimento experimental. O procedimento experimental foi realizado em laboratórios da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

No procedimento experimental foram utilizados os materiais:

Produção das pastas:

- Cimento Portland G fornecido por operadora local;
- Água potável fornecida por concessionária para ensaios de propriedades mecânicas;
- Catalisador de Equilíbrio (Ecat) fornecido por operadora local;
- Cimento Portland CPV-ARI RS obtido em revendedora no comércio local, constituído basicamente por clínquer e material carbonático segundo fabricante (Figura 87- Apêndice A);
- Água destilada para pastas submetidas a carbonatação;

Produção da solução salina: Os sais foram fornecidos pelo laboratório de cimentação (LABCIM-UFBA) obtidos em comércio.

- Cloreto de sódio (NaCl);
- Cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$);
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4);
- Cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$);
- Cloreto de potássio (KCl);
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$);
- Água destilada;

Para carbonatação:

- CO_2 com pureza 99,99% fornecido pela White Martins;

Para o procedimento de lixiviação:

- Solução de ácido acético glacial;
- Água ultrapurificada (Mili-Q)
- Soluções padrões de Cu, Cr, Ni, Fe, V e Sb.

5.1 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Massa específica

A massa específica dos materiais (Ecat e cimentos) foram obtidas através de um picnômetro a gás (gás hélio), modelo *Micromeritics AccuPyc II 1340* (Figura 20), no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) - UFBA.

Figura 20. Picnômetro a gás.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As amostras dos materiais foram secas em 100 °C na estufa durante 15 min, em seguida foram mantidas em dessecador até o equilíbrio térmico com o laboratório. A amostra é colocada na câmara “A”, enquanto a câmara “B” ou câmara de expansão permaneceu vazia. A amostra teve um pré-tratamento através de 10 ciclos de purgas com o gás hélio a fim de remover impurezas.

O ensaio foi feito com temperatura ambiente (24 °C), inicialmente, sob pressão atmosférica, a câmara “B” é isolada com a válvula de expansão fechada, e, então, foi pressurizada com o gás hélio até 19 Psi. A válvula de expansão foi aberta, a pressão P_1 reduz para P_2 , proporcionalmente à variação volumétrica entre as câmaras “A” e “B”. A massa específica do material foi calculada pela a equação ideal dos gases (lei de Boyle), conforme as Equações (51) e (52) (SILVA, 2015), sendo o resultado fornecido automaticamente pelo programa do picnômetro, em g/cm^3 .

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (51)$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (52)$$

Em que:

V_a- volume da câmara para acondicionamento da amostra;

V_e- volume da câmara da expansão;

V_s= volume do sólido.

5.1.2 Composição química

A composição química dos materiais foi determinada através do Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por comprimento de onda da *S8-Tiger* da *Bruker* (Figura 21), no Laboratório de Multiusuário (LABMULTI) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM – UFBA).

A amostra do material foi macerada e passou por peneira 100 *mesh* (0,149 mm). A partir do material peneirado foram moldadas pastilhas por meio de um molde metálico e aplicação de tensão de 1,5 MPa com uma prensa mecânica manual durante 1 min, sob uma camada de base de ácido bórico previamente compactada (1 MPa) no mesmo molde.

Figura 21. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda para Análise Elementar.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As pastilhas dos materiais foram colocadas nos porta amostras do espectrômetro para a incidência de raios-X e determinação da composição química, os resultados são obtidos pelo *software* do equipamento.

A espectrometria por FRX não permite a quantificação do CO₂ e H₂O. Os resultados são normalizados pelo programa do FRX, sendo considerada a composição lida de óxidos como 100% da composição do material, superestimando a concentração de óxidos. A composição deve ser corrigida pela Equação (53) (SILVA, 2015) com a perda ao fogo (*Loss of Ignition* - LOI) é o percentual de perda de massa correspondente ao CO₂ e H₂O contidos no material durante o aquecimento até 1000 °C. A perda ao fogo foi determinada com 10 mg do material (cimento ou Ecat) em análises termogravimétricas com faixas de temperatura de 35-1000 °C e atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento por 10 °C/min.

$$\%Corrigida = \%Óxido * \frac{(100 - PF)}{100} \quad (53)$$

5.1.3 Distribuição granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas dos materiais foi obtida no analisador de partículas a laser da *Malvern*, modelo *Mastersizer 3000*, com acessório *AERO S* (Figura 22), pertencente ao Laboratório de Nanomateriais do Centro Interdisciplinar de Energia e Materiais (CIENAM – UFBA).

Figura 22. Granulômetro *Mastersizer 3000*, com acessório *AERO S*.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A determinação é feita por difração de raios *laser* em uma suspensão do material até obter turbidez (*obscuration*) da lente do granulômetro na faixa entre 2,0 - 6,0 %. Para a suspensão das partículas foi utilizado o acessório *Aero S*. A faixa limite de leitura das partículas é de 0,3-3500 µm. Os valores de dimensões de partículas inferiores à 10% (D₁₀), 50% (D_{médio}), 60% (D₆₀), 90% (D₉₀) da massa do material foram determinados a partir dos resultados fornecidos pelo granulômetro.

5.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada no difratômetro da *Shimadzu* modelo *XRD 6000* (Figura 23), com monocromador de grafite, pertencente ao Laboratório de Multiusuário (LABMULTI) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM – UFBA). Os materiais foram macerados e passaram por peneira com abertura de 100 *mesh* (0,149 mm). O material foi colocado no amostrador e foi compactado manualmente por uma placa de vidro rígido e plano, obtendo-se uma superfície lisa.

A identificação das fases cristalinas nos difratogramas de raios-X dos materiais foi realizada através de fichas cristalográficas disponibilizadas no Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas ou *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), com auxílio do programa *X'Pert HighScore*.

Figura 23. Difratômetro de Raios-X, *XRD 6000*.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os parâmetros do equipamento foram radiação $\text{CuK}\alpha$; (40 kV, 30 mA), fenda de divergência = $1,00^\circ$; fenda de dispersão = $1,00^\circ$; fenda de recebimento = 0,30 (mm). O escaneamento foi feito com eixo de acionamento = Theta-2Theta; intervalo de varredura = $5,00^\circ$ - $60,00^\circ$; escaneamento contínuo; velocidade de escaneamento = $0,50^\circ$ / min; passo de amostragem = $0,02^\circ$ e tempo predefinido = 2,40 (s);

O refinamento foi realizado pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi feito para os cimentos anidros (G e CPV-ARI RS) e pastas com CPV-ARI RS com 0% e

30% de Ecat, por meio do programa *GSAS II (General Structure Analysis System versão 2)* (TOBY, VON DREELE, 2013).

O valor de R_{wp} e GOF (*Goodness of Fitting*) foram utilizados para avaliar a qualidade de cada parâmetro refinado. De acordo com Gobbo (2009) o parâmetro R_{wp} [Equação (54)] (SANTOS, 2013; YOUNG, 1995; DINNEBIER; BILLINGE, 2008) é o parâmetro estatístico que melhor reflete o progresso do refinamento. Enquanto, o GOF, Equação (55) ((SANTOS, 2013; YOUNG, 1995; DINNEBIER; BILLINGE, 2008), deve ser igual à 1 para um refinamento perfeito, na prática é considerado valores inferiores à 5 como refinamento otimizado (GOBBO, 2009).

$$R_{wp} = 100. \left[\frac{\sum_j w_j (y_{ci} - y_i)^2}{\sum_j w_j (y_{ci})^2} \right]^{1/2} \quad (54)$$

$$Gof = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (55)$$

$$R_{exp} = 100. \left[\frac{N - P}{\sum_j w_j (y_{ci})^2} \right]^{1/2} \quad (56)$$

Em que:

w_j - Intensidade observada no i enésimo passo;

y_i - Intensidade observada de cada passo;

y_{ci} - Intensidade calculada;

N - Número de pontos efetivamente utilizados no refinamento;

P - Número de parâmetros refinados;

R_{wp} - índice de convergência do refinamento;

R_{exp} - valor estatisticamente esperado para o R_{wp} ;

A condição de parada para o refinamento escolhida foi $GOF \leq 5$. A sequência de cada refinamento é descrita a seguir:

1. Inserir dados do difratogramas de raios-X coletado formato (.raw) e o arquivo de parâmetros do difratômetro;
 2. Foram inseridos os arquivos das fases cristalinas obtidas do ICSD (.cif);
 3. Foi selecionado controle para efetuar 10x cada refinamento;
 4. A opção de fator de escala do refinamento de amostra foi desmarcada;
 5. Foram selecionadas o fator escala e a cela unitária para o refinamento das fases de menor concentração;
 6. Foi selecionada e refinada para cada fase de maior concentração na amostra o fator escala e a cela unitária;
-

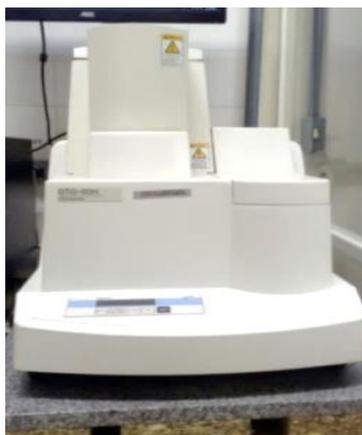
7. Foi feito o refinamento da linha de base e ajustes manuais;
8. Foi selecionada a opção deslocamento da amostra e feito o refinamento;
9. Foi selecionada a orientação preferencial das fases que necessitaram deste parâmetro;
10. Foram refinados individualmente, em sequência, os parâmetros referentes ao equipamento U, V, W, X e Y;
11. O refinamento foi finalizado quando $GOF \leq 5$;
12. Obtenção de resultados quantitativos.

Ressalta-se que os resultados quantitativos obtidos neste procedimento se referem ao percentual de fases cristalinas contidas nas pastas de cimento com e sem Ecat, ou seja, não foram quantificados o percentual da fase amorfa.

5.1.5 Análises Térmicas (TG/DTG e DTA)

As análises térmicas foram feitas no analisador térmico simultâneo DTG-60H da Shimadzu (Figura 24), no Laboratório de Catálise e Materiais do Instituto de Química da UFBA. Os materiais foram analisados por termogravimetria (TG) ou *Thermogravimetric Analysis* (TGA) e sua derivada (DTG), bem como por Análise Térmica Diferencial ou *Differential Thermal Analysis* (DTA).

Figura 24. Analisador térmico simultâneo, DTG-60H.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As amostras tiveram massa de 10 ± 3 mg do material foi macerado e passou na peneira com abertura de 100 *mesh* (0,149 mm) disposto no mini cadinho de platina e foram realizadas simultaneamente. A programação das análises térmicas seguiu o

procedimento utilizado por Dweck *et al.* (2008, 2013), utilizando atmosfera de nitrogênio 50 ml/min:

- **Etapa 01** - Aquecimento inicial até 35 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min.
- **Etapa 02** - Isoterma a 35 °C mantida durante 1 hora, para quantificar à água livre.
- **Etapa 03** - Aquecimento dinâmico até a temperatura final do ensaio, definida em 1000 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min.

Após obtenção dos dados fornecidos do analisador térmico foram geradas curvas térmicas (TG/DTG e DTA). As curvas termogravimétricas das pastas de cimento foram corrigidas com base na massa calcinada do cimento pelo método de Dweck *et al.* (2008, 2009, 2013), aplicando-se a Equação (57):

$$TG_{BMIC} = TG_{BMIA} \frac{M_{c,cim}}{Y \cdot M_{c,pasta}} \times 100 \quad (57)$$

Em que:

TG_{BMIA} = Valor da curva TG da pasta em base da massa inicial da amostra;

TG_{BMIC} = Valor da curva TG da pasta na base inicial da massa de cimento;

$M_{c,cim}$ = Porcentagem de massa calcinada final da curva TG da amostra do cimento anidro à 1000 °C;

$M_{c,pasta}$ = Porcentagem da massa calcinada final da curva TG da pasta a 1000 °C;

Y = % de óxidos de cimento na massa calcinada da amostra; $Y = m_{cim} \cdot M_{c,cim} / (m_{cim} \cdot M_{c,cim} + m_1 \cdot M_{c,1} + m_2 \cdot M_{c,2} + \dots + m_n \cdot M_{c,n})$;

$M_{c,n}$ = Porcentagem da massa calcinada final da curva TG do catalisador residual ou outra adição sólida a 1000 °C; m_{cim} e m_n são, respectivamente, as massas de cimento e catalisador residual.

As pastas analisadas por análises térmicas tiveram 0%, 15% e 30% de substituição da massa de cimento por Ecat: os valores de m_{cim} e m_1 para o cálculo do índice Y , na Equação (57), foram de 1,00; 0,85 e 0,70 para o cimento relacionadas aos valores de 0; 0,15 e 0,30 para o Ecat (m_1).

A correção das curvas termogravimétricas estabelece uma base comparativa entre as análises de pastas contendo um mesmo tipo de cimento em diferentes idades de hidratação, antes e após deteriorações, além de diferentes conteúdos de adições. Esta correção permite, por exemplo, verificar a formação de fases C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t) e o diminuição no teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela atividade pozolânica do Ecat sem a influência causada pelo cimento substituído.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica (MO)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feita no microscópio modelo S-3400N, da *Hitachi* (Figura 25), no Laboratório Multiusuário (LABMULTI) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) - UFBA.

Figura 25. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), S-3400N.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os materiais foram secos em estufa (40 °C) por 1 h, em seguida, colocados em dessecador até atingir o equilíbrio térmico com o laboratório. Após secagem, o material em pó foi colocado sobre um adesivo de grafite condutor. As micrografias dos materiais de partida foram feitas com magnificações 500x e 1000x e nas pastas de cimento foram de 500x, 800x e 4000x. A microscopia ótica foi feita com microscópio digital (*Nikon*), Figura 26, com saída de imagem em microcomputador localizado no Laboratório de Estruturas SP Timoshenko – UFBA.

Figura 26. Microscópio Ótico digital.



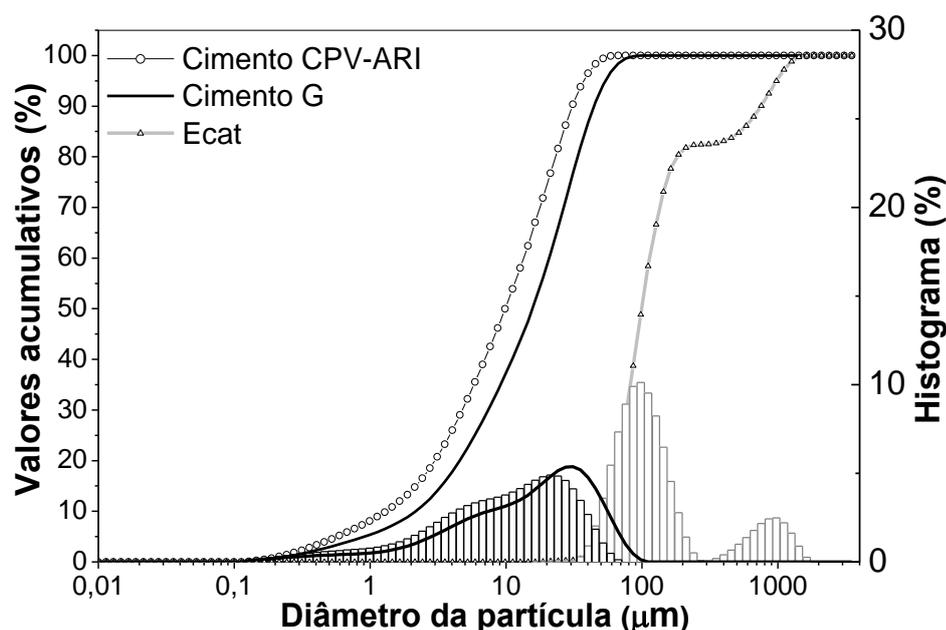
Fonte: Próprio Autor (2019).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.2.1 Distribuição Granulométrica

As curvas de distribuição de partículas e os respectivos histogramas do cimento G, do cimento CPV-ARI RS e do Ecat são apresentadas na Figura 27. Na Tabela 2 são apresentados os diâmetros característicos dos materiais.

Figura 27. Distribuição de partículas e histograma cimento G, Cimento CPV-ARI RS e Ecat.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Tabela 2. Diâmetros característicos dos materiais.

Diâmetros	Cimento G	Cimento CPV-ARI RS	Ecat
D ₁₀ (μm)	2,04	1,48	51,45
D ₆₀ (μm)	21,20	14,50	111,00
D ₉₀ (μm)	42,07	34,97	145,67
Diâmetro médio (μm)	14,80	11,20	85,50

Fonte: Próprio Autor (2019).

As curvas de distribuição de partículas dos cimentos (Figura 27) evidencia menores dimensões do CPV-ARI RS em comparação ao G pelo deslocamento para esquerda da curva, assim como pelos menores valores de diâmetro característico na Tabela 2 (D₁₀, D_{médio}, D₆₀ e D₉₀). A menor dimensão das partículas do CPV-ARI RS permite o maior contato com a água e desenvolvimento rápido de resistência à compressão.

Nota-se que o cimento CPV-ARI RS possuiu 98% das partículas com dimensão inferior a 45 µm, adequando-se à NBR 16697 (94% das partículas com dimensões < 45 µm) (ABNT, 2018). O processo de moagem do cimento G é menos rigoroso (ORTIZ, 2012), ainda assim foi obtido que 90% das partículas tem dimensões inferiores à 45 µm. O Ecat possui maiores dimensões do que os cimentos, cerca de 80% das partículas possuem dimensões entre 50-150 µm, 10-20% entre 500-1000 µm.

5.2.2 Composição química e Massa específica

A composição química, perda ao fogo e massa específica dos materiais são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composições químicas corrigidas com a perda ao fogo e massa específica dos materiais (Cimento G, CPV ARI-RS e Ecat).

Determinações		Cimento G (%)	CPV-ARI RS (%)	Ecat (%)
CaO	Óxido de cálcio	64,28	61,19	0,10
SiO ₂	Óxido de silício	20,83	18,20	47,53
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico	5,48	3,21	1,14
SO ₃	Óxido de enxofre	3,89	4,43	0,11
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio	3,3	3,44	42,36
TiO ₂	Óxido de titânio	0,18	0,25	0,53
MnO	Óxido de manganês	0,07	3,08	-
ZnO	Óxido de zinco	0,03	0,06	0,043
MgO	Óxido de magnésio	1,24	3,08	0,03
K ₂ O	Óxido de potássio	0,42	0,86	0,15
SrO	Óxido de Estrôncio	0,23	0,12	-
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo	0,08	0,12	0,41
Cl	Cloro	0,01	0,03	-
CuO	Óxido de cobre	0,01	0,06	0,005
ZrO ₂	Dióxido de zircônio	-	0,02	-
MoO ₃	Trióxido de Molibdênio	-	0,02	-
Na ₂ O	Óxido de sódio	0,19	-	-
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanádio	0,01	-	0,72
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo	0,01	0,02	-
NiO	Óxido de níquel	0,008	83 ppm	0,90
La ₂ O ₃	Óxido de Lantânio	-	-	2,44
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo	-	0,13	0,41
CoO	Óxido de cobalto	-	-	0,04
Sb ₂ O ₃	Óxido de antimônio	-	-	0,05
P.F.	Perda ao fogo	2	4,75	3
Massa específica	(Kg/m ³)	3146	3188	2801

Fonte: Próprio Autor (2019).

A massa específica do Ecat foi de 2801 Kg/m³, enquanto as dos cimentos CPV-ARI RS e G foram próximas a 3150 Kg/m³ (Tabela 3). O cimento G e o CPV-ARI RS contém como principais óxidos CaO, SiO₂, Fe₂O₃, SO₃ e Al₂O₃. O cimento CPV-ARI

Nos difratogramas de raios-X (Figura 28) foram identificadas as fases: C₃S (ICSD# 94742), C₂S (α -C₂S ICSD#81097; β -C₂S ICSD# 81096 e γ -C₂S ICSD# 81095), C₄AF (ICSD# 27112), C₃A (ICSD# 1841), MgO (ICSD# 31051), Ca(OH)₂ (ICSD# 34241), CaCO₃ com estrutura trigonal ou calcita (ICSD# 20179) e Gipsita (CaSO₄.2H₂O) (ICSD# 2057). A quantificação destas fases por *Rietveld* encontra-se na Tabela 4, os gráficos do refinamento encontra-se na Apêndice F, Figura 88 e Figura 89.

Tabela 4. Quantificação de fases anidras dos cimentos por *Rietveld*.

Nomenclatura	Fases	CPV-ARI	G
Silicato tricálcico	C ₃ S	60,20 ± 2,80%	68,20 ± 2,56%
	β -C ₂ S	9,36 ± 0,50%	8,81 ± 0,45%
Silicato dicálcico	α -C ₂ S	4,13 ± 0,31%	3,43 ± 0,26%
	γ -C ₂ S	1,63 ± 0,21%	1,34 ± 0,20%
Aluminato tricálcico	C ₃ A	1,93 ± 0,16%	1,79 ± 0,14%
Ferroaluminato tetracálcico	C ₄ AF	7,88 ± 0,4%	9,74 ± 0,4%
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	6,34 ± 0,33%	1,57 ± 0,14%
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	2,16 ± 0,13%	0,34 ± 0,01%
Óxido de magnésio	MgO	5,37 ± 0,28%	3,25 ± 0,16%
Óxido de silício	SiO ₂	0,85 ± 0,07%	-
Sulfato de cálcio dihidratado	Gipsita	1,38 ± 0,10%	1,17 ± 0,13%
Óxido de cálcio	CaO	-	0,36 ± 0,16%

Fonte: Próprio Autor (2019).

De acordo com as quantificações por *Rietveld*, na Tabela 4, as fases silicato tricálcico (C₃S) e silicato dicálcico (α , β e γ - C₂S) possuem estrutura cristalina tetraédrica (GOBBO, 2003) e são predominantes nos cimentos G e CPV-ARI RS em 75,32% e 81,78%, respectivamente. A fase C₃S possui hidratação mais rápida até 28 dias (MEHTA, MONTEIRO, 2008; DE FARIA, 2012). Nos cimentos CPV-ARI e G continuam 7-10% de C₄AF. A fase C₃A é mais vulnerável à ataque de íons sulfato (NELSON, 1990), encontra-se em pequeno percentual nos cimentos (<2,0%), indicando à resistência ao ataque por sulfato.

A fase C₃S, presente em maior quantidade no cimento G, em 68,20%, encontra-se em percentual próximo aos limites estabelecidos pela NBR 9831 (ABNT, 2006) com limites 60-65%. A NBR 16697 (ABNT, 2018) não estabelece limites de fases anidras para o cimento CPV-ARI RS.

5.2.4 Caracterização dos cimentos por Análises Térmicas (TG/DTG e DTA)

As curvas térmicas (TG/DTG e DTA) dos cimentos e as reações de decomposição dos principais componentes do cimento constam na Figura 29 e na Tabela 5, respectivamente.

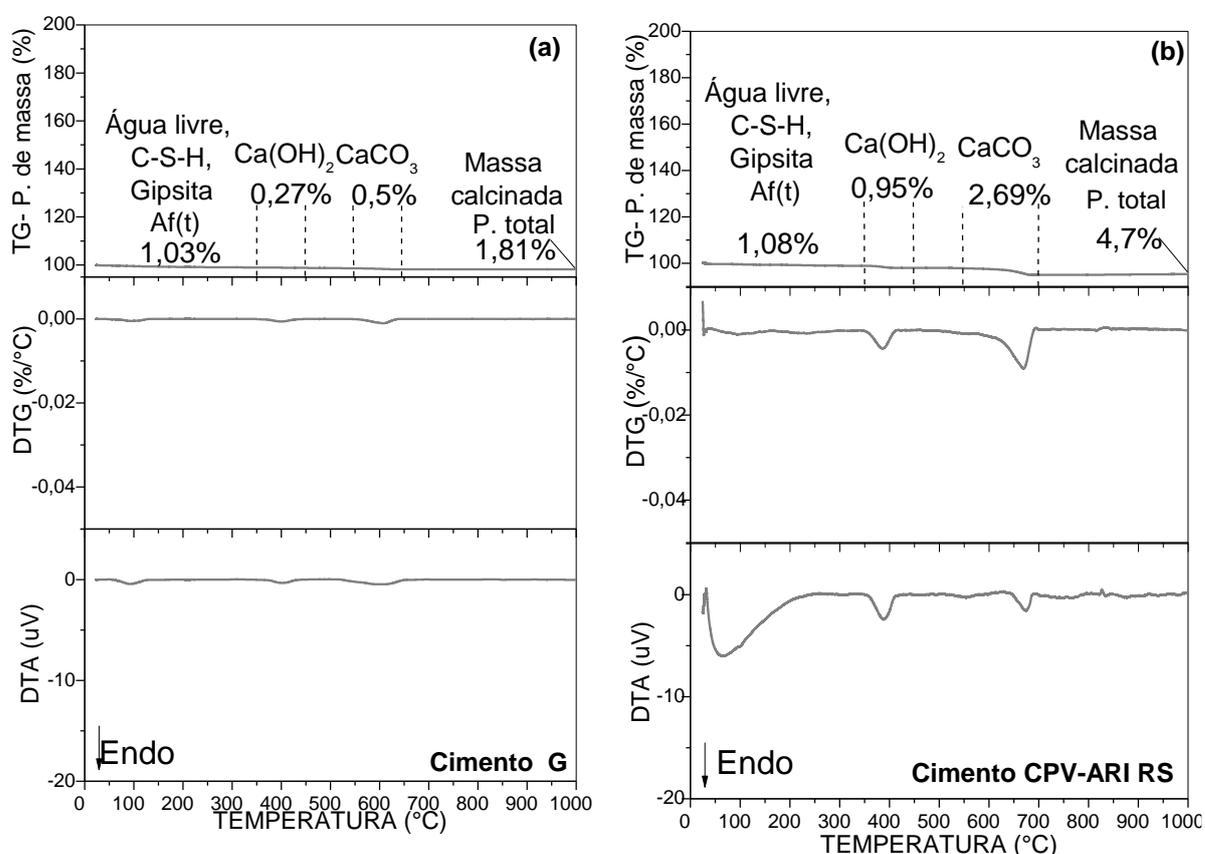
Tabela 5. Reações de decomposição das principais componentes das pastas durante as análises do TG.

Temp. (°C)	Composto	Reação	Referência
35-180	C-S-H	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$	[1]
25-200	Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	[1]
35-180	Af(t)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 + 26\text{H}_2\text{O}$	[1]
350-450	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	[1]
500-750	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	[1]

[1] Collier (2016); Pinto *et al.*, (2007); Pacewska *et al.*, (1998), Silva (2015).

Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 29. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) do Cimento G (a) e CPV-ARI RS (b).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os picos das curvas DTA relacionam-se com a evaporação da água livre em 35 °C; entre 35-330 °C, a sobreposição dos eventos de desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), trissulfatoaluminato de cálcio hidratado [Af(t)] e gipsita. Em maiores temperaturas, surge um pico endotérmico, entre 400-550 °C, devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e, entre 500-700 °C, causado pela descarbonatação do CaCO₃.

A perda de massa referente à desidratação de compostos Af(t), gipsita, C-S-H [Figura 29 (a) e (b)] e evaporação da água livre em 1,03% e 1,09% no cimento G e CPV-ARI RS, respectivamente. Este pequeno percentual é relativo à hidratação de partículas do cimento ao contato com a umidade relativa do ar em função da estocagem e manuseio. Resultados similares foram obtidos por Gonçalves *et al.* (2006), Silva (2015) e Dweck *et al.* (2008).

A hidratação do cimento ou de cal livre (CaO) (LEMOS, 2012) causada pelo contato com a umidade atmosférica resulta no Ca(OH)₂. A perda de massa da desidroxilação do Ca(OH)₂ [Figura 29 (a) e (b)], entre 350-450 °C, foi de 0,27% e 0,92% no cimento G e CPV-ARI RS, respectivamente. A perda de CO₂ do CaCO₃ correspondeu a 0,5% no cimento G, em contraste ao CPV-ARI RS, em 2,69% [Figura 29 a) e b)]. O teor de CaCO₃ pode ser calculado pela Equação (59).

$$\%CaCO_3 = \frac{MmCaCO_3}{MmCO_2} * A \quad (59)$$

Em que:

A- Percentual de massa perdida na descarbonatação do CaCO₃.

Mm CaCO₃: massa molar do CaCO₃.

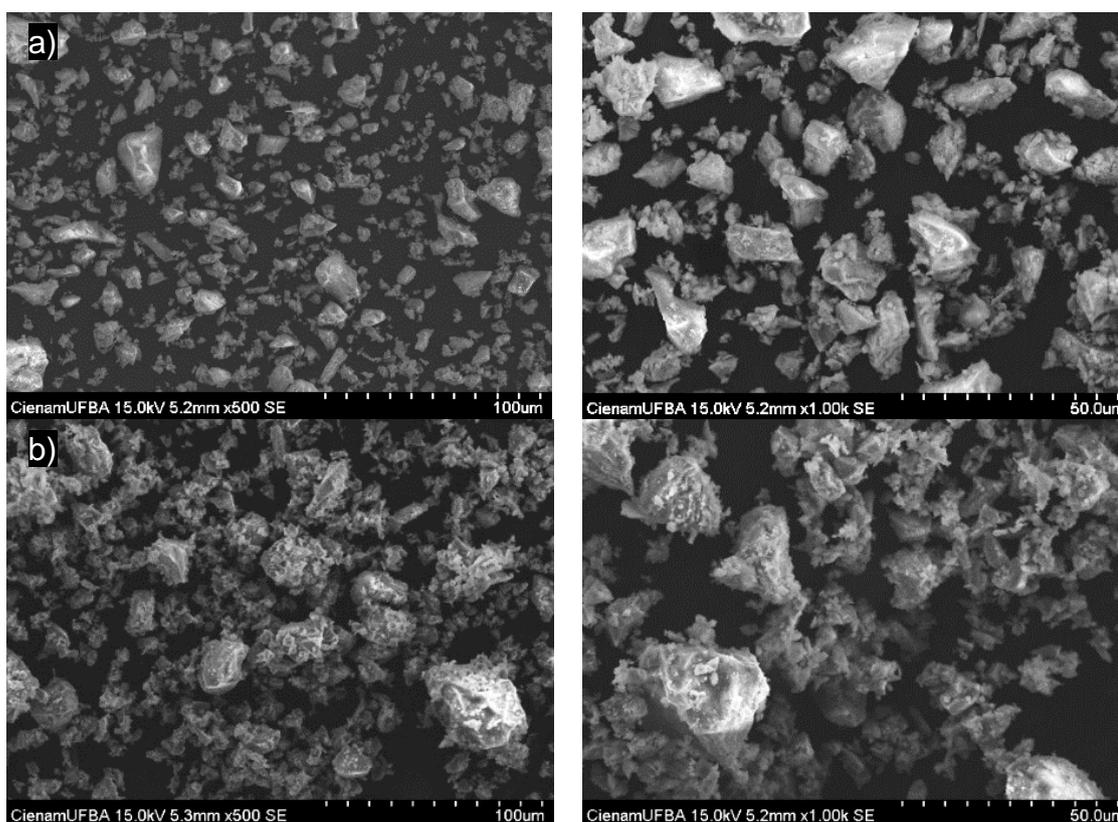
Mm CO₂: massa molar do CO₂.

A quantidade de CaCO₃, a partir da Equação (59), foi calculada em 6,11% em comparação a 6,34% quantificado por *Rietveld* (Tabela 4). Este percentual no CPV-ARI RS, justifica-se pela adição de materiais carbonáticos compostos basicamente por CaCO₃ para incrementar a trabalhabilidade ao ser misturados com agregados (ABCP, 2002) limitado em 10% pela NBR 16697 (ABNT, 2018).

5.2.5 Análise Morfológica dos cimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do Cimento G e Cimento CPV-ARI RS encontram-se na Figura 30 (a) e (b), respectivamente. A Figura 30 (a) e (b) as partículas possuem irregularidades e dimensões inferiores a 25,0 μm devido ao processo de moagem.

Figura 30. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV), magnificações de 500x e 1000x, (a) Cimento G (b) Cimento CPV-ARI RS.

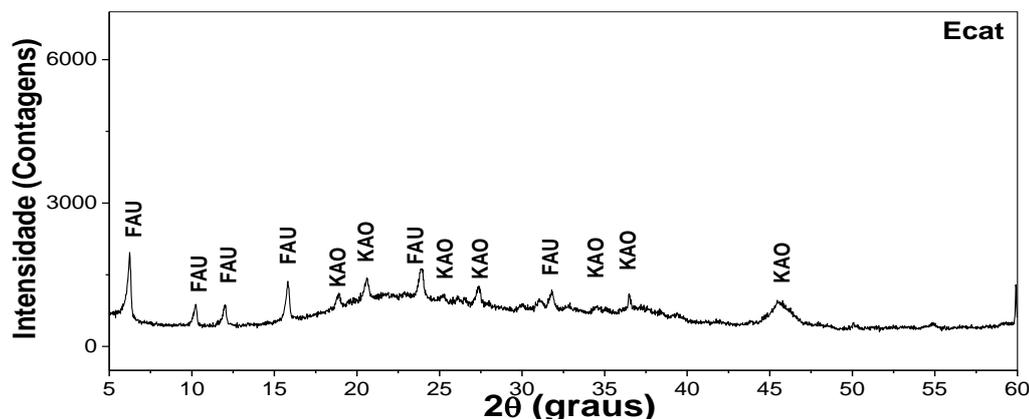


Fonte: Próprio Autor (2019).

5.2.6 Caracterização do Ecat por Difratomia de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X do Ecat é apresentado na Figura 31 foram identificadas fases faujasita (FAU) $[\text{Al}_{60.352}\text{Si}_{139}\text{O}_{371.52}\text{H}_{5.984}]$ (ICSD# 024870) e caulinita (KAO) $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ (ICSD# 063315).

Figura 31. Difratogramas de raios-X do Ecat.



Fonte: Próprio Autor (2019).

No As fases faujasita e caulinita possuem picos de baixa intensidade, pois estas fases já sofreram decomposição durante o tratamento térmico para combustão de coque residual do catalisador de craqueamento em regenerador, também por reações químicas com vanádio e níquel que destroem a estrutura cristalina da zeólita (CASTELLANOS; AGREDO, 2010, DWECK *et al.*, 2008; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). No difratograma de raios-X do Ecat (Figura 31), as elevações na linha de base, entre 20-30° (2θ), e, centrada, em 45° (2θ), são indícios de compostos amorfos.

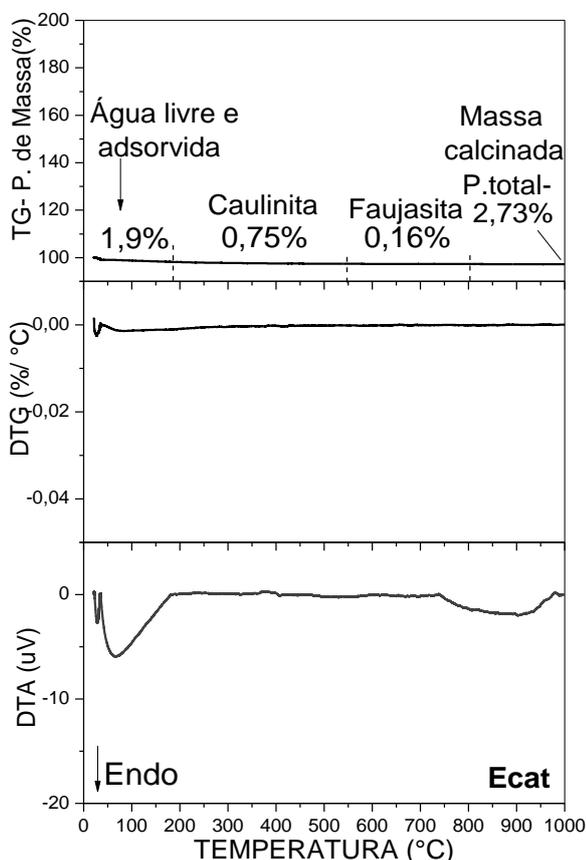
5.2.7 Caracterização do Ecat por Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As curvas térmicas (TG/DTG e DTA) do Ecat são apresentadas na Figura 32 na Pág. 119. Na curva termogravimétrica do Ecat (Figura 32) a água livre é extraída em 35 °C, em 1 h, por evaporação, enquanto a água adsorvida apresenta perda de massa, entre 35-200 °C, pois tem forte interação entre as moléculas de água e a superfície interna do catalisador em canais e estrutura da zeólita ou na superfície externa dos cristalitos (SILVA, 2015; ALMEIDA; MARTINS; CARDOSO, 2010; DWECK *et al.*, 2008). A perda de água livre e adsorvida foi de 1,9%, correspondendo a 69,70% da perda de massa do Ecat até 1000 °C.

A decomposição da faujasita e caulinita ocorrem entre 200-600 °C e 600-800 °C, respectivamente (FÖLDVÁRI, 2011; GARDOLINSK *et al.*, 2003; SILVA, 2015). A perda de massa da faujasita de 0,75% e da caulinita de 0,16% e a ausência de picos nas respectivas faixas de decomposição nas curvas DTG e DTA (Figura 32) indicam

que as fases cristalinas do Ecat já sofreram a desidroxilação durante o processo de FCC (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; DWECK *et al.*, 2008).

Figura 32. Análises térmicas (TG/DTG/DTA) do Ecat.



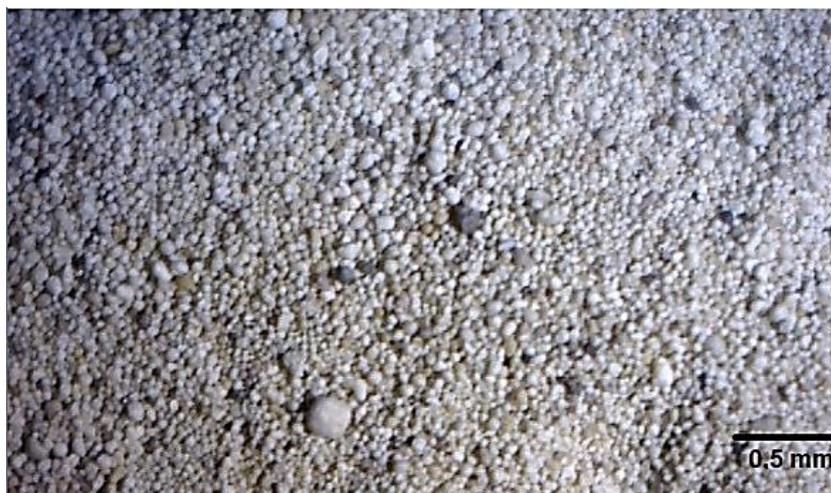
Fonte: Próprio Autor (2019).

Na curva DTA (Figura 32) nota-se ainda um pico endotérmico, entre 800-950 °C pode ser relacionado à decomposição de estruturas contidas no Ecat (VAIČIUKYNIENĖ *et al.*, 2015).

5.2.8 Análise Morfológica do Ecat por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Ótica (MO) do Ecat pode ser vista na Figura 33, mostrando microesferas com coloração predominantemente branca, além de cores cinzas ou beges.

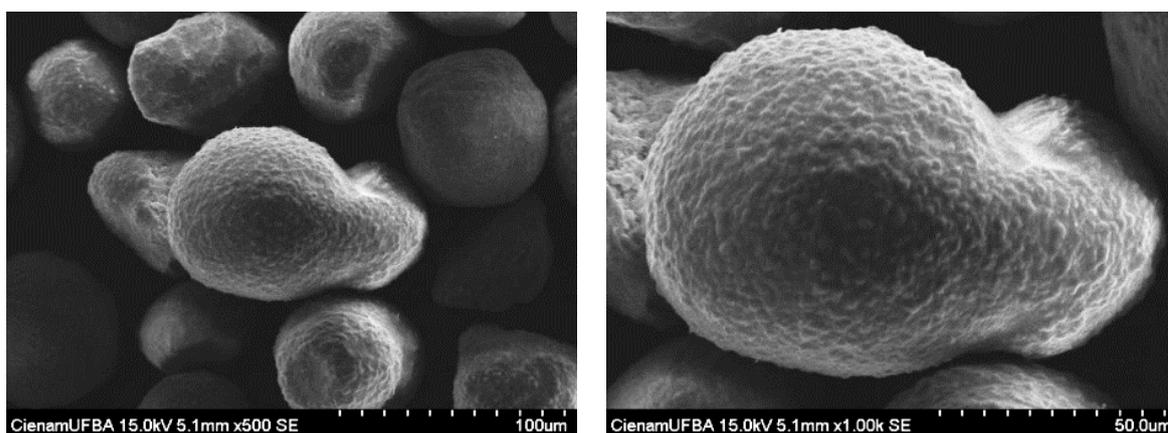
Figura 33. Morfologia do Ecat por Microscopia Ótica.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Conforme a Figura 33, a coloração mais escura de algumas partículas se relaciona a contaminação por coque ou outras substâncias contidas no gasóleo na superfície do catalisador (CERQUEIRA *et al.* 2008). As micrografias do Ecat com magnificações de 500x e 1000x, na Figura 34.

Figura 34. Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) do Ecat (magnificações de 500x e 1000x).



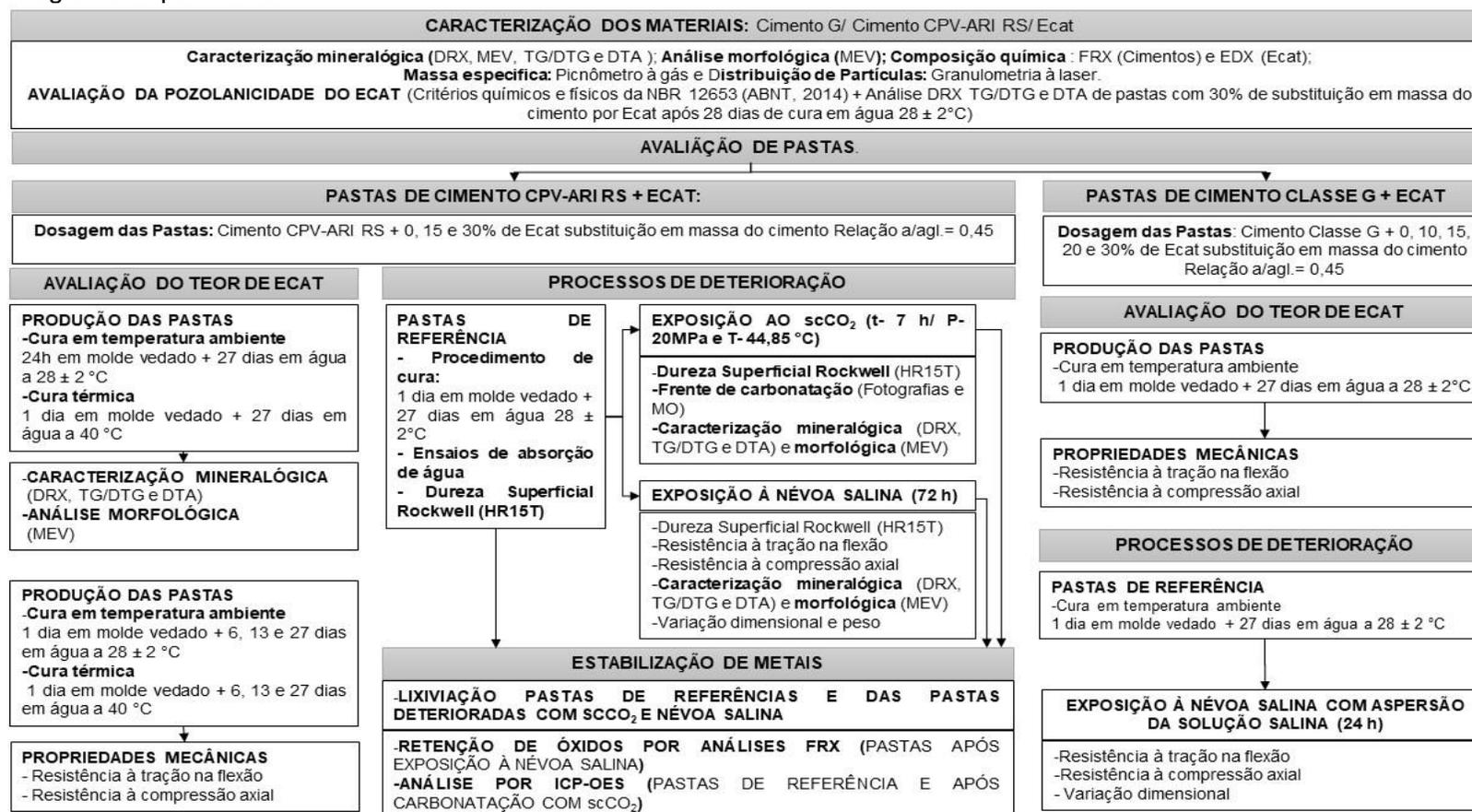
Fonte: Próprio Autor (2019).

A Figura 34 mostram morfologias com irregularidades e aspecto superficialmente rugoso com dimensões entre 50,0-100,0 μm . Outros autores encontraram mesmas características Strubinger Morales a Aponte (2014), Rudžionis, Grigaliūnas e Vaičiukynienė (2014), Monzó *et al.* (2004) e Payá *et al.* (1999).

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O escopo do procedimento experimental é ilustrado na Figura 35.

Figura 35. Programa experimental.



Fonte: Próprio Autor (2019).

5.4 MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DO ECAT

A avaliação de pozolanicidade do Ecat foi feita a partir dos requisitos químicos (composição química) e físicos (granulometria e teor de umidade) da NBR 12653 (ABNT, 2014). Também foi quantificado a fixação de Ca(OH)_2 em pastas de cimento com substituição em massa por 30% de Ecat em relação a pasta de cimento sem Ecat por meio de análises termogravimétricas com base na massa calcinada do cimento (TG/DTG) e por DRX a partir da quantificação *Rietveld* através do *programa GSAS II*.

5.4.1 Teor de umidade do Ecat

A determinação da umidade do Ecat foi feita a partir da NBR NM 24 (ABNT, 2002) utilizando 2 amostras com peso de 1 g do material. Cada amostra de Ecat foi aquecida em estufa a 105 ± 5 °C, com leitura de peso efetuada após 30 min de secagem inicial e, sucessivamente, após cada 10 min, até a variação de massa inferior a 0,001g em balança analítica ($\pm 0,0001$ g). A massa após a secagem foi definida como a m_2 .

$$U = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (60)$$

Em que:

U - Umidade da amostra, em porcentagem;

m_1 - massa da amostra, antes da secagem, em gramas;

m_2 - massa da amostra, após a secagem, em gramas.

5.5 MÉTODOS DE MISTURA, MOLDAGEM E CURA DAS PASTAS DE CIMENTO

5.5.1 Dosagem das pastas para avaliação de propriedades mecânicas

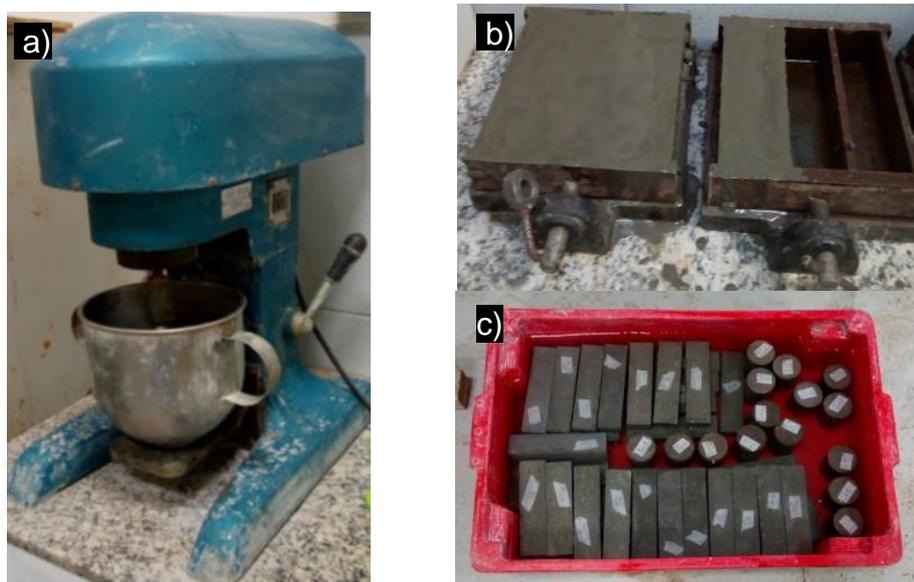
A relação água/aglomerante (a/agl) de 0,45 das pastas considerou o ambiente de exposição com classe de agressividade ambiental muito forte (IV), conforme a NBR 6118 (ABNT, 2014).

O cimento foi substituído em massa parcialmente por Ecat, sendo preparadas pastas com CPV-ARI RS e Ecat [0%, 15% e 30%] e pastas com Cimento G e Ecat [0%, 10%, 15%, 20% e 30%], cujo levantamento quantitativo de materiais constam no Apêndice A, Quadro 12 e no Quadro 13, respectivamente. O lote produzido por mistura foi limitado ao volume de 4 corpos de prova prismáticos (4x4x16 cm³) com acréscimo de 20% para eventuais perdas de material durante a moldagem por cada pasta.

5.5.2 Procedimento de mistura das pastas de cimento

Os equipamentos e materiais utilizados para produção moldagem e cura das pastas são apresentados na Figura 36.

Figura 36. Equipamentos utilizados na produção das pastas cimentícias (a) misturador planetário; (b) formas metálicas; (c) recipiente utilizado na cura em água (28 ± 2 °C).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os materiais foram pesados em uma balança com precisão de 0,001 g. Em seguida, o cimento e Ecat foram misturados em sacos plásticos fechados por meio de operação manual durante 2 min até obtenção de uma coloração homogênea.

Os moldes metálicos utilizados são apresentados na Figura 36 b), sendo anteriormente revestidos com fina camada de óleo mineral para evitar aderência entre a pasta quando endurecida com a superfície dos moldes.

A mistura das pastas foi realizada no misturador planetário com motor com duas velocidades (baixa e alta), Figura 36 (a). A cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C) foi realizada no recipiente preenchido com água ilustrado na Figura 36 (c). O procedimento da mistura seguiu o procedimento da NBR 7215 (ABNT, 1996) adaptado para pastas de cimento descrito a seguir:

- A água foi totalmente colocada na cuba do misturador planetário, Figura 36 a);
- O material sólido (Cimento ou Cimento + Ecat) foi colocado continuamente durante 30 s, sob velocidade baixa;
- O equipamento foi desligado, a pasta aderida na superfície da cuba e na pá do misturador foi retirada com espátula e recolocada na mistura;
- A mistura permaneceu em repouso por 30 s;
- Foi acionada a velocidade alta do misturador, permanecendo por 30 s;
- O misturador foi desligado, permanecendo assim durante 1min e 30 s, nos primeiros 15 s, foi retirada a pasta aderida na parede da cuba e na pá do misturador;
- A velocidade alta é acionada e prossegue em mistura por 1 min.

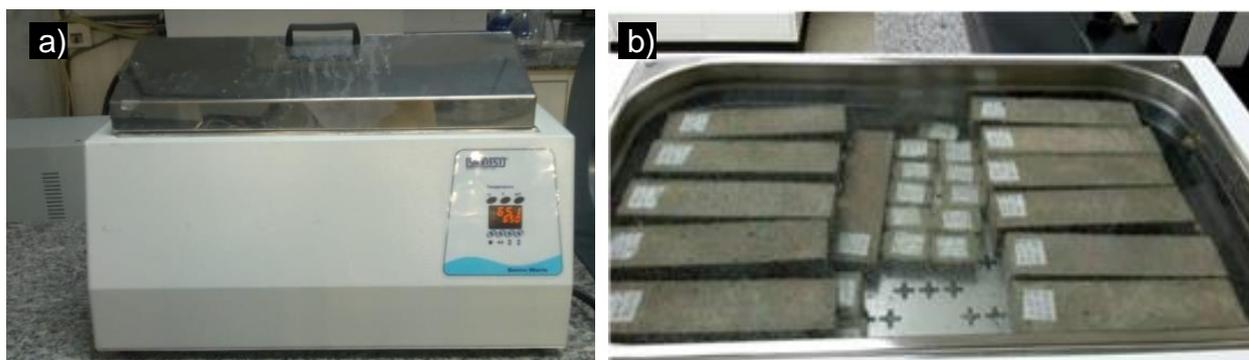
As pastas foram vertidas nos moldes prismáticos [Figura 36 (b)], o adensamento foi feito com bastão de vidro com 40 rotações, no sentido horário e anti-horário igualmente distribuídas ao longo do comprimento do corpo de prova, regularizando a superfície com espátula metálica. O corpo de prova prismático foi utilizado para diminuir a influência do efeito de sedimentação estática entre os materiais sólidos finos e a água (COSTA, 2018).

Segundo COSTA (2018) a sedimentação estática ocorre quando partículas sólidas do cimento ou da adição mineral não conseguem ser mantidas em suspensão e são depositadas no fundo em uma dispersão estática. Quanto maior é a altura do corpo de prova e maior a relação água/aglomerante da pasta as regiões superiores tendem a ficar menos densas e no fundo mais compactas.

As pastas de cimento foram mantidas nos moldes por 24 ± 2 h vedadas com plástico filme PVC para evitar a perda de água com o ambiente do laboratório, em seguida foram retiradas das formas sem causar impacto. A cura das pastas foi feita em submersa em água potável, sem adição de cal para evitar interferências na atividade pozolânica [Figura 36 (c)]. As pastas com cimento G e Ecat foram submersas em água por 27 dias. As pastas com CPV-ARI RS e Ecat foi realizado durante 6, 13 e 27 dias em temperatura ambiente (28 ± 2 °C) ou aquecida a 40 °C (Cura térmica).

O procedimento de cura térmica foi feito com o banho termorregulador fabricado pela *Solotest* (Figura 37), disponibilizado no Laboratório de cimentação (LABCIM), do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM – UFBA). A temperatura de 40 °C em base a estudos anteriores de Payá *et al.* (1999, 2013) utilizada para acelerar a cinética das reações de hidratação e reações pozolânicas.

Figura 37. (a) Banho termorregulador (b) acondicionamento dos corpos de prova para cura térmica.



Fonte: Próprio Autor (2019).

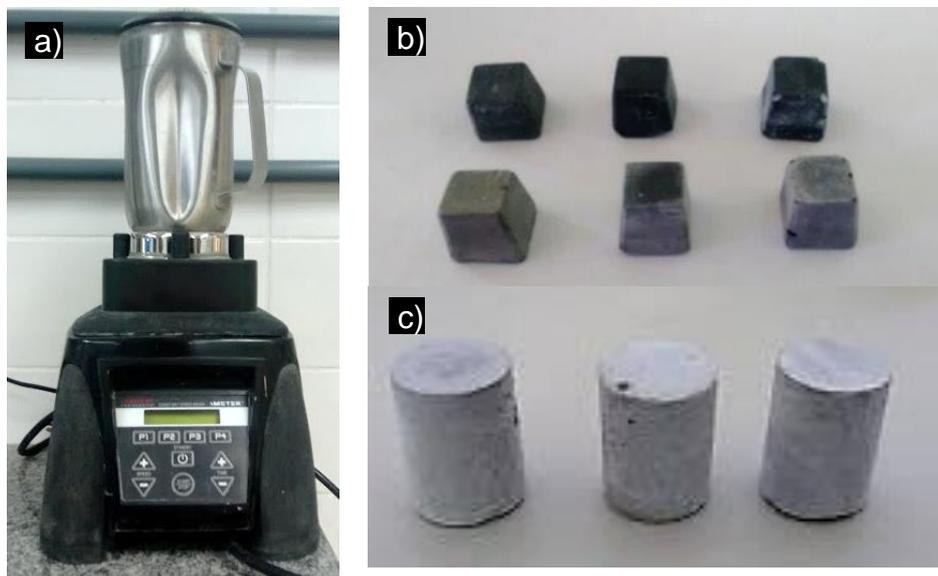
5.5.3 Produção das pastas cimentícias para exposição ao dióxido de carbono supercrítico (scCO₂)

As pastas para exposição ao scCO₂, contendo CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30%), cuja quantificação dos materiais encontra-se no Quadro 13 (Apêndice A), foram produzidas com volume de 600 ml por meio do misturador da *Chandler*, modelo 3260 [Figura 38 (a)] para obter maior uniformidade da mistura. O procedimento de mistura foi descrito a seguir, com o método adaptado da NBR 9831 (ABNT, 2014):

- A água foi adicionada ao misturador, Figura 38 (a).

- Ligou-se o motor do misturador com rotação de 4000 ± 250 RPM. Nos 10 s iniciais foi adicionado o cimento ou a mistura sólida de cimento e Ecat, a mistura prosseguiu por mais 5 s.
- O motor foi desligado e foi retirado a pasta que ficou aderida a parede interna do vaso utilizado na mistura e recolocada na mistura.
- A rotação do motor foi alterada para 12000 ± 250 RPM e a pasta permanece em mistura por 35 s.

Figura 38. Misturador da Chandler (a) corpos de prova após 28 dias de cura trapezoidal (b) e cilíndrico (c).



Fonte: Próprio Autor (2019).

As geometrias de corpos de prova, adequadas ao volume de 250 ml do reator, permitiram avaliar a frente de carbonatação, obter material necessário para as análises térmicas (TG/DTG e DTA), DRX e procedimentos de lixiviação. O formato trapezoidal (14×14 mm² de área da base inferior, 12 mm de altura e 11×11 mm² da base superior) e cilíndrico (diâmetro de 2,0 cm e altura de 2,5 cm), conforme é visto na Figura 38 (b) e (c), respectivamente.

As pastas foram moldadas em formas plásticas não aderentes revestidas com filme plástico durante 24 h sem choques ou vibrações. Em seguida, os corpos de prova foram retirados das formas e dispostos em recipientes fechados com água destilada, por 27 dias. Antes da carbonatação, os corpos de prova foram secos em 35 °C, durante 1 h, em estufa, para uniformizar a umidade e, em seguida foram submetidos ao ensaio de carbonatação com scCO₂.

5.6 MÉTODOS DE EXPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO EM AMBIENTES AGRESSIVOS

5.6.1 Ensaio de exposição à névoa salina

A exposição das pastas à solução salina substituta da água do mar foi feita com ciclos de molhagem e secagem foram feitos para intensificar a deterioração conforme o anexo 5 da ASTM G85-11 (ASTM, 2011) descrito a seguir:

- 1 hora da aspersão ou *spray* da solução substituta de água do mar com taxa entre 1,0-2,0 ml / 80 cm² por hora e temperatura da câmara em 24 ± 3 °C.
- 1 hora de secagem ao ar (purga), utilizando a temperatura de 35 °C.

A solução salina substituta da água do mar foi feita de acordo com a ASTM D-1141 (ASTM, 2013), na qual se obter a concentração de sais em g/L conforme mostra a Tabela 6. Foram utilizados água destiladas e os sais com concentrações superiores a 0,1 g/L (Tabela 6), considerando um volume diário de 12 L. O peso dos sais foi determinado em balança com precisão de 1,0 ± 0,1mg com auxílio de um béquer (Figura 39).

Tabela 6. Composição de sais utilizados na solução substituta da água do mar.

Sal	Concentração (g/L)	Sal	Concentração (g/L)
NaCl	24,53	NaHCO ₃	0,201
MgCl ₂	5,20	Kbr *	0,101
Na ₂ SO ₄	4,09	H ₃ BO ₃ *	0,027
CaCl ₂	1,16	SrCl ₂ *	0,025
KCl	0,695	NaF*	0,003

* sais não utilizados no preparo da solução pela pequena concentração.

Fonte:ASTM 11414-98A.

Figura 39. Sais utilizados no preparo da 12 l da solução substituta da água do mar.

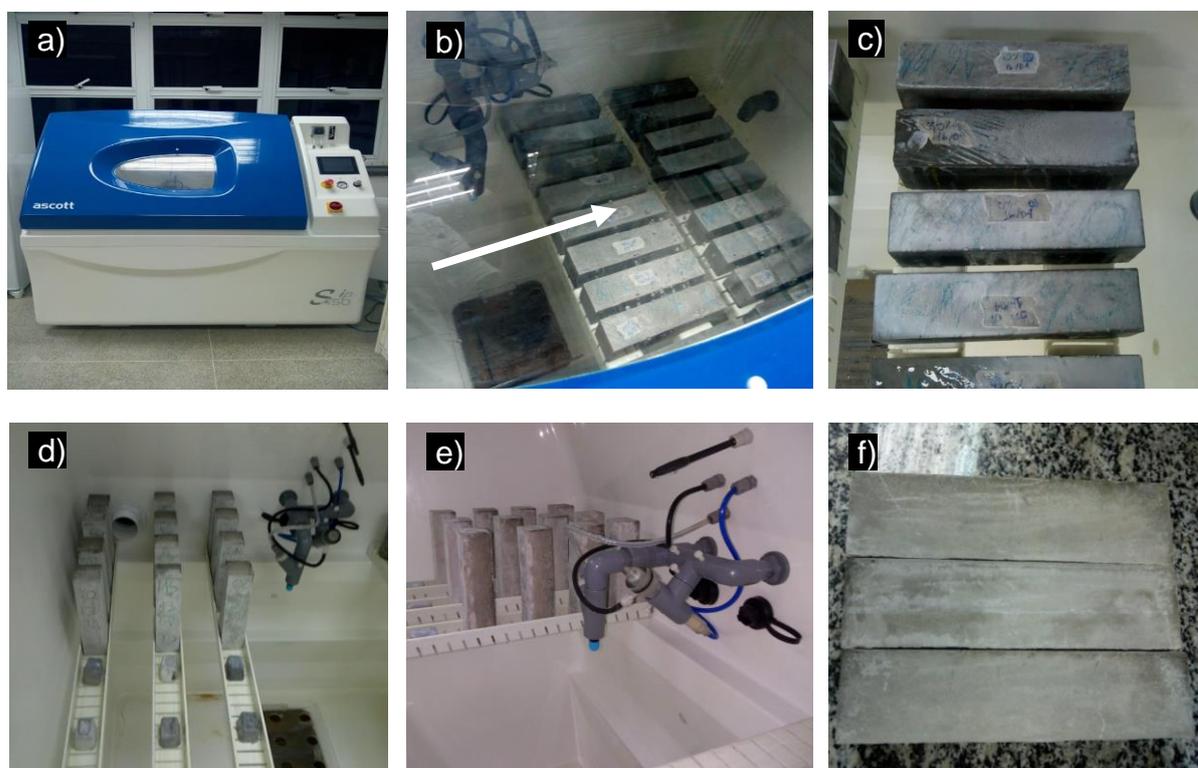


Fonte: Próprio Autor (2019).

A dissolução de sais na água destilada foi feita no recipiente destinado ao armazenamento da solução salina. O pH foi controlado em 5,0-5,4, para isto foi adicionada na solução salina a solução básica de NaOH (1N) com leituras feita em fita indicadora de pH.

Para simular o ambiente agressivo foi utilizada a câmara de corrosão, Figura 40 a), modelo *Ascott*, fabricada pela *Altmann*, no Laboratório de Cimentação (Labcim) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM – UFBA).

Figura 40. (a)-Câmara de spray salino; (b) disposição dos CPs para névoa salina e respingos de maré (CPG + Ecat) seta indica a direção da aspensão da solução (c) pastas após névoa com aspensão da solução (CPG + Ecat); (d) e (e) disposição dos CPs para ensaio de névoa salina (CPV-ARI RS + Ecat) e (f) aspecto do corpo de prova após ataque com névoa salina (CPV-ARI RS +Ecat).



Fonte: Próprio Autor (2019).

a) Exposição e avaliação das pastas deterioradas com névoa salina

Respingos de maré: A solução salina foi aspergida diretamente nas pastas com cimento G e diferentes teores de Ecat com ciclos mantidos por 24 h. As dimensões nos eixos do corpo de prova (comprimento, largura e altura) foram feitas após a exposição e, em sequência, verificadas propriedades mecânicas (resistência à tração na flexão e compressão axial).

Névoa salina: A exposição à névoa salina foi feita por 72 h indiretamente nos corpos de prova, nas pastas com cimento CPV-ARI RS com diferentes teores de Ecat. A face superior em maior contato com a solução foi face superior de moldagem, mantida esta disposição nos ensaios mecânicos de resistência à flexão.

Avaliação das pastas deterioradas com névoa salina e respingos de maré:

As medidas das dimensões nos eixos do corpo de prova (largura, altura e comprimento), peso e dureza superficial Rockwell (HR15T) das pastas foram feitas diariamente. Após a exposição foram determinadas as propriedades mecânicas (resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial) e amostras da porção superficial das pastas foram analisados para caracterização mineralógica (TG/DTG, DTA, DRX), morfológicas (MEV) e testes de lixiviação.

A pesagem dos corpos de prova foi feita com uma balança com precisão de 0,01 g. As medidas das dimensões dos corpos de prova foram efetuadas com auxílio de uma régua graduada em 0,05 mm, em segmentos de reta previamente marcados nas superfícies dos corpos de prova para comparar as medidas antes e após o ataque.

O ambiente de névoa salina é formado na câmara pela aspersão de uma solução salina por um bico atomizador em uma atmosfera artificial com ar comprimido, ocorrendo nos dois tipos de ataque. Para o cenário de exposição aos respingos de maré o bico atomizador foi direcionado aos corpos de prova, Figura 40 (b). Na exposição à névoa salina o bico atomizador foi direcionado para o visor da câmara, formando 45° com o plano horizontal e os corpos de prova posicionados verticalmente [Figura 40 (e)].

Foram retirados 12 g das amostras da camada externa das pastas deterioradas após a névoa salina compostas com CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30% de Ecat de substituição ao cimento, em massa) e colocados em sacos plásticos dentro de dessecador para realização dos testes de lixiviação após 91 dias do ataque.

5.6.2 Ensaio carbonatação de pastas cimentícias com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂)

O ensaio de carbonatação das pastas com o dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia Supercrítica (LNS) na Escola

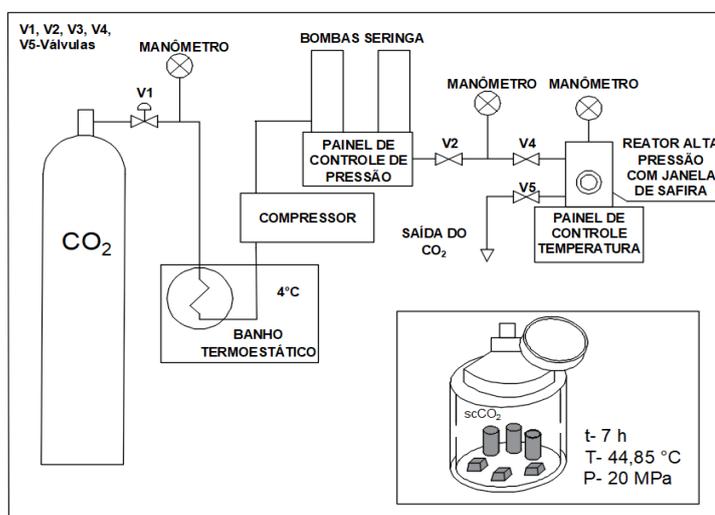
Politécnica – UFBA. Os equipamentos são apresentados na Figura 41 e a representação esquemática na Figura 42.

Figura 41. Equipamentos para o ensaio de carbonatação em condição supercrítica: (a) reator de alta pressão; (b) sistema com bombas seringas e painel de controle; (c) cilindro de CO₂; (d) banho termostático; (e) vista superior do interior do vaso de alta pressão com amostras e (f) monitor para controle de temperatura e da pressão no reator de alta pressão.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 42. Representação esquemática do sistema de carbonatação em condição supercrítica.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os corpos de prova das pastas foram colocados no interior do reator tipo autoclave, de aço inoxidável, modelo *36055 R250 W Reactor Assy, 250 ml*, fabricado pela *Thar Technologies*, [Figura 41 (a), (e)], cujos limites operacionais de pressão e temperatura são de 40 MPa e 150 °C, respectivamente. O CO₂ foi fornecido pela *White Martins*, com 99,99% de pureza, em um cilindro sob pressão de 55 kgf/cm² [Figura 41 (c)].

Antes do ensaio, a válvula V₁ é aberta para que o CO₂ seja resfriado até a temperatura de 4°C, atingindo o estado líquido por meio do banho termostático [Figura 41 (d)], fabricado pela *Quimis*, que permanece ligado durante o ensaio. Com o compressor e o painel de controle das bombas ligados e o reservatório da bomba foi preenchido com o CO_{2(liq)}. A bomba foi do tipo seringa [Figura 41 (b)], série D, modelo 260 D, fabricada pela *Teledyne Isco* e permitiu a pressurização do CO₂ nas linhas de transmissão e no reator, com outra bomba similar mantida como reserva.

Durante o ensaio, as válvulas V₂ e V₄ foram abertas, enquanto a válvula V₅ foi mantida fechada. Programou-se a pressão pelo sistema de controle das bombas seringas, em seguida, injetou-se o CO₂ sob pressão nas linhas de transmissão até o reator. Em sequência, a válvula V₄ fechada, o aquecimento do reator foi ligado. A pressão e temperatura foram controladas pelo painel de controle do reator [Figura 41 (f)]. Por meio da abertura da válvula V₄ são feitas injeções do CO₂ até o equilíbrio da pressão e temperatura do ensaio. Após o equilíbrio, as válvulas V₂ e V₄ foram mantidas abertas para o constante fornecimento do CO₂. A etapa de injeção do CO₂ sobre pressão até a estabilização da condição supercrítica teve duração de aproximadamente 1 h.

A condição do scCO₂ foi de pressão e temperatura de 20 MPa e 44,85 °C, respectivamente, durante 7 h. Esta condição foi baseada no estudo de García-González *et al.* (2006, 2007 e 2008) em que 2h de exposição causou carbonatação superior a 200 dias de exposição das pastas em condições atmosféricas.

Após as 7 h de ensaio, foi realizada a despressurização lentamente através da abertura da válvula V₅ para o escape do CO₂ do vaso de alta pressão. Neste processo foi necessário aplicar calor à válvula e na linha de transmissão de modo a evitar congelamento pelo efeito expansivo do gás (efeito *Joule-Tompson*). O procedimento de despressurização levou cerca de 1 h.

No final do ensaio as amostras foram retiradas do reator com auxílio de uma pinça metálica e colocadas em sacos plásticos identificadas com informações do lote do corpo de prova.

Avaliação das pastas carbonatadas

As pastas após exposição ao scCO₂ foram avaliadas quanto a dureza superficial Rockwell. Em seguida, os corpos de prova foram seccionados ao meio. A metade superior foi macerada com auxílio de almofariz e pistilo para análises térmica (TG/DTG e DTA), ensaio de difratometria de raios-X (DRX) e micrografias.

A metade inferior foi avaliada a frente de carbonatação, sendo que no corpo de prova cilíndrico foi aspergida a solução de fenolftaleína, tornando áreas com pH > 9 com coloração violeta (COSTA, 2018, URBONAS *et al.* 2016) e precisão estimada em 0,4 mm (URBONAS *et al.*, 2016). Nos corpos de prova trapezoidais não foi utilizada a solução de fenolftaleína com o objetivo de avaliar as diferentes zonas características do avanço da carbonatação em condição supercrítica, devido à transferência de massa do Ca²⁺ (KUTCHO *et al.*, 2007). Os registros fotográficos da metade inferior dos corpos de prova foram feitos sobre papel milimetrado e analisados pelo programa *ImageJ*, permitindo mensurar a frente e área de carbonatação (COSTA *et al.*, 2018).

Para o procedimento de lixiviação foram selecionadas frações sólidas de 12 g foram retiradas das pastas carbonatadas que não tiveram contato com a solução de fenolftaleína e das pastas de referência, em seguida, armazenadas em sacos plásticos em dessecador para o ensaio de lixiviação realizados após 91 dias da data do ensaio de carbonatação.

5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas avaliadas foram resistência à compressão axial e resistência à tração na flexão. A partir dos resultados foram feitas análises estatísticas (Análise de Variância - ANOVA e testes de Tukey) com o auxílio do programa *Statistica*.

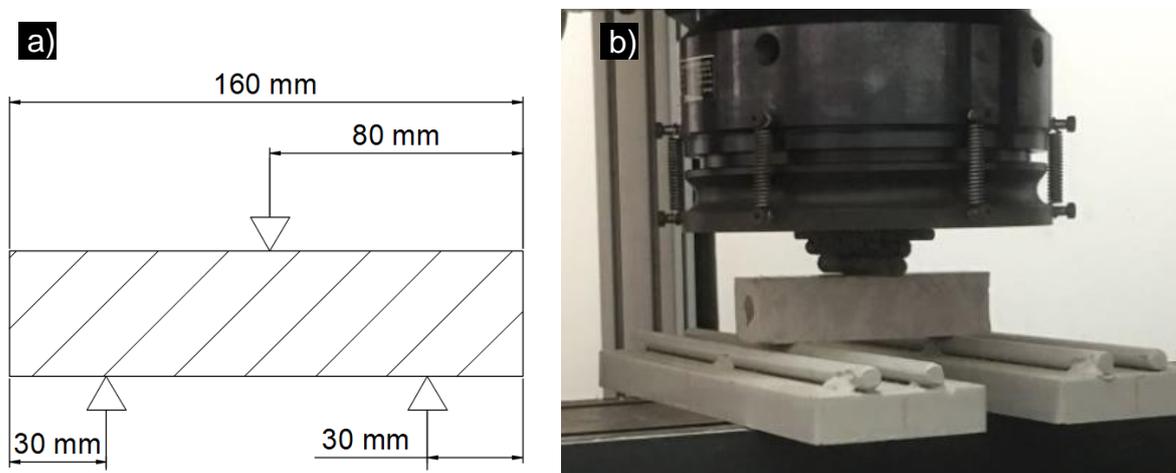
5.7.1 Ensaio de resistência à tração na flexão

A determinação da resistência à tração na flexão das pastas seguiu o procedimento da NBR 13279 (ABNT, 2005). A aplicação da carga foi feita com taxa

contínua de $50 \pm 10 \text{ N.s}^{-1}$. feita por meio da máquina universal de ensaios mecânicos da Instron, modelo 1000 HDX, com capacidade de carga de 1000 KN. A máquina de ensaios mecânicos foi disponibilizada pelo Laboratório de Estruturas - S.P. Timoshenko, na Politécnica - UFBA.

As Figura 43 (a) e (b) apresentam o modelo e a execução, respectivamente, dos pontos de apoio de aplicação de carga no corpo de prova das pastas conforme a NBR 13279 (ABNT, 2005). A região central do corpo de prova é solicitada pelo esforço de momento fletor. A face superior da moldagem foi mantida na disposição do corpo de prova na prensa, antes e após ataque com névoa salina ou respingos de maré.

Figura 43. Modelo dos pontos de apoio e fotografia do suporte para realização do ensaio.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O valor da carga máxima de ruptura aplicada verticalmente no prisma foi nomeada de F_f . A resistência à tração na flexão foi determinada pela NBR 13279 (ABNT, 2005) por meio da Equação (61), sendo o resultado expresso em MPa.

$$R_t = \frac{1,5F_t L}{40^3} \quad (61)$$

Em que:

R_t - resistência à tração na flexão (MPa);

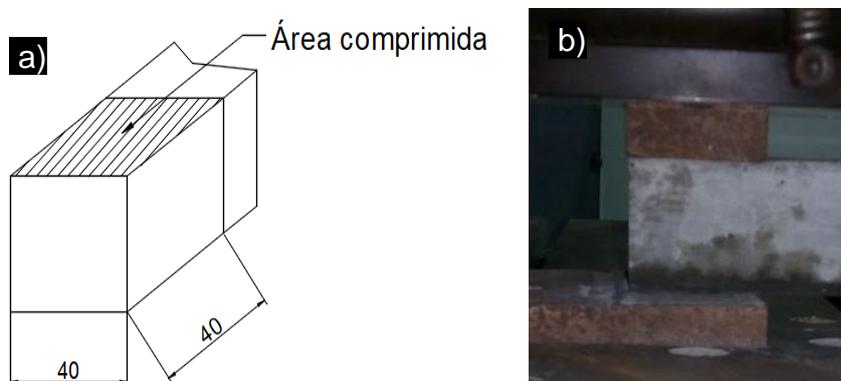
F_t - carga máxima aplicada verticalmente no centro do prisma, em N;

L - Distância entre os suportes, em mm.

5.7.2 Ensaio de resistência à compressão axial

O ensaio de resistência à compressão axial segundo a NBR 13279 (ABNT, 2005) foi executado com as metades dos corpos de prova após a ruptura à flexão. A aplicação do carregamento foi feita em uma área de 4,0x4,0 cm² como ilustra a Figura 44 (a). Para tanto, um molde metálico foi utilizado como visto na Figura 44 (b) na extremidade oposta à face irregular onde sucedeu à ruptura.

Figura 44. Representação da área de aplicação de carga nos corpos de prova (unidades em mm) (a) e disposição do corpo de prova vista frontal (b).



Fonte: Próprio Autor (2019).

A taxa de aplicação de carga foi de 500 ± 50 N/s foi aplicada através da máquina universal de ensaios mecânicos *Instron* (1000 HDX). A resistência à compressão axial pode ser determinada pela Equação (62), de acordo com a NBR 13279 (ABNT, 2005), com o resultado expresso em MPa.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (62)$$

Em que:

R_c - resistência à compressão, MPa;

F_c - carga máxima aplicada, em N; 1600 corresponde a área de aplicação do carregamento em mm².

5.7.3 Avaliação de percentagem de resistência após tratamentos de cura térmica e exposição em ambientes agressivos em relação as pastas de referência

O percentual de resistência à compressão e à tração na flexão (%R) após tratamentos foi calculado pela Equação (63).

$$\%R = \frac{R_{(TRAT.)} * 100\%}{R_{(REF.)}} \quad (63)$$

Em que:

$R_{(TRAT.)}$ - resistência à compressão ou tração na flexão após tratamento (cura térmica (CT) ou pastas deterioradas (DET) por névoa salina ou respingos de maré e névoa salina), MPa;

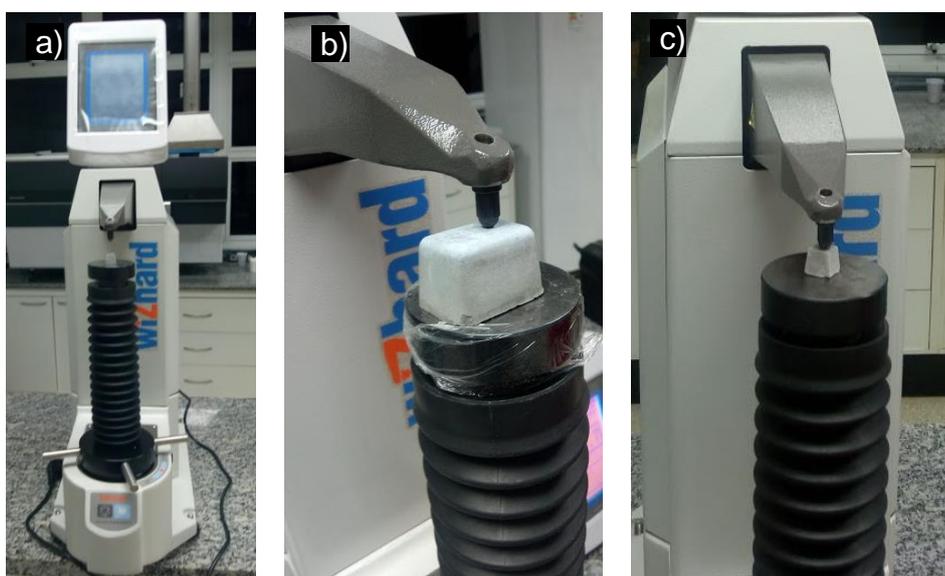
$R_{(REF.)}$ - resistência à compressão ou tração na flexão das pastas de referência. As pastas de referência foram para cura térmica = pastas em cura em temperatura ambiente, na mesma idade; enquanto para pastas deterioradas= após 28 dias em cura à temperatura), MPa;

5.7.4 Ensaio de Dureza Superficial Rockwell

Os testes de Dureza Superficial Rockwell das pastas de cimento foram feitas na máquina de testes de Dureza Rockwell (*Rockwell Hardness Testing Machine*), modelo HR-521/521L da *Mitutoyo* (Figura 45), disponibilizada no Laboratório de cimentação (LABCIM) do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM – UFBA).

A escala Rockwell Superficial HR15T foi escolhida por meio de testes preliminares em pastas de cimento, sendo utilizada antes ou após processos de deteriorações com $scCO_2$ ou névoa salina. Para a escala HR15T foi utilizado um indentador com ponta esfera metálica com diâmetro de 1,58mm, pré-carga de 3 Kgf e carga principal de 15 Kgf.

Figura 45. (a) Máquina de testes de Dureza (b) determinação da dureza após ensaio de névoa salina e (c) determinação da dureza nas pastas de referência e após carbonatação com $scCO_2$.



Após o ensaio de névoa salina, a dureza superficial foi determinada na face mais lisa em contato com a forma em um corpo de prova com volume de $3 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$, como ilustra a Figura 45 (b). O mesmo foi feito para o ensaio de dureza das pastas carbonatadas foi utilizado o corpo de prova prismático ($14 \times 14 \text{ mm}^2$ de área da base inferior, 12 mm de altura e $11 \times 11 \text{ mm}^2$ da base superior) conforme Figura 45 (c).

5.8 PROCEDIMENTO DE LIXIVIAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DE TOXIDADE

O procedimento de lixiviação foi baseado na NBR 10005 (ANBT, 2004). Todos os materiais utilizados no ensaio (almofariz, pistilo, tubos de PEAD) foram previamente descontaminados por no mínimo 24 h submersos em solução ácida de 10% de ácido nítrico (HCl). O ensaio foi realizado nas pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0, 15 e 30% de substituição ao cimento, em massa) com idade superior a 91 dias após a realização dos ensaios de deterioração. Foram utilizadas amostras das pastas de referência (não deterioradas), carbonatadas e deterioradas com névoa salina.

Amostras com peso de 12 g de cada pasta foram maceradas para obter um material com partículas de pequenas dimensões e proporcionar maior contato com a solução ácida utilizada na lixiviação. A solução extratora foi determinada com amostras de referência (não deterioradas) contendo 0% e 30% de substituição do cimento por Ecat, para lixiviação nas pastas carbonatadas e deterioradas com névoa salina. A determinação da solução de extração utilizou 5 g das pastas 0% e 30% de Ecat que foram colocadas em béquer com 96,5 ml de água destilada, utilizando vidro relógio como tampa (Figura 46). A mistura foi agitada vigorosamente por 5 min através de um agitador termomagnético.

Figura 46. Teste para determinação da solução extratora.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Após a mistura, o pH lido foi superior a 5,0, nestas condições segundo a NBR 10005 (ANBT, 2004) foi feita a adição de 3,5 ml de HCl 1N (Normal) na mistura. A solução foi homogeneizada, tampada com vidro relógio e aquecida até 50 °C durante 10 min, com procedimento realizado em capela. Então, a mistura foi resfriada e feita a leitura do pH, obtendo-se pH foi superior a 5, portanto foi utilizada a solução de extração nº 2 NBR 10005 (ABNT, 2004).

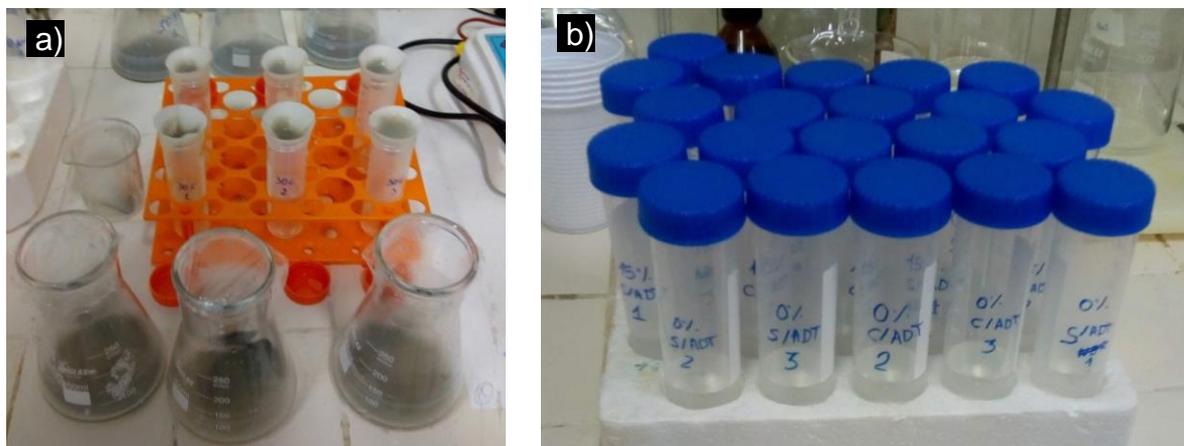
A lixiviação foi feita em triplicata, cada amostra foi composta por 3 g das pastas pulverizadas (antes e após deterioração), pesadas em balança analítica ($\pm 0,0001\text{g}$), em seguida, foram misturadas a 60 ml da solução de extração nº 2, em *Erlenmeyers*, com proporção sólido/líquido de 1/20. Os *Erlenmeyers* foram colocados em câmara incubadora com agitação orbital (*Shaker*), Figura 47, cuja mistura durou $18 \pm 2\text{h}$, a 23 °C e rotação de $30 \pm 2\text{rpm}$. Posteriormente, a fração sólida foi separada da líquida por filtragem em papel filtro qualitativo e tubos de polipropileno tipo *falcom* (Figura 48).

Figura 47. Câmara Incubadora com agitação orbital (*Shaker*) com *Erlenmeyers* contendo a mistura da amostra e solução extratora.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 48. (a) Procedimento de filtragem e (b) acondicionamento da solução extratora após filtragem.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A concentração de metais dos extratos lixiviados das pastas de referência e carbonatadas foi determinada no Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) [Figura 49], disponibilizado pelo Labcim - CIENAM/UFBA. Antes da determinação foram feitas curvas padrões com soluções com concentrações conhecidas dos seguintes metais: Cromo (Cr), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Antimônio (Sb) e Vanádio (V).

Figura 49. Equipamento ICP-OES para determinação da concentração de metais lixiviados.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As amostras lixiviadas das pastas que foram expostas à névoa salina foi avaliada a parte sólida, pois a presença de sais poderia gerar curvas de maior intensidade e

cobrir a leitura dos elementos traço analisados. Portanto, a análise foi feita por análises de fluorescência de raios-X (FRX) (Figura 21).

Os dados fornecidos do equipamento foram utilizados sem a normalização, pois devido à lixiviação do cálcio pela lixiviação, os elementos após a lixiviação tendem a ser majorados, este efeito seria ampliado com a normalização. O cálculo de retenção de óxidos foi feito conforme a Equação (64).

$$R = \frac{\% \text{Óxidos após lixiviação}}{\% \text{Óxidos antes lixiviação}} \times 100 \quad (64)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 AVALIAÇÃO DE POZOLANICIDADE DO ECAT

6.1.1 Avaliação de pozolanicidade do Ecat segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014)

O Ecat contém SiO_2 (47,53%) e Al_2O_3 (42,36%) e Fe_2O_3 (1,14%) [Tabela 3]. A soma destes óxidos correspondeu a 91,03%, classificando-o quimicamente como material pozolânico, pois $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ deve ser maior que 50% para materiais pozolânicos Classe E – pozolanas não oriundas de fontes naturais ou de cinzas de queima de carvão mineral em usinas termoelétricas - NBR 12653 (ABNT, 2014). A teor de SO_3 , perda ao fogo e teor de álcalis (Na_2O) devem ser inferiores à 5,0%, 6,0% e 1,5%, respectivamente. O Ecat possui teor de SO_3 , em 0,09%, perda ao fogo de 3,0% e não foi encontrado Na_2O na composição química, atendendo a estes critérios.

Os resultados do ensaio de umidade do Ecat são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Teor de umidade do Ecat.

Amostras de Ecat	Absorção de água
Am. 01	2,6%
Am. 02	2,4%
Média	2,5%
Desvio padrão	0,1%

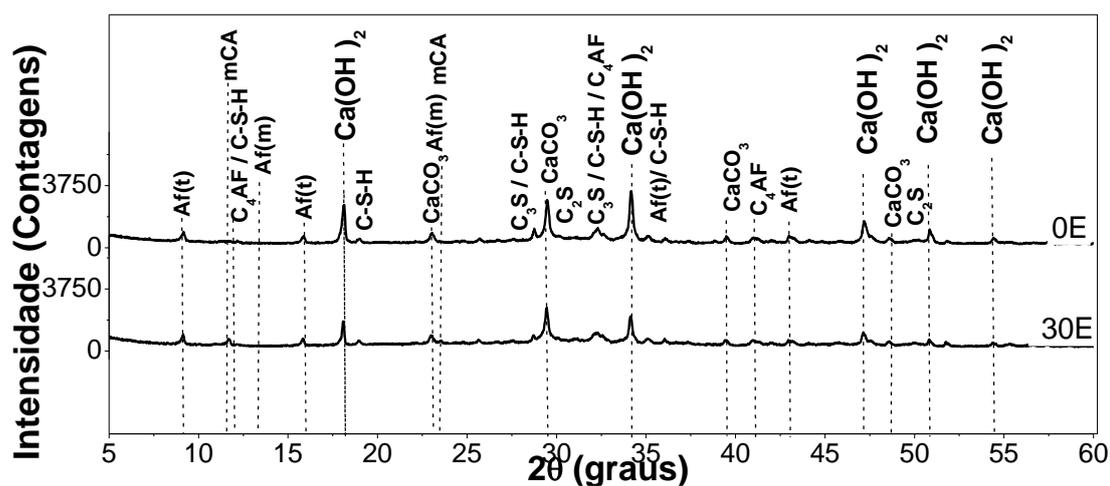
Fonte: Próprio Autor (2019).

A umidade do Ecat foi inferior a 3% exigida pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para materiais pozolânicos. Enquanto as partículas do Ecat ($D_{10} < 50 \mu\text{m}$) [Tabela 2 e Figura 27] possuíram tamanho superior ao requerido para materiais pozolânicos (80% das partículas $\leq 45 \mu\text{m}$) pela NBR 12653 (ABNT, 2014). Estas maiores dimensões podem prejudicar as reações pozolânicas do Ecat com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e não contribuem como *filler* com os grãos do cimento, no entanto, deve-se considerar que as partículas são porosas, aumentando a área superficial.

6.1.2 Avaliação de pozolanicidade do Ecat em pastas de cimento mediante Difratoograma de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0% e 30% de substituição ao cimento, em massa) são apresentados na Figura 50. Nos difratogramas de raios-X foram identificadas as fases: Af(t) (ICSD# 016045), C-S-H (Tobermorita - $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ICSD# 087689), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ICSD# 034241), Af(m) (ICSD# 165511), C_3S (ICSD# 94742), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (ICSD# 81096), C_4AF (ICSD# 027112), CaCO_3 com estrutura cristalina trigonal (ICSD# 020179). Nas pastas com Ecat foi identificado o monocarboaluminato tetracálcico (mCA) ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (ICSD# 59327) (GOMÉZ, 2015).

Figura 50. Difratoogramas de Raios-X de pastas de cimento CPV-ARI RS com 0 e 30% de Ecat após 28 dias de hidratação em temperatura ambiente. Mca- monocarboaluminato tetracálcico.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O percentual de fases cristalinas obtidas pelo método de *Rietveld*, não considerando os compostos amorfos, constam na Tabela 8.

Tabela 8. Análise quantitativa de fases cristalinas nos difratogramas de raios-X por *Rietveld*.

Teor de Ecat (%)	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	AFm	AFt	CaCO_3	CSH	mCA	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Rwp	Gof
	(%)											
0	5,8 ±0,4	10,3 ±0,4	3,2 ±0,4	3,9 ±0,3	6,5 ±0,5	13,11 ±0,3	14,23 ±0,3	12,4 ±0,6	-	30,3 ±0,3	9,6	2,1
30	6,8 ±0,5	15,1 ±0,5	6,3 ±0,6	3,0 ±0,3	6,6 ±0,5	12,0 ±0,5	16,0 ±0,3	13,4 ±0,7	7,9 ±0,3	13,4 ±0,2	8,8	1,9

Fonte: Próprio Autor (2019).

O padrão difratométrico das pastas obtido, calculado e o residuais nas Figura 90 e Figura 91 (Apêndice F). O teor de Ca(OH)_2 foi inferior na pasta com 30% de Ecat, ao passo que são formados produtos hidratados como C-S-H, Af(t) e Af(m) em quantidades similares à pasta somente com cimento e água (Tabela 8). A contribuição do Ecat para fixação de Ca(OH)_2 pode ser calculada efetuando-se a correção do percentual de cimento substituído pela Equação (65).

$$\% \text{fixação de } \text{Ca(OH)}_2 = t_{\text{cim}} * \% \text{Ca(OH)}_2_{\text{cim}} - \% \text{Ca(OH)}_2_{\text{(cim + Ecat)}} \quad (65)$$

Em que:

$\%$ fixação de Ca(OH)_2 - teor de Ca(OH)_2 fixada pelo Ecat;

t_{cim} - teor de cimento na pasta com Ecat (Ex. 0,7 para 70% de cimento contido na pasta).

$\% \text{Ca(OH)}_2_{\text{cim}}$ - Porcentagem de Ca(OH)_2 quantificada por *Rietveld* para pasta 100% de cimento;

$\% \text{Ca(OH)}_2_{\text{(cim+Ecat)}}$ - Porcentagem de Ca(OH)_2 quantificada por *Rietveld* para pasta 70% de cimento e 30% de Ecat;

O resultado obtido da Equação (65) mostra que 7,81% de Ca(OH)_2 foi fixada por 30% Ecat, confirmando-se, portanto, a atividade pozolânica do resíduo catalítico.

6.1.3 Avaliação de pozolanicidade do Ecat em pastas de cimento mediante análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As análises térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas de cimento com 0% e 30% de Ecat são apresentadas na Figura 51. As reações de decomposição apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Decomposição das principais fases hidratadas das pastas de cimento.

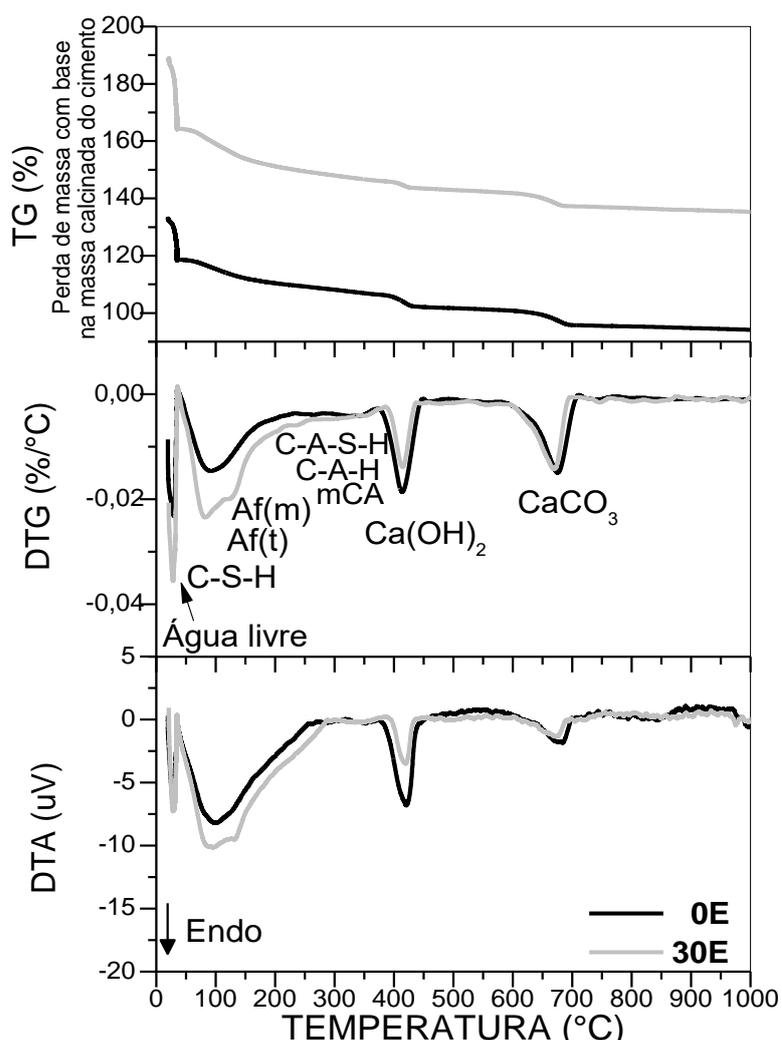
T. (°C) Ref.	FASE	REAÇÃO	REF.	
35-200	C-S-H	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$	[1]	
	Af(t)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 + 26\text{H}_2\text{O}$		
150-200	Af(m)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$		
200-365	C-A-S-H	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$		
	C-A-H	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + z\text{H}_2\text{O}$		
200-300	mCA	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$		[2]
365-465	Ca(OH)_2	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$		[1]
600-750	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$		[1]

[1]- Collier (2016), Ramachandran *et al.* (2002) [2] GOMÉZ (2015).

Fonte: Próprio Autor (2019).

Os picos nas curvas DTA (Figura 51) relacionam-se aos seguintes eventos endotérmicos: evaporação de água livre, em 35 °C por 1h; a desidratação do C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA, entre 35 - 365 °C; a desidroxilização do Ca(OH)₂, entre 365 - 465 °C e a descarbonatação do CaCO₃, em 600 - 750 °C (COLLIER, 2016; RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Figura 51. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias de hidratação.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O pico na DTA entre 400-500 °C diminui com o somatório do efeito pozolânico do Ecat e da diluição do cimento, corroborando com o obtido por DRX. O método da correção à base calcinada do cimento proposto por Dweck *et al.* (2008) permite avaliar as perdas de massa em relação ao cimento contido em cada amostra, desta forma, podem ser associadas somente ao efeito pozolânico do Ecat.

A Equação (66) (GÓMEZ, 2015) permite calcular o teor de Ca(OH)_2 pela relação estequiométrica de sua decomposição.

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{MmCa(OH)_2}{Mm H_2O} * A \quad (66)$$

Em que:

A- Percentual de massa perdida na desidroxilação da Ca(OH)_2 .

Mm Ca(OH)_2 : massa molar do Ca(OH)_2 .

Mm H_2O : massa molar da água.

A Tabela 10 mostra a quantificação da perda de massa da desidroxilação do Ca(OH)_2 , bem como o percentual deste composto.

Tabela 10. Fixação de Ca(OH)_2 pelo Ecat

Teor de Ecat (%)	Desidroxilação do Ca(OH)_2 365-465 °C (%)	Teor de Ca(OH)_2 (%)	Teor de Ca(OH)_2 fixado pelo Ecat (%)
0	4,35	17,83	-
30	2,68	11,01	6,82

Fonte: Próprio Autor (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram a fixação de Ca(OH)_2 pelo Ecat em 6,82% confirmando a atividade pozolânica. Nota-se que os valores obtidos nas duas análises (DRX e TG) foram próximos com diferença de 1%.

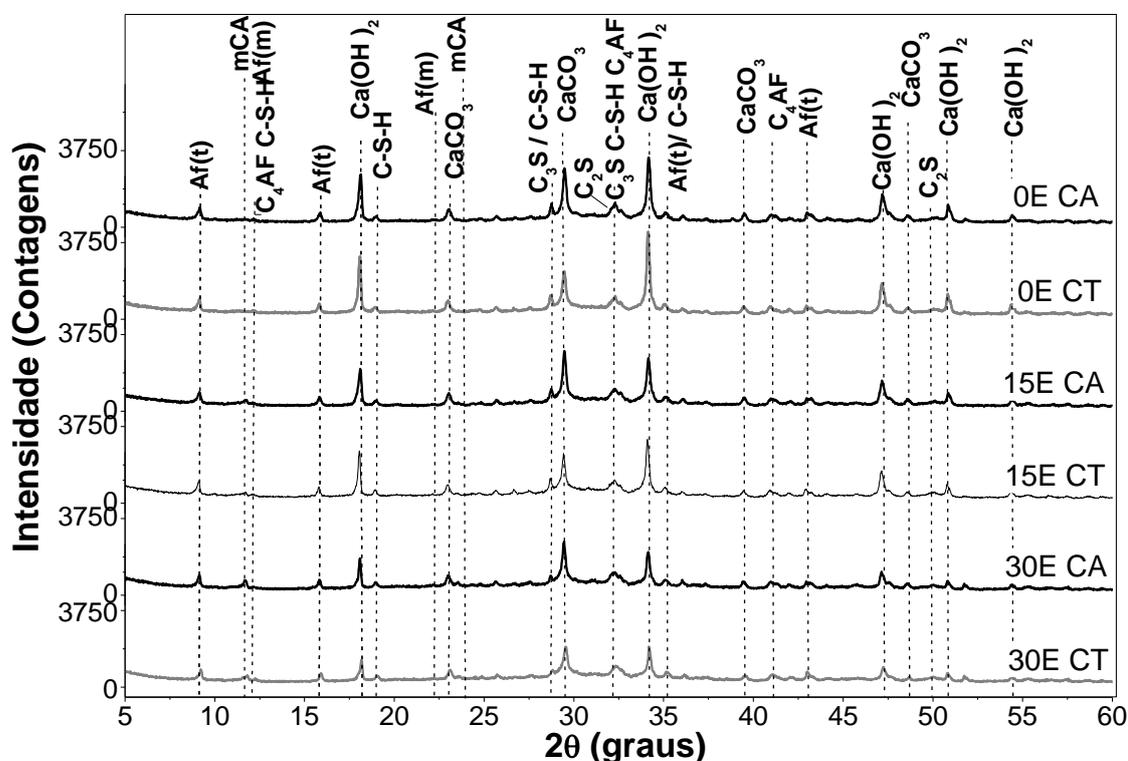
O valor mais preciso da fixação de Ca(OH)_2 é o obtido por termogravimetria, pois foi uma medida feita diretamente, em pico isolado e bem definido de decomposição, ainda com base a correção com base na massa calcinada do cimento pelo método Dweck *et al.* (2008, 2009, 2013) estabelecendo a comparação das pastas sem a influência do cimento substituído. O refinamento por *Rietveld* não considerou os compostos amorfos, além do erro associado a impossibilidade de uma perfeita combinação do padrão difratométrico calculado com o obtido, em razão a impurezas presentes nas fases, método de preparação da amostra, tipo de difratômetro, entre outros (GOBBO, 2003, 2009).

6.2 EFEITO DO TEOR DE ECAT EM PASTAS DE CIMENTO

6.2.1 Difratogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X das pastas de cimento de Cimento CPV-ARI e Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) de referência, após a cura em água (28 ± 2 °C) e cura térmica (40 °C) foram apresentados na Figura 52.

Figura 52. Difratogramas de Raios-X de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat com cura em temperatura ambiente e cura térmica. Em que: C-S-H- tobermorita, mCA- monocarboaluminato tetracálcico Ref- pastas de referência curadas em temperatura ambiente (28 ± 2 °C), CT- pastas curadas termicamente (40 °C).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Nos difratogramas de raios-X, na Figura 52, foram identificadas as fases do cimento hidratado [Af(t) (ICSD# 016045), C-S-H similar a tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ICSD# 087689), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ICSD# 034241) e Af(m) (ICSD# 165511)], as fases do cimento anidro [C_3S (ICSD# 81100), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (ICSD# 033702) e C_4AF (ICSD# 027112)] e outras fases como CaCO_3 com estrutura cristalina trigonal ou calcita (ICSD# 020179). Nas pastas com Ecat foi encontrado monocarboaluminato tetracálcico (mCA) ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (ICSD# 59327).

Os difratogramas de raios-X (Figura 52) mostram que as pastas com 30% de Ecat, em cura à temperatura ambiente, houve a formação do monocarboaluminato tetracálcico (mCA) com um pico principal em $11,68^\circ (2\theta)$, devido à reação do CaCO_3 e compostos aluminatos do cimento cuja reação é acelerada na presença do Ecat (GOMÉZ, 2015). As fases C-A-S-H, C-A-H, C-S-H formadas pelo Ecat são de natureza principalmente amorfa não sendo identificadas por DRX (GOMEZ, 2007).

Nos difratogramas de raios-X não ocorrem alterações perceptíveis na intensidade dos picos da fase Af(t), em $9,10^\circ (2\theta)$, Af(m), em $2\theta = 12,20^\circ$, das fases C_3S e C_2S em $32,0^\circ (2\theta)$, assim como da fase C_4AF em $41,18^\circ (2\theta)$. As fases anidras (C_3S , C_2S e C_4AF) indicam a presença de grãos anidros residuais nas pastas (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O efeito pozolânico do Ecat favorece a formação da fase Af(t), compensando a substituição do cimento, de acordo com GOMÉZ *et al.* (2007) devido à reação da alumina reativa contida no Ecat com a gipsita do cimento.

A diminuição na intensidade dos picos da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a exemplo em $18,04^\circ (2\theta)$ deve-se à soma dos efeitos da diminuição na quantidade de cimento e atividade pozolânica do Ecat. Por esta razão, a pasta com 30% de Ecat teve menor intensidade do pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este mesmo comportamento é observado nas pastas com as duas temperaturas de cura.

O pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é mais intenso na pasta 0% e 15% de Ecat sob cura térmica em relação a cura em temperatura ambiente, indicando que houve maior formação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou seja, maior hidratação do cimento na cura térmica (TAYLOR, 1997; NEVILLE, 2012; PAYÁ *et al.*, 2013)

. Contudo, na pasta 30% de Ecat, após cura térmica, não ocorre o aumento de intensidade do pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nesta pasta, o menor conteúdo de cimento e a velocidade da hidratação nas primeiras idades, com a contribuição do calor, podem causar o revestimento dos grãos anidros, bem como das partículas do Ecat, impedindo uma maior hidratação. Comportamento similar foi observado por Pacewska *et al.* (2013) por termogravimetria.

Nota-se a formação de picos do C-S-H similar à tobermorita, em $2\theta = 18,95^\circ$, em picos de baixa intensidade. A fase tobermorita surge em regiões onde a razão CaO/SiO_2 se aproxima a 1,0 (TAYLOR, 1997) que pode ocorrer em regiões próximas aos grãos do Ecat. A razão CaO/SiO_2 foi reduzida de 3,36 na pasta com 0% Ecat, para 1,89 e 1,73 nas pastas com 15% e 30% de Ecat, respectivamente.

$$CaO/SiO_2 = \frac{T_{Cim} * \%CaO_{cim}}{(T_{cim} * \%SiO_2_{cim} + T_{Ecat} * \%SiO_2_{Ecat})} \quad (67)$$

Em que:

TCim= Teor de cimento na pasta;

TCR=Teor de Ecat na pasta; %CaO_{cim}= Teor de cálcio no cimento (%);

%SiO_{2 cim}- Teor de sílica no cimento(%);

%CaO_{cr}= Teor de cálcio no Catalisador Residual (%);

%SiO_{2 cr}- Teor de sílica no Ecat (%).

6.2.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As curvas térmicas (TG/DTG e DTA), após 28 dias de hidratação, das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0, 15 e 30% em substituição à massa do cimento) de curadas em temperatura ambiente (28 ± 2 °C) e após a cura térmica (40 °C) são apresentadas na Figura 53. As reações de decomposição das principais fases encontram-se sumarizadas na Tabela 11.

Tabela 11. Decomposição das principais fases hidratadas das pastas de cimento

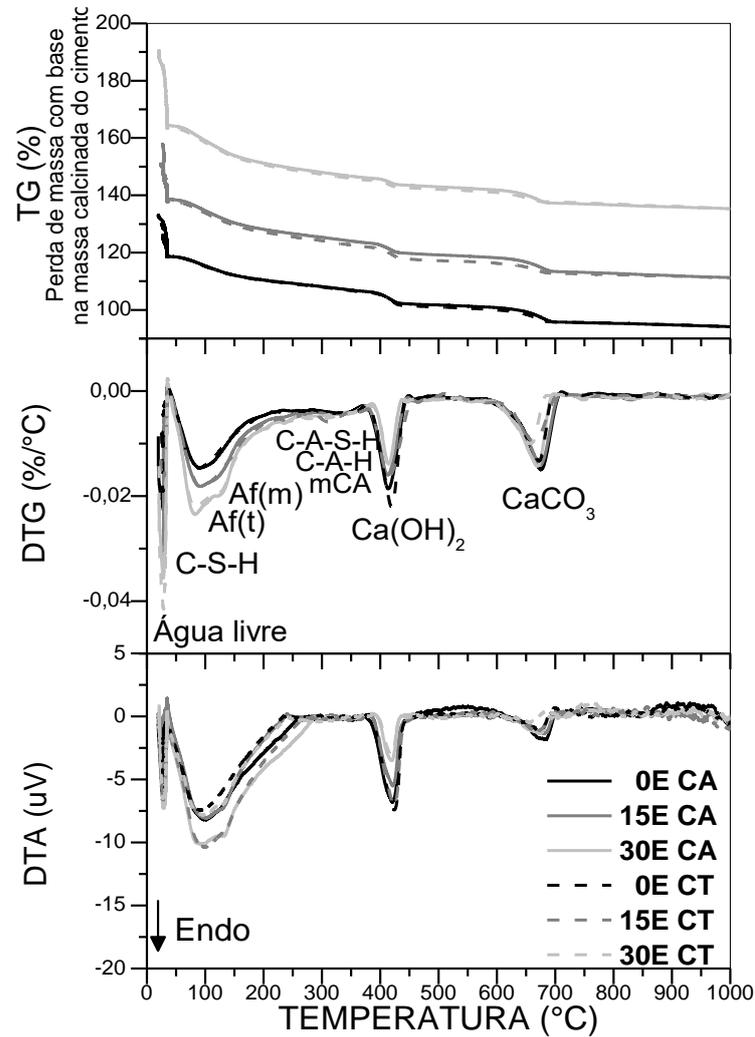
T. (°C) Ref.	FASE	REAÇÃO	REF.
35-200	C-S-H	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 + xH_2O$	[1]
	Af(t)	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 3CaSO_4 \cdot 26H_2O \rightarrow Ca_3Al_2O_6 \cdot 3CaSO_4 + 26H_2O$	
150-200	Af(m)	$Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O \rightarrow Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 + 12H_2O$	[1]
200-365	C-A-S-H	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot yH_2O \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + yH_2O$	[2]
	C-A-H	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot zH_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 + zH_2O$	
200-300	mCA	$Ca_4Al_2O_3CO_3 \cdot 11H_2O \rightarrow Ca_4Al_2O_3CO_3 + 11H_2O$	[2]
365-465	Ca(OH) ₂	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$	[1]
600-750	CaCO ₃	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	[1]

[1]- Collier (2016) Ramachandran *et al.* (2002) [2]- Gómez (2015).

Fonte: Próprio Autor (2019).

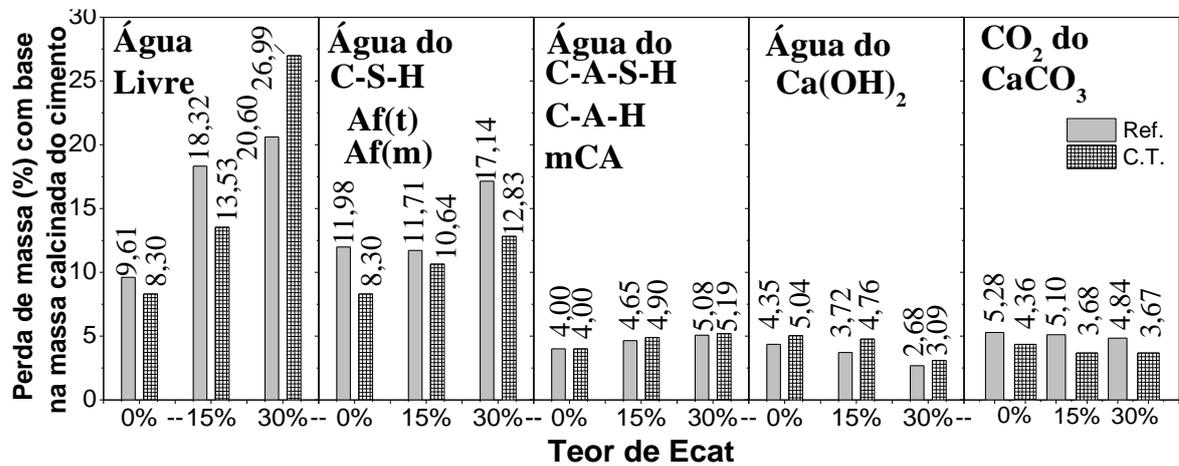
A quantificação da perda de massa destes eventos é apresentada na Figura 54.

Figura 53. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas com CPV-ARI RS e Ecat de referência (cura à 28 ± 2°C) e térmica (cura a 40 °C) com 28 dias de hidratação.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 54. Perda de massa (%) com base na massa calcinada do cimento da decomposição dos principais compostos das pastas com CPV-ARI RS e Ecat após a cura ambiente e térmica.



Fonte: Próprio Autor (2019).

6.2.2.1 Avaliação do efeito do teor de Ecat e da cura térmica nas pastas por análises térmicas (TG/DTG e DTA)

a) Água livre

O primeiro pico na DTA (Figura 53) corresponde a água livre, ou seja, sem forte interação com os compostos cimentícios. Segundo Dweck *et al.* (2000, 2008, 2013) a isoterma à 35 °C por uma hora nas análises térmicas permite quantificar separadamente a evaporação da água livre e quantificação da água combinada dos hidratos [C-S-H e Af(t,m)] (GONÇALVES, TOLEDO FILHO; FAIRBAIN, 2006).

Os teores de perda de massa de água livre foram superiores em 90,6% e 114,4% com 15% e 30% de Ecat, respectivamente, em relação à pasta com 0% de Ecat, indicando acréscimo de porosidade nas pastas com Ecat. Segundo Allahverdi e Mahdavan (2013) e Allahverdi *et al.* (2018) constataram que as pastas com Ecat em substituição do cimento reduziram a porosidade capilar (10-50 nm), enquanto aumentam em nível gel ($\leq 0.01\mu\text{m}$) por causa da porosidade inerente ao catalisador. Gómez (2015) também constatou um aumento de porosidade em pastas com substituição do cimento por Ecat com idade de hidratação até 28 dias de cura que tende a diminuir com o tempo.

Conforme a Figura 54, após a cura térmica, nota-se a diminuição na perda de água livre de 13,3% e 26,1% nas pastas com 0 e 15% de Ecat, respectivamente. A pasta 30% de Ecat curada termicamente demonstra ser mais porosa, com o aumento em 31,0% da perda de água livre. As pastas com Ecat continuam com maior perda de água livre em relação à pasta com 0% de Ecat, indicando maior porosidade. A diminuição percebida na água livre, pode ser atribuída a formação de compostos microestruturais com menor porosidade em relação à cura ambiente.

b) C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA

Os picos nas curvas da DTA (Figura 53) da desidratação do C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e monocarbolaluminato tetracálcico (mCA), entre 35-365 °C nas pastas com Ecat, em cura ambiente, aumentam de intensidade devido à formação de C-S-H e Af(t) (PACEWSKA *et al.* 2000 a; DWECK *et al.*, 2008, PAYÁ *et al.*, 1999) e possuem alargamento devido à formação de fases C-A-S-H, C-A-H e monocarbolaluminato

tetracálcico (mCA) (COLLIER, 2016; GOMÉZ, 2015). No entanto tem diminuição na pasta com 30% de Ecat, após a cura térmica, que pode ter sido resultado da diminuição do tamanho dos cristais de Af(t) (LOTTHENBACH *et al.*, 2007; ROCHA, 2015).

A atividade pozolânica do Ecat sucede com comportamento similar ao de pozolanas de natureza zeolítica que tem estrutura destruída em meio fortemente alcalino, sendo hidrolisados, com a transição de íons Al e Si para solução aquosa para formar C-S-H, Af(t) C-A-H e C-A-S-H (GOMÉZ, 2015, PACEWSKA *et al.*, 2000). A formação do Af(t) está relacionada a reação de aluminatos com a gipsita contida no cimento (PACEWSKA *et al.* 2000 a; DWECK *et al.*, 2008, PAYÁ *et al.*, 1999).

A atividade pozolânica nas pastas em cura em temperatura ambiente foi capaz de compensar o cimento substituído na formação de compostos cimentícios, sendo este efeito mais expressivo com o maior teor de Ecat. Conforme a Figura 54, nas pastas com 0-15% de Ecat, curadas em temperatura ambiente, os teores de perda de massa de desidratação C-S-H e Af(t,m) possuíram variação inferior a 3%. Na pasta com 30% de Ecat a perda de massa da desidratação do C-S-H e Af(t,m) apresentou aumento de 43,1% em relação à pasta com 0% Ecat.

Nas pastas curadas termicamente também se observa a atividade pozolânica, visto que a perda de massa de C-S-H e Af(t,m) (Figura 54) aumentam em 28,2% e 54,6% nas pastas com 15 e 30% de Ecat, respectivamente, comparativamente à pasta 0% de Ecat. No entanto, a cura térmica diminui o teor de água combinada do C-S-H e Af(t) (Figura 54) em 30,7%, 9,1% e 25,1% para pastas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação as pastas curadas em temperatura ambiente. Isto se deve ao revestimento de grãos anidros que dificulta a difusão de íons e o prosseguimento das reações de hidratação (KJELLEN; DETWILLER, 1992; ESCALANTE-GARCIA; SHARP, 1998), bem como a formação de menores cristais da fase Af(t) devido ao aquecimento.

O efeito pozolânico também foi notado na perda de massa de desidratação do C-A-S-H, C-A-H e mCA (Figura 54) que teve aumento em 16,2% e 27,0% nas pastas de referência com 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação à pasta com 0% de Ecat. Enquanto na cura térmica a perda de massa de desidratação de C-A-S-H, C-A-H e mCA (Figura 54) aumentam, em relação à pasta 0% de Ecat, de 22,50% e 29,75% nas pastas com 15% e 30% de Ecat, respectivamente.

c) Ca(OH)_2

Os picos nas curvas da DTA (Figura 53) a desidroxilação do Ca(OH)_2 , entre 365-465 °C diminuem de intensidade com o acréscimo no teor de Ecat que ocorre pelo menor conteúdo de cimento, assim como por reações pozolânicas.

As reações pozolânicas do Ecat podem ser confirmadas pelo consumo de Ca(OH)_2 nas curvas termogravimétricas com base na massa calcinada do cimento (CUNHA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2015; DWECK *et al.*, 2008). O teor de perda de massa de desidroxilação do Ca(OH)_2 (Figura 54) decresce em 14,5% e 38,39% para pastas com 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação à pasta com 0% de Ecat. Este mesmo comportamento foi notado nas pastas após cura térmica, nas quais os teores de perda de massa de desidroxilação do Ca(OH)_2 (Figura 54) diminuem de 5,5% e 38,69% para pastas com 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação a pasta com 0% de Ecat.

O efeito da cura térmica provocou o aumento no teor de perda de massa de desidroxilação do Ca(OH)_2 de 15,9%, 27,9% e 15,29% nas pastas contendo 0, 15 e 30%, respectivamente. Isto ocorre pela aceleração da hidratação devido ao calor durante a cura térmica e o efeito de nucleação do Ecat. Mesmo efeito foi notado por Payá *et al.* (2013) e Payá *et al.* (1999).

A fixação de Ca(OH)_2 pelo Ecat pode ser calculado pela Equação (66), conforme observa-se na Tabela 12.

Tabela 12. Teor de Ca(OH)_2 fixado pelo Ecat.

Teor de Ecat	Temperatura de Cura	Perda de massa da desidroxilação do Ca(OH)_2 (%)	Teor de Ca(OH)_2 (%)	Teor de Ca(OH)_2 fixado pelo Ecat (%)
0%	Ambiente	4,35	17,83	-
15%	Ambiente	3,72	15,25	2,58
30%	Ambiente	2,68	10,99	6,85
0%	Térmica	5,04	20,66	-
15%	Térmica	4,76	19,52	1,15
30%	Térmica	3,09	12,67	7,99

Fonte: Próprio Autor (2019).

A maior atividade pozolânica foi obtida na pasta com 30% de Ecat na cura em temperatura ambiente (Tabela 12). Embora, a fixação de Ca(OH)_2 tenha sido mais expressiva na pasta com 30% de Ecat após a cura térmica, percebe-se que houve

menor teor de água combinada de compostos C-S-H, Af(t,m), C-A-H e C-A-S-H (Figura 54) o que indica menor desempenho pozolânico.

As pastas curadas termicamente contendo maior conteúdo de Ecat tem hidratação rápida, provocando revestimento das partículas do cimento e do Ecat, resultando em menor formação de Ca(OH)_2 . De outro modo, a pasta com 0% de Ecat passa por aceleração da hidratação, promovendo a liberação de maior conteúdo de Ca(OH)_2 . A maior diferença observada entre os teores de Ca(OH)_2 (Tabela 12) se deve aos efeitos somados da hidratação das pastas com Ecat (menores hidratação e liberação de Ca(OH)_2) e sem Ecat (maiores hidratação e liberação de Ca(OH)_2) na cura térmica.

d) CaCO_3

Os picos nas curvas da DTA da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 53) ocorrem entre 600-750 °C, que diminuem levemente nas pastas com Ecat, possivelmente causado pela substituição de parcela do cimento CPV-ARI RS que continha material carbonático, assim como pela menor disponibilidade de Ca(OH)_2 para reagir com o CO_2 atmosférico (ZORNOZA *et al.* 2009 a,b). Os picos endotérmicos do CaCO_3 são menores após a cura térmica, indicando menor carbonatação, devido à menor solubilidade do CO_2 na água com o aumento da temperatura (IPCC, 2005)

Constata-se que os teores de perda de massa da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 54) decrescem em 3,4% e 8,3% em pastas contendo 15 e 30% de Ecat, em relação a pasta com 0% de Ecat. Após a cura térmica, o teor de perda de massa da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 54) diminui em 17,4%, 27,8% e 24,2% em pastas com 0%, 15% e 30% de Ecat, respectivamente, em relação à cura em temperatura ambiente.

6.2.3 Análise morfológica por MEV: Influência do teor de Ecat e temperatura de cura

As morfologias das pastas com cimento CPV-ARI-RS e Ecat (0%, 15% e 30%), curadas em temperatura ambiente e após a cura térmica podem ser vistas nas micrografias na Figura 56 e Figura 57, respectivamente, nas Pág 154 e 155.

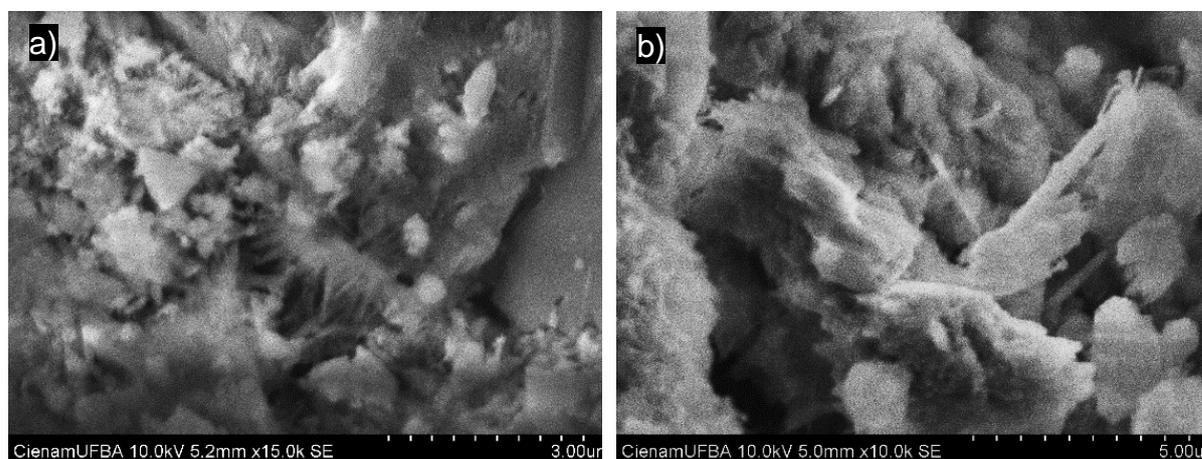
De acordo com a Figura 56 (a) e (b), as micrografias com 500x e 800x mostram a superfície rugosa com aglomeração de partículas menores. As micrografias 4000x

na Figura 56 (c), as morfologias das partículas menores prismáticas similares a morfologia da portlandita (MEHTA; MONTEIRO, 2008) e menores cristais esbranquiçados assemelhando-se à forma romboédrica da calcita (DOMINGO *et al.* 2004, ERGENÇ; FORT, 2018; CIZER *et al.*, 2008). Na pasta com 30% de Ecat, observam-se cristais aciculares que remetem a morfologia da etringita.

Nas micrografias 500x, Figura 57 a) e 800x, na Figura 57 (b), nota-se aspecto rugoso e com partículas depositadas sobre o grão, especialmente na pasta com 30% de Ecat. Nas micrografias 4000x, na Figura 57 (c), a morfologia dos cristais encontrados na superfície das pastas curadas termicamente tem semelhanças aos observados nas pastas curadas em temperatura ambiente, porém em menores tamanhos e quantidades.

Na Figura 55 (a) e (b) mostram micrografias das pastas com 0 e 30% de Ecat com ampliações de 15000x e 10000x, respectivamente.

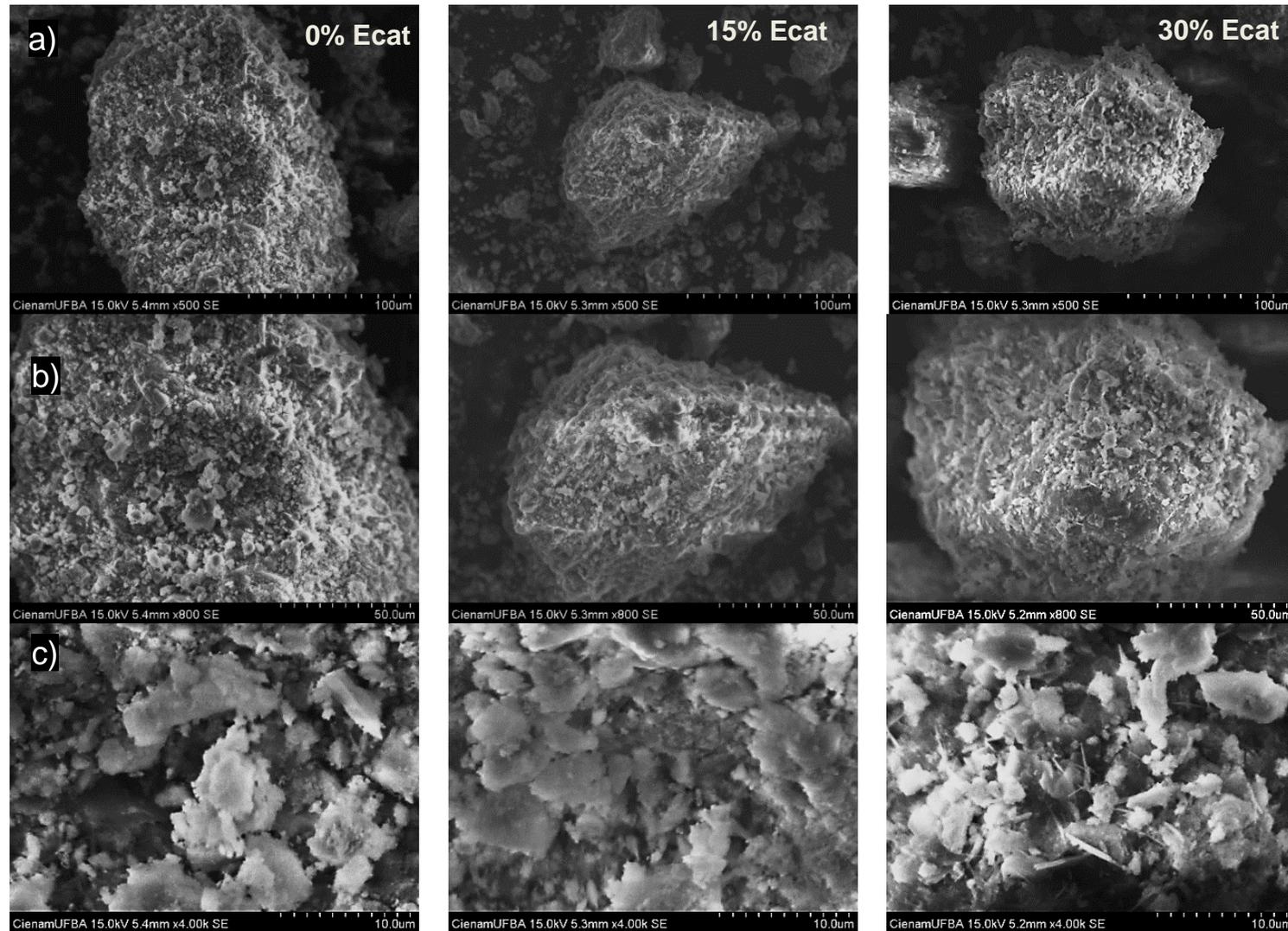
Figura 55. Micrografias (a) detalhe do aspecto com formato de fibras (ampliação 15000x) na pasta 0% de Ecat curada termicamente; (b) detalhe cristal em formas de agulhas na pasta 30% Ecat curada termicamente (ampliação 10000x).



Fonte: Próprio Autor (2019).

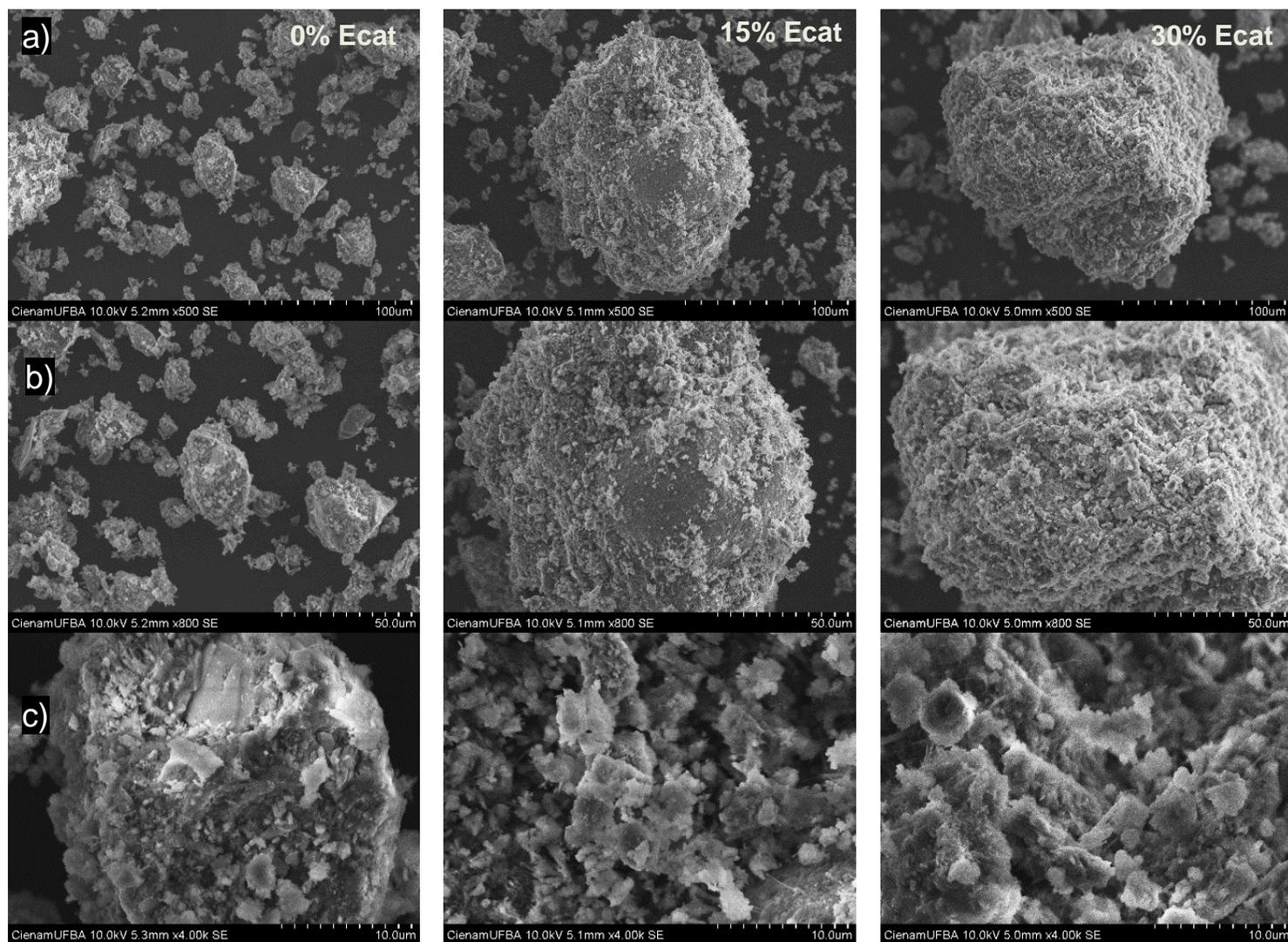
Na Figura 55 (a), na micrografia da pasta com 0% de Ecat, curada termicamente, o aspecto poroso e fibroso que pode ser associadas ao C-S-H, os cristais prismáticos, à portlandita, e cristais menores que assemelham-se as estrutura romboédrica (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Na Figura 55 b) na micrografia da pasta com 30% de Ecat, curada termicamente, nota-se os cristais aciculares em pequenas dimensões que corrobora com o efeito da cura térmica na diminuição de cristais desta fase.

Figura 56. Micrografias (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas com CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias em T. ambiente.



Fonte: Próprio Autor (2019)

Figura 57. Micrografias (a) 500x (b) 800x (c) 4000x das pastas com CPV-ARI RS e Ecat após 28 dias em cura térm. 40 °C.



Fonte: Próprio Autor (2019)

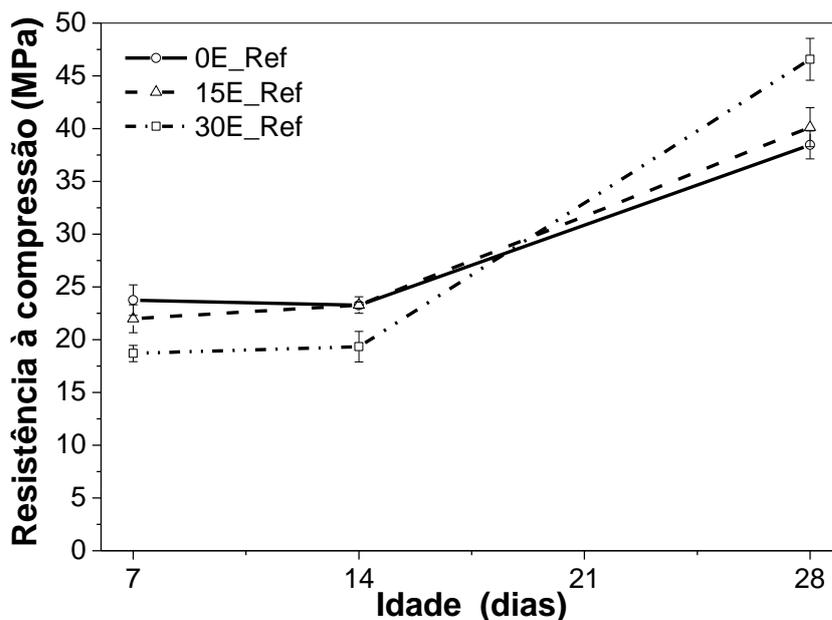
6.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI COM ECAT EM CURA À TEMPERATURA AMBIENTE E CURA TÉRMICA

6.3.1 Resistência à compressão axial (Cura em temperatura ambiente)

A Figura 58 apresenta os resultados de resistência à compressão axial das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat (0, 15 e 30% de substituição ao cimento, em massa) após cura em temperatura ambiente por 7, 14 e 28 dias.

A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se no Quadro 19 e Quadro 30, respectivamente (Apêndice E).

Figura 58. Resistência à compressão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 dias de cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C).



Fonte: Próprio Autor (2019).

A resistência à compressão axial das pastas contendo Ecat pode ser incrementada por efeito de nucleação, efeito *filler* e reações pozolânicas ao longo do tempo de hidratação (LEMOS *et al.*, 2017; PAYÁ *et al.*, 2013, DWECK *et al.*, 2008, PAYÁ *et al.*, 1999). O teor de Ecat e tempo de cura influenciaram significativamente na resistência à compressão axial das pastas de cimento. Na idade de 7 dias, as pastas com Ecat possuem as menores resistências à compressão axial. Entre 7 e 14 dias, o ganho de resistência à compressão é pouco significativo, mas em maior taxa

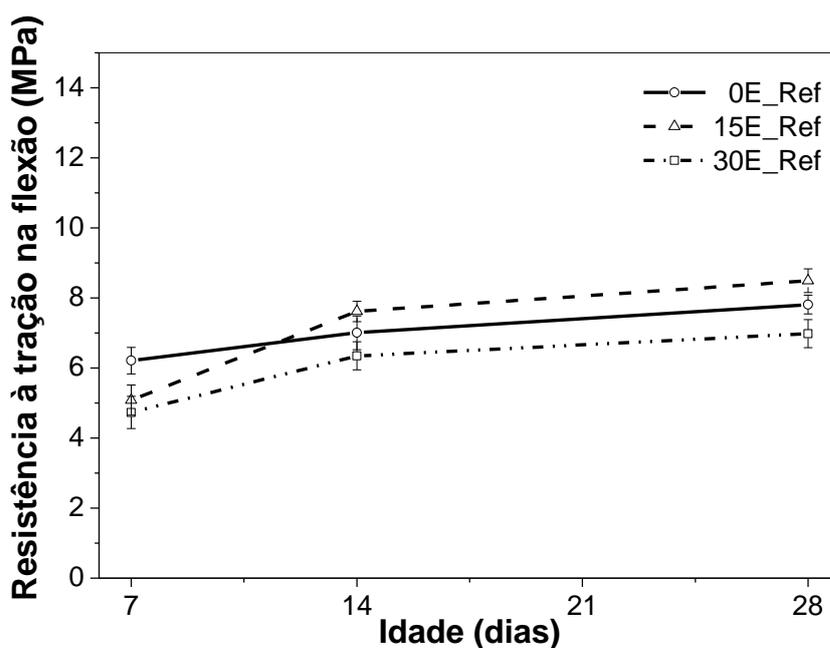
nas pastas com Ecat, demonstrando atividade pozolânica simultaneamente a hidratação neste intervalo de tempo.

Durante 14-28 dias, as pastas apresentaram ganho expressivo na resistência à compressão axial. As pastas com 15% e 30% de Ecat alcançando valores de resistência à compressão axial em torno de 40 e 46 MPa, respectivamente, ultrapassando a pasta somente com cimento e água (38 MPa). A taxa alta de ganho de resistência à compressão axial notada nas pastas pode ser relacionada a hidratação do C_3S predominante no cimento CPV-ARI RS e a finura do cimento CPV-ARI RS (NEVILLE, 2012). As Equações (5-13) mostram que a hidratação do C_3S libera maior quantidade de $Ca(OH)_2$ entre as fases anidras do cimento. Então, o $Ca(OH)_2$ reage com o Ecat contido nas pastas formando compostos C-S-H, C-A-S-H e C-A-H contribuindo com o aumento na resistência à compressão.

6.3.2 Resistência à tração na flexão (Cura em temperatura ambiente)

A Figura 59 apresenta os resultados de resistência à tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após a cura em temperatura ambiente por 7, 14 e 28 dias.

Figura 59. Resistência à tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 dias de cura em temperatura ambiente (28 ± 2 °C).



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se no Quadro 21 e no Quadro 22, respectivamente (Apêndice E). A idade e teor de Ecat influenciaram na resistência à tração na flexão das pastas. Aos 7 dias, as pastas com Ecat tem menores valores de resistência à tração na flexão (5 MPa) em comparação a pasta com 0% de Ecat (6 MPa), similarmente ao que ocorre na resistência à compressão axial. Entre 7-14 dias, a resistência à tração na flexão nas pastas com Ecat é influenciada pelo efeito pozolânico e tem ganho mais expressivo na pasta com 15% de Ecat.

Entre 14-28 dias o desenvolvimento de resistência foi similar, sendo que pasta com 15% de Ecat possui resistência à tração na flexão superior as pastas com 0% de Ecat, aos 14 e 28 dias, no entanto a pasta com 30% de Ecat alcançou menores resistência à tração na flexão nestas idades.

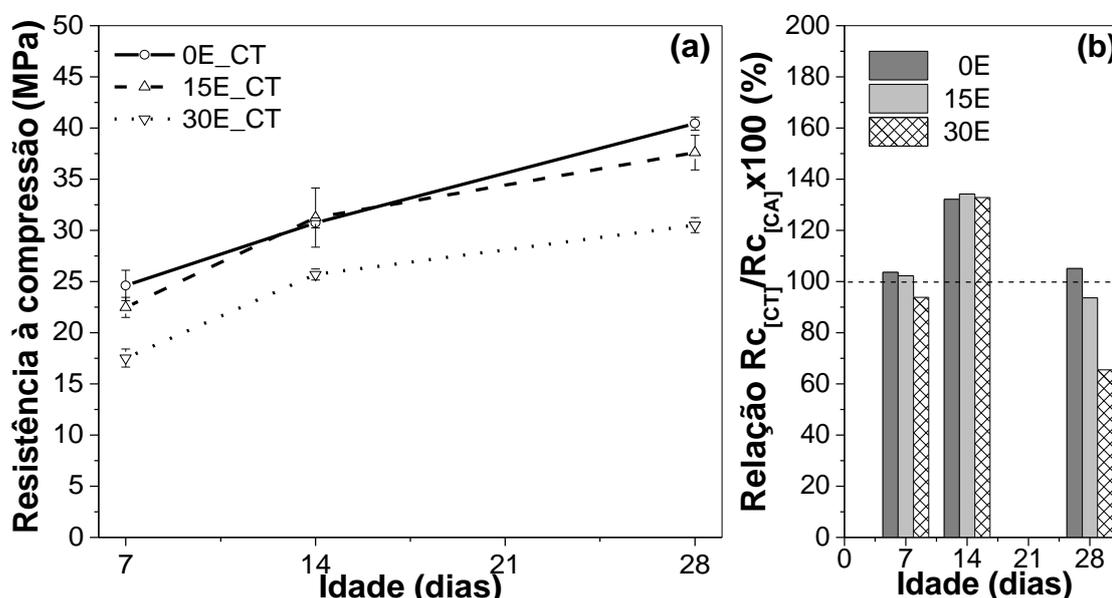
Nota-se que embora a resistência à compressão axial na pasta 30% de Ecat seja superior houve menor resistência à tração na flexão. Isto ocorre pela rápida hidratação entre 14-28 dias na pasta com 30% de Ecat. A hidratação acelerada leva a cristalização de produtos cimentícios mais afastados o que aumenta a porosidade, bem como pode resultar em revestimento de grãos do Ecat e do cimento anidro (PAYÁ *et al.*, 1999, 2013). Estes grãos inertes podem resultar em pontos de acúmulo de tensão aos esforços de tração, no entanto, este efeito é menos expressivo aos esforços de compressão.

6.3.3 Resistência à compressão axial (Cura Térmica)

Os resultados de resistência à compressão axial de pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após 7, 14 e 28 dias, com cura térmica à 40 °C são apresentados na Figura 60 (a).

A relação entre a resistência à compressão axial em cura à temperatura térmica e em temperatura ambiente, expressa em porcentagem, é apresentada na Figura 60 (b). A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se no Quadro 19 e no Quadro 20 (Apêndice E), respectivamente.

Figura 60. (a) Resistência à compressão axial de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 d, cura térmica (40 °C); (b) Relação Resistência à compressão cura térmica / Resistência à compressão cura ambiente x 100%.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O teor de Ecat, idade de cura térmica influenciaram significativamente no desenvolvimento da resistência à compressão axial. As pastas com Ecat curadas termicamente possuíram menores valores de resistência à compressão (entre 17,0-22,4 MPa), aos 7 dias, em comparação a pasta 0% de Ecat (24,6 MPa), e próximos aos alcançados na cura em temperatura ambiente.

A resistência à compressão axial tem acréscimo, entre 33,0-35,0%, nas pastas após a cura térmica aos 14 dias [Figura 60 (b)] nas pastas com 0%, 15% e 30% de Ecat em relação a cura em temperatura ambiente, devido à aceleração da hidratação e reações pozolânicas. Payá *et al.* (1999) também constataram que a cura em água a 40 °C acelerou a hidratação conforme foi observado o acréscimo na resistência à compressão axial até 7 dias, em argamassas com e sem Ecat (30% substituição à massa do cimento).

Entre 14-28 dias, o ganho de resistência à compressão axial diminui em relação à temperatura ambiente nas pastas com e sem Ecat. As pastas com 0% e 15% de Ecat possuíram comportamento mecânico similar nestas idades. Na idade de 28 dias, nas duas temperaturas de cura, as pastas com 0 e 15% de Ecat possuíram resistência à compressão axial similares entre 38-40 MPa.

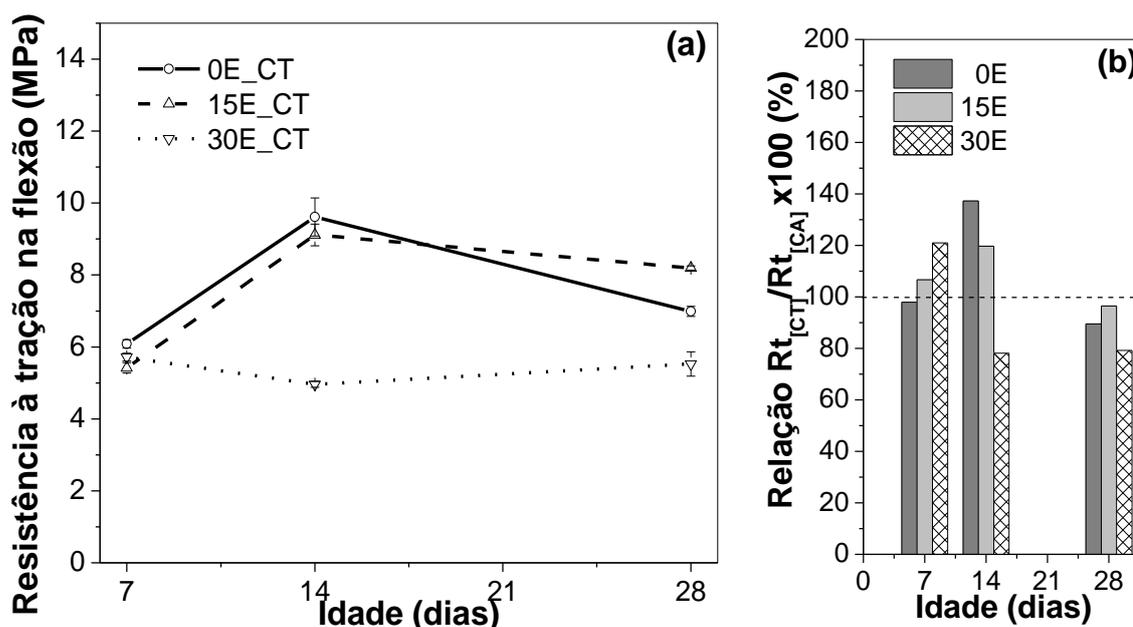
Na pasta com 30% de Ecat, entretanto, entre 14-28 dias apresentou menor desenvolvimento de resistência à compressão axial, alcançando 30,5 MPa, na cura térmica, um decréscimo de 36% [Figura 60 (b)] em relação à temperatura ambiente.

A diminuição na resistência à compressão axial da pasta com 30% de Ecat pode ter sido causada pelos efeitos de aceleração da hidratação devido à cura térmica e à nucleação do Ecat. A formação de compostos cimentícios rapidamente tende a causar o revestimento de grãos anidros do cimento e do Ecat, inibindo a hidratação e efeitos pozolânicos. Este fato também foi notado por Payá *et al.* (2013) em pastas com maior teor de Ecat em cura à 40 °C. A cura térmica não favoreceu o desenvolvimento de resistência à compressão axial entre 14-28 dias, não compensando o dispêndio energético no processo de aquecimento após 14 dias de hidratação.

6.3.4 Resistência à tração na flexão (Cura Térmica)

Os resultados de resistência à tração na flexão de pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após 7, 14 e 28 dias, com cura a 40 °C e a relação entre à resistência à tração na flexão em cura à temperatura térmica/ ambiente (%) constam na Figura 61 (a) e (b), respectivamente.

Figura 61. (a) Resistência à tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, após 7, 14 e 28 d de cura térmica (40 °C) (b) Relação Resistência à tração na flexão cura térmica / Resistência à tração na flexão cura ambiente x 100%.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se no Quadro 21 e no Quadro 22, respectivamente (Apêndice E).

O teor de Ecat e a cura térmica influenciaram significativamente na resistência à tração na flexão das pastas. A resistência à tração na flexão foi superior na cura térmica, aos 7 dias, nas pastas com Ecat, indicando que o efeito pozolânico ocorreu nas primeiras idades de cura, principalmente com o teor de 30% de Ecat. Entre 7-14 dias, nota-se que a aceleração da hidratação do cimento ocorre nas pastas com 0% e 15% de Ecat, acarretando acréscimo na resistência à tração na flexão.

Na pasta com 30% de Ecat ocorre a estabilização das reações de hidratação após os 7 dias de cura, pois não ocorre ganho de resistência à tração na flexão entre 7-28 dias de cura. Após 14 dias, as reações de hidratação também se estabilizam nas pastas com 0% e 15% de Ecat, enquanto o calor fornecido pela cura térmica afeta a cristalização dos compostos cimentícios que resulta em poros e diminuição na resistência à tração na flexão aos 28 dias de cura.

Em relação à cura em temperatura ambiente ocorreu o mesmo comportamento observado resistência à compressão axial, isto é, houve o incremento de resistência até 14 dias de cura térmica, enquanto após 28 dias, as pastas com 0 e 15% de Ecat tem resistências próximas nas duas temperaturas, e, inferior para pasta com 30% de Ecat curada termicamente.

Elkhadiri e Puertas (2008) relataram que, ao longo do tempo, quando o material cimentício é mantido em cura térmica, a nucleação de produtos hidratados sucede em pontos mais afastados entre si e aumentam a porosidade. Em baixas temperaturas de cura existe tempo disponível para que os produtos de hidratação se separem dos grãos anidros e preencham o espaço intersticial, resultando em uma microestrutura compacta.

6.3.5 Avaliação do ganho de resistência do Ecat na resistência à compressão em duas temperaturas de cura.

A contribuição pozolânica do Ecat no desenvolvimento de resistência à compressão axial em pastas de cimento pode ser mensurada pelo índice de ganho de resistência (GR) ou *strenght gain* (SG) (PAYÁ *et al.*, 1996; GÓMEZ, 2015). O SG é calculado pela Equação (68).

$$SG_i = R_i - \left(\frac{R_o W_{cim}}{W_{mistura}} \right) \quad (68)$$

Em que:

R_i - Resistência a compressão da pasta (Ecat + Cimento);

R_o - Resistência da pasta de cimento sem adições minerais;

W_{cim} - Teor de cimento na pasta;

$W_{mistura}$ - Teor de cimento + Ecat.

De acordo com Gómez (2015) e Payá *et al.* (1996), os valores positivos de ganho de resistência (SG) indicam atividade pozolânica do Ecat contribuindo na resistência à compressão das pastas. Os resultados de GR são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Índice de ganho de resistência (SG): Pastas com Cimento CPV-ARI RS e Ecat.

Idade	Tipo de cura	SG (Ganho de Resistência) (MPa)	
		15% Ecat	30% Ecat
7	Ambiente	1,79	2,08
14	Ambiente	3,5	3,05
28	Ambiente	7,44	19,65
7	Térmica	1,56	0,03
14	Térmica	5,11	4,16
28	Térmica	3,22	2,20

Fonte: Próprio Autor (2019).

O índice de ganho de resistência, conforme a Tabela 13, foi positivo nas idades e temperaturas de cura avaliadas, confirmando-se que a atividade pozolânica contribuíram minimamente para compensar o efeito de substituição do cimento. De acordo com os resultados obtidos por Gómez (2015) alcançando valores de 15-20 MPa aos 28 dias, utilizando catalisador com dimensões inferiores a 69 μ m. Nota-se que os valores de ganho na Tabela 13 foram inferiores o que se deve ao uso do Ecat com partículas com diâmetro médio de 85 μ m (Tabela 2).

Os maiores valores do índice de ganho de resistência, Tabela 13, aos 14 dias de cura térmica evidencia a aceleração das reações pozolânicas que ocorrem simultaneamente com a hidratação do cimento. A atividade pozolânica foi mais expressiva na pasta com 30% de Ecat, após 28 dias de cura em temperatura ambiente, entretanto foi inferior na cura térmica, confirmando-se que houve estabilização da hidratação e das reações pozolânicas nas primeiras idades.

6.3.6 Relação entre teor de água livre e combinada nas pastas e resistência à compressão axial

As fases C-S-H, C-A-S-H e C-A-H formadas pelo Ecat podem incrementar a resistência à compressão das pastas, entretanto, o teor de água livre pode indicar maior porosidade e prejudicar a resistência à compressão (METHA; MONTEIRO, 2008). A Tabela 14 apresenta os valores de resistência à compressão das pastas de cimento CPV-ARI RS com e sem Ecat, após 28 dias de cura em temperatura ambiente e térmica, relacionados com os teores de perda de massa de água combinada e livre obtidos na quantificação das curvas termogravimétricas.

Tabela 14. Relação entre perda de água combinada e água livre com a resistência à compressão axial das pastas com CPV-ARI RS e Ecat.

Teor de Ecat	Tipo de cura	Água livre (%)	Perda de massa de água combinada (%)			Resistência à compressão axial (MPa)
			(C-S-H + Af(t,m))	(C-A-S-H + C-A-H)	C-S-H+Af(t,m) + C-A-S-H + C-A-H	
0%	Amb.	9,61	11,98	4,00	15,98	38,45
15%	Amb.	18,32	11,71	4,65	16,36	40,13
30%	Amb.	20,60	17,14	5,08	22,22	46,57
0%	Térm.	8,30	8,30	4,00	12,30	40,43
15%	Térm.	13,53	10,64	4,90	15,54	37,59
30%	Térm.	26,99	12,83	5,19	18,02	30,51

Fonte: Próprio Autor (2019).

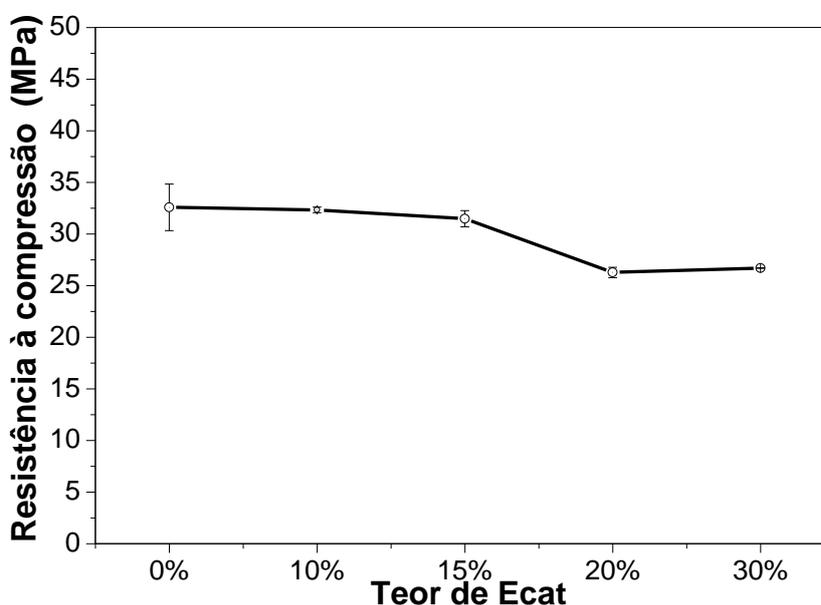
A formação de compostos adicionais nas pastas de referência com Ecat é diretamente proporcional ao aumento na resistência à compressão axial, exceto na pasta com 30% de Ecat curada termicamente, conforme a Tabela 14. O teor de água livre aumenta na pasta com 30% de Ecat após a cura térmica, isto ocorre devido ao aumento de poros formados pelo aumento do espaço entre os produtos hidratados com o calor fornecido pela cura em detrimento à resistência à compressão (PAYÁ *et al.* 1999, 2013; ESCALANTE-GARCIA, 1998).

6.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PASTAS DE CIMENTO G COM ECAT

6.4.1 Resistência à compressão axial

Os resultados de resistência à compressão axial de pastas com cimento G e Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa), após 28 dias em cura a temperatura ambiente são apresentados na Figura 62.

Figura 62. Resistência à compressão axial de pastas com cimento G e Ecat, após 28 de hidratação com cura ambiente ($T = 28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se Quadro 15 e no Quadro 16 (Apêndice C), respectivamente. A resistência à compressão axial das pastas com cimento G foi significativamente influenciada pelo teor de Ecat. De acordo com a Figura 62, as pastas com até 15% de Ecat mostraram resistência à compressão axial similar. Os resultados de resistência à compressão axial diminuem em 20,15% e 23,70% nas pastas com 20 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação a pasta sem Ecat.

Os tipos de cimento mostraram desenvolvimento de resistência à compressão diferentes. As pastas com cimento G alcançaram 32 MPa inferior à 38,4MPa de resistência à compressão desenvolvida na pasta com CPV-ARI RS. Esta diferença

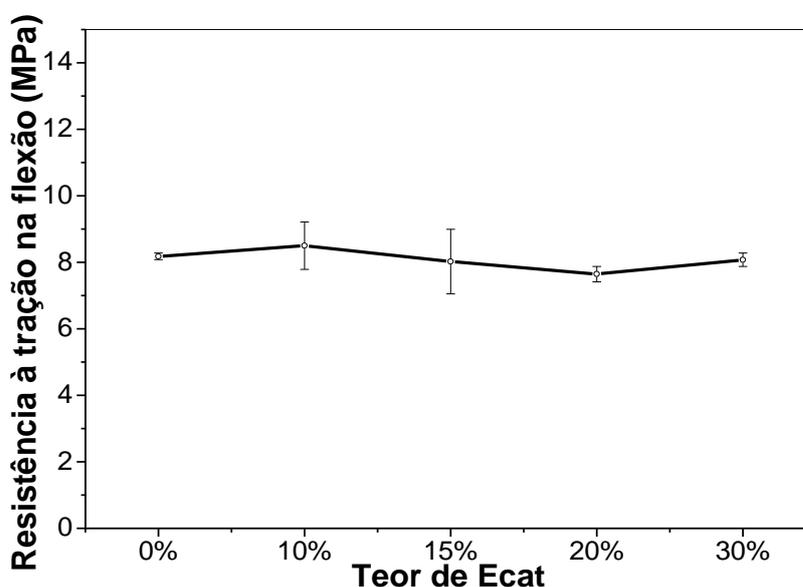
pode ter ocorrido principalmente pelas dimensões de partículas do cimento G superiores em comparação ao cimento CPV-ARI RS.

A menor resistência à compressão do cimento G pode se correlacionar com menor grau de hidratação e liberação de Ca(OH)_2 , por isso influencia na atividade pozolânica do Ecat. Payá *et al.* (1999) constataram que a diminuição da resistência à compressão axial em maiores teores de Ecat se relaciona à menor disponibilidade de Ca(OH)_2 para que suceda as reações pozolânicas e pelo revestimento da partícula do Ecat por produtos hidratados.

6.4.2 Resistência à tração na flexão

Os resultados de resistência à tração na flexão de pastas com cimento G e Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa), após 28 dias de hidratação com cura em temperatura ambiente são apresentados na Figura 63.

Figura 63. Resistência à tração na flexão de pastas com cimento G e Ecat, após 28 de hidratação com cura em temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e testes *Tukey* encontram-se no Quadro 17 e Quadro 18 (Apêndice C), respectivamente. A resistência à tração na flexão das pastas não foi significativamente influenciada pelo teor de Ecat. A resistência à tração na flexão foi aproximadamente 8 MPa para pastas com diferentes teores de Ecat. Outros estudos constataram que a resistência à tração na flexão não variou com os teores de

Ecat, como De Faria (2012) em concreto e Payá *et al.* (1999) em argamassas contendo Ecat moído.

A resistência à tração na flexão nas pastas com cimento G foi superior a desenvolvida nas pastas com cimento CPV-ARI RS com e sem Ecat. Isto pode ter ocorrido devido à hidratação mais lenta do cimento G, permitindo que os produtos hidratados se cristalizem ocupando maior espaço na microestrutura, torna-a mais compacta. No caso da pasta com 30% de Ecat e cimento CPV-ARI RS, o ganho de resistência à compressão aconteceu rapidamente, podendo ter ocorrido revestimentos de grãos anidros do cimento ou Ecat que diminuíram a resistência à tração na flexão teve valor inferior entre as pastas com 0% e 15% de Ecat.

6.4.3 Avaliação do efeito pozolânico do Ecat

Os ganhos de resistência (GR) são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Índice de ganho de resistência ou *Strength Gain* (SG): Pastas com Cimento G e Ecat.

Teores de Ecat	SG (Ganho de Resistência) (MPa)			
	10%	15%	20%	30%
Idade de hidratação 28 dias	2,99	3,76	0,206	3,893

Fonte: Próprio Autor (2019).

Verifica-se que as pastas com Ecat tiveram ganho de resistência devido à atividade pozolânica, indicando que a substituição do cimento foi compensada pelos compostos formados com a reação pozolânica, sendo mais pronunciada nas pastas com 15% e 30% de Ecat. O ganho de resistência foi inferior aos da pasta com cimento CPV-ARI (Tabela 13) e dos obtidos por Gómez (2015).

Os valores de resistência à compressão das pastas com cimento G e água, aos 28 dias, com 32 MPa em comparação ao cimento CPV-ARI RS que alcançou 38 MPa, indicam menor grau de hidratação do cimento G, conseqüentemente menor teor de Ca(OH)_2 disponível para reação pozolânica, soma-se a isto a maior dimensão da partículas do Ecat (D médio = 85 μm) (Tabela 2) prejudicaram o ganho de resistência à compressão nas pastas com Ecat.

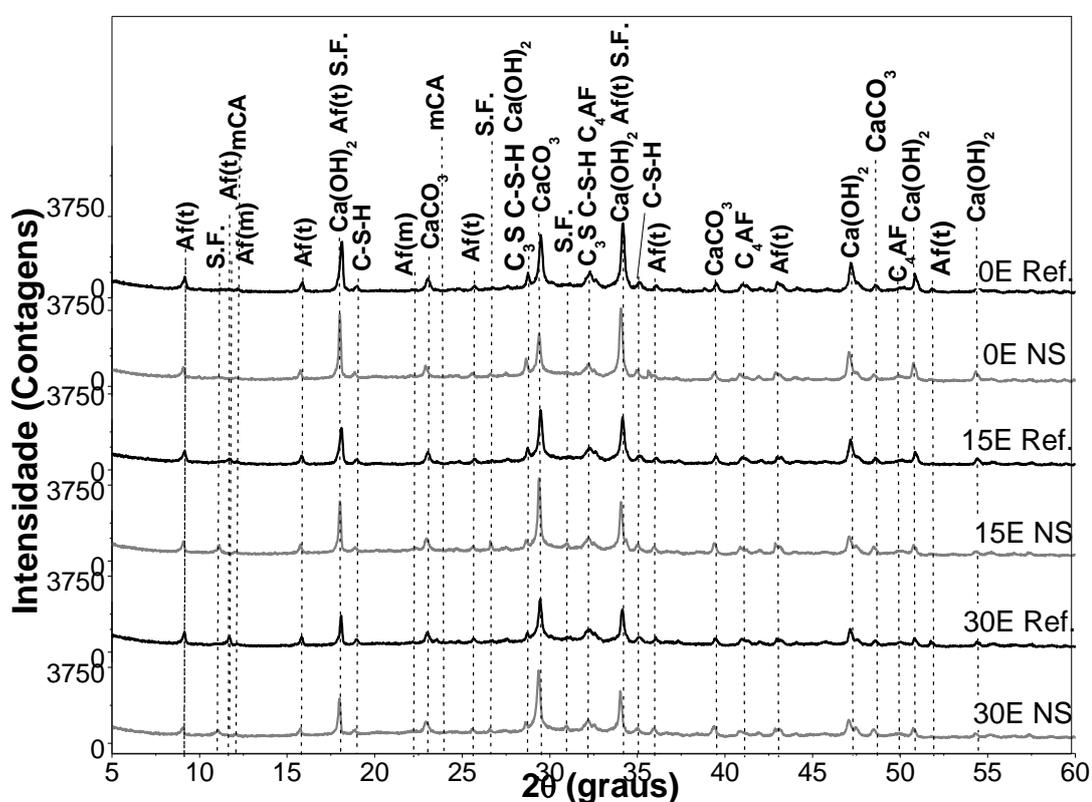
6.5 EFEITO DA NÉVOA SALINA EM PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI RS E ECAT

A névoa salina foi formada por meio de solução salina composta principalmente por NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ e CaCl₂ com concentrações de 24,53, 5,20, 4,09 e 1,16 g/L, respectivamente. Estes sais são altamente reativos com os compostos cimentícios e podem ter efeitos sinérgicos na deterioração da pasta de cimento conforme as Equações (34-44).

6.5.1 Difratogramas de raios-X

Os difratogramas das pastas de cimento CPV-ARI RS com Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) de referência (não deterioradas) e após 72 h de exposição a névoa salina são apresentados na Figura 64.

Figura 64. Difratogramas de raios-X das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat antes (Ref) e após exposição à névoa salina. Em que S.F.- Sal de *Friedel*, C-S-H com estrutura ortorrômbica, mCA- monocarboaluminato tetracálcico Ref- referência (não degradadas), NS- névoa salina.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Nos difratogramas de raios-X (Figura 64) das pastas foram identificadas as fases do cimento hidratado [Af(t) (ICSD# 016045), C-S-H similar à tobermorita

(Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O) (ICSD# 087689), Ca(OH)₂ (ICSD# 034241) e Af(m) (ICSD# 165511)], fases do cimento anidro [C₃S (ICSD# 94742), β-C₂S (ICSD# 81096) e C₄AF (ICSD# 027112)] e fases como a calcita (CaCO₃) (ICSD# 020179). Nas pastas com Ecat foi identificado o monocarboaluminato tetracálcico (mCA) (Ca₄Al₂O₃CO₃·11H₂O) (ICSD# 59327), após à névoa salina, o Sal de *Friedel* ou Clorohidroxialuminato Bicálcico dihidratado (Ca₂Al(OH)₆.Cl(H₂O)₂) (ICSD# 88617).

Os picos, em 2θ = 18,0° aumentam de intensidade nas pastas com e sem Ecat, o que ocorre devido à formação do Sal de *Friedel* (Ca₂Al(OH)₆.Cl(H₂O)₂) e Af(t) (YUE *et al.* 2018). O pico do CaCO₃, em 29,32° (2θ), aumenta a intensidade, exceto na pasta com 0% de Ecat, indicando que houve carbonatação (ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013).

Os picos da fase Af(t), em 2θ = 9,22°, Af(m), em 2θ= 12,20°, das fases anidras C₂S e C₃S, em 32,48° (2θ), e C₄AF, em 41° (2θ), permanecem com intensidade similar nos difratogramas das pastas com e sem o Ecat após névoa salina. O pico de Mca, em 11,68° (2θ), na pasta 30% de Ecat diminui após à exposição à névoa salina.

6.5.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As curva térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat de referência e após 72 h de exposição à névoa salina e as reações de decomposição dos compostos microestruturais são apresentadas na Figura 65 e Tabela 16, respectivamente.

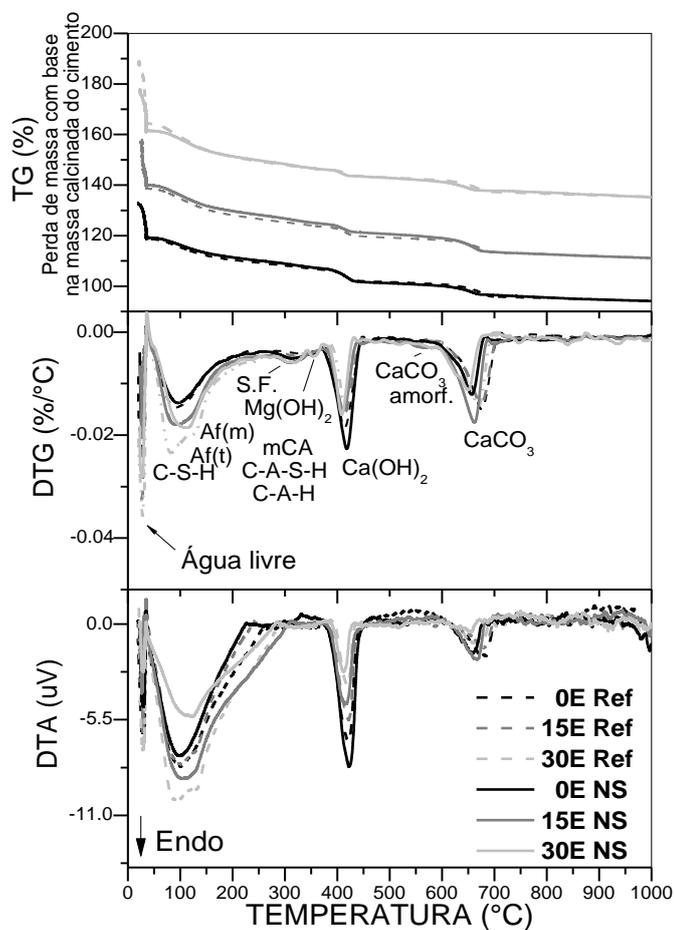
Tabela 16. Reações de decomposição térmica das principais fases das pastas de cimento antes (Ref) e após exposição à névoa salina.

T. (°C) Ref.	T. (°C) NS	FASE	REAÇÃO	REF.
35-200		C-S-H	3CaO. 2SiO. xH ₂ O → 3CaO. 2SiO + xH ₂ O	
		Af(t)	Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·3CaSO ₄ ·26H ₂ O → Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·3CaSO ₄ + 26H ₂ O	
150- 200		Af(m)	Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O → Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·CaSO ₄ + 12H ₂ O	[1]
200-365		C-A-S-H	2CaO. Al ₂ O ₃ . SiO ₂ . yH ₂ O → 2CaO. Al ₂ O ₃ . SiO ₂ + yH ₂ O	
		C-A-H	4CaO. Al ₂ O ₃ . zH ₂ O → 4CaO. Al ₂ O ₃ + zH ₂ O	
200-300		mCA	Ca ₄ Al ₂ O ₃ CO ₃ ·11H ₂ O → Ca ₄ Al ₂ O ₃ CO ₃ + 11H ₂ O	[2]
-	120-350	SF	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O → 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCl ₂ + 10 H ₂ O	[3]
-	350-375	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂ → MgO + H ₂ O	[4]
365-465	375-500	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ → CaO + H ₂ O	[1]
600-750	500-750	CaCO ₃	CaCO ₃ → CaO + CO ₂	[1]

[1]-Collier (2016) [2] Gomez (2015) [3] Lannegrand et al, (2001); [4]- De Weerd et al. (2015) [4] Grishchenko et al, (2013).

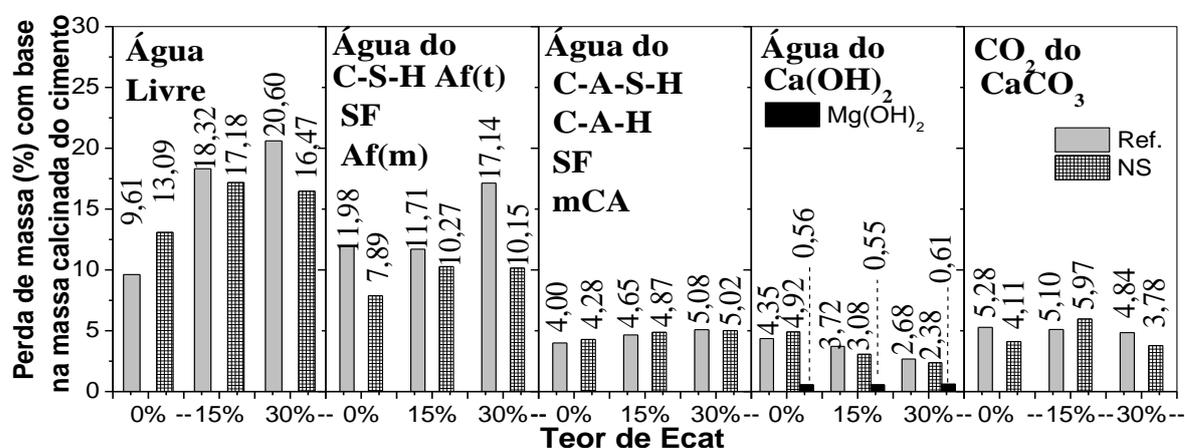
Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 65. Curvas térmicas (TG/DTG e DTA) das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat, curadas por 28 dias, de referência (cura à $28 \pm 2^\circ\text{C}$) e após névoa salina (72 h).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 66. Perda de massa (%) em base à massa calcinada do cimento da decomposição dos principais compostos das pastas CPV-ARI RS e Ecat antes e após 72 h de névoa salina.



Fonte: Próprio Autor (2019).

6.5.2.1 Avaliação de pastas com CPV-ARI e Ecat expostas à névoa salina por análises térmicas (TG/DTG e DTA)

a) Água livre

Nas curvas DTA (Figura 65) aparecem picos correspondentes aos seguintes eventos endotérmicos: evaporação da água livre, em 35 °C. Em relação as pastas de referência os teores de perda de água livre (Figura 66), após à névoa salina, aumenta em 36% na pasta com 0% de Ecat e decrescem em 6% e 20% nas pastas com 15% e 30% de Ecat, respectivamente. O maior percentual de perda de água livre, indica que a estrutura das pastas com 0% de Ecat aumentam a porosidade após o ataque, sendo capazes de reter água em maior quantidade.

b) C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA

Nota-se nas curvas DTA (Figura 65) que pastas deterioradas com névoa salina em relação às pastas de referência mostram alterações nos picos endotérmicos do C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H mCA, entre 35-350 °C:

- (i) alargamento na pasta com 0% Ecat;
- (ii) aumento de intensidade e alargamento, na pasta com 15% de Ecat;
- (iii) diminuição na intensidade na pasta com 30% de Ecat.

A diminuição na intensidade do pico endotérmico indica a deterioração do C-S-H, enquanto o alargamento está associado a formação do Sal de *Friedel*. Segundo Lannegrand *et al.* (2001) e Grishchenko *et al.* (2013) os picos endotérmicos do Sal de *Friedel* podem surgir em temperaturas de 120-133 °C até 350 °C. Segundo Bukowska *et al.* (2003) o pico endotérmico em 200 °C relacionado ao Af(m) pode ser influenciado pelo ataque de íons sulfato.

As perdas de massa da desidratação do C-S-H, Af(t,m) e SF (Figura 66) diminuem de 34%, 12% e 40% nas pastas com 0%, 15% e 30% de Ecat, respectivamente, após à névoa salina em comparação as perdas que ocorreram nas pastas de referência. Os produtos da reação com sais dissolvidos na névoa produzem Af(t) e sal de *Friedel*, então este decréscimo pode ser associado a deterioração do C-S-H (HEKAL *et al.*, 2002; SOUZA, 2006; SANTHANAM, 2001).

A exposição a névoa salina causou aumento nas perdas de massa da desidratação nos compostos SF, C-A-S-H, C-A-H e mCA (Figura 66) de 7%, 4% e 1% nas pastas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente. Este aumento se relacionado a formação do Sal de *Friedel* que pode ser decomposto nessa faixa de temperatura (DE WEERDT *et al.*, 2015).

c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Na curva DTG (Figura 65) percebe-se o surgimento de um pico de baixa intensidade entre 350-375 °C a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pela reação de íons Mg^{2+} com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante a exposição à névoa salina, também pela exposição à água do mar (ALLAVERDI; MAHDAVAN, 2013; DE WEERDT *et al.*, 2015). Conforme observa-se em um pico de pequena intensidade na DTG, próximo ao pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A quantificação da perda de massa de desidroxilação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 66) foi 0,56%, 0,55% e 0,61% nas pastas com 0%, 15% e 30% de Ecat, respectivamente. A formação de brucita foi pouco superior na pasta com 30% de Ecat.

d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode reagir com íons de Mg^{2+} , SO_4^{2-} ou Cl^{-1} podendo formar a brucita, cloreto de cálcio e sulfato de magnésio (SANTHANAM, 2001; HEKAL *et al.*, 2002; GONI *et al.*, 2013; SILVA, 2016).

Nas curvas DTA (Figura 65), verifica-se que o pico endotérmico da desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorre entre 375 - 500 °C. Na pasta com 0% de Ecat tem um pequeno aumento de intensidade relacionado a hidratação de grãos anidros do cimento ou pela reação do NaCl com aluminatos hidratados para formar sal de *Friedel* e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (SILVA, 2016). Nas pastas com Ecat o pico endotérmico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminui indicando consumo desta fase.

Pela quantificação de perda de massa de desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 66) percebe-se um aumento de 13% na pasta com 0% de Ecat em relação as pastas de referência. Nas pastas com Ecat ocorre pequena diminuição (11-17%) no teor de perda de massa de desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em relação aos teores da pasta de referência.

e) CaCO_3

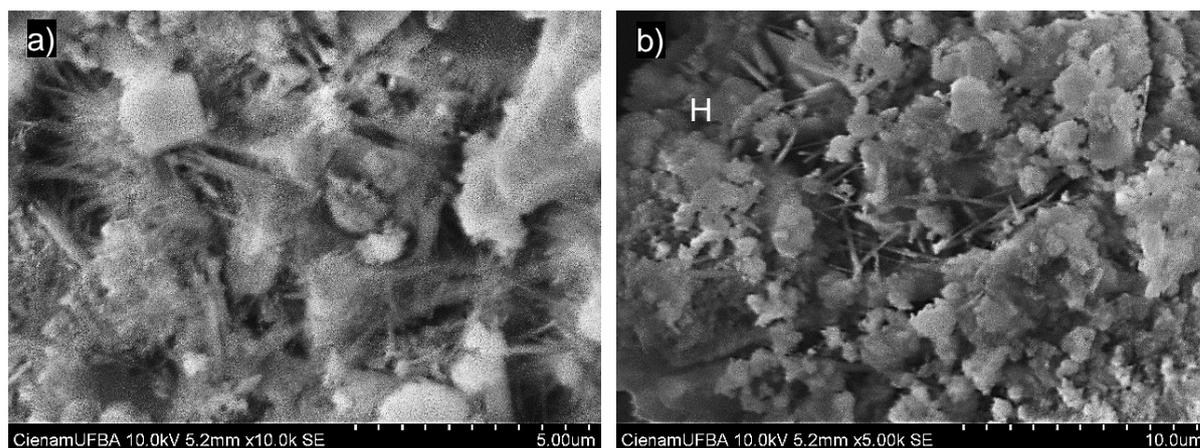
Os picos endotérmicos da descarbonatação do CaCO_3 (Figura 65) surgem entre 500-750 °C. Na temperatura de 572 °C surge um pico relacionado ao CaCO_3 similar à vaterita e aragonita com estrutura mal cristalizada ou amorfa (ANJOS *et al.*, 2012).

Os picos endotérmicos do CaCO_3 surgem em 700 °C pela formação destes compostos em camadas superficiais das pastas (BUSDOWSKA *et al.*, 2003. Estes picos deslocam-se para temperaturas menores, isto sucede devido à presença de íons Mg^{2+} pela névoa salina que fazem com que o CaCO_3 precipite na forma aragonita metaestável (MONCMANOVA, 2007). Os picos endotérmicos do CaCO_3 possuem intensidade similar nas pastas com 0 e 15% de Ecat, enquanto diminuem de intensidade na pasta 30% Ecat. De acordo com a Figura 66 a descarbonatação do CaCO_3 causa perda de massa inferior em 22,0% e 21,9% nas pastas com 0 e 30% de Ecat, respectivamente, enquanto a pasta com 15% de Ecat teve aumento de 17%.

6.5.3 Análise morfológica por MEV

Na Figura 67 são apresentadas micrografias com magnificações de 10000x e 5000x nas pastas com 0% e 30% de Ecat, respectivamente, após 72 h de exposição à névoa salina.

Figura 67. Micrografias (a) fibras do C-S-H (magnificação 10000x) na pasta 0% de Ecat; (b) cristais aciculares na pasta 30% Ecat (magnificação 5000x).



Fonte: Próprio Autor (2019)

A micrografia Figura 67 (a), mostra aspecto fibroso associado a morfologia do C-S-H. O aspecto mais poroso da pasta com 0% de Ecat, confirma o resultado de aumento no teor de água livre observado na análise termogravimétrica. Na micrografia na Figura 67 (b) aparecem cristais de aciculares relacionados a etringita na pasta com

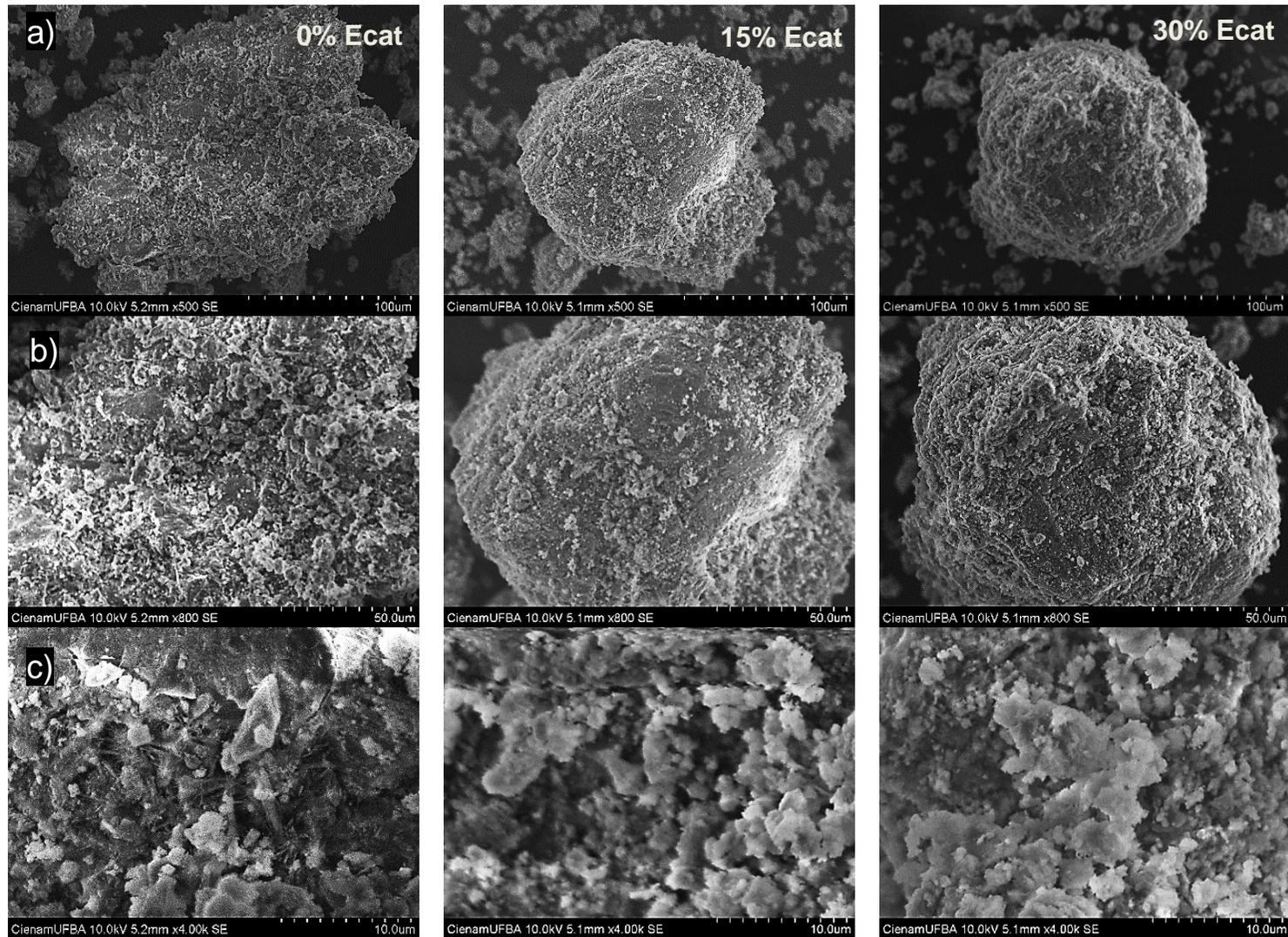
30% de Ecat, bem como cristais hexagonais (H) que podem ser relacionadas ao Sal de *Friedel* cuja formação foi favorecida com a presença do Ecat em reação com a alumina reativa (TALERO, 2012).

As micrografias de grãos das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0, 15 e 30% em substituição à massa do cimento) após 72h de exposição à névoa salina são apresentadas na Figura 68 (Pág. 174).

Nas micrografias, na Figura 68 (b), percebe-se menor quantidade de partículas na superfície em comparação às pastas de referência (não deterioradas) (Figura 56). A superfície do grão da pasta com 15% de Ecat possui aspecto menos deteriorado em relação aos grãos das pastas com 0% e 30% de Ecat. As pastas com Ecat possuem grãos menos porosos com partículas aglomeradas sobre a superfície do grão o que pode confirmar a diminuição do teor de água livre após a deterioração notado nas análises termogravimétricas.

As micrografias 4000x na Figura 68 c) evidencia a superfície do grão mais deteriorada na pasta com 0% de Ecat, ainda mostram partículas menores sobre a superfície dos grãos das pastas com 15% e 30% de Ecat.

Figura 68. Micrografias magnificações (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas cimento CPV-ARI e Ecat após névoa salina.



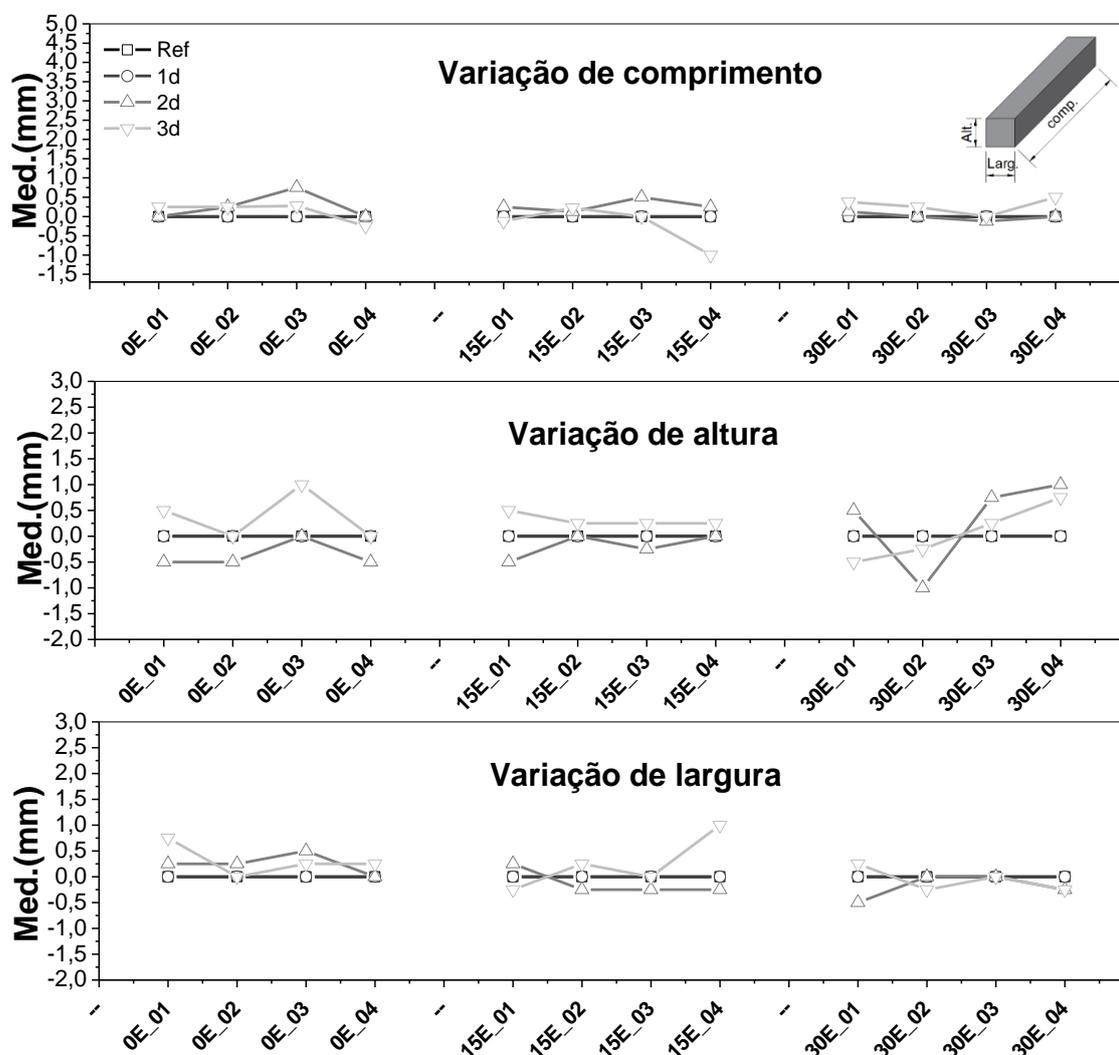
Fonte: Próprio Autor (2019).

6.6 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS COM CIMENTO CPV-ARI E ECAT APÓS EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA

6.6.1 Variação dimensional e de peso das pastas

A variação dimensional das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) em intervalos de 24 horas de exposição à névoa salina é apresentada na Figura 69.

Figura 69. Variação dimensional de pastas de cimento CPV-ARI e Ecat antes e após 78h névoa salina. Onde xE_y, x= teor de Ecat e y= n° do corpo de prova.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A partir da Figura 69, percebe-se que após 1 dia de exposição à névoa salina não houve alterações nos comprimentos dos corpos de prova (CPs), sendo notadas expansões e retração durante a exposição à névoa salina nas pastas com e sem Ecat.

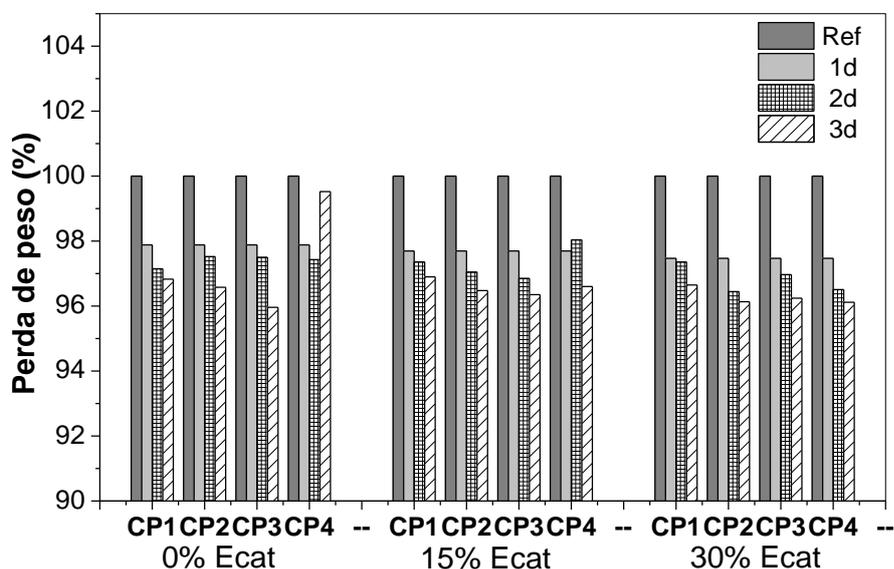
As variações sucedem por ciclos de alta umidade (névoa salina) e secagem, causando retração, e a expansão pode ser resultado da formação Af(t) e gipsita (HARSHADA *et al.*, 2017; DE WEERDT *et al.*, 2016).

Após o terceiro dia, nota-se variações similares no comprimento das pastas com 0 e 15% de Ecat, ao passo que foram superiores na pasta com 30% de Ecat. Isto pode ter ocorrido pela formação de alta quantidade do Sal de *Friedel* em pastas com Ecat (ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013; TALERO, 2018).

Os ciclos de secagem e névoa salina além de favorecer o movimento de íons nos poros da pasta por difusão causam retração e expansão nas pastas, resultando em fissuras. Estas fissuras por sua vez favorecem o ingresso de íons agressivos e diminuição das propriedades mecânicas (HEWLETT, 1998).

A variação de massa dos corpos de prova das pastas de Cimento CPV-ARI RS com Ecat (0, 15 e 30% em substituição à massa do cimento) é apresentada na Figura 70, em intervalos de 24h de exposição à névoa.

Figura 70. Percentual de perda de peso de pastas com e sem Ecat após a exposição à névoa salina.



Fonte: Próprio Autor (2019).

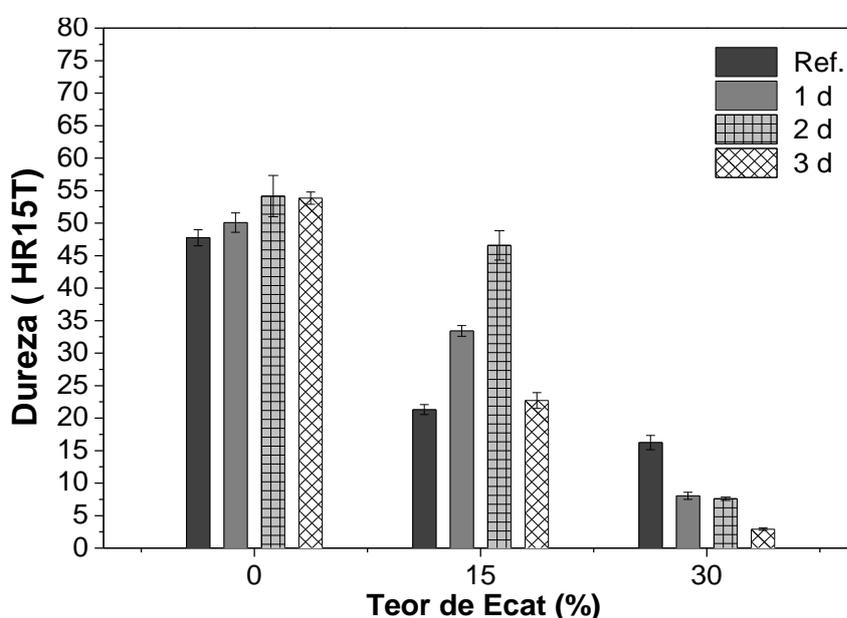
Verifica-se na Figura 70 que houve a diminuição de massa nas pastas com e sem Ecat, exceto no CP04 na pasta com 0% de Ecat. Nas pastas avaliadas a redução foi mais expressiva após 3 dia de ataque. A redução de massa corresponde principalmente a perda de água livre e água combinada aos compostos hidratados

durante à exposição à névoa salina facilitada por fissuras que surgem pela formação de compostos expansivos (GONI *et al.* 2013; GENOVÉS *et al.*, 2017, TAYLOR, 1997).

6.6.2 Dureza superficial Rockwell

Os valores médios de dureza Rockwell superficial (HR15T) nas pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) antes e após 24h, 48h e 72 h de exposição à névoa salina são apresentados na Figura 71.

Figura 71. Dureza Escala Rockwell (HR15T) das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat – Efeito da exposição à névoa salina.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Conforme a Figura 71 as pastas com Ecat tiveram valores abaixo de 50% da dureza superficial da pasta com 0% de Ecat. Corroborando que as pastas com Ecat são mais porosas. A exposição à névoa salina causou leve acréscimo na dureza superficial da pasta com 0% de Ecat, mantendo-se constante após o 2º dia. Na pasta com 15% de Ecat o aumento na dureza superficial sucedeu até o 2º dia, diminuindo após o 3º dia.

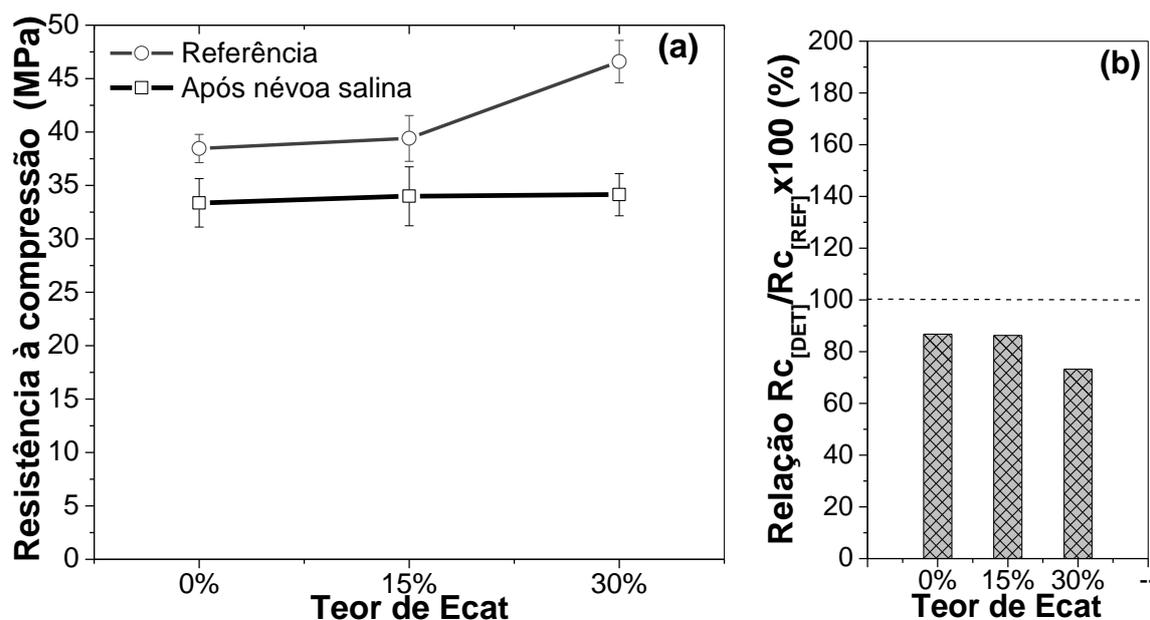
O acréscimo na dureza superficial pode ter ocorrido pela formação de brucita ($Mg(OH)_2$), sal de *Friedel*, $CaCO_3$ e sais precipitados em poros nas camadas superficiais das pastas (SANDBERG, 1996; BUSDOWSKA *et al.*, 2003). O maior tempo de exposição diminui claramente a dureza superficial, em razão ao aumento de

porosidade oriunda de fissuras (TAYLOR, 1997; GENOVÉS *et al.*, 2017). A expansão dos corpos de prova das pastas justifica esta diminuição da dureza superficial.

6.6.3 Resistência à compressão axial

Os resultados de resistência à compressão axial das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) de referência e após 72h de exposição à névoa salina constam na Figura 72 (a). A relação entre resistência à compressão axial antes e após a deterioração é vista na Figura 72 (b). A análise de variância (ANOVA) encontra-se no Quadro 19 (Apêndice E).

Figura 72. (a) Resistência à compressão axial de pastas com cimento CPV-ARI e Ecat antes e após 72 h de exposição a névoa salina e (b) Relação entre Resistência à compressão (deteriorada)/ Resistência à compressão (Referência) x 100%.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A resistência à compressão axial foi significativamente influenciada pela exposição à névoa salina de forma diferente em pastas com e sem Ecat. Após exposição à névoa salina, no entanto, as pastas possuíram similar resistência à compressão [Figura 72 (a)]. As pastas com 0% e 15% de Ecat tiveram conservação de resistência à compressão axial de 86%, reduzindo para 76% na pasta com 30% de Ecat.

As pastas com 30% de Ecat foram mais deterioradas apesar de inicialmente possuírem maior resistência à compressão axial, o que se deve a porosidade das

pastas contendo Ecat. De acordo com Allahverdi e Mahdavan (2013) e Allahverdi *et al.* (2018) as pastas com Ecat embora tenham decréscimo da porosidade capilar, aumenta a porosidade em nível gel devido à porosidade do catalisador residual e redução do cimento.

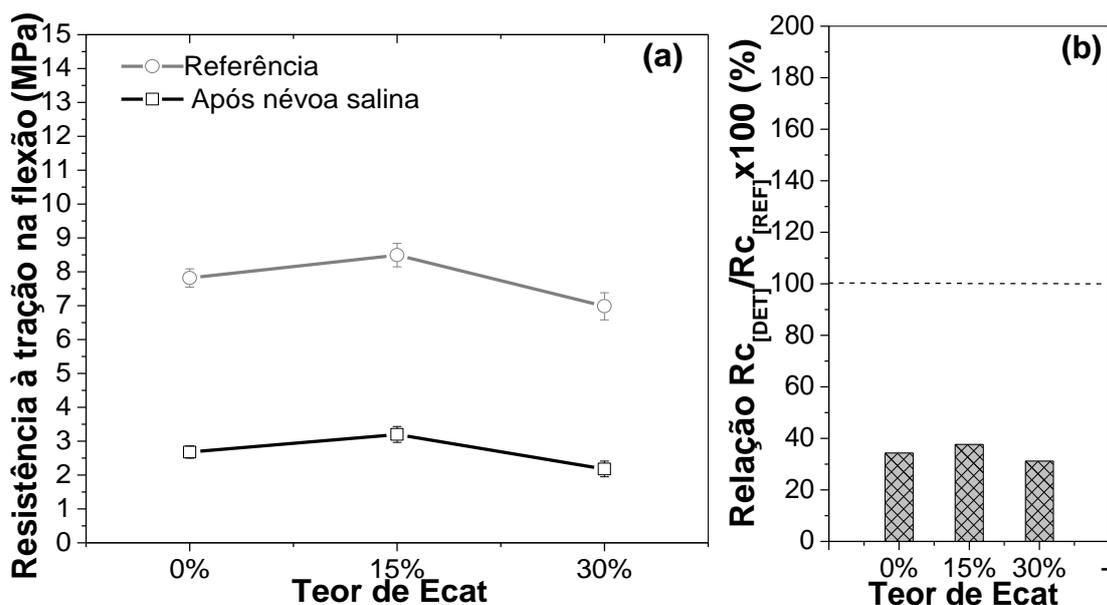
A maior porosidade o ingresso de íons agressivos da névoa salina causa a maior deterioração do C-S-H, descalcificando-se e tornando-o mais poroso. Além disso, outros produtos formados, em geral, possuem características expansivas, causando microfissuras, tais como o Af(t), gipsita, que diminuem à resistência à compressão axial (TAYLOR, 1997; HARSHADA *et al.*, 2017, LI *et al.*, 2018).

6.6.4 Resistência à tração na flexão

Os resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) de referência e após 72h expostas à névoa salina são apresentadas na Figura 73 (a).

A relação entre resistência à compressão axial antes e após a deterioração é apresentada na Figura 73 (b). A análise de variância (ANOVA) encontra-se no Quadro 21 (Apêndice E).

Figura 73. (a) Resistência à tração na flexão de pastas com cimento CPV-ARI e Ecat de referência e após 72 h de exposição a névoa salina e (b) Relação entre Resistência à tração na flexão (deteriorada)/ Resistência à tração na flexão (Referência) x 100%.

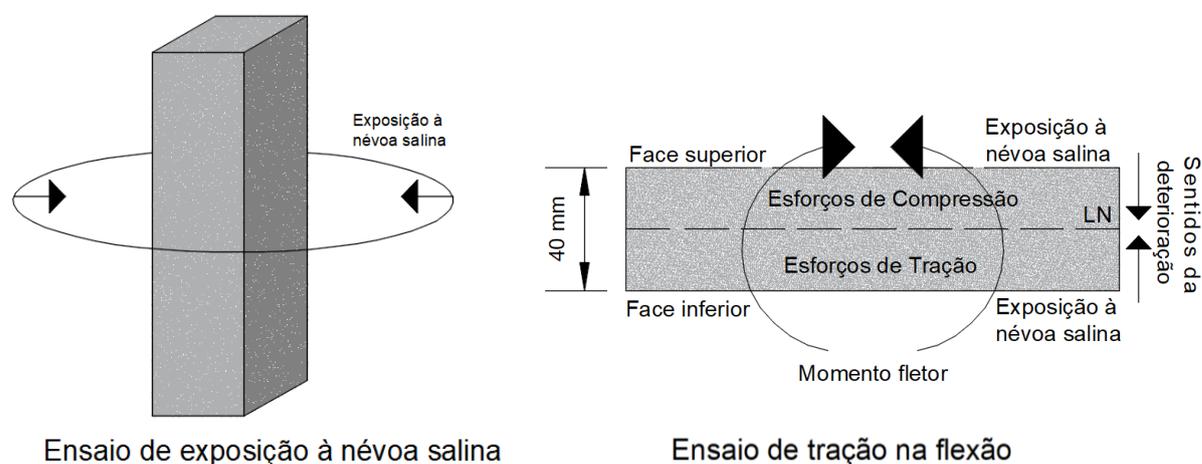


Fonte: Próprio Autor (2019).

Os resultados apresentados na Figura 73 (a) e na Figura 73 (b) mostram que houve perda expressiva na resistência à tração na flexão de pastas de cimento com e sem Ecat, em que o percentual de conservação foi na ordem de 30%. Após o ataque a resistência à tração na flexão é similar entre as pastas com e sem Ecat.

A Figura 74 apresenta o esquema de exposição das pastas de cimento expostas à névoa salina. De acordo com Li *et al.* (2018) a tensão causada por flexão diminui com o aumento da profundidade.

Figura 74. Esquema de exposição a névoa salina e ensaio de tração na flexão dos corpos de prova após à névoa salina, LN- Linha neutra.



Fonte: Próprio Autor (2019).

As pastas com e sem Ecat permitiram ingresso de íons agressivos similarmente, causando decomposição do C-S-H e Ca(OH)_2 formando produtos expansivos como Af(t), gipsita, bem como o sal de *Friedel*. Estes compostos acumulam-se em poros de maiores dimensões, mas podem criar microfissuras em poros menores, que diminuem a resistência a tração (HARSHADA *et al.*, 2017; BUKOWSKA *et al.*, 2003). As fissuras tendem a ocorrer nas áreas superficiais de todas as faces do corpo de prova, devido à maneira de exposição à névoa salina que tende a diminuir a seção resistente a esforços de tração e compressão durante o momento fletor (Figura 74).

6.6.5 Relação entre água livre e combinada e resistência à compressão de pastas de cimento CPV-AR RS e Ecat após exposição à névoa salina

Os compostos C-S-H, C-A-S-H, C-A-H contidos nas pastas de cimento contribuem com a capacidade de resistir aos esforços de compressão no material

cimentício (PACEWSKA *et al.*, 2004; PAYÁ *et al.*, 1998; CHEN *et al.* 2004; DWECK *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013; CUNHA *et al.*, 2015). Bem como a água livre está relacionada à porosidade do material (NEVILLE, 2012, TAYLOR, 1997, MEHTA; MONTEIRO, 2008). A perda de água combinada dos compostos C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H e C-A-H e água livre e resistência à compressão axial das pastas são apresentadas na Tabela 17 nas pastas após a exposição à névoa salina.

Tabela 17. Correlação entre perda de água combinada nos compostos cimentícios de pastas com Cimento CPV-ARI RS com e sem Ecat e a resistência a compressão antes e após exposição a névoa salina (NS)

Teor de Ecat	Condição	Água livre	Perda de massa de água combinada (%)			Resistência à compressão axial (MPa)
			(C-S-H + Af(t,m))	(C-A-S-H + C-A-H)	(C-S-H+Af(t,m)) + (C-A-S-H e C-A-H)	
0%	Amb.	9,61	11,98	4,00	15,98	38,45
15%	Amb.	18,32	11,71	4,65	16,36	40,13
30%	Amb.	20,60	17,14	5,08	22,22	46,57
0%	NS	13,09	7,89	4,28	12,17	33,37
15%	NS	17,18	10,27	4,87	15,14	33,99
30%	NS	16,47	10,15	5,02	15,17	34,134

Fonte: Próprio Autor (2019).

A Tabela 17 apresenta que a resistência à compressão axial foi similar entre as pastas com e sem Ecat. As pastas com Ecat tem maior teor de compostos cimentícios (C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H e C-A-H) após a exposição à névoa salina, no entanto, também possuem maior teor de água livre, indicando porosidade compensou a formação de compostos adicionais.

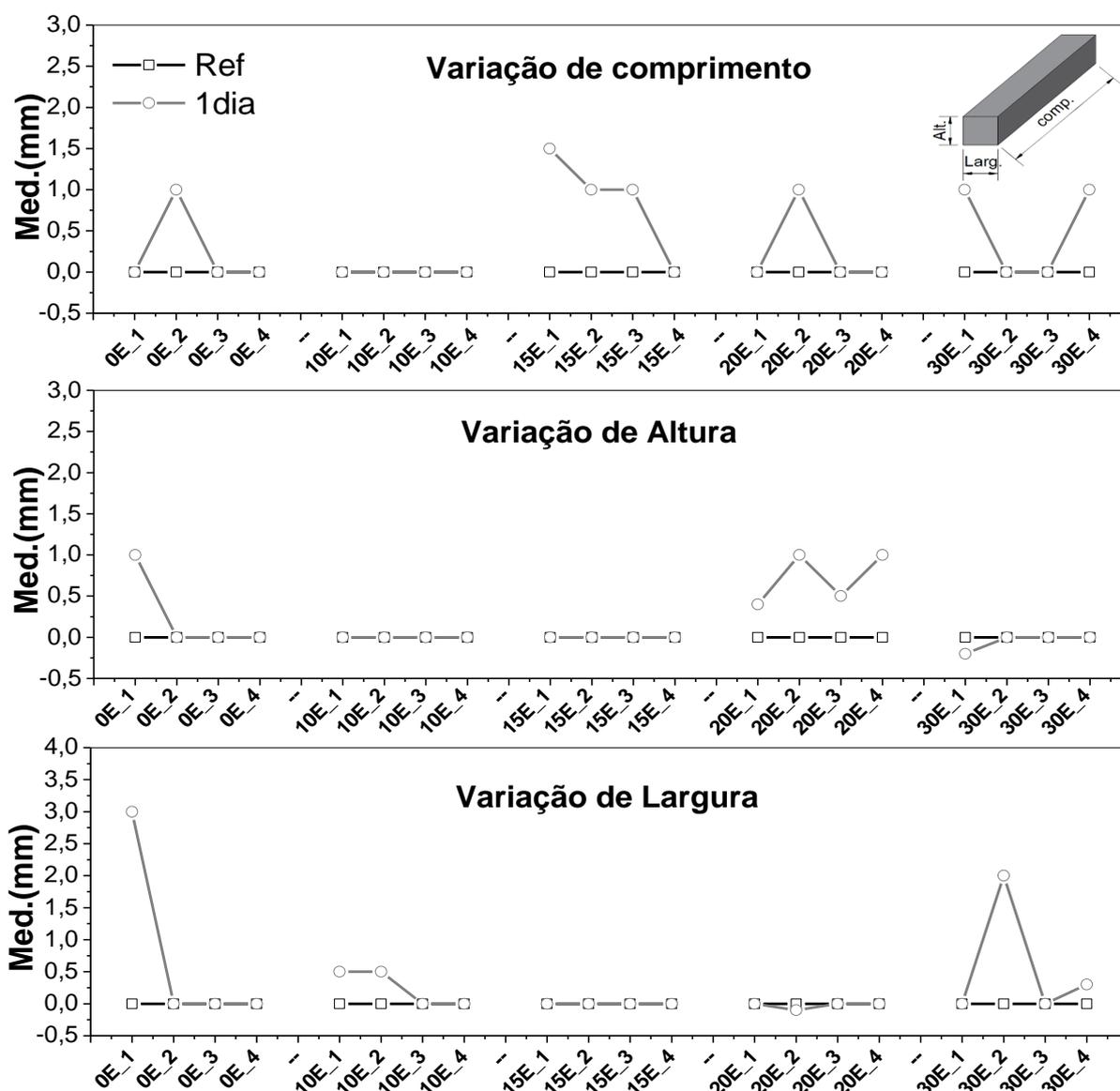
Os teores de perda de água combinada e resistência à compressão axial, conforme a Tabela 17, nas pastas expostas a névoa também diminuem em relação as pastas de referência, indicando a deterioração das pastas.

6.7 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PASTAS COM CIMENTO G E ECAT APÓS EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA E ASPERSÃO DA SOLUÇÃO SALINA

6.7.1 Variação dimensional

A variação dimensional das pastas de cimento G contendo Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após exposição 24 h à névoa salina e aspersão direta da solução salina é apresentada na Figura 75.

Figura 75. Variação dimensional de pastas de cimento G e Ecat antes e após 24h névoa salina com aspersão direta da solução. Onde x E_y, x= teor de Ecat e y= n° do corpo de prova.



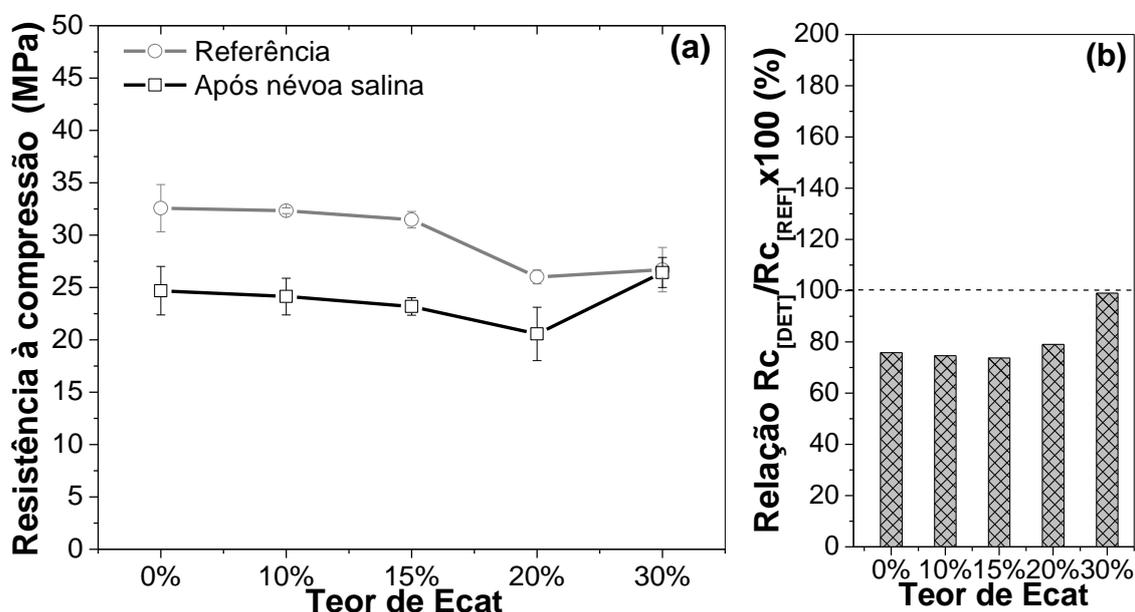
Fonte: Próprio Autor (2019).

As medidas das dimensões são apresentadas também no Quadro 22 (Apêndice B). Observa-se na Figura 75, a expansão no comprimento das pastas ocorre principalmente nas pastas contendo maiores percentuais de Ecat (15-30%). Isto ocorre devido a formação de $Af(t)$, assim como o Sal de *Friedel* em maiores teores com o acréscimo de Ecat (ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013).

6.7.2 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão axial de pastas de cimento G contendo Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após 28 dias de cura submersa em água em temperatura ambiente e expostas a névoa salina com aspersão direta da solução (respingos de maré) durante 24 h é apresentada na Figura 76 (a). A relação entre Resistência à compressão axial (deteriorada)/ (Referência) [$R_{C(DET.)}/R_{C(REF.)} \times 100(\%)$] é apresentada na Figura 76 (b).

Figura 76. (a) Resistência à compressão axial das pastas com Cimento G e Ecat de referência e após 24 h de exposição à névoa salina e respingos de maré (b) Relação entre Resistência à compressão (deteriorada)/ Resistência à compressão (Referência) x 100%.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* apresentados no Quadro 15 e no Quadro 16 (Apêndice C), respectivamente. A exposição das pastas a zona de respingos de maré causou perda significativa na resistência à compressão nas pastas

com cimento G e Ecat, de acordo com a Figura 76 (a) a resistência à compressão axial das pastas deterioradas foram de aproximadamente 25 MPa.

A resistência à compressão axial foi conservada em 73-76% [Figura 76 (b)] nas pastas com até 15% de Ecat. As pastas com maiores teores tiveram maior conservação de resistência em 79% e 99% com 20% e 30% de Ecat, respectivamente.

A perda de resistência à compressão axial nas pastas com até 20% de Ecat ocorrem pelas reações entre íons de SO_4^{2-} , Cl^- e Mg^{2+} , dissolvidos na solução substituta de água do mar, com o C-S-H, formando estruturas mais porosas (DE WEERDT *et al.*, 2016.; ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013).

Segundo Bukowska *et al.* (2003) a formação de produtos da reação com NaCl de maior concentração na névoa salina, são capazes de reduzir poros de maior volume, porém aumentam o percentual de poros mais finos, tendo efeito negativo na resistência à compressão axial.

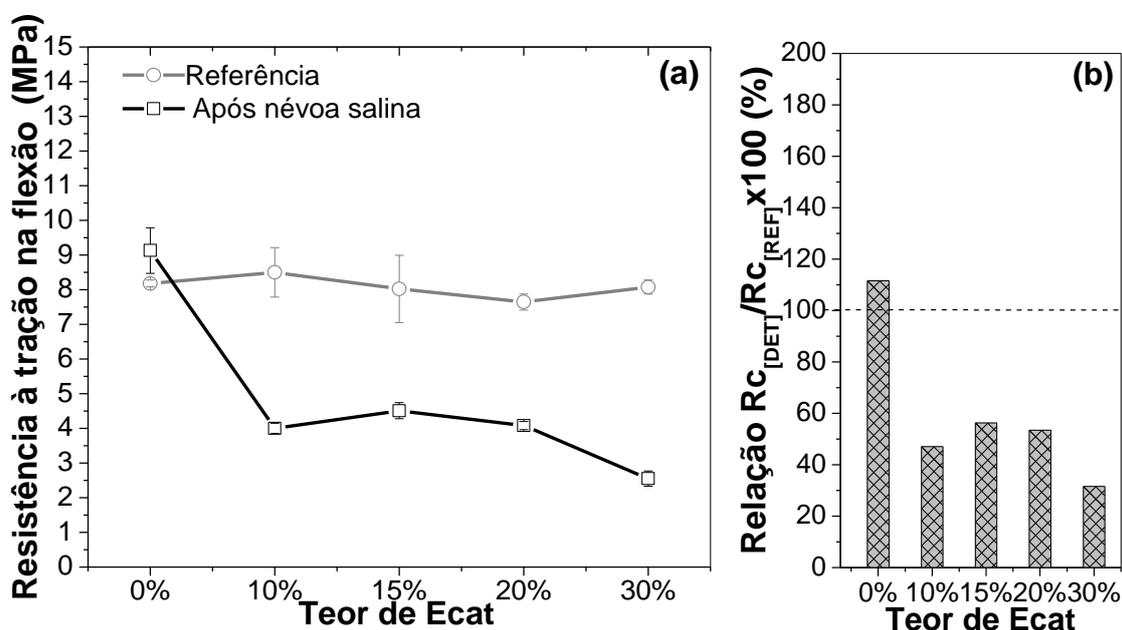
As pastas de referência (não deterioradas) com 20% e 30% de Ecat mostraram indícios de maior porosidade devido à menor resistência à compressão axial, durante o ataque sucede o preenchimento dos poros por sal de *Friedel*, pouco expansivo, e outros produtos formados com a solução salina (GONI *et al.*, 2013), conservando maior percentual da resistência à compressão axial. Bukowska *et al.* (2003) relataram que em argamassas contendo 20% de Ecat tiveram deterioração do C-S-H simultaneamente à deposição de produtos formados com a imersão à solução salina, conseqüentemente, o material tornou-se mais compacto.

Além disso, a substituição do cimento por Ecat acrescenta alumina reativa à matriz cimentícia que resulta na formação de Af(t) (PINTO, 2007; DWECK *et al.*, 2008; PACEWSKA *et al.* 2000 a, PAYÁ *et al.*, 2003 a; LIN *et al.*, 2013). Então, quando íons de cloro tem ingresso na matriz cimentícia reagem com o Af(t), bem como com a alumina reativa, o que resulta na maior formação de sal de *Friedel*, menos expansivo, com o acréscimo no teor do Ecat (ALLAHVERDI; MAHDAVAN, 2013; TALERO, 2012).

6.7.3 Resistência à tração na flexão

A resistência à tração na flexão de pastas de cimento G contendo Ecat (0%, 10%, 15%, 20% e 30% de substituição ao cimento, em massa) expostas 24 h à névoa salina e aspersão direta da solução de água são apresentados na Figura 77 (a). A relação entre Resistência à compressão axial (deteriorada)/(Referência) x 100 %] é apresenta na Figura 77 (b).

Figura 77. (a) Resistência à tração na flexão das pastas de Cimento G e Ecat de referência e após 24 h de exposição à névoa salina e respingos de maré (b) Relação entre Resistência à tração na flexão (deteriorada)/ Resistência à tração na flexão (Referência) x 100 %.



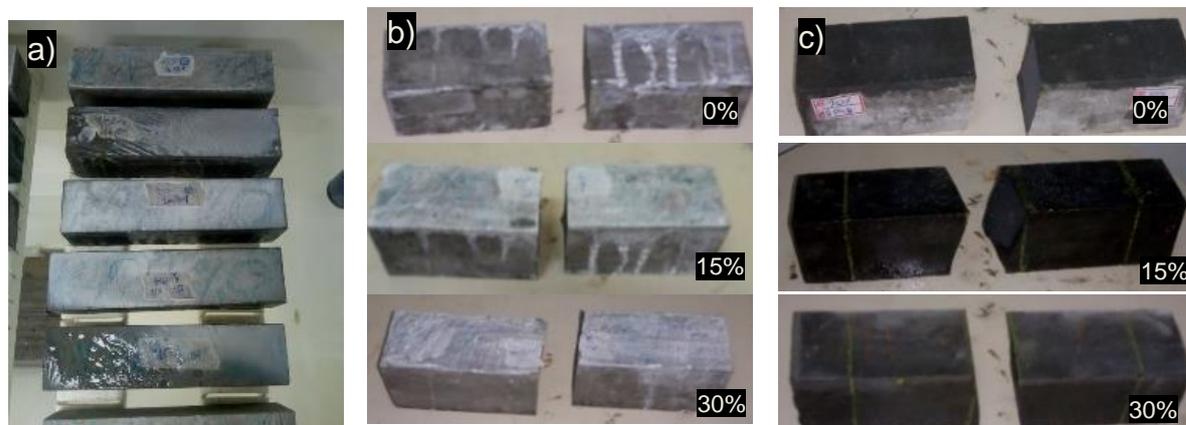
Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* apresentados no Quadro 17 e no Quadro 18 (Apêndice D), respectivamente. A resistência à tração na flexão foi significativamente influenciada pelo teor de Ecat e exposição à zona de respingos de maré.

A resistência à tração na flexão de pastas com Ecat foi mais vulnerável a exposição à zona de respingos de maré, conforme ilustra a Figura 77 (a). A Figura 77 (b) mostra que a resistência à tração na flexão foi conservada entre 47-56% nas pastas com 10%, 15% e 20% de Ecat, enquanto na pasta de 30% de Ecat apenas 31%. Em contraste a pasta com 0% de Ecat não houve perda de resistência à tração na flexão.

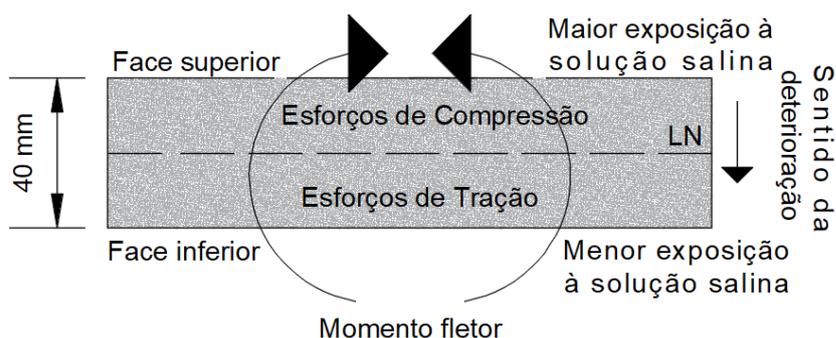
A Figura 78 mostra os corpos de prova das pastas com 0%, 15% e 30% de Ecat após exposição à névoa salina com aspersão direta (pastas com 10% e 20% de Ecat mostraram ruptura similar). A Figura 79 apresenta o modelo de exposição dos corpos de prova à zona de respingos de maré.

Figura 78. Imagem dos CPs: (a) após ataque de degradação; (b) ruptura no ensaio de flexão dos CPs após ataque; (c) Ruptura na flexão dos CPs antes do ataque.



Fonte: Próprio Autor (2019)

Figura 79. Esquema de esforços que ocorrem no corpo de prova (vista lateral) durante a aplicação do momento fletor e sentido da deterioração. LN- Linha neutra.



Fonte: Próprio Autor (2019).

De acordo com Song, Lee e Ann (2007) a zona de respingo permite o contato direto com a água do mar e maior concentração de íons cloreto se acumulam em poros superficiais do material cimentício. Isto pode ser devido aos ciclos de umidificação e secagem, resultando em um suprimento sucessivo de cloretos por aspersão da água do mar, evaporação e cristalização de sal por secagem.

Como se verifica na Figura 78 a camada mais exposta aos sais contidos na solução e névoa salina foi a superior e permanece úmida após o ensaio. Deste modo, o momento fletor causa esforços de compressão na área mais exposta, conforme esquematizado na Figura 79, fazendo com os sais cristalizados nos poros e produtos de reações entre a névoa salina e a pastas se precipitem em poros (SANDBERG, 1996; ALLAVERDI; MADAHVAN, 2013).

A resistência à tração na flexão após deterioração maior na pasta com 0% de Ecat pode ser explicada como resultado da menor porosidade (maior conteúdo de cimento), e pela ausência do C_3A no cimento G que dificultou a formação de produtos expansivos como a etringita com íons sulfatos, conseqüentemente houve menor expansão, como observado na variação dimensional das pastas apresentada na Figura 75. Além disso, o refinamento de poros na face superior pode dificultar a deterioração da área que resiste aos esforços de tração (BUKOSWKA *et al.* 2003).

As pastas de referência com Ecat são mais porosas visto menores valores de resistência à compressão axial, conforme apresenta a Figura 76. Devido à maior porosidade nas pastas contendo Ecat houve maior ingresso de íons agressivos e maior formação de produtos expansivos com a alumina reativa do Ecat e íons de SO_4^{2-} e Cl^- contidos na solução salina, causando fissuras por expansão, conforme observado na variação dimensional na Figura 75, além da deterioração do C-S-H.

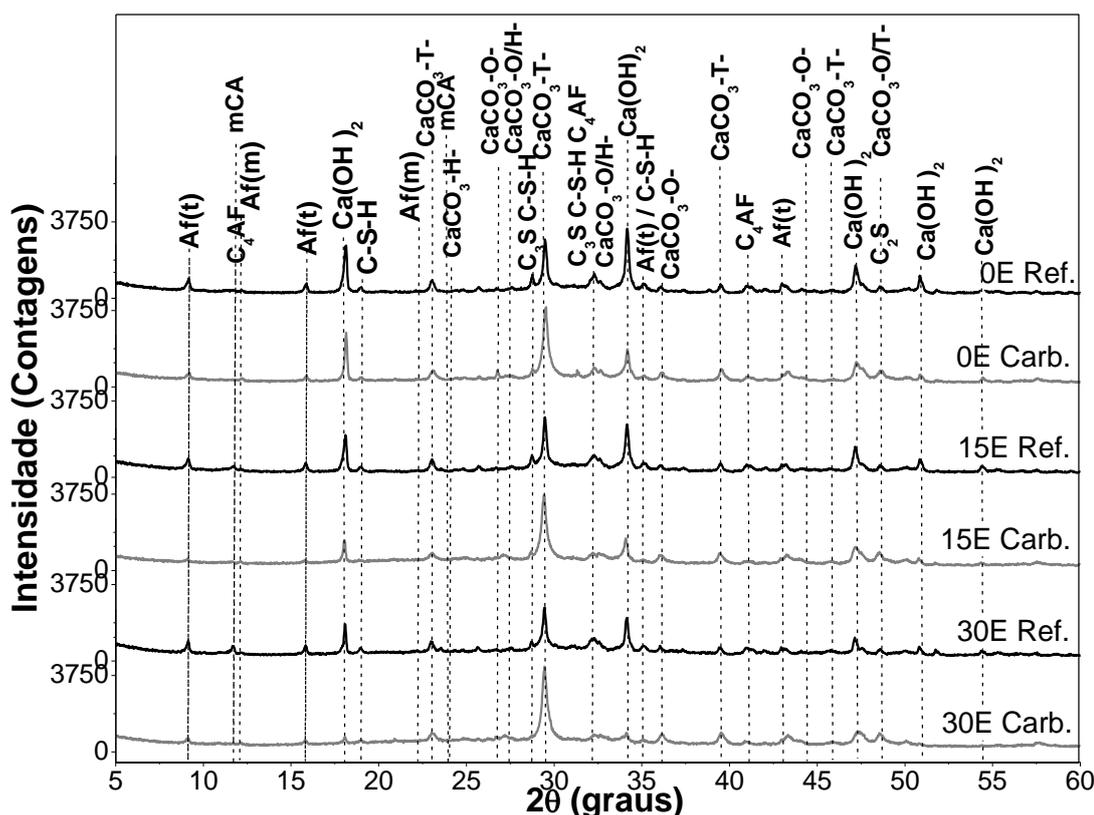
As fissuras em regiões que resistem a esforços de tração tornam a estrutura mais frágil aos esforços de flexão. Os resultados coincidem com o observado por Li *et al.* (2018) em que a resistência à flexão diminui pela profundidade de deterioração.

6.8 AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CPV-ARI E ECAT EXPOSTAS AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO (SCCO₂)

6.8.1 Difratogramas de raios-X

Os difratogramas de Raios-X das pastas de cimento CPV-ARI RS com Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) de referência (não degradadas), após 28 dias de hidratação, em seguida, expostas 7h ao scCO₂ (P=20,00MPa, T= 44,85 °C) são apresentados na Figura 80.

Figura 80. Difratogramas de Raios-X das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat antes e após exposição ao scCO₂ (P=20,00MPa, T= 44,85 °C e t= 7 h). Em que C-S-H com estrutura ortorrômbica, mCA- monocarboaluminato tetracálcico, Ref- referência (não carbonatadas), C-S-H, CaCO₃-X- (Onde T- trigonal, H- hexagonal e O- ortorrômbica).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Nos difratogramas de raios-X, na Figura 80 foram identificadas as fases do cimento hidratado [Af(t) (ICSD# 016045), C-S-H semelhante ao mineral tobermorita (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O) (ICSD# 087689), Ca(OH)₂ (ICSD# 034241) e Af(m) (ICSD# 165511)], as fases do cimento anidro [C₃S (ICSD# 81100), β-C₂S (ICSD# 033702) e C₄AF (ICSD# 027112)] e outras fases como CaCO₃ com estrutura cristalina trigonal

ou calcita (ICSD# 020179). Nas pastas com Ecat foi encontrado monocarboaluminato tetracálcico (mCA) ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (ICSD# 59327).

Nas pastas após a carbonatação com scCO_2 foram identificadas ainda nos difratogramas de raios-X (Figura 80), as formas polimorfas do CaCO_3 com sistema ortorrômbico (aragonita) (ICSD# 15194) e com sistema cristalino hexagonal (vaterita) (ICSD# 027827). Para analisar os efeitos da carbonatação com a reação entre o scCO_2 e a pasta de cimento foram escolhidos picos de maior evidência das fases hidratadas [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, em $2\theta = 18,0^\circ$; C-S-H, em $2\theta = 18,92^\circ$, e Af(t), em $2\theta = 9,22^\circ$, Af(m), em $2\theta = 12,20^\circ$ e monocarboaluminato tetracálcio, em $2\theta = 11,68^\circ$].

O pico do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em $18,0^\circ$ (2θ), diminui de intensidade à medida que as pastas com maior teor de Ecat, sendo que quase desaparecem na pasta com 30% de Ecat. De forma análoga ocorre com o C-S-H, em $18,92^\circ$ (2θ) e Af(t), em $9,22^\circ$ (2θ), Af(m), em $2\theta = 12,20^\circ$ e monocarboaluminato tetracálcio em $2\theta = 11,68^\circ$. Os picos de fases residuais do cimento anidro, a exemplo, em $32,40^\circ$ (2θ), diminuem de intensidade, indicando que durante o processo houve hidratação e carbonatação destas fases.

Os picos do CaCO_3 , principalmente, da calcita, aumentam de intensidade, como visto em $29,56^\circ$ (2θ) nas pastas carbonatadas e não possuem alterações perceptíveis na intensidade com os diferentes teores de Ecat.

De acordo com Hidalgo *et al.* (2007) a estrutura cristalina trigonal tem maior estabilidade, formando-se em grandes concentrações em estágios iniciais da reação com scCO_2 . Além da calcita, a exposição ao scCO_2 formou a aragonita ($2\theta = 36,14^\circ$) e a vaterita ($2\theta = 35,69^\circ$), em picos de baixa intensidade (STEPKOWSKA *et al.*, 2003). De acordo com Gómez (2007) durante a carbonatação acelerada primeiro é formado a calcita, posteriormente a vaterita e, menos comum, a aragonita.

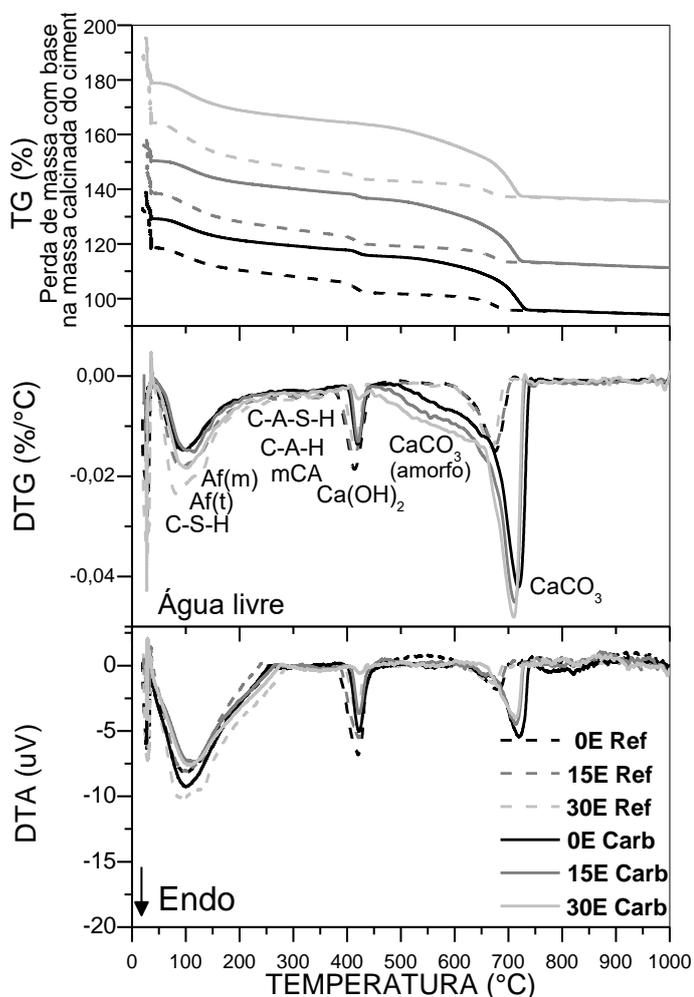
A formação de polimorfos do carbonato de cálcio é frequentemente notada na carbonatação em condição supercrítica (HIDALGO *et al.*, 2007; COSTA *et al.* 2018; GARCÍA-GONZALEZ *et al.*, 2007, URBONAS *et al.* 2018). Os polimorfos do CaCO_3 surgem em áreas com a diminuição da razão CaO/SiO_2 seja por descalcificação por reações com o scCO_2 ou em áreas de interface do grão de adições minerais ou pozolânicas inertes (HIDALGO *et al.*, 2007).

6.8.2 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As curvas térmicas (TG/DTG e DTA) obtidas após 28 dias de hidratação das pastas com CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento,

em massa) de referência (não deterioradas) e após 7h de exposição ao scCO₂ (P=20,00MPa, T= 44,85 °C) são apresentadas na Figura 81.

Figura 81. Curvas térmicas das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat de referência e após exposição ao scCO₂ (P= 20 MPa e T= 44,85 °C, t- 7h).



Fonte: Próprio Autor (2019).

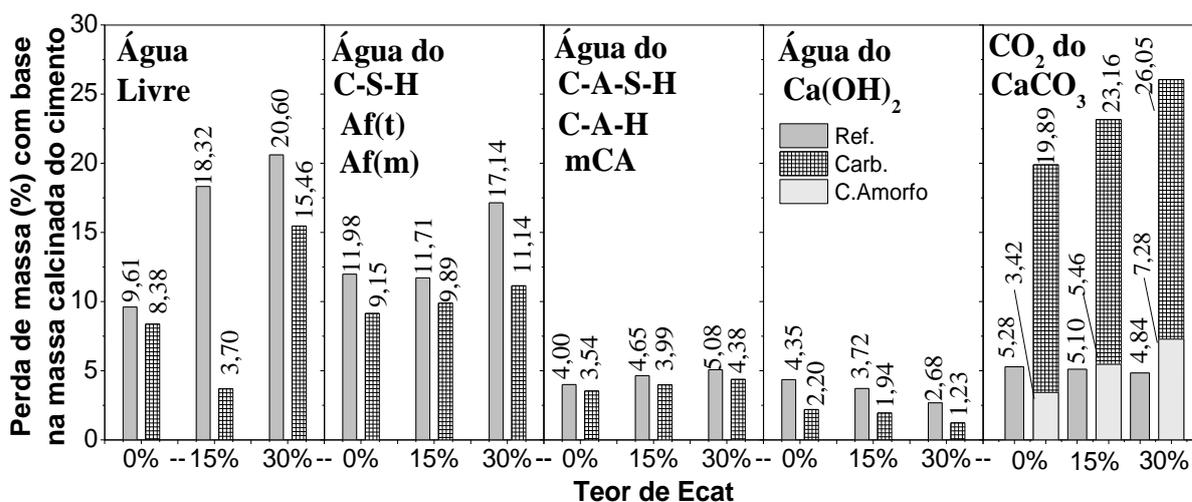
As reações de decomposição das principais fases das pastas são apresentadas na Tabela 18. Os teores de perda de massa correspondentes aos principais fases das pastas de cimento com e sem Ecat de referência e após a carbonatação, obtidos das curvas termogravimétricas corrigidas (TG/DTG) são apresentados na Figura 82.

Tabela 18. Reações de decomposição das principais fases nas pastas carbonatadas e de referência componentes das pastas.

T. (°C) Ref.	Pastas Carb.(°C)	Fases	Reações	Ref.
35-200	35 - 200	C-S-H Af(t)	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 + 26\text{H}_2\text{O}$	
150-200	150-200	Af(m)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	[1]
200-365	200 - 395	C-A-S-H C-A-H	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + z\text{H}_2\text{O}$	
	200-300	mCA	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$	[2]
365-465	395 - 455	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	[1]
-	450 - 600	$\text{CaCO}_3(\text{amorfo})$	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	-
600-750	450 - 750	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	[1]

[1]- Collier (2016) Ramachandran *et al.* (2002); [2] Gómez (2015)

Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 82. Perda de massa (%) das principais fases das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat de referência e carbonatadas com scCO₂ (P- 20,00 MPa, T- 44,85 °C e t- 7 h).

Fonte: Próprio Autor (2019).

a) Água livre

Nas curvas da DTA (Figura 81) das pastas carbonatadas, os picos correspondem aos seguintes eventos endotérmicos: evaporação da água livre, em 35 °C. Após a exposição ao scCO₂ ocorreu o decréscimo na perda de massa de água livre em 12,80%, 79,80% e 24,95% nas pastas carbonatadas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação a referência (Figura 82). A perda de água resulta na diminuição do meio aquoso para solvatação de CO₂ e pode afetar no nível de carbonatação da pasta com 15% Ecat. A vaporização da água livre ocorre pelo calor

gerado das reações da carbonatação (BERTOS *et al.*, 2004) e da condição supercrítica e pelo aumento de porosidade gerada pela perda de água combinada do C-S-H, durante a carbonatação, e extraída dos poros pelo fluxo do scCO₂ (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2006).

b) Fases Ca(OH)₂ C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H, C-A-H e mCA

Nas curvas da DTA (Figura 81) das pastas carbonatadas, os picos endotérmicos da desidratação do C-S-H, C-A-S-H, C-A-H e Af(t), entre 35-395 °C; desidroxilação do Ca(OH)₂, entre 395-455 °C.

Nas pastas com e sem Ecat, os picos endotérmicos do Ca(OH)₂ (Figura 81) diminuem mais expressivamente em função a reação cineticamente favorecida com o CO₂ (BERTOS *et al.*, 2007). As perdas de massa de desidratação do Ca(OH)₂, (Figura 82), diminuem 49,42%, 47,84% e 54,10% nas pastas com 0%, 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação às pastas de referência. Durante a exposição ao scCO₂, o CaCO₃ é precipitado rapidamente e em grande quantidade, revestindo a superfície cristalina do Ca(OH)₂, diminuindo expressivamente a taxa de dissolução desta fase (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007). Verifica-se que as pastas carbonatadas continham teores de 1,0%-2,5% de perda de massa da desidratação do Ca(OH)₂.

A menor disponibilidade de Ca(OH)₂ nas pastas com Ecat e a carbonatação desta fase favorecem a reação do scCO₂ com outros compostos cimentícios (C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H e C-A-H). Nas curvas DTA (Figura 81) das pastas com Ecat após scCO₂ apresentam picos endotérmicos, entre 35-395 °C, com menor intensidade e alargamento em relação as pastas de referência, devido à carbonatação do C-S-H e Af(t,m) e a formação de C-A-S-H e C-A-H. Na pasta 0% Ecat, o pico endotérmico, entre 35-395 °C, diminui de intensidade, indicando que C-S-H e Af(t,m) carbonataram. Os teores de perda de massa de C-S-H e Af(t,m) (Figura 82) sofrem redução de 23,62%, 15,54% e 35,00%, nas pastas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente, em relação às pastas de referência.

Nota-se que a pasta com 15% de Ecat, a carbonatação das fases C-S-H e Af(t,m) ocorreu de forma menos expressiva, o que pode ter ocorrido pela perda de água livre contida nesta pasta durante a exposição ao scCO₂. Os C-S-H, Af(t,m) formados pela reação pozolânica foram carbonatados, tornando as concentrações destes compostos similares entre as pastas com e sem Ecat, entre 9-11 % (Figura 82).

A exposição ao scCO₂ também afetou as fases C-A-S-H, C-A-H e mCA que tem diminuição entre 11-14% nos teores de perda de massa de desidratação (Figura 82), em relação às pastas de referência.

c) CaCO₃

Nas curvas da DTA (Figura 81) das pastas carbonatadas, os picos correspondem a descarbonatação do CaCO₃, entre 450-750 °C.

A reação entre o scCO₂ com os compostos cimentícios acarretam a precipitação do CaCO₃. Nota-se que os picos endotérmicos do CaCO₃ aumentam de intensidade e deslocam para maiores temperaturas (714°C) em relação às pastas de referência (670 °C). Isto se deve a condição supercrítica favorece a precipitação do CaCO₃ mais cristalino em relação à condição atmosférica (GARCÍA-GONZALEZ *et al.*, 2007), assim como a formação de fases aragonita e vaterita que se decompõem entre 550-800 °C (COLLIER, 2016).

Nas curvas térmicas (TG/DTG), na Figura 81, a ocorrência de perda de massa, entre 450-600 °C, sem o correspondente pico endotérmico na DTA, indica a formação do CaCO₃ amorfo. A temperatura de decomposição do CaCO₃ amorfo varia 450 até 600 °C devido à tendência de ser rapidamente convertido para estrutura cristalina trigonal (calcita) (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

O CaCO₃ amorfo é geralmente encontrado em longos períodos na carbonatação em condição atmosférica (BERTOS *et al.*, 2004), no entanto, foi identificado após 7h de exposição ao scCO₂. A rápida solvatação e liberação de íons CO₃²⁻, durante o estágio inicial da reação, em uma solução porosa com abundância de Ca²⁺ (principalmente providos pela dissolução do Ca(OH)₂), favorece a precipitação do CaCO₃ amorfo (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

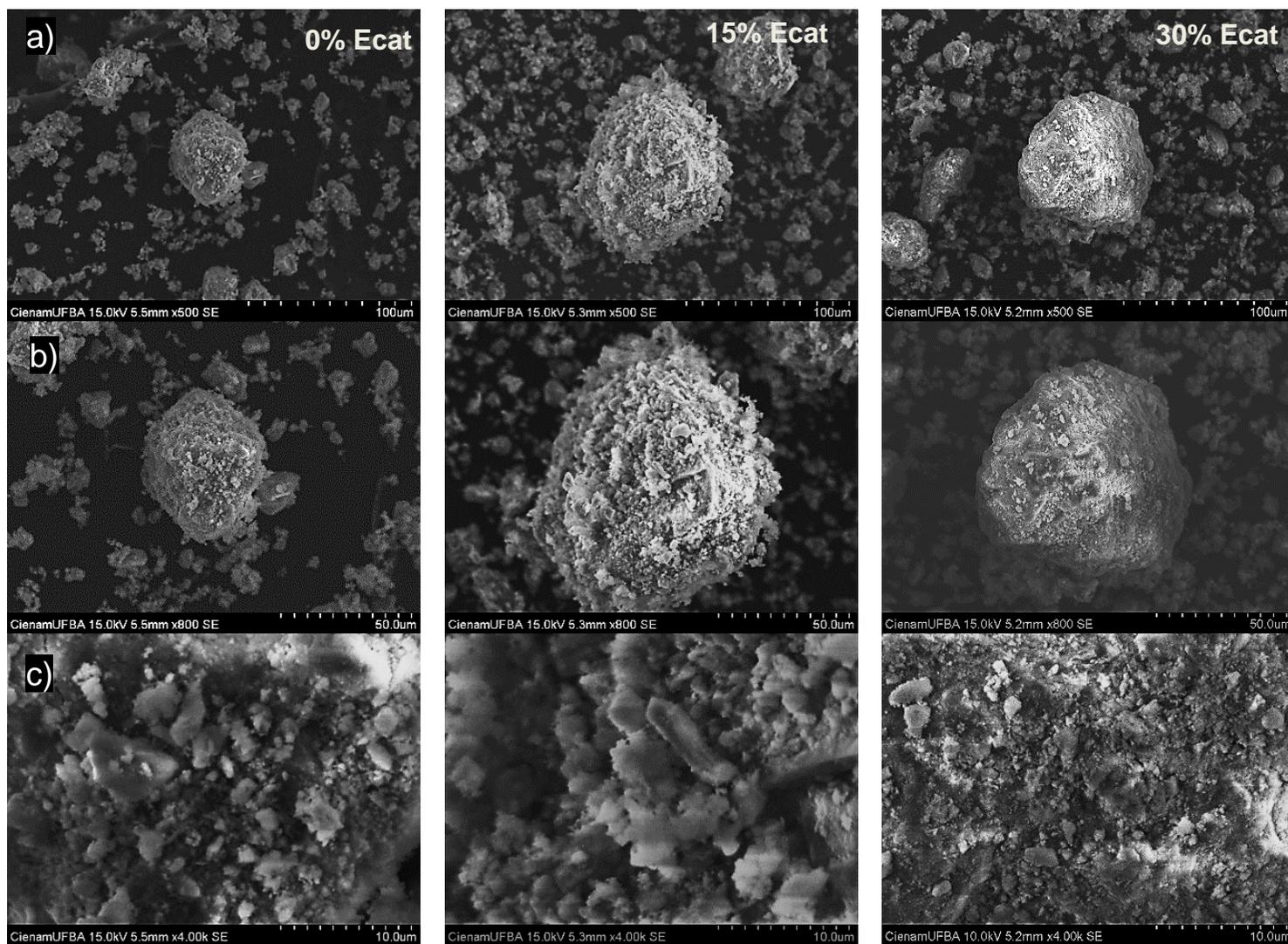
Nas pastas carbonatadas houve acréscimo da perda de massa do CaCO₃ 2,5 a 4,5 vezes em relação às pastas de referência (Figura 6). A formação expressiva desta fase é associada a reação do scCO₂ com todas as fases cimentícias hidratadas e fases anidras. A formação do CaCO₃ amorfo é favorecida em pastas contendo Ecat o que se deve ao espaço disponível para precipitação deste composto, representando 17,19%, 23,57% e 27,95% do CaCO₃ total em pastas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente.

6.8.3 Análise da morfologia por MEV

As micrografias das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) após a exposição ao scCO₂ são apresentadas na Figura 83 (Pág. 195).

As micrografias com 500x [Figura 83 (a)] e 800x [Figura 83 (b)], verifica-se aspecto rugoso e menor quantidade de partículas aglomeradas, especialmente na pasta com 30% de Ecat. Nas micrografias 4000x [Figura 83 (c)], confirma-se sobre a superfície mais exposta, com cristais de menores dimensões e similaridades entre as pastas com 0% e 15% de Ecat, mostram cristais com coloração mais esbranquiçada relacionado ao CaCO₃ (GOMÉZ, 2007). A pasta com 30% de Ecat encontra-se mais exposta que as pastas com 0% e 15% de Ecat, indicando maior nível de deterioração.

Figura 83. Micrografias magnificações (a) 500x (b) 800x (c) 4000x com pastas e Ecat após exposição $scCO_2$

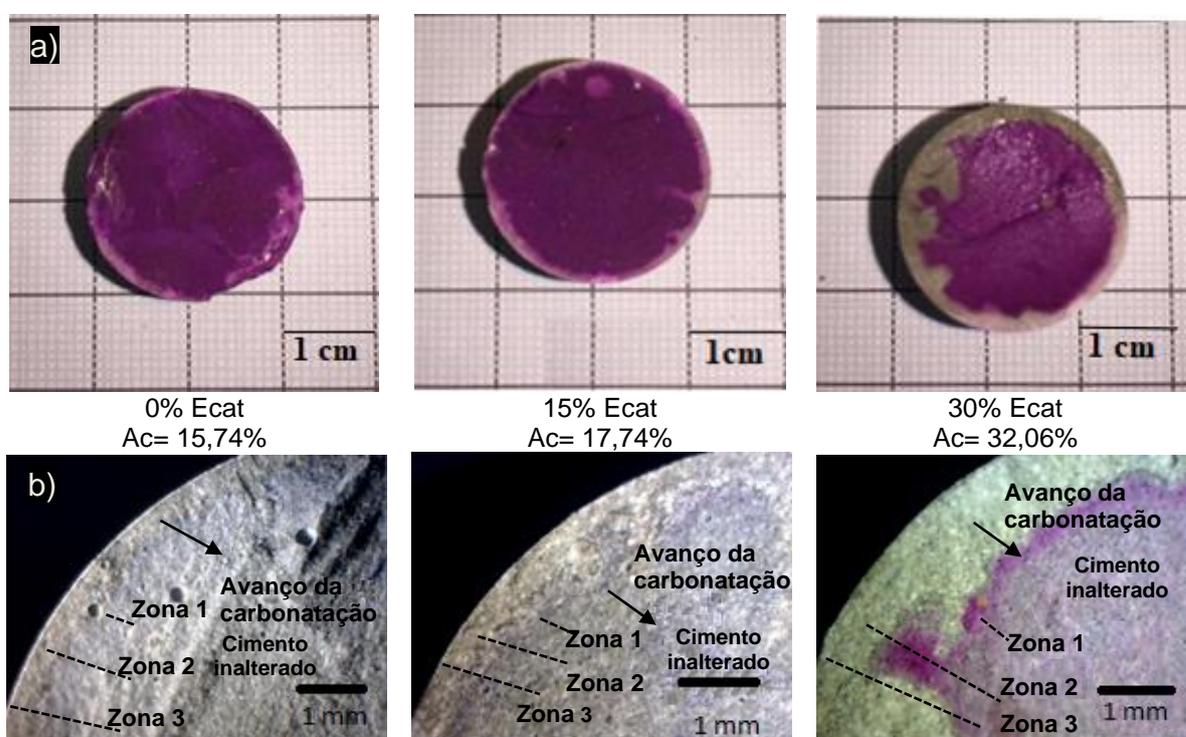


Fonte: Próprio Autor (2019)

6.8.4 Análise da frente de carbonatação

As frentes de carbonatação após a exposição ao scCO_2 das pastas de cimento CPV-ARI RS com Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) são apresentadas na Figura 84, a partir da seção transversal dos corpos de prova cilíndricos após a aspersão da solução de fenolftaleína.

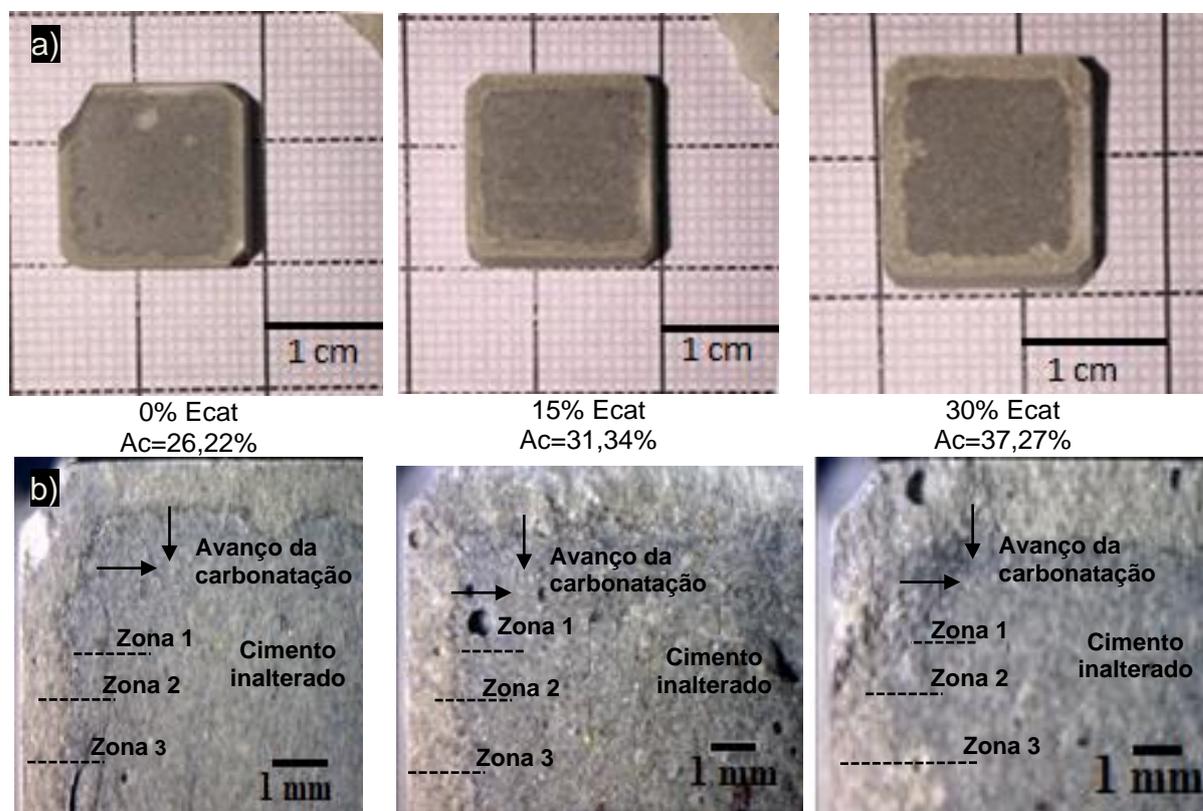
Figura 84. Imagens das pastas após a carbonatação de pastas com CPV-ARI RS e Ecat em corpos de prova cilíndrico após aspersão com solução indicadora de fenolftaleína após a carbonatação com scCO_2 ($P= 20,00 \text{ MPa}$, $T= 44,85 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t= 7 \text{ h}$) (a) fotografia (b) microscopia ótica.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A Figura 85 apresenta imagens da seção transversal dos corpos de prova prismáticos após a carbonatação com scCO_2 das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa).

Figura 85. Imagens de a) fotografia e b) microscopia ótica de pastas após a carbonatação de pastas e Ecat em corpos de prova trapezoidais após carbonatação com scCO_2 ($P= 20,00 \text{ MPa}$ $T= 44,85 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t= 7\text{h}$).



Fonte: Próprio Autor (2019).

Conforme observa-se na Figura 84, as colorações violetas ($\text{pH}>11$) nas áreas superficiais indicam que a pasta não foi completamente carbonatada. O pH da pasta de cimento e água, normalmente varia de 13,0-14,0, enquanto com adições pozolânicas variam entre 13,0-13,5 (GOMÉZ, 2007).

As pastas com 0% e 15% de Ecat tiveram profundidades de carbonatação similares, alcançando profundidades inferiores à 2 mm e área carbonatada de aproximadamente 16%. Na pasta 30% Ecat, a frente de carbonatação foi variável, no lado direito houve avanço entre 2 - 3 mm, enquanto alcança valor máximo de 7 mm, no lado esquerdo, que pode ter ocorrido por presença de poros nesta região ou pela precipitação de grandes quantidades de CaCO_3 que acarretam em microfissuras, resultando em uma área carbonatada de 32,06%.

A área de carbonatação observada nas camadas superficiais das pastas correspondem ao preenchimento dos poros por CaCO_3 , como é percebido nas

imagens de MO na Figura 84, cuja coloração é esbranquiçada, o que corrobora com o aumento de dureza observado principalmente nas pastas com Ecat.

A partir da Figura 84 b) observa-se as distintas zonas que caracterizam o avanço da carbonatação na condição supercrítica descritas por Kutchko *et al.* (2007). A área central das pastas de cimento permanece inalterada, com coloração violeta devido à reação com a solução de fenolftaleína, em sequência, a Zona 1, entre o cimento inalterado e a camada carbonatada. A Zona 3 corresponde a áreas que tende a ocorrer a etapa de lixiviação do cálcio. Nas amostras esta área é mais esbranquiçada, indicando maior teor de CaCO_3 , não alcançando a etapa de aumento de porosidade por lixiviação.

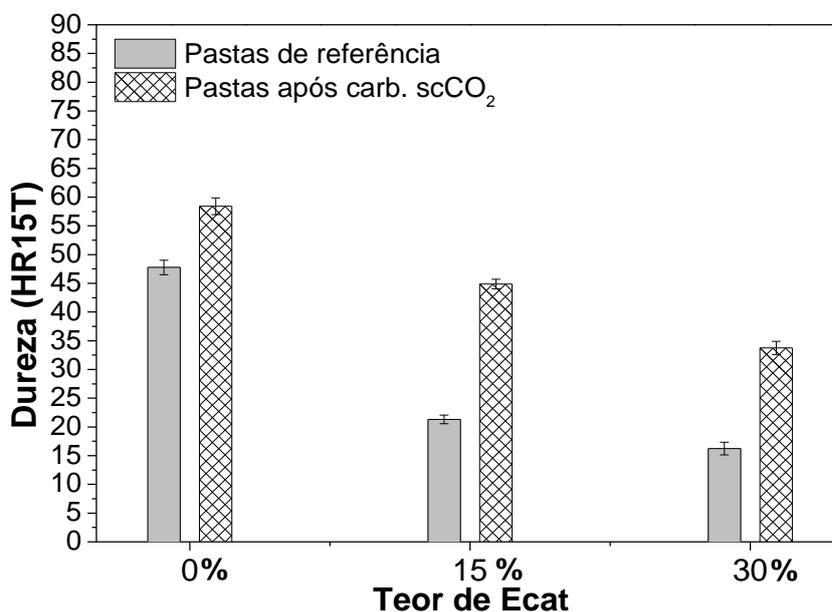
A formação do carbonato de cálcio e deposição nos poros muda a coloração das pastas como pode ser percebido na Figura 85 que apresentam áreas superficiais mais esbranquiçadas. Do mesmo modo que nos corpos de prova cilindros, as pastas tiveram maiores áreas carbonatadas à proporção que continham mais Ecat (26%, 31% e 37% nas pastas com 0, 15 e 30% de Ecat, respectivamente). As áreas carbonatadas são mais expressivas pois o tamanho total do corpo de prova é reduzido. Verifica-se que nas pastas com 0 e 15% de Ecat houve frente de carbonatação inferior a 2 mm e entre 2 - 3 mm nas pastas com 30% de Ecat. As áreas superficiais esbranquiçadas na Figura 85, indicando zonas completamente carbonatadas segundo a classificação de Kutchko *et al.* (2007).

As imagens ampliadas por microscopia ótica na Figura 85 apresentam nitidamente a área central da pastas de cimento inalterada, em sequência, a Zona 1 na forma de uma linha de contorno mais escurecida, indicando decréscimo do Ca(OH)_2 , e a Zona 2, esbranquiçada, indicando a completa carbonatação. A Zona 3 que corresponde a área que ocorre a etapa de lixiviação do cálcio do carbonato de cálcio, similarmente a amostra cilíndrica, aparece com maior concentração de carbonato de cálcio.

6.8.5 Dureza superficial Rockwell

Os valores médios de dureza superficial Rockwell das pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) antes e após a exposição ao scCO_2 são apresentados na Figura 86.

Figura 86. Dureza superficial das pastas de cimento CPV-ARI RS e Ecat antes e após carbonatação com scCO_2 ($P= 20,00\text{MPa}$, $T= 44,85\text{ }^\circ\text{C}$ e $t= 7\text{h}$).



Fonte: Próprio Autor (2019).

De acordo com Figura 86, após a exposição ao scCO_2 , ocorre aumento na dureza superficial nas pastas com Ecat cujos aumentos foram superiores a 100%, enquanto na pasta com 0% de Ecat o aumento foi de 23%. Este aumento, ocorre devido à deposição do CaCO_3 nos poros de camadas superficiais das pastas durante a exposição ao scCO_2 . As pastas com 0% de Ecat permanecem com maior dureza superficial após a carbonatação.

O acréscimo de dureza em pastas após a carbonatação em condição supercrítica foi confirmado anteriormente por Santra *et al.* (2009) e Aiex *et al.* (2015) como resultado do preenchimento de poros por CaCO_3 .

6.9 AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO DE METAIS NAS PASTAS DE CIMENTO ANTES E APÓS AS DEGRADAÇÕES COM SCCO_2 E EXPOSIÇÃO A NÉVOA SALINA

6.9.1 Estabilização de metais nas pastas de cimento: Influência do scCO_2 e teor de Ecat

As concentrações de metais (Cr, Cu, Fe, Ni, Sb e V) pelo ICP-OES, após o procedimento de lixiviação das pastas de cimento CPV-ARI RS com Ecat (0%, 15% e

30% de substituição ao cimento, em massa) de referência e carbonatadas são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Concentração de metais lixiviados nas pastas de referência e após carbonatação com scCO₂ determinados pelo ICP-OES.

Amostra	Elementos avaliados					
	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ni (mg/L)	Sb (mg/L)	V (mg/L)
0%(ref.)	0,03 ± 0,001	-	0,11 ± 0,001	-	-	-
15%(ref.)	0,03 ± 0,000	-	0,01 ± 0,002	-	-	-
30% (ref.)	0,03 ± 0,001	-	0,03 ± 0,027	-	-	-
0%(scCO ₂ .)	0,04 ± 0,002	-	-	-	-	-
15%(scCO ₂)	0,05 ± 0,001	-	0,04 ± 0,028	-	-	-
30%(scCO ₂)	0,17 ± 0,008	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio Autor (2019).

De acordo com a Tabela 19, na análise do extrato lixiviado das pastas de referência não foram detectados os metais Cu, Ni, Sb e V, podendo não estar presente ou abaixo do limite de detecção do ICP-OES, em 0,009 mg/L. O Cr e Fe estavam contidos no cimento conforme apresentou a composição química deste material (Tabela 3). As pastas com e sem Ecat apresentaram lixiviação de Cr de 0,03 mg/L. A concentração lixiviada de Fe após a lixiviação da pasta com 0% de Ecat foi de 0,11 mg/L que diminui com a substituição do cimento por Ecat (0,01 - 0,03 mg/L), indicando que o ferro pode ter sido encapsulado pelos produtos cimentícios como o C-S-H ou C-A-S-H (TAYLOR, 1997) formados por reações pozolânicas.

A concentração lixiviada de metais das pastas de referência com Ecat as classificam como Classe II, inerte, pela NBR 10004 (ABNT, 2004), coincidindo com o encontrado por outros autores (LOPEZ, 2017; RATTANASAK *et al.* 2001; STRUBINGER *et al.*, 2014; GOMÉZ, 2015; SU *et al.*, 2000; AL-JABRI *et al.*, 2013; AGREDO *et al.*, 2012). O efeito da exposição ao scCO₂ resulta em alteração do pH e menor disponibilidade de Ca(OH)₂. Devido a isto foi notado aumento nas concentrações de Cr aumentam no lixiviado (0,17 mg/L, 0,04 mg/L e 0,05 mg/L para pastas com 30, 0% e 15% de Ecat, respectivamente (Tabela 19). A maior lixiviação de cromo ocorreu na pasta com 30% Ecat, pois nesta pasta as fases Af(t,m) e C-S-H foram mais afetadas pela carbonatação.

De acordo com Cheng *et al.* (2018) o Cr pode ter encapsulamento físico, entre as superfícies sólidas das fases hidratadas, e químico no C-S-H, ao substituir o silício contido no C-S-H [BONEN; SARKAR, 1994; BERTOS *et al.* 2004]. Segundo Alba *et al.* (2001), durante a carbonatação, a diminuição do pH e polimerização da estrutura do C-S-H são fatores que podem ocasionar a lixiviação do Cr.

Em relação ao Fe lixiviado das pastas carbonatadas somente foi detectado na pasta com 15% de Ecat (0,04 mg/L, Tabela 19), no entanto considerando o erro experimental e a tendência de estabilização deste metal nas outras pastas, estima-se que a estabilização deste elemento ocorreu em todas as pastas. Segundo Verba (2013) por meio de difratogramas de raios-X das pastas de cimento após exposição ao scCO_2 foram encontrados o alumínio e ferro estruturalmente ligados ao C-S-H.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 19, o Cr lixiviado das pastas antes e após carbonatação permanecem abaixo do limite de 5,0 mg/L da NBR 10004 (ABNT, 2004), classificando as pastas como Classe II, inerte. Enquanto, a NBR 10004 não especifica um limite máximo para o Fe.

A resolução nº 420 (BRASIL, 2009) do CONAMA dispõe os valores de referência para presença de substâncias inorgânicas em água subterrânea conforme o Ministério da saúde na resolução nº 396 (BRASIL, 2008). Os limites, segundo o CONAMA, são: Cr- 0,05 mg/L, Cu- 2,0 mg/L; Ni- 0,02 mg/L e Sb-0,05 mg/L. Então, a pasta 30% de Ecat pode representar riscos de contaminação à água, devido a concentração lixiviada de Cr exceder a 0,05 mg/L. O Fe não apresenta riscos, visto a concentração máxima segundo o CONAMA foi de 2,45 mg/L.

Ressalta-se que os valores encontrados não permitem concluir sobre o caráter toxicológico do cromo, sendo para tanto necessário obter a especiação dos íons Cr(III) e Cr(VI) no lixiviado. Para a análise conclusiva sobre os efeitos da carbonatação na estabilização de metais oriundo do Cr seriam necessários realizar procedimentos de lixiviação com maior número de amostras de pastas de cimento contendo Ecat antes e após a carbonatação. Também deve-se levar em conta a dificuldade de causada por causa da alta lixiviação do cálcio devido à solução ácida de extração que pode interferir na leitura de elementos traços pelo ICP-OES.

6.9.2 Retenção de óxidos em pastas de cimento com e sem Ecat após exposição à névoa salina

As composições químicas de pastas de cimento CPV-ARI RS contendo Ecat (0%, 15% e 30% de substituição ao cimento, em massa) que foram expostas à névoa salina, antes e após o procedimento de lixiviação são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20. Concentração de óxidos e percentuais de retenção (R) das pastas deterioradas pela névoa salina antes e após o procedimento de lixiviação e (ND- porcentagem não detectada no FRX, os resultados são apresentados com desvios padrões determinados pelo espectrômetro).

Det.	0 E Antes (%)	0 E Depois (%)	R. (%)	15 E Antes (%)	15 E Depois (%)	R. (%)	30 E Antes (%)	30 E Depois (%)	R. (%)
Al ₂ O ₃	2,877 ± 0,015	2,759 ±0,015	95 ±1	4,853 ±0,020	5,098 ±0,020	105 ±1	7,104 ±0,024	7,803 ±0,025	109 ±1
CaO	59,040 ± 0,041	54,600 ±0,044	92 ±0	51,420 ±0,041	47,920 ±0,040	93 ±0	45,550 ±0,041	40,440 ±0,364	89 ±0
Cr ₂ O ₃	0,009 ± 0,001	0,006 ±0,001	67 ±14	0,008 ±0,001	0,005 ±0,000	62 ±8	0,002 ±0,0001	0,004 ±0,0002	-
CuO	0,060 ±0,001	0,064 ±0,001	106 ±2,5	0,054 ±0,069	0,058 ±0,001	107 ±60	0,046 ±0,001	0,047 ±0,001	101 ±3
Fe ₂ O ₃	2,952 ± 0,007	3,116 ±0,007	105 ±0	2,803 ±0,006	2,980 ±0,007	106 ±0	2,570 ±0,006	2,568 ±0,006	100 ±0
MgO	2,286 ±0,013	1,991 ±0,012	87 ±1	2,135 ±0,012	1,870 ±0,011	87 ± 1	1,968 ±0,012	1,650 ±0,0045	83 ± 1
NiO	0,009 ±0,005	0,010 ±0,001	108 ±11	0,11 ±0,001	0,131 ±0,001	119 ±2	0,229 ±0,005	0,276 ±0,006	121 ±5
Sb ₂ O ₃	-	-	-	0,008 ±0,001	0,008 ±0,003	119 ±43	0,017 ±0,001	0,018 ±0,001	105 ±13
SiO ₂	16,360 ±0,359	16,250 ±0,036	99 ±0	17,480 ±0,037	17,900 ±0,037	102 ±0	19,160 ±0,038	19,320 ±0,0386	100 ±0
SO ₃	3,261 ± 0,011	3,341 ±0,002	102 ±0	2,934 ±0,011	3,140 ±0,012	107 ±0	2,809 ±0,011	2,900 ±0,011	103 ±1
TiO ₂	0,221 ± 0,004	0,231 ± 0,004	104 ±4	0,255 ±0,065	0,264 ±0,004	103 ±22	0,272 ±0,004	0,291 ±0,004	107 ±3
V ₂ O ₅	0,027 ± 0,004	0,036 ± 0,002	134 ±24	0,088 ±0,008	0,108 0,003	123 ±13	0,175 ±0,0032	0,193 ±0,003	110 ±4
Outros	15,019	19,442	-	19,85	22,236		21,922	25,976	-

Fonte: Próprio Autor (2019).

6.9.2.1 Influência do teor de Ecat na composição das pastas

Conforme a Tabela 20 e a partir da composição química dos materiais na Tabela 3 à medida em que o cimento foi substituído por Ecat nas pastas antes da lixiviação houve diminuição de teores de CaO, Fe₂O₃ nas pastas de cimento, o que ocorre pela

ausência de CaO e teor pouco significativo de Fe₂O₃ no Ecat. As concentrações de Al₂O₃, NiO, Sb₂O₃, TiO₂ e V₂O₅ aumentam, pois, estes óxidos estavam contidos no Ecat. Os teores de SiO₂, CuO, Cr₂O₃ não se alteram com o teor de Ecat, indicando que o conteúdo de óxido de silício, óxido de cobre e óxido de cromo no Ecat foi capaz de repor a quantidade de sílica extraída no cimento substituído. Os teores de NiO, V₂O₅, CuO e Sb₂O₃ possuíram concentrações inferiores a 0,4% nas pastas de cimento. O Cl foi determinado em 0,03% nas pastas com 0% e 15% de Ecat e, em 0,04%, na pasta com 30% de Ecat.

6.9.2.2 *Influência da lixiviação nas pastas deterioradas com névoa salina*

As análises da lixiviação das pastas deterioradas com névoa salina foram realizadas analisando-se a fração sólida das amostras por FRX devido à presença de sais que poderiam afetar a análises pelo ICP-OES, principalmente, no que se refere a leitura de elementos traço dos metais que foram avaliados nas pastas de referência e carbonatadas (Tabela 19). No entanto, a análise da fração sólida por FRX demonstrou resultado similar ao encontrado no estudo de De Weerd e Justness (2015) através de análises no ICP-MS. Estes autores perceberam que a diminuição na massa do cálcio durante o processo de lixiviação resulta no aumento relativo de elementos como S, Al e F em relação à massa total da amostra.

A partir dos resultados da Tabela 20 nota-se a lixiviação do CaO, cuja a retenção foi de 92-93% para pastas com 0% e 15% de Ecat, enquanto foi de 89% na pasta com 30% de Ecat. A lixiviação do CaO diminui a concentração total de óxidos da amostra, por isso, os óxidos Al₂O₃, Fe₂O₃ e SO₃ apresentaram aumento na concentração após a lixiviação e retenção superior a 100%. Além deste efeito, soma-se o erro experimental na determinação do FRX que é mais pronunciado em óxidos de menores concentrações como NiO, V₂O₅, CuO e Sb₂O₃, observando-se valores de retenção superiores a 135%.

Apesar do efeito de aumento de óxidos de menores concentrações, alguns óxidos diminuem de concentração à exemplo do Cr₂O₃ e MgO que indica que estes foram lixiviados das pastas, similarmente a tendência de lixiviação do Cr nas pastas de referência e carbonatadas. Os resultados obtidos na Tabela 20 não permitem concluir se houve lixiviação dos óxidos de metais pesados provenientes do Ecat, necessitando de outras análises além do FRX para obter resultados conclusivos sobre a lixiviação em pastas expostas à névoa salina.

7 CONCLUSÕES

As conclusões apresentadas neste estudo referem-se aos resultados obtidos com pastas produzidas com os materiais, dosagens e técnicas de execução específicas.

Em relação ao objetivo específico da **influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em pastas com diferentes tipos de cimento, com diferentes idades e temperaturas de cura**, foi constatado que:

As análises térmicas (TG/DTG e DTA) e DRX confirmaram a atividade pozolânica do Ecat pelo menor teor de Ca(OH)_2 e formação extra de C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H e C-A-H após 28 dias de hidratação, em temperatura ambiente, com a substituição do cimento. O Ecat favoreceu a formação do monocarboaluminato tetracálcico, em cimentos contendo material carbonático (CPV-ARI), e o Af(t). As micrografias conseguiram expor cristais similares ao Af(t) nas pastas com 30% de Ecat e cristais similares nas pastas com 0% e 15% de Ecat.

O efeito pozolânico foi notado nos dois tipos de cimento (Cimento G e CPV-ARI RS). A resistência à compressão foi superior na pasta com CPV-ARI e Ecat em relação ao Cimento G e Ecat. As pastas com 15% de Ecat possuíram resistência à tração na flexão e à compressão similares a pasta com cimento e água nos dois tipos de cimento. No entanto, teores de 20% e 30% de Ecat demonstraram que o efeito pozolânico não compensou a substituição do cimento G, visto a redução da resistência à compressão das pastas.

A cura das pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat foi realizada em água em temperatura ambiente de $28\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e em água aquecida em $40\text{ }^\circ\text{C}$. A partir das análises TG/DTG, DTA e DRX, nota-se que na cura em $40\text{ }^\circ\text{C}$ houve uma aceleração da hidratação pelo aumento no teor de Ca(OH)_2 nas pastas com e sem Ecat.

O fornecimento de calor durante 1 a 14 dias foi capaz de incrementar a resistência à compressão, porém este procedimento em maiores idades acarretou a diminuição na resistência à tração e compressão entre 14-28 dias. Em pastas com até 15% de Ecat nas duas temperaturas de cura, após 28 dias, possuíram resistência à compressão e tração similares. No entanto, o maior teor de substituição do cimento por Ecat apresentou menor desempenho na cura térmica, indicando que a interação entre a cura térmica e o efeito pozolânico do Ecat, em teor de 30% de substituição do cimento, foi negativo para resistência à compressão, possivelmente devido ao

aumento da porosidade e revestimento de grãos anidros do cimento e do Ecat por produtos de hidratação.

O menor valor de dureza superficial e o teor de água livre excedente nas pastas com cimento CPV-ARI RS contendo Ecat são indícios que ocorre o aumento na porosidade em relação à pasta com cimento e água.

Em relação ao objetivo específico da **influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em pastas endurecidas após exposição à névoa salina e zonas de respingos de maré**, foi constatado que:

A exposição a ambientes de névoa salina por 72h foi realizada em pastas com cimento CPV-ARI RS e Ecat. Foi notada a deterioração das pastas com e sem Ecat por análises térmicas (TG/DTG e DTA) e DRX que identificaram a decomposição do C-S-H e formação de Af(t), Mg(OH)₂, Sal de *Friedel* e CaCO₃. O acréscimo no teor de Ecat e o contato com a névoa salina favoreceu a formação de Sal de *Friedel* (SF) e Af(t), notados também por MEV.

A deterioração com névoa salina das pastas resultou na redução da resistência a compressão (aproximadamente 30%) e a resistência à tração na flexão, em torno de 60-70%, em pastas com e sem Ecat. A resistência à compressão e à tração na flexão foram similares entre as pastas, indicando que os compostos formados pela atividade pozolânica contribuíram para durabilidade das pastas. No entanto, a pasta contendo 30% de Ecat que obteve maior resistência à compressão antes da exposição a névoa salina se mostrou mais vulnerável ao ataque.

A dureza superficial identificou o preenchimento de poros superficiais e a etapa de acréscimo de porosidade principalmente após 2 dias de exposição à névoa salina. A névoa salina causou a perda de massa das pastas durante o processo, relacionado a perda de água livre, também houve variações dimensionais, notando-se retração e expansão, como resultado de preenchimento de poros, variações térmicas/umidade pelos ciclos de névoa salina (25 °C) e secagem (35 °C).

As pastas com cimento G e Ecat foram expostas à ambientes de respingos de maré, durante 24h, resultando diminuição na resistência à compressão de 30% em pastas com até 15% de Ecat e entre 0-20% nas pastas com os teores de 20% e 30% de Ecat. Neste caso, porosidade e menor variação de umidade nas pastas com 30% de Ecat contribuíram com a preservação da resistência à compressão.

Na simulação de zona de respingos de maré a resistência à tração na flexão foi influenciada pela maior porosidade e teor de Ecat, conservando-se nas pastas com

cimento G e água, enquanto nas pastas contendo Ecat houve a diminuição entre 40-70%. Uma maior deterioração foi notada nas pastas expostas à respingos de maré devido à perda de propriedades mecânicas das pastas similar à névoa salina em menor tempo de exposição.

Em relação ao objetivo específico de **avaliar a influência do teor de Ecat como substituição parcial do cimento em pastas endurecidas após exposição ao dióxido de carbono supercrítico**, foi constatado que:

As pastas com CPV-ARI contendo Ecat foram testadas em exposição ao scCO_2 nas condições de pressão e temperatura de 20MPa, T- 53,4°C, respectivamente, e tempo de 7 h. As análises térmicas (TG/DTG e DTA) e DRX foi notado que a carbonatação ocorreu com todos compostos cimentícios [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H, C-A-S-H, C-A-H, mCA e Af(t,m)].

A pasta com até 15% de Ecat apresentou carbonatação similar à pasta sem Ecat, em relação a frente de carbonatação e teor de compostos cimentícios carbonatados. A pasta com maior teor de Ecat proporcionou maior ingresso do scCO_2 e frente de carbonatação, devido à estrutura porosa das pastas com Ecat. O menor teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, consumido por reações pozolânicas e resultante do menor conteúdo de cimento, permitiu maior reação do scCO_2 com outros compostos cimentícios, principalmente C-S-H e Af(t,m).

A carbonatação resultou na formação de altos teores de CaCO_3 , principalmente na forma calcita, além do composto amorfo e das fases polimorfas, em pequenos teores, tais como aragonita e vaterita. As pastas carbonatadas revelaram um aumento na dureza superficial proporcional ao teor de CaCO_3 precipitado nos poros e frente de carbonatação mais profundas. Embora tenha sido percebida a maior vulnerabilidade das pastas com maior teor de Ecat à carbonatação com o scCO_2 , notou-se que os produtos de reações pozolânicas contribuíram para conservar os compostos cimentícios C-S-H, Af(t,m), C-A-S-H e C-A-H similares entre as pastas.

Em relação ao objetivo específico **avaliar da estabilização de metais em pastas de cimento endurecidas com diferentes teores de Ecat (em substituição à massa do cimento) antes e após a deterioração com névoa salina e dióxido de carbono supercrítico (scCO_2)**, foi constatado que:

Os testes de lixiviação das pastas contendo Ecat não mostraram lixiviação de metais contidos no Ecat, classificando-as como inertes, no entanto sendo necessários mais testes para um resultado conclusivo.

Após a exposição ao scCO_2 , as pastas mostraram tendência de liberação de cromo, oriundo do cimento, nas pastas com e sem Ecat à medida em que houve maior carbonatação de fases C-S-H, C-A-S-H e C-A-H. Por outro lado, houve tendência de encapsulamento do Fe nas pastas carbonatadas. No entanto, outras análises são necessárias para verificar a toxicidade do Cr lixiviado e classificar as pastas quanto a periculosidade.

A retenção de óxidos foi analisada após a lixiviação de pastas com ou sem Ecat, após deterioração com névoa salina, os resultados por FRX mostraram inconclusivos a respeito da lixiviação de óxidos de elementos traços como metais pesados oriundos do Ecat tais como V_2O_5 , Sb_2O_3 , NiO, V_2O_5 e Fe_2O_3 , sendo necessário outras análises ou procedimentos experimentais para obter um resultados quantitativos de maior confiabilidade.

Em relação ao objetivo geral de **avaliar pastas com substituição parcial do cimento por Ecat expostas em ambientes agressivos**, foi constatado que:

O Ecat demonstrou ser um possível substituto para o cimento em ambientes de baixa e alta agressividade em teor de 15%. Maior teor de substituição, no entanto, apresentou comportamento dependente do tipo de cimento e temperatura de cura, além de maior vulnerabilidade a ataques químicos como ambientes de névoa salina e scCO_2 .

Outros ensaios são necessários para viabilizar a utilização do Ecat em ambientes agressivos tais como o maior tempo de exposição à névoa salina ou scCO_2 . Além disso, notou-se ser necessário um maior número de procedimentos de lixiviação ou a concepção de uma nova metodologia para avaliar a estabilidade de metais pesados nestes ambientes, levando-se em conta a presença de sais e compostos formados durante os ataques químicos.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Influência do desempenho pozolânico do Ecat com tratamentos de moagem, calcinação ou purificação com o cimento CPV-ARI em pastas cimentícias expostos aos ensaios de névoa salina e carbonatação em condições supercríticas.
- Efeito da exposição a névoa salina em pastas contendo Ecat em tempos maiores de exposição.
- Verificar a resistência de materiais cimentícios (argamassas e concreto) com Ecat em longos períodos de exposição à névoa salina.
- Investigar o efeito de diferentes tempos e condições de pressão e temperatura do $scCO_2$ na carbonatação de pastas contendo Ecat.

8 REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio. Rio de Janeiro. 1996.
- _____. **NBR NM 24**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2002.
- _____. **NBR 5732**: Cimento Portland Comum. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 5737**: Cimento Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.
- _____. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos-Determinação da resistência à tração na flexão e a compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- _____. **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, índices de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade, 2012.
- _____. **NBR 16697**: Cimento Portland- requisitos, 2018.
- _____. **NBR 6118**: Projeto de Estruturas de concreto- Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 9831**: Cimento Portland destinado à cimentação de poços de petróleo-Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 13583**: Cimento Portland: Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas a solução de sulfatos de sódio. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 6502**: Rochas e solos, Rio de Janeiro, 1995.
- _____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- _____. **NBR 10004**: Classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- _____. **NBR 12653**: Materiais Pozolânicos: Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 15575**: Desempenho de edificações habitacionais. Rio de Janeiro, 2013.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS **D-141-13**. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 2013.
- _____. **G85-11**: Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, 2011.
- _____. **C311-02**, Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolan for use in Portland-cement concrete, Annual Book of ASTM Standards (2002).
- ABID, K. *et al.* A review on cement degradation under CO₂-rich environment of sequestration projects. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1149–1157, 2015.
- ACKIL, A. *et al.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste management**. v.45, p. 420-433, 2015.

AGREDO, J. *et al.* Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland. **Ingeniería y Ciencia**, v. 8, n. 15, p. 141-156, 2012a.

AGREDO, J. *et al.* 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, 2012b.

ALEX, C. *et al.* An Experimental Study on Effects of Static CO₂ on Cement under High-Pressure/High-Temperature Conditions. In: **Offshore Technology Conference**. Offshore Technology Conference, 2015.

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

ALIZADEH, R. **Cement and Art**. Ottawa: Institute for Research in Construction. Disponível em: <http://www.cementlab.com/cement-art.htm>. Acesso em: 19/06/2018.

AL-JABRI, K. *et al.* 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.

AL-KADHIMI, T. *et al.* An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. **Advance Cement Research**, v.8, p. 47-59, 1996.

ALLAHVERDI, A., MAHDAVAN, M. Durability performance of rfcc spent catalyst-blended portland cement paste exposed to sea water attack. **Ceramics-Silikáty**, v.57, n.4, p. 305-312, 2013.

ALLAHVERDI, A. *et al.* Sulfate resistance of RFCC spent catalyst-blended Portland cement. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2018.

ALMEIDA, K.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, p. 1077-1081, 2010.

ALSHAMSI, K., *et al.* **Utilizing Waste Spent Catalyst in Asphalt Mixtures**. Procedia-Social and Behavioral Sciences, v.53, 326-334. 2012

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API SPEC 10A - **Specification for Cements and Materials for Well Cementing**, 2002.

ANJOS, M. *et al.* Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. **Engenharia Civil**, n. 44, p. 41-58, 2012.

ANTONOVICH, V., *et al.* **Investigating the hydration of deflocculated calcium aluminate cement-based binder with catalyst waste**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 109, p. 537-544, 2012.

APEC Energy Demand and Supply Outlook 7th Edition - Volume I. To be published in May 2019.
https://aperc.ieej.or.jp/file/2019/5/30/APEC_Energy_Outlook_7th_Edition_Vol_I.pdf,
Acesso em 13 de agosto de 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. Ed.7, São Paulo, 2002.

AZMI, M. **Stabilization/solidification of Lead Contaminated Soil Using Cement Incorporated with Sugarcane Bagasse**. Tese de Doutorado. Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 2015.

BACHU, S., BENNION, D. Experimental assessment of brine and/or CO₂ leakage through well cements at reservoir conditions. **Received International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.3, n.4, p. 494–501, 2009.

BARLET-GOUÉDARD V. *et al.* Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8–9, p.1038–1048, 2009.

BARLET-GOUÉDARD, V. *et al.* Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 325-334, 2007.

BARLET-GOUEDARD, V. *et al.* **Cement composition for carbon dioxide supercritical environment**. U.S. Patent n. 8,091,642, 10 jan. 2012.

BARQUETTE, A. **Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC**. [Tese de Doutorado]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2008.

BENSTED, J. S-curve effect in oilwell cement compressive strength development under hydrothermal conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 240-242, 1995.

BENSTED, J.; BARNES, P. **Structure and Performance of Cements**. 2^a Ed. Spon Press, 2002.

BERTOS, M. *et al.* A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n.3, p.193-205, 2004.

BETIOLI, Andrea Murillo. **Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland**. 2007. 211 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2007.

BONEN, D.; SARKAR, S. The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, n. 3, p. 321-335, 1995.

BORRACHERO, M. *et al.* El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica. In: **VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia**. 2002.

BRANDL, A. *et al.* Cementing Solutions for Corrosive Well Environments, **Society of Petroleum Engineers**, Beijing, China, v.26, n.2, 2010.

BRASIL, N. I. *et al.* **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Define critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n. 249, p. 81- 84, 28 de dezembro de 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n. 66, p. 64-68, 3 de abril de 2008.

BRITO, A. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. (tese de doutorado) Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, n. 3, p. 931-942, 2003.

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.

CALMON, J. *et al.* Deposição de cloretos em ZONA DE ATMOSFERA MARINHA NO SUDESTE BRASILEIRO. **X Congresso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción**. CONPAT, Valparaíso-Chile, 2009.

CAMPITELI, V. C. **Porosidade do Concreto**. Departamento de Engenharia de Construção Civil da EPUSP. São Paulo, 1987. 17 p.

CASTELLANOS, N. *et al.* Performance under sulfate attack of concrete added with fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) and metakaolin (MK). **Ingeniería e Investigación**, v. 33, n. 1, p. 18-22, 2013.

CASTELLANOS, N. *et al.* Resistance of blended concrete containing an industrial petrochemical residue to chloride ion penetration and carbonation. **Ingeniería e Investigación**, v. 34, n. 1, p. 11-16, 2014.

CASTELLANOS, N. **Estudio en estado fresco y endurecido de concretos Adicionados con catalizador de craqueo catalítico Usado (FCC)**. Tese de Doutorado. Universidad Nacional de Colombia. 2014.

CASTELLOTE, L., et al. Chemical changes and phase analysis of OPC slurries carbonated at different CO₂ concentrations, **Materials and Structures**. v. 42, n. 4, p. 515-525, 2009.

CERQUEIRA, H. *et al.* Deactivation of FCC catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 292, p. 1-13, 2008.

CHAN, X. Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. **Cement and Concrete Composites**, v.21, p. 293-300, 1999.

CHEN, H. *et al.* Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement and concrete composites**, v. 26, n. 6, p. 657-664, 2004.

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

CIZER, Ö. *et al.* Crystal morphology of the precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. In: **2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering**. University of Rome, p. 149-158, 2008.

COLLIER, N. C. Transition and decomposition temperatures of cement phases—a collection of thermal analysis data. **Ceramics-Silikaty**, v. 60, n. 4, 2016.

CONNER, J. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. **Van Nostrand Reinhold, New York**, v. 692, n. 1990, p. 335, 1990.

CORDEIRO, C.S et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA, B. *et al.* Carbonation in oil well Portland cement: Influence of hydration time prior to contact with CO₂. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 252-260, 2018.

COSTA, B. **Ataque corrosivo ao cimento Portland petrolífero classe G: estudos sobre os efeitos da carbonatação**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

COSTA, C; GEADA, R. Efeito da incorporação de resíduo da indústria petrolífera nas propriedades mecânicas de argamassas. In: **IV Congresso Português de Argamassas e ETICS Coimbra**. APFAC, 2012.

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

DA CUNHA, A. *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.

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

DE WEERDT, K. *et al.* Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196-202, 2015.

DE WEERDT, K.; JUSTNES, H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 215-222, 2015.

DE WEERDT, K.; LOTHENBACH, B.; GEIKER, M. R. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 80-89, 2019.

DE WEERDT, K. *et al.* Towards the understanding of chloride profiles in marine exposed concrete, impact of leaching and moisture content. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 418-431, 2016.

DINNEBIER, R.; BILLINGE, S. **Powder diffraction: theory and practice**. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK. 2008.

DOMINGO, C. *et al.* Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media. **Journal of Crystal Growth**, v. 271, n. 1-2, p. 268-273, 2004

DUGUID, A. *et al.* **The effect of CO₂ sequestration on oil well cements**. Princeton Environmental Institute, The Princeton papers at Vancouver GHGT-7, 2004.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of materials science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

DWECK, J. *et al.* Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, n. 1-2, p. 105-113, 2000.

DWECK, J. *et al.* Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement slurries and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n.3, p.1481–1490, 2013.

DWECK, J. *et al.* 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.

DWECK, J. *et al.* Thermogravimetry on calcined mass basis—hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 85, 2009.

EINSTEIN, L. **Leonardo Da Vinci Thoughts On Art and Life**. World public library edition. 1906.

ELKHADIRI, I.; PUERTAS, F. The effect of curing temperature on sulphate-resistant cement hydration and strength. **Construction and building materials**, v. 22, n. 7, p. 1331-1341, 2008.

EMOTO, T.; BIER, T. Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, v.37, n.5, p. 647-654, 2007.

ERGENÇ, D.; FORT, R. Accelerating carbonation in lime-based mortar in high CO₂ environments. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 314-325, 2018.

ESCALANTE-GARCIA, J.; SHARP, J. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 9, p. 1245-1257, 1998.

FAJARDO, B. **Aproveitamento de dois resíduos industriais – Pó do corte do granito e do Catalisador do craqueamento do petróleo - na fabricação de elementos construtivos estruturais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FARAH, E. *et al.* Supercritical carbonation of calcareous composites: Influence of curing. **Cement and Concrete Composites**, v. 43, p. 48–53, 2013.

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.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. In: Occasional papers of the geological institute of hungary, Vol 213, Budapest, 2011.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

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

GARCÉS P. *et al.* Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 3, p. 105–111, 2011.

GARCIA, L.; CRUZ, R.; BRAGANCA, S. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. **Cerâmica**. vol. 55, n. 334, p. 145-150, 2009.

GARCÍA-GONZÁLEZ C. *et al.* Porosity and water permeability study of supercritically carbonated cement slurries involving mineral additions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.46, 2007.

GARCÍA-GONZÁLEZ C. *et al.* Modification of composition and microstructure of Portland cement slurries as a result of natural and supercritical carbonate

procedures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 45, n.14, p 4985-4992, 2006.

GARCÍA-GONZÁLEZ C. *et al.* New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement slurries. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43 n.3, p.500–509, 2008.

GARDOLINSKI, J. *et al.* Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, 2003

GARNIER, A. *et al.* CO₂-Induced Changes in Oilwell Cements Under Downhole Conditions: First Experimental Results. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2010.

GENOVÉS, V. *et al.* Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulphate attack of cement-based materials. **Materials & Design**, v. 125, p. 46-54, 2017.

GERBER, Mark A. *et al.* **Regeneration of hydrotreating and FCC catalysts**. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 1999.

GOBBO, L. **Os compostos do Clínquer Portland: sua caracterização por difração de raio-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOBBO, L. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) Universidade de São Paulo, 2009.

GOBERIS, S. Y; SHTUOPIS, A. Heat-resistant concretes containing spent catalyst of petroleum refining. **Refractories and industrial ceramics**, v. 38, n. 1, p. 23-26, 1997.

GÓMEZ, E. **El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (fcc) como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universitat Politècnica de València, València, 2007.

GÓMEZ, M. **Viabilidad científica, técnica y medioambiental del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2015.

GONÇALVES, J.; TOLEDO FILHO, R.; FAIRBAIRN, E. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, v. 6, n. 4, p. 83-94, 2006.

GOÑI, S. *et al.* Cement & Concrete Composites Decalcification of activated paper sludge – Fly ash-Portland cement blended slurries in pure water. **Cement & Concrete Composites**, v. 40, p. 1–6, 2013.

GONZALEZ, M. *et al.* Removal and cementitious immobilization of heavy metals: chromium capture by zeolite-hybridized materials obtained from spent fluid cracking catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 187-190, 2015.

GRISHCHENKO, R. , EMELINA, A., MAKAROV, P. Thermodynamic Properties and Thermal Behavior of Friedel's Salt. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 74–79, 2013.

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

GUSTAFSSON, M; FRANZÉN, L. Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, SW Sweden. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 6, p. 977-989, 1996.

H.G.v. Oss, U.S. **Geological Survey, mineral commodity summaries — cement**, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2011-cemen.pdf>, 2011.

HABIB, M. *et al.* Immobilization of heavy metals in cementitious matrices. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 263-269, 2012.

HARSHADA, P. *et al.* Deterioration of concrete in marine structure. **Imperial Journal of Interdisciplinary Research**, v.3, p. 199-209, 2017.

HEWLETT, P. (Edit.). **Lea's chemistry of cement and concrete**. Butterworth-Heinemann, 1998.

HIDALGO, A. *et al.* Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 3101–3111. 2007.

HOSSAIN, K.; EASA, S.; LACHEMI, M. Evaluation of the effect of marine salts on urban built infrastructure. **Building and Environment**, v. 44, n. 4, p. 713-722, 2009.

HSU, Kung-Chung *et al.* Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 12, p. 1815-1820, 2001.

HSU, W. *et al.* Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars. **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, p. 1815–1820, 2001.

ILESANMI, O. *et al.* Long-term Wellbore Isolation In A Corrosive Environment. In: **SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference & Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2013.

IPCC. **Carbon Dioxide Capture and Storage (SRCCS)**. The Edinburgh Building Shaftesbury Road, Cambridge CB2 2RU ENGLAND: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/srccs/>>.

IZQUIERDO, S. *et al.* Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura. **Revista ingeniería de construcción**, v.28, n. 2, p.141-154, 2013.

IZQUIERDO, S. *et al.* Durabilidad de morteros adicionados con FCC expuestos a sulfato de magnesio y sulfato de sódio. **Revista Ingeniería de construcción**, v.31, n. 3, p.183-190, 2016.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. Hydratation of Portland cement. In BARNES, P.(Ed.). **Structure and Performance of Cement**. Essex: Applied Science Publishers, pág 237-318, 1983.

JENNINGS, H. *et al.* **The modelling of microstructure and its potential for studying transport properties and durability**. Ed Springer Science Business Media Dordrech, 1996.

JUPE, A. *et al.* Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**, v.38, n.5, p 660-666, 2008.

KADRI, E.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. **ACI Materials Journal**, v. 99, n.3, p. 138-142, 2002.

KJELLEN, K. *et al.* Pore structure of plain cements slurries hydrated at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 927-933, 1990.

KJELLEN, K.; DETWILER, R. Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, , v.22, n. 1, p. 112-120, 1992.

KUTCHKO, B. *et al.* Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 4787-4792, 2007.

LANGE, L. *et al.* The influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes. **Waste Manage**, v.16, n. 8, p. 759-756, 1996.

LANNEGRAND, R.; RAMOS, G.; TALERO, R. Estado Del Conocimiento Sobre La Sal de Friedel. **Materiales de Construcción**, v. 51, n. 262, p. 63–71, 2001.

LÉCOLIER, E. *et al.* Durability of Hardened Portland Cement Paste used for Oilwell Cementing. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, 3, p. 335-345, 2007.

LEMOS, M. *et al.* A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 573-584, 2017.

LEMOS, M. **Solidificação e estabilização da fração de finos de catalisador gasto de uma unidade de FCC**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

- LESTI, M. *et al.* CO₂ stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. **Cement and Concrete Research**, v.45, p.45–54, 2013.
- LI, G.; TIAN, F.; REN, C. Salt Spray Testing on the Chloride Resistance of Jointed Concrete. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, v. 17, n. 1, p. 141-148, 2018.
- LIMA, M. G. DE; MORELLI, F. **Caracterização da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto**. São José dos Campos: Divisão de Infra-Estrutura Aeronáutica - ITA, 2004.
- LIN, K. *et al.* Characteristics of waste catalyst reused as latent hydraulic materials. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.32, n.1, p.94-98. 2011.
- LIN, K. *et al.* Hydration Characteristics of Waste Catalysts Used as Pozzolanic Materials. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n.1, p. 94-98. 2013.
- LIN, K. *et al.* Recycling of spent catalyst and waste sludge from industry to substitute raw materials in the preparation of Portland cement clinker. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 5, p. 251–257, 2017.
- LIU, C., YU, Y., ZHAO, H. Hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorous. **Fuel Process Technology**. 86, 449–460. 2004
- LIU, C. *et al.* Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 145-150, 2004.
- LÓPEZ, A.; **Reutilización del catalizador gastado de craqueo catalítico fluidizado de la Refinería Esmeraldas como agregado para el hormigón**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil). Quito: UCE. 2017
- LOTTHENBACH, B. *et al.* Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.1-18, 2008.
- LOTTHENBACH, B.; *et al.* Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement slurries. **Cement and Concrete research**, v. 37, n. 4, p. 483-491, 2007.
- LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1725-1732, 2004.
- MACIEL, E. **Avaliação da lixiviação de cromo em monólito de concreto por imersão e irrigação**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.
- MARAFI, M.; STANISLAUS, A. **Options and processes for spent catalyst handling and utilization**. **Journal of hazardous materials**, v. 101 (2), p. 123-132, 2003.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Studies on recycling and utilization of spent catalysts: Preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 3-4, p. 199-206, 2007.

MARTINEZ, L. **Nuevas aportaciones em El desarrollo de materiales cementantes com resíduo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)**. 2007, Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2007.

MÉDUCIN, F. *et al.* Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 631-638, 2007.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. **Concreto: Microestrutura, propriedades em materiais**. São Paulo: IBRACON, ed. 3, 674p. 2008.

MEIRA, G. *et al.* Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone—relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete. **Cement and concrete Composites**, v. 29, n. 9, p. 667-676, 2007.

MEIRA, G. *et al.* Durability of concrete structures in marine atmosphere zones—The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 6, p. 427-435, 2010.

MEIRA, G. R. *et al.* Modelling sea-salt transport and deposition in marine atmosphere zone—A tool for corrosion studies. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2724-2731, 2008.

MEIRA, G. R. *et al.* Vertical distribution of marine aerosol salinity in a Brazilian coastal area—The influence of wind speed and the impact on chloride accumulation into concrete. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 287-296, 2017.

MELO, S. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Geotécnia, Mecânica das Estruturas e Construção Civil, Universidade Federal de Goiás. 2010.

MONCMANOVÁ, A. **Environmental deterioration of materials**. WIT Press, 2007.

MONZÓ, J. *et al.* **Reusing of spent fcc catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes**. In International RILEM conference on the use of recycled materials in building and structures, p. 1008-1016, 2004.

MORALES, G.; CAMPOS, A.; FAGANELLO, A. A ação do fogo sobre os componentes do concreto. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32, n. 1, p. 47-55, 2011.

MOROZOV, Y. *et al.* Chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in spent fluid cracking catalyst modified mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 1-7, 2013.

NELSON, E. **Well Cementing**. Houston: Schlumberger Educational Services, 487p., 1990.

NEVES, R. *et al.* Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 308-314, 2015.

NEVILLE A. **Properties of concrete**. New York: John Wiley & Sons; 2012.

NORDBOTTEN, J. *et al.* Semianalytical Solution for CO₂ Leakage through an Abandoned Well. **Environmental Science Technology**, v.39, p. 602-611, 2005.

OMOSEBI, O. **Mechanical Degradation of Well Cement in HPHT Acidic Environment: Experimental Studies and Mathematical Modeling** (Ph.D. Dissertation). University of Oklahoma. Oklahoma, 2016.

ONAN D. Effects of Supercritical Carbon Dioxide on Well Cements. **Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference**, Society of Petroleum Engineers of AIME, Midland, Texas, 1984.

ORTIZ R. **Degradação por CO₂ da pasta de cimento classe g nas interfaces com o aço e a rocha arenito em condições de armazenamento geológico de carbono**. 2012. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2012.

PACEWSKA, B. *et al.* Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. **Thermochimica Acta**, v. 322, n. 2, p. 175–181, 1998.

PACEWSKA, B. *et al.* Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p.71-78, 2000a.

PACEWSKA, B.; BUKOWSKA, M.; WILIŃSKA, I. Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 1, p. 257-264, 2000b.

PACEWSKA B. *et al.* 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, 2002a.

PACEWSKA, B. *et al.* Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1823-1830, 2002b.

PACEWSKA, B. *et al.* An attempt to improve the pozzolanic Activity of waste aluminosilicate Catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, n. 1 p.133-142, 2004.

PACEWSKA, B. *et al.* Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 61–66, 2009.

PACEWSKA, B. *et al.* Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 105, n. 1, p. 129-140, 2011.

PACEWSKA, B. *et al.* Early hydration of calcium aluminate cement blended with spent FCC catalyst at two temperatures. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 844-850, 2013.

PAIXÃO, J. **Diagnóstico dos resíduos sólidos industriais**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. 2012.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004.

PAULETTI, C. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de previsão**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2009.

PAYÁ J. *et al.* Comparisons among magnetic and non magnetic fly ash fractions: Strength development of cement fly ash mortars, **Waste Management**. v. 16, p.119-124, 1996.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. 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, p. 1773-1779, 1999.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. 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.

PAYÁ, J. *et al.* Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R- Portland cement slurries. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 4, p. 603-609, 2003a.

PAYÁ, J.; *et al.* Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue. Thermogravimetric analysis studies on PC3R-lime slurries. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p.1085-1091, 2003b.

PAYÁ, J.; *et al.* The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime slurries. **Advances in Cement Research**, 19, n.1, p. 9-16, 2007

PAYÁ, J. *et al.* Pozzolanic reaction rate of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in cement slurries. **Advances in Cement Research**, v. 25 n. 2, p.112–118, 2013.

PAYÁ, J. *et al.* Studies on the behaviour of different spent fluidized-bed catalytic cracking catalysts on Portland cement. **Materiales de Construcción**, v. 59, n. 296, p. 37-52, 2009a.

- PEDROSO, A. **Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de craqueamento petroquímico para fabricação de blocos cerâmicos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciência dos materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2012.
- PEIYU, Y. *et al.* Microstructure Formation and Degradation Mechanism of Cementitious Plugging Agent Slurries. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science**, v. 22, n.1, p. 61-65, 2007
- PHUNG Q. *et al.*, Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement slurries under controlled CO₂ pressure conditions, **Construction and Building Materials**. v.82 p.376-390, 2015.
- PHUNG, Q. *et al.* Modelling the carbonation of cement slurries under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport, **Construction and Building Materials**. v. 114 p. 333–351, 2016.
- PINTO, C. *et al.* 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.
- PURNELL, P. *et al.* Super-critical carbonation of glass fibre reinforced cement Part 2: Microstructural observation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 11, p. 1105-1112, 2001.
- QIAO, C. *et al.* Damage in cement slurries exposed to MgCl₂ solutions. **Materials and Structures**, v. 51, n. 3, p. 74, 2018 a.
- QIAO, C. *et al.* Damage in cement slurries exposed to NaCl solutions. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 120-127, 2018 b.
- QUARCIONI, V. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland- Estudo em pasta**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- RAMACHANDRAN, V. *et al.* **Handbook of thermal analysis of construction materials**. William Andrew, 2002.
- RATTANASAK, U.; JATURAPITAKKUL, C.; SUDAPRASERT, T. Compressive strength and heavy metal leaching behaviour of mortars containing spent catalyst. **Waste management & research**, v. 19, n. 5, p. 456-464, 2001.
- RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- RIMMELÉ, G. *et al.* Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8-9, p. 1038-1048, 2008.
- ROCHA, C. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. 2015.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RODRIGUEZ, E. *et al.* Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, v.109, n.2, p. 493-502, 2013.

RUDŽIONIS, Ž.; GRIGALIŪNAS, P.; VAIČIUKYNIENĖ, D. The Influence of Zeolitic Spent Refinery Admixture on the Rheological and Technological Properties of Steel Fiber Reinforced Self-Compacting Concrete. **International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering**, v8, n.1, p. 43-50, 2014.

SABIRZYANOV A. *et al.* Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v.37, n.1, p.51–53, 2002.

SADEGHBEIGI, R.; **Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**, 2 ed., Houston. TX, Gulf Publishing Company, 2012.

ŠAVIJA, B., LUKOVIĆ, M. Carbonation of cement paste: understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 285-301, 2016.

SANDBERG, P. **Durability of concrete in saline environment**. Publicado por: Cementa Danderyd Sweden, p. 206, 1996.

SANTHANAM, M. **Studies on sulfate attack: mechanisms, test methods, and modeling**. 2001. Tese (Doutorado) - Purdue University, 2001.

SANTRA, A. *et al.* **Reaction of CO₂ with Portland cement at Downhole Conditions and the Role of Pozzolanic Supplements**. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, v. 3, n. 1, p.1–9, 2009.

SANTOS, C. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SCHERER, G. *et al.* New methods to measure liquid permeability in porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 386- 397, 2007.

SEATTA V. *et al.* The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 23 n. 4, p. 761–72, 1993.

SHARP, J. Surely we know all about cement—don't we?. **Advances in applied ceramics**, v. 105, n. 4, p. 162-174, 2006.

SHORT N. *et al.* Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement slurries. **Journal of Materials Science**, v.36, n.1, p.35–41, 2001

SHORT, N. *et al.* Preliminary investigations of the phase composition and fine pore structure of super-critically carbonated cement slurries. **Journal of Materials Science**, v. 39 n. 18, p. 5683–5687, 2004.

SILVA *et al.* Avaliação da temperatura e da pressão na carbonatação de pastas de cimento contendo resíduo catalítico de UFCC em condições supercríticas. **23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2018.

SILVA, A. **Degradação de pastas para cimentação de poços de petróleo expostas ao CO₂ supercrítico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) - Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

SILVA, F. *et al.* Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120, n. 2, p. 1089–1098, 2015.

SILVA, F., *et al.* Consumption of calcium hydroxide and formation of C – S – H in cement slurries Influence of the addition of a spent FCC catalyst (Ecat). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116 p. 287–293, 2013.

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

SONG, H.; LEE, C.; ANN, K. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 2, p. 113-121, 2008.

SORIANO, L. *et al.* Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 41-48, 2013.

SORIANO, L. *et al.* Use of high-resolution thermogravimetric analysis (HRTG) technique in spent FCC catalyst/Portland cement slurries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 3, p. 1511-1517, 2015.

SOUZA, R. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos- método de ensaio acelerado**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SOUZA, V.; RIPPER, T. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto**. 1. ed. São Paulo, 1998.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. **Journal of hazardous materials**, v. 90, n. 2, p. 169-188, 2002.

STEPKOWSKA, E. *et al.* Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 73, n. 1, p. 247-269, 2003.

STRUBINGER, A; MORALES, F.; APONTE, K. Riesgo ambiental y uso de catalizador gastado de fcc en mezclas de morteros. **Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela**, v. 29, n. 4, p. 93-106, 2014a.

SU, N. *et al.* Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773–1783, 2000.

TAHA, R. *et al.* Recycling of waste spent catalyst in road construction and masonry blocks. **Journal of Hazardous Materials**. v.122-127, n.30, p. 229-230, 2012.

TALERO, R. Synergic Effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC, co-precipitating in a common chlorides solution: Part II: demonstration, fundamentals and justification. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 3, p. 1139-1158, 2012.

TASHIMA, M. *et al.* Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, v.108, p. 833-839, 2013.

TAYLOR, H. **Cement Chemistry**. 2nd ed. London: Thomas Telford TETTENHORST, R.; HOFMANN, D. A. Crystal chemistry of boehmite. *Clays and Clays Minerals*, v. 28, n. 5, p. 373, 1997.

TOBY, B.; VON DREELE, R. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013.

TSENG, Y. *et al.* 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.

URBONAS, L. *et al.* Effect of carbonation in supercritical CO_2 on the properties of hardened cement paste of different alkalinity. **Construction and Building Materials**, v.123, p. 704–711, 2016.

URBONAS, L.; HEINZ, D. Einfluss der beschleunigten Carbonatisierung mit überkritischem CO_2 auf die Eigenschaften von Zementstein. **Centrum Baustoffe und Materialprüfung**, v. 24, 2011.

VAIČIUKYNIENĖ, D. *et al.* Purified waste FCC catalyst as a cement replacement material. **Ceramics–Silikáty**, v. 59, n. 2, p. 103-108, 2015.

VAN GERVEN, T.; *et al.* Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metal mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 149-156, 2004.

VELÁZQUEZ, S. *et al.* 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.

VELÁZQUEZ, S. *et al.* Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst / fly ash mixtures in Portland cement slurries. **Thermochemica Acta**, v. 632, p. 29–36, 2016.

VERBA, C. **Potential Impacts of Formation Waters on the Integrity of Class H Cement and Reservoir Rock in Carbon (Co-) Sequestration Settings**. 2013. Tese (Doutorado em Geociências) - University of Oregon, Oregon, 2013.

VILASBOAS, J.; MACHADO, S. An attempt to classify environmental aggressiveness in the city of Salvador-BA. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 3, n. 2, p. 219-247, 2010.

WALLENSTEIN, D. et al. Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals. **Applied Catalysis A: General**. v. 204, p. 89–106, 2000.

WILIŃSKA, I; PACEWSKA, B. Calorimetric and thermal analysis studies on the influence of waste aluminosilicate catalyst on the hydration of fly ash–cement paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 116 p. 689-697, 2014.

WU, J.; *et al.* The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement slurries and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 2, p. 245-253, 2003.

YEN, D. *et al.* Subproductos del fraccionamiento catalítico del petróleo: características, actividad puzolánica y su efecto en las propiedades del mortero. **Cemento Hormigón**, n. 850, p. 18-25, 2003.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 1995.

YU, Z. *et al.* Accelerated simulation of chloride ingress into concrete under drying–wetting alternation condition chloride environment. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 205-213, 2015.

YUE, Y. et al. Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 306-314, 2018.

ZAMPIERI, V. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**.1989. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

ZORNOZA, E. *et al.* Accelerated carbonation of cement slurries partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). **Cement and Concrete Composites**, v.31, n. 2, p.134–8, 2009a.

ZORNOZA, E *et al.* The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1323-1328, 2009b.

APÊNDICE A- Quantitativo dos materiais para produção de pastas de cimento G + Ecat

Quadro 12. Quantitativo de materiais para produção de pastas com Cimento G

Teor de Ecat	Ensaio	CP (cm ³)	Quant.	Cimento G (g)	Água (g)	Ecat (g)
0%	R. flexão e R. compressão	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
	R. flexão e R. compressão após respingos de maré	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
10%	R. flexão e R. compressão	(4x4x16)	4	1215,00	607,50	135,00
	R. flexão e R. compressão após respingos de maré	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
15%	R. flexão e R. compressão	(4x4x16)	4	1147,50	607,50	202,50
	R. flexão e R. compressão após respingos de maré	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
20%	R. flexão e R. compressão	(4x4x16)	4	1080,00	607,50	270,00
	R. flexão e R. compressão após respingos de maré	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
30%	R. flexão e R. compressão	(4x4x16)	4	945,00	405,00	607,50
	R. flexão e R. compressão após respingos de maré	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00

O volume produzido foi superior (20%) ao necessário para o preenchimento das 4 formas, devido à perda de materiais durante o processo que ficam aderidas a cuba do misturado ou a pá ou a possíveis perdas durante o processo. Relação água/aglomerante fixa em 0,45. Massa específica do cimento- 3,146 g/cm³ ; Massa Específica do Ecat- 2,801 g/cm³

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 13. Quantitativo de materiais para produção de pastas com Cimento CPV-ARI RS.

Teor de Ecat	Ensaio	Quant.	CP (cm ³)	Quant. Por mistura	Cimento CPV-ARI RS (g)	Água (g)	Ecat (g)
0%	7, 14 e 28 dias em cura T-Amb. (Ref) ou T- 40 °C	24	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
	Mecânico após névoa salina	4	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
15%	7, 14 e 28 dias em cura T-Amb. (Ref) ou T- 40 °C	24	(4x4x16)	4	1147,50	607,50	202,50
	Mecânico após névoa salina	42	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00
30%	7, 14 e 28 dias em cura T-Amb. (Ref) ou T- 40 °C	4	(4x4x16)	4	945,00	405,00	607,50
	Mecânico após névoa salina	4	(4x4x16)	4	1350,00	607,50	0,00

O volume produzido foi superior (20%) ao necessário para o preenchimento das 4 formas, devido a perda de materiais durante o processo que ficam aderidas a cuba do misturado ou a pá ou a possíveis perdas durante o processo. Relação água/aglomerante fixa em 0,45. Massa específica do cimento- 3,188 g/cm³ ; Massa Específica do Ecat- 2,801 g/cm³

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 14. Quantitativo de materiais para produção de pastas de cimento expostas à carbonatação em condições supercríticas.

Teor de Ecat	Ensaio	V necessário (cm ³)	V produzido (cm ³)	Cimento CPV (g)	Água (g)	Ecat (g)
0%	Carb.	600	610,94	800,00	360	0,00
15%	Carb.	600	616,14	680	360	120,00
30%	Carb.	600	621,34	560	360	240,00

Relação água/aglomerante fixa em 0,45.
 Massa específica do cimento-3,188 g/cm³
 Massa Específica do Ecat- 2,801 g/cm³

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 87. Informação do fabricante sobre a composição do cimento CPV-ARI RS



Fonte: Próprio Autor, 2019.

APÊNDICE B- Resultados dos ensaios das pastas com cimento G + Ecat

Tabela 21. Resultados de resistência à compressão e à tração na flexão de pastas com Ecat e Cimento G antes e após ataque com respingos de maré.

TRATAMENTO	CP Teor de Ecat	Fc (MPa)				
		0%	10%	15%	20%	30%
Resistência à compressão Referência	CP 01	34,037	34,037	34,037	34,037	34,037
	CP 02	34,931	34,931	34,931	34,931	34,931
	CP 03	30,304	30,304	30,304	30,304	30,304
	CP 04	31,066	31,066	31,066	31,066	31,066
	Média	32,58	32,58	32,58	32,58	32,58
	D.P.	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
	C.V.	6,89	6,89	6,89	6,89	6,89
Resistência à compressão após respingos de maré	CP 01	25,803	25,803	25,803	25,803	25,803
	CP 02	25,804	25,804	25,804	25,804	25,804
	CP 03	25,955	25,955	25,955	25,955	25,955
	CP 04	21,207	21,207	21,207	21,207	21,207
	Média	24,692	24,692	24,692	24,692	24,692
	D.P.	2,32	2,32	2,32	2,32	2,32
	C.V.	9,41	9,41	9,41	9,41	9,41
Resistência à tração na flexão Referência	CP 01	8,268	9,011	7,330	7,809	8,079
	CP 02	8,084	7,996	8,707	7,481	7,870
	CP 03	8,177	-	-	-	8,278
	CP 04	8,143	8,50	8,02	7,645	8,076
	Média	0,101	0,71	0,97	0,232	0,204
	D.P.	1,239	8,36	12,14	3,034	2,526
	C.V.	8,268	9,011	7,330	7,809	8,079
Resistência à tração na flexão após respingos de maré	CP 01	9,593	4,11	4,351	3,999	2,391
	CP 02	8,660	3,898	4,678	4,165	2,702
	CP 03	-	-	-	-	-
	CP 04	9,130	4,000	4,510	4,082	2,55
	Média	0,66	0,15	0,2312	0,1174	0,22
	D.P.	7,23	3,74	5,1218	2,8755	8,64
	C.V.	0%	10%	15%	20%	30%

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Tabela 22. Variação dimensional dos corpos de prova de pastas com Ecat e cimento G antes e após névoa salina e aspensão direta da solução salina.

Teor de Ecat	DIM.	CP 01 ANT.	CP 01 DEP.	CP02 ANT.	CP02 DEP.	CP03 ANT.	CP03 DEP.	CP04 ANT.	CP04 DEP.
0%	COMP	160	160	160	161	160	160	160	160
	LARG	40	43	40	40	40	40	40	40
	ALTU	40	41	40	40	40	40	40	40
10%	COMP	160	160	160	160	160	160	160	160
	LARG	41	41,5	41	41,5	40	40	40	40
	ALTU	40	40	40	40	40	40	40	40
15%	COMP	160	161,5	160	161	160	161	160	160
	LARG	40	40	40	40	40	40	40	40
	ALTU	40	40	40	40	40	40	40	40
20%	COMP	160	160	159	160	160	160	160	160
	LARG	40	40	42	41,9	40	40	40	40
	ALT	41,5	41,9	40,9	41,9	42	42,5	42	43
30%	COMP	160	161	160	160	160	160	160	161
	LARG	42	42	40	42	42	42	40,7	41
	ALT	41,5	41,3	42	42	42	42	41	41

Fonte: Próprio Autor, 2019.

APÊNDICE C - Testes estatísticos resistência mecânica das pastas de cimento G + Ecat

Quadro 15. Teste ANOVA dos resultados de compressão axial de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após respingos de maré.

Efeito	SS	G.L.	MS	F	P	Significativo
Inter.	28252,89	1	28252,89	2932,97	0,00	Sim
Água do mar	308,06	1	308,06	31,98	0,00	Sim
Inter.	11330,28	1	11330,28	3169,40	0,00	Sim
Teor x Água do mar	74,76	4	18,69	5,23	0,01	Sim
Inter.	17230,68	1	17230,68	8860,63	0,00	Sim
Teor	208,49	4	52,12	26,80	0,00	Sim

Legenda: SS- soma dos quadrados; G.L.-Grau de liberdade, MS- média dos quadrados; F- fator-F, P- probabilidade.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

A soma dos quadrados totais, grau de liberdade, média dos quadrados podem ser obtidas pelas Equações (73-76):

$$SQT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n1} (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 \quad (69)$$

$$MS = \frac{SQT}{GL - 1} \quad (70)$$

$$ME = \frac{\sum_{j=1}^g (n_j - 1) * \text{variância}_j}{N - g} \quad (71)$$

$$F = \frac{QM_{trat}}{QM_{erro}} \quad (72)$$

Em que:

SQT- Soma dos quadrados totais;

y_{ij} - média das amostras;

\bar{y} -média global;

F- fator F;

N- quantidade total de dados;

GL- graus de liberdade;

Se MS for maior que F as variáveis são significativos nos resultados encontrados.

Quadro 16. Teste de Tukey: Classificação dos resultados de compressão axial de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após névoa salina e aspersão direta da solução salina.

Compressão referência			Compressão após ataque com AM		
Teor	Grupo Tukey	Média	Teor	Grupo Tukey	Média
30	B	24,86	20	B	20,56
20	B	26,01	15	a,b	23,19
15	A	31,47	10	a,b	24,13
0	A	32,08	0	A	24,69
10	A	32,33	30	A	26,43

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 17. ANOVA dos resultados dos ensaios de tração na flexão de pastas de cimento G sob influência do teor de Ecat após névoa salina e aspersão direta da solução salina.

Efeito	SS	G.L.	MS	F	P	Significativo
Inter.	1255,49	1	1255,49	448,42	0,00	Sim
Água do mar	78,20	1	78,20	27,93	0,00	Sim
Inter.	353,51	1	353,50	6165,53	0,00	Sim
Teor x Água do mar	75,06	4	18,76	327,28	0,00	Sim
Inter.	980,18	1	980,18	6061,16	0,00	Sim
Teor x Res. Tração	1,14	4	0,28	1,765	0,21	Não
Error	1,62	10	0,16			-

Legenda: SS- soma dos quadrados; G.L.-Grau de liberdade, MS- média dos quadrados; F- fator-F, P- probabilidade.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 18. Teste de Tukey: Classificação dos ensaios de tração na flexão de pastas de cimento G antes após névoa salina e aspersão direta da solução salina.

Tração referência			Tração após ataque com AM		
Teor	Grupo Tukey	Média	Teor	Grupo Tukey	Média
20	A	7,64	30	B	2,54
15	A	8,02	10	A	4,00
30	A	8,08	20	A	4,08
0	A	8,18	15	A	4,51
10	A	8,50	0	C	9,13

Fonte: Próprio Autor, 2019.

APÊNDICE D - Resultados de ensaios das pastas de cimento CPV-ARI RS + Ecat

Tabela 23. Resultados de resistência à compressão dos CPs de pastas com CPV-ARI RS e Ecat aos 7, 14 e 28 dias de cura à temperatura ambiente e térmica (40 °C).

TRATAMENTO	Teor de Ecat	Fc (MPa)		
		0%	15%	30%
7 d (Cura ambiente)	CP 01	25,792	22,421	17,789
	CP 02	22,943	20,019	18,894
	CP 03	23,704	22,916	18,470
	CP 04	22,581	22,591	19,634
	Média	23,76	21,99	18,697
	D.P.	1,44	1,33	0,77
	C.V.	6,05	6,04	4,13
14 d (Cura ambiente)	CP 01	23,151	23,557	20,203
	CP 02	22,998	22,483	17,569
	CP 03	23,212	24,237	20,794
	CP 04	23,681	22,854	18,768
	Média	23,26	23,26	19,33
	D.P.	0,30	0,74	1,45
	C.V.	1,28	3,17	7,51
28 d (Cura ambiente)	CP 01	38,879	37,100	44,755
	CP 02	37,288	40,344	47,745
	CP 03	40,130	41,886	45,029
	CP 04	37,525	38,188	48,758
	Média	38,460	39,380	46,572
	D.P.	1,320	2,147	1,986
	C.V.	3,430	5,452	4,265
7 d (Cura térmica)	CP 01	23,660	23,540	17,093
	CP 02	26,811	21,437	17,225
	CP 03	23,873	21,878	16,968
	CP 04	24,101	23,062	18,851
	Média	24,611	22,479	17,534
	D.P.	1,478	0,985	0,884
	C.V.	6,003	4,383	5,042
14 d (Cura térmica)	CP 01	30,885	29,097	25,388
	CP 02	30,133	30,103	26,492
	CP 03	31,292	34,534	25,503
	CP 04	30,764	-	25,352
	Média	30,769	31,245	25,684
	D.P.	0,480	2,893	0,543
	C.V.	1,560	9,258	2,113
28 d (Cura térmica)	CP 01	39,817	-	29,810
	CP 02	45,116	36,612	30,447
	CP 03	40,363	36,622	28,945
	CP 04	41,113	39,550	31,288
	Média	41,602	37,59	30,123
	D.P.	2,402	1,69	0,991
	C.V.	5,774	4,50	5,782

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Tabela 24. Resultados de resistência à compressão dos CPs de pastas com Cimento CPV-ARI e Ecat aos 7, 14 e 28 dias de cura à temperatura ambiente e térmica (40 °C).

TRATAMENTO	CP Teor de Ecat	Ft (MPa)		
		0%	15%	30%
7 d (Cura ambiente)	CP 01	6,182	5,382	4,402
	CP 02	6,608	4,779	5,056
	CP 03	5,840	-	-
	CP 04	-	-	-
	Média	6,210	5,081	4,729
	D.P.	0,385	0,426	0,462
	C.V.	6,196	8,393	9,779
14 d (Cura ambiente)	CP 01	7,094	7,319	6,634
	CP 02	7,587	7,918	6,065
	CP 03	6,427	7,612	-
	CP 04	*6,911	-	-
	Média	7,005	7,616	6,350
	D.P.	0,479	0,300	0,402
	C.V.	6,844	3,933	6,337
28 d (Cura ambiente)	CP 01	7,814	8,734	7,266
	CP 02	8,083	8,250	6,697
	CP 03	7,539	-	-
	CP 04	-	-	-
	Média	7,812	8,493	6,982
	D.P.	0,272	0,344	0,402
	C.V.	3,482	4,046	5,763
7 d (Cura térmica)	CP 01	5,997	5,420	5,640
	CP 02	6,172	4,813	5,720
	CP 03	-	5,620	5,560
	CP 04	-	-	-
	Média	6,085	5,284	5,372
	D.P.	0,124	0,420	0,470
	C.V.	2,034	7,953	8,757
14 d (Cura térmica)	CP 01	10,098	8,899	4,870
	CP 02	9,053	9,324	4,981
	CP 03	9,686	-	5,038
	CP 04	-	-	-
	Média	9,612	9,112	4,963
	D.P.	0,526	0,301	0,085
	C.V.	5,476	3,289	1,721
28 d (Cura térmica)	CP 01	7,814	8,734	7,266
	CP 02	8,083	8,250	6,697
	CP 03	7,539	-	-
	CP 04	-	-	-
	Média	6,990	8,195	5,527
	D.P.	0,145	0,062	0,335
	C.V.	2,074	0,751	6,064

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Tabela 25. Resultados de resistência à compressão e à tração na flexão de pastas Cimento CPV-ARI RS e Ecat aos 28 dias de cura à temperatura ambiente após 72 h de névoa salina.

TRATAMENTO	CP Teor de Ecat	Ft (MPa)		
		0%	15%	30%
Resistência à compressão após névoa salina	CP 01	35,337	34,840	34,621
	CP 02	35,298	35,644	34,762
	CP 03	35,431	34,497	35,099
	CP 04	33,654	33,438	36,702
	Média	33,379	33,992	34,134
	D.P.	2,266	2,763	1,974
	C.V.	6,787	8,129	5,782
	Resistência à tração na flexão após névoa salina	CP 01	2,773	2,960
CP 02		2,480	3,256	2,261
CP 03		2,806	3,425	2,374
CP 04		-	-	-
Média		2,686	3,214	2,187
D.P.		0,179	0,235	0,233
C.V.		6,680	7,324	10,653

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Tabela 26. Medições de dimensões e peso de pastas com Cimento CPV-ARI RS e Ecat aos 28 dias de cura à temperatura ambiente após 24h, 48h e 72 h de névoa salina.

Teor de Ecat	DIM.	REF	1 DIA	2 DIAS	3 DIAS	REF	1 DIA	2 DIAS	3 DIAS
			Média (cm)				Peso (g)		
0%	COMP	161,25	161,25	161,25	161,50	467,43	457,55	454,12	452,6
	LARG	40,00	40,00	40,25	40,75				
	ALTU	37,00	37,00	36,50	37,50				
0%	COMP	161,00	161,00	161,25	161,25	486,84	476,55	474,79	470,19
	LARG	40,75	40,75	41,00	40,75				
	ALTU	38,75	38,75	38,25	38,75				
0%	COMP	159,75	159,75	160,50	160,13	496,25	485,76	483,84	476,19
	LARG	40,00	40,00	40,50	40,25				
	ALTU	38,50	38,50	38,50	39,50				
0%	COMP	161,25	161,25	161,25	161,00	491,59	481,2	478,96	489,24
	LARG	40,00	40,00	40,00	40,25				
	ALTU	39,50	39,50	39,00	39,50				
15%	COMP	159,75	159,75	160,00	159,88	492,86	481,5	479,84	477,57
	LARG	40,50	40,50	40,75	40,25				
	ALTU	39,75	39,75	39,25	40,25				
15%	COMP	159,63	159,63	159,75	159,88	491,98	480,64	477,44	474,63
	LARG	40,25	40,25	40,00	40,50				
	ALTU	40,00	40,00	30,00	40,25				
15%	COMP	160,25	160,25	160,75	160,00	502,16	490,58	486,36	483,83
	LARG	41,00	41,00	40,75	41,00				
	ALTU	39,75	39,75	39,50	40,00				
15%	COMP	160,75	160,75	161,00	160,00	488,95	477,68	479,37	472,34
	LARG	40,00	40,00	39,75	41,00				
	ALTU	39,75	39,75	39,75	40,00				
30%	COMP	160,00	160,00	160,13	160,38	501,12	488,42	487,87	484,32
	LARG	40,25	40,25	39,75	40,50				
	ALTU	40,00	40,00	40,50	39,50				
30%	COMP	159,75	159,75	159,75	160,00	490,57	478,14	473,13	471,6
	LARG	40,50	40,50	40,50	40,25				
	ALTU	41,00	41,00	30,00	40,75				
30%	COMP	160,00	160,00	159,88	160,00	498,09	485,47	483	479,36
	LARG	40,75	40,75	40,75	40,75				
	ALTU	40,25	40,25	41,00	40,50				
30%	COMP	160,00	160,00	160,00	160,50	504,48	491,7	486,85	484,88
	LARG	40,50	40,50	40,25	40,25				
	ALTU	40,25	40,25	41,25	41,00				

Fonte: Próprio Autor, 2019.

APÊNDICE E - Testes estatísticos dos ensaios mecânicos de pastas de cimento CPV-ARI RS + Ecat

Quadro 19. Análise de variância (ANOVA) dos resultados do ensaio de compressão axial de pastas de cimento CPV-ARI RS: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.

Efeito	SS	G.L.	MS	F	P	Significativo
Inter.	73319,52	1	73319,52	15773,59	0,00	Sim
Teor	133,71	2	66,85	14,38	0,00	Sim
Idade	4223,12	2	2111,56	454,27	0,00	Sim
Cura	38,84	1	38,84	8,36	0,01	Sim
Ataque	90,51	1	90,51	19,47	0,00	Sim
Teor*Idade	170,62	4	42,65	9,18	0,00	Sim
Teor*Cura	129,54	2	64,77	13,93	0,00	Sim
Idade*Cura	474,83	2	237,42	51,08	0,00	Sim
Teor*Ataque	20,36	2	10,18	2,19	0,12	Não
Teor*Idade* Cura	161,34	4	40,33	8,68	0,00	Sim

Legenda: SS- soma dos quadrados; G.L.-Grau de liberdade, MS- média dos quadrados; F- fator-F, P- probabilidade.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 20. Teste Tukey de pastas de cimento CPV-ARI RS em relação à resistência à compressão: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.

Teor vs Idade vs Cura											
Teor	Idade	Cura	Grupo Tukey								Média
30	7	Term	A								17,53
30	7	Amb	A	B							18,70
30	14	Amb	A	B	C						19,33
15	7	Amb	A	B	C	D					21,99
15	7	Term	A	B	C	D					22,48
0	14	Amb		B	C	D					23,26
15	14	Amb		B	C	D					23,28
0	7	Amb		B	C	D					23,75
0	7	Term			C	D					24,61
30	14	Term				D	E				25,68
0	14	Term					E	F			30,74
15	14	Term						F			31,24
30	28	Term						F	G		32,62
15	28	Term						F	G		34,36
0	28	Amb							G	I	36,69
15	28	Amb								H	36,99
30	28	Amb								H	40,93

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Quadro 21. Análise de variância (ANOVA) dos resultados do ensaio de tração na flexão de pastas de cimento CPV-ARI RS: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.

Effect	SS	G.L.	MS	F	P	Significativo
Inter.	2477,779	1	2477,779	19566,60	0,00	Sim
Teor	29,816	2	14,908	117,73	0,00	Sim
Idade	39,737	2	19,869	156,90	0,00	Sim
Cura	23,858	1	23,858	188,40	0,00	Sim
Ataque	125,489	1	125,489	990,96	0,00	Sim
Teor*Idade	14,190	4	3,548	28,01	0,00	Sim
Teor*Cura	3,931	2	1,965	15,52	0,00	Sim
Idade*Cura	2,432	2	1,216	9,60	0,00	Sim
Teor*Ataque	0,055	2	0,027	0,22	0,80	Não
Teor*Idade*Cura	9,006	4	2,252	17,78	0,00	Sim

Legenda: SS- soma dos quadrados; G.L.-Grau de liberdade, MS- média dos quadrados; F- fator-F, P- probabilidade.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

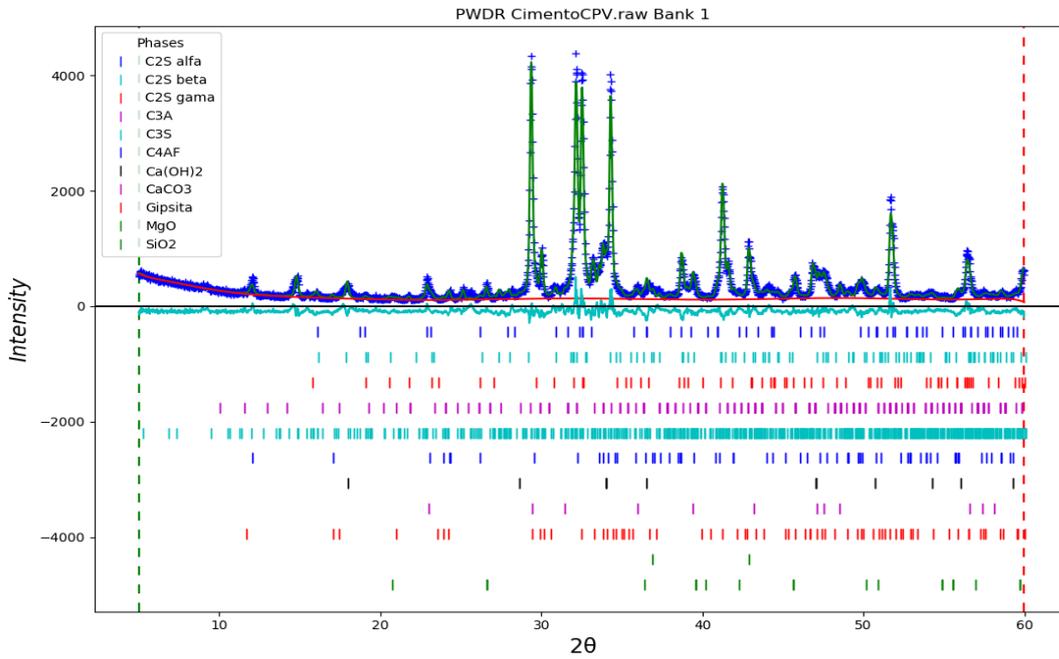
Quadro 22. Teste Tukey de pastas de cimento CPV-ARI RS em relação à resistência à tração na flexão: influência da idade, tipo de cura e teor de Ecat.

Teor vs Idade vs Cura												
Teor	Idade	Cura	Grupo Tukey								Média (MPa)	
30	28	Amb	A								4,58	
30	7	Amb	A								4,73	
30	14	Term	A	B							4,96	
15	7	Amb	A	B	C						5,08	
0	28	Amb	A	B	C						5,25	
15	7	Term	A	B	C	D					5,28	
30	7	Term	A	B	C	D					5,38	
15	28	Amb		B	C	D	E				5,85	
0	7	Term			C	D	E				6,08	
0	7	Amb				D	E	F			6,21	
30	14	Amb				D	E	F			6,35	
30	28	Term					E	F			6,50	
0	14	Amb						F	G		7,20	
15	14	Amb							G	H	7,62	
0	28	Term							G	H	7,81	
15	28	Term								H	I	8,39
15	14	Term									I	9,11

Fonte: Próprio Autor, 2019.

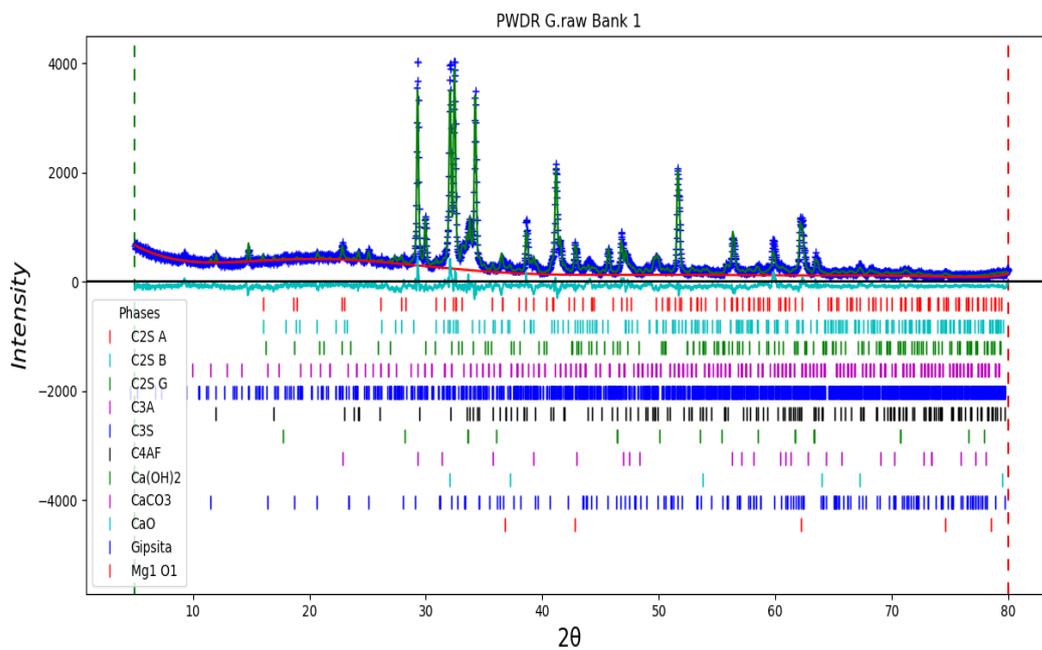
APÊNDICE F- Resultados de refinamento *Rietveld*

Figura 88. Gráfico oriundo do refinamento *Rietveld* do CPV-ARI (*Intensity*- intensidade).



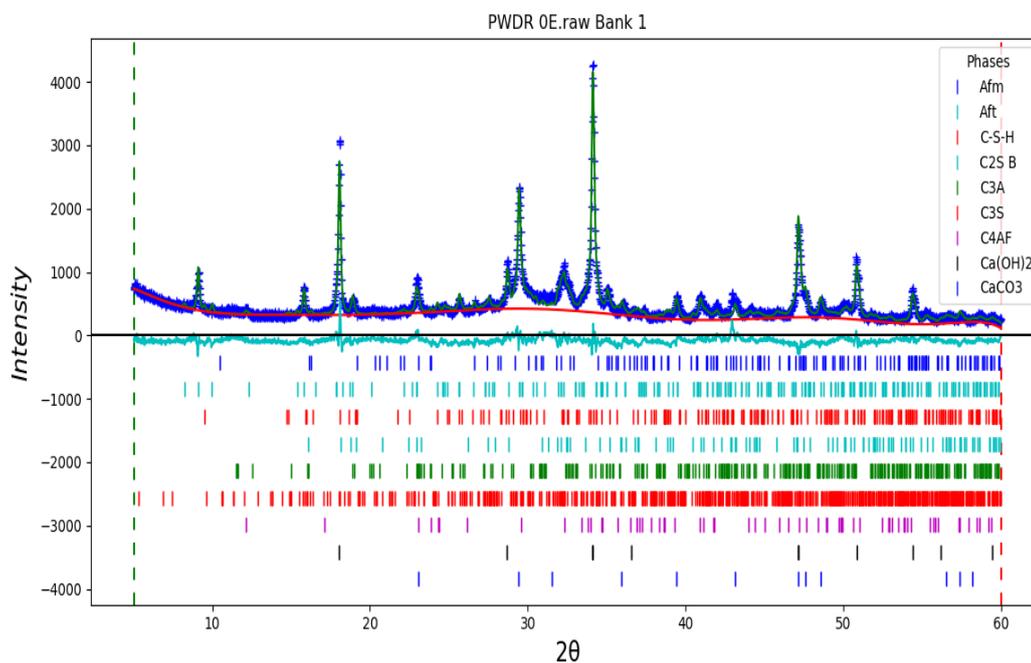
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 89. Gráfico oriundo do refinamento *Rietveld* do Cimento G (*Intensity*- intensidade).



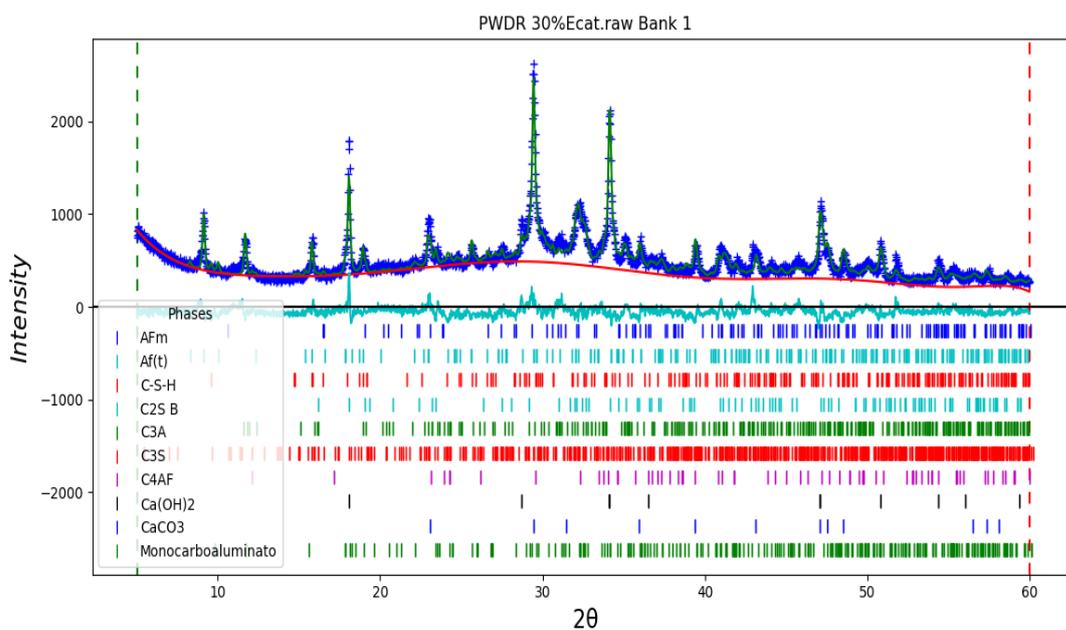
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 90. Gráfico oriundo do refinamento Rietveld da pasta com CPV-ARI e 0% de substituição da massa do cimento por Ecat após 28 dias de cura em temperatura ambiente (*Intensity*- intensidade).



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 91. Gráfico oriundo do refinamento *Rietveld* da pasta com CPV-ARI e 30% de substituição da massa do cimento por Ecat após 28 dias de cura em temperatura ambiente (*Intensity*- intensidade).



Fonte: Próprio Autor, 2019.