

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Construção Civil

Tiago Luiz da Costa

**Desempenho de Materiais Cimentícios Produzidos com
Poliétilenoglicol e Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo**

Belo Horizonte
2022

Tiago Luiz da Costa

**Desempenho de Materiais Cimentícios Produzidos com Polietilenoglicol e
Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Construção Civil

Orientadora: Prof.^a. Dra. Marys Lene Braga Almeida

Belo Horizonte

2022

C837d	<p>Costa, Tiago Luiz da. Desempenho de materiais cimentícios produzidos com polietilenoglicol e resíduo de catalisador da indústria de petróleo [recurso eletrônico] / Tiago Luiz da Costa. – 2022. 1 recurso online (113 f. : il., color.) : pdf.</p>
	<p>Orientadora: Marys Lene Braga Almeida.</p>
	<p>Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p>
	<p>Bibliografia: f. 102-113. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p>
	<p>1. Construção civil – Teses. 2. Concreto – Testes – Teses. 3. Cimento – Testes – Teses. 4. Polímeros – Testes – Teses. 5. Petróleo – Resíduos – Teses. 6. Sílica – Teses. 7. Alumina – Teses. I. Almeida, Marys Lene Braga. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 691(043)</p>

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Marcio Anderson de Andrade Gomes CRB/6 2812
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CONSTRUÇÃO CIVIL Nº 239 DO ALUNO **TIAGO LUIZ DA COSTA**.

Às quatorze horas do dia quinze de julho de dois mil e vinte e dois, reuniu-se, na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, a Comissão Examinadora de Dissertação de Mestrado, aprovada *ad referendum* pelo Coordenador do Curso de Mestrado em Construção Civil, Prof. Dr. Eduardo Chahud, para julgar, em exame final, o trabalho intitulado “DESEMPENHO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS PRODUZIDOS COM POLIETILENOGLICOL E RESÍDUO DE CATALISADOR DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO”, requisito final para a obtenção do Grau de MESTRE EM CONSTRUÇÃO CIVIL na área de: Tecnologia na Construção Civil. Abrindo a sessão, a Presidente da Comissão, **Profª. Dra. Marys Lene Braga Almeida**, após dar a conhecer aos presentes o teor das Normas Regulamentares do Trabalho Final, passou a palavra ao candidato para apresentação do seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores, com a respectiva defesa do candidato. Logo após, sem a participação do candidato na transmissão, houve o julgamento e expedição do resultado pela Comissão. Foram atribuídas as seguintes indicações:

PROFA. MARYS LENE BRAGA ALMEIDA (Orientadora)	(X) APROVADO () REPROVADO
PROFA. PAULA BAMBERG	(X) APROVADO () REPROVADO
PROFA. MÔNICA MARIA DE ABREU M. SCHVARTZMAN	(X) APROVADO () REPROVADO
PROFA. ELIANE AYRES	(X) APROVADO () REPROVADO

Pelas indicações dos membros acima, o candidato foi considerado Aprovado. Caso tenham sido sugeridas correções no trabalho, conforme pareceres anexos, o candidato terá o prazo máximo de 60 (sessenta) dias para efetuá-las e entregar a versão final da dissertação à Secretaria do Curso de Mestrado em Construção Civil. O resultado foi comunicado ao candidato pelo Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, a Presidente encerrou a transmissão e lavrou a presente ata, que será assinada por todos os membros participantes da Comissão Examinadora. Belo Horizonte, quinze de julho de dois mil e vinte e dois.

Assinaturas da Comissão:

Marys Lene Braga Almeida

mônica schvartzman

**Eduardo
Chahud**

Assinado de forma digital por Eduardo Chahud
Dados: 2023.02.16 08:15:10 -03'00'

Paula

Bamberg:59

962291615

Assinado de forma digital por Paula Bamberg:5962291615
Dados: 2022.07.19 14:37:48 -03'00'

Eliane Ayres

Prof. Dr. Eduardo Chahud / Profa. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
Coordenação do Curso de Mestrado em Construção Civil
ESCOLA DE ENGENHARIA/UFMG

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Prof^ª. Marys Lene Braga Almeida, pelo conhecimento compartilhado, pelo exemplo de ser humano competente e dedicado e pela disposição em sempre ajudar. Pelo acolhimento desse projeto, pela confiança depositada em meu potencial e orientação cuidadosa.

À querida aluna de graduação Laura Vaz, por compartilhar conhecimentos e pela disposição em sempre querer ajudar e aprender.

Ao Prof. Alamar Kasan Duarte, por ceder o seu laboratório e por acreditar no nosso projeto, e à equipe da empresa Refralab- Testes laboratoriais e industriais Ltda, localizada no município de Santa Luzia, que abdicaram de algumas horas de trabalho para nos ajudar e nos orientar nessa caminhada.

A todos do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção - UFMG, que de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

A Deus, por ter me proporcionado conhecer pessoas que me ajudaram ao longo dessa caminhada e por acolher meus sonhos e me ajudar em minhas escolhas. À minha família, pelo apoio dado para vencer mais essa batalha.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer.

RESUMO

A demanda de cimento Portland no mercado da construção civil faz com que ele seja o material industrializado mais consumido do mundo, com uma produção global anual cerca de 4,0 bilhões de toneladas, projetando um incremento de 4,5% por ano. Entre os processos produtivos da indústria cimenteira, os elevados índices de poluição consistem da extração do calcário, transporte de material e no forno de clínquerização onde é gerado um grande volume de gases. Neste cenário, o objetivo deste trabalho é investigar o uso de materiais não convencionais de baixo custo, facilmente obteníveis, utilizando tecnologias inovadoras na fabricação do concreto, com a proposta de melhorar a performance, durabilidade, redução de impacto ambiental e na possibilidade de preservar os recursos naturais. Sendo assim, na busca pela sustentabilidade e por materiais alternativos a serem usados na produção de concreto, investigou-se o uso do resíduo de catalisador de petróleo, como substituto parcial do cimento. O resíduo de catalisador de petróleo (RC), utilizado no estudo é um material fino, mesoporoso, de coloração acinzentada clara, com elevada área superficial específica e elevado volume de poros, constituído essencialmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e apresenta propriedades satisfatórias como material pozolânico de alta reatividade e fonte de aluminossilicato, que evidenciam um alto potencial de utilização na produção de concreto. Estudou-se também a adição de polietilenoglicol (PEG 400), uma vez que suas propriedades contribuem para maior retenção de água, favorecendo a cura do concreto. Foram produzidos corpos de prova com distintas dosagens, sendo a primeira com concreto convencional e as demais com PEG 400 (1,5%) e substituições de 2%, 5%, 10% e 20% de resíduo catalisador, em relação à massa total do cimento. Os corpos de prova foram imersos em uma solução aquosa de hidróxido de cálcio (CaOH) e de ácido clorídrico (HCl). Os efeitos das adições do polímero e resíduo foram investigados em termos de propriedades físicas, mecânicas, de durabilidade e morfológicas do concreto desenvolvido. Foram realizados experimentos para determinação da absorção de água por capilaridade e por imersão, do índice de vazios e das massas específicas, o índice de pozolanicidade do resíduo, bem como, ensaios de caracterização mecânica. Os resultados apontam que a amostra com PEG 400 apresentou uma maior consistência no estado fresco (130 mm) que os demais (120 mm) e, quanto maior a porcentagem de RC, maiores foram as taxas de absorção de água e do índice de vazios e menor foi a absorção por capilaridade. As amostras contendo 2% de RC e 1,5 % de PEG 400 obtiveram uma resistência média à compressão maior (15,67 MPa) que a amostra convencional (12,80 MPa). Para as amostras imersas em solução de HCl, quanto maior o teor de RC, maior o decréscimo de resistência mecânica. As imagens obtidas por meio do MEV constataram que as amostras contendo 2% de adição de RC são menos porosas que a amostra convencional. O desenvolvimento de concreto com materiais inovadores pode favorecer na redução dos impactos ambientais negativos da indústria do cimento e ainda, aprimorar propriedades ao produto.

Palavras-chave: Concreto. Polietilenoglicol. Resíduo de catalisador de petróleo.

ABSTRACT

The demand for Portland cement in the civil construction market makes it the most consumed industrialized material in the world, with an annual global production of around 4.0 billion t, projecting an increase of 4.5% per year. Among the production processes of the cement industry, the high levels of pollution consist of limestone extraction, transport of particulate material and in the clinkerization furnace where a large volume of gases is generated. In this scenario, the objective of this work is to investigate the use of low-cost, easily obtainable, unconventional materials, using innovative technologies in the manufacture of concrete, with the proposal of improving performance, durability, reduction of environmental impact and the possibility of preserving the natural resources. Therefore, in the search for sustainability and for alternative materials to be used in the production of concrete, the use of petroleum catalyst residue as a partial substitute for cement was investigated. The petroleum catalyst residue (FCC) used in the study is a thin, mesoporous material, light gray in color, with high specific surface area and high pore volume, consisting essentially of silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3), and presents satisfactory properties as a pozzolanic material of high reactivity and source of aluminosilicate, which show a high potential of use in the production of concrete. The addition of polyethylene glycol (PEG 400) was also studied, since its properties contribute to greater water retention, favoring the curing of the concrete. Specimens were produced with different dosages, the first with conventional concrete and the others with PEG 400 (1.5%) and substitutions of 2%, 5%, 10% and 20% of catalyst residue, in relation to the total mass of the cement. The specimens were immersed in an aqueous solution of calcium hydroxide and hydrochloric acid (HCl). The effects of polymer additions and residue were investigated in terms of physical, mechanical, durability and morphological properties of the developed concrete. Experiments were carried out to determine the water absorption by capillarity and by immersion, the void and specific masses, the pozzolanicity index of the residue, as well as mechanical characterization tests. The results indicate that the sample with PEG 400 showed a greater consistency in the fresh state (130 mm) than the others (120 mm) and the higher the percentage of FCC, the higher the water absorption rates and the void index and the lower the capillary absorption. The mechanical strength of the sample containing 2% RC and 1.5% PEG 400 obtained a higher average compressive strength (15.67 MPa) than the conventional sample (12.80 MPa). In samples immersed in HCl solution, the higher the FCC content, the greater the decrease in mechanical strength; images obtained through SEM, found that samples containing 2% of FCC addition are less porous than the conventional sample. The development of concrete with innovative materials can help to reduce the negative environmental impacts of the cement industry and also improve product properties.

Keywords: Concrete. Polyethylene glycol. Petroleum catalyst residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Diagrama de produção do cimento CII- E 32.....	23
Figura 3. 2 - Diagrama de obtenção do clínquer na perspectiva de emissões de CO ₂	23
Figura 3. 3- a) Combustão otimizada para obter sílica amorfa da casca de arroz; (b) diferenças de cor (ou pureza) das CCA dependendo do processo de resfriamento; (c) obtenção dos diferentes tipos de cores do CCA.....	28
Figura 3. 4- Granulometria por difração a laser das cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar.....	30
Figura 3. 5- Empacotamento físico A) do cimento Portland com a água e B) com adição de CCA.....	31
Figura 3. 6- Comportamento da atividade pozolânica da a) pasta de cimento convencional e b) da pasta de cimento contendo CCA.....	32
Figura 3. 7- Estrutura atômica tetraédrica da zeólitas.....	35
Figura 3.8 - Representação esquemática do funcionamento de uma unidade craqueamento catalítico.....	37
Figura 3. 9 - Imagem fotográfica do resíduo de catalisador de petróleo.....	39
Figura 3. 10 - Distribuição granulométrica do RC sem sofrer processo de moagem e após os processos de moagem.....	40
Figura 3. 11 - Difratoograma de raios X do RC.....	42
Figura 3. 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de catalisador (RC) (a), (b), (c) e (d).....	42
Figura 3. 13 - Comparação da morfologia das amostras contendo RC e MK após 360 dias ...	45
Figura 3. 14 - Estrutura geral de uma molécula de PEG. O índice n denota o número de unidades repetidas na molécula de PEG.....	50
Figura 4. 1 - Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho.....	58
Figura 4. 3- a) Imagens da mistura de RC ao cimento e b) mistura dos componentes do concreto.....	65
Figura 4. 4- Ensaio de consistência por abatimento do tronco de cone (slump test).....	65
Figura 4. 5- Corpos de prova imersos em solução aquosa de hidróxido de cálcio Ca(OH) ₂	66
Figura 4. 6- Corpos de prova após imersão em solução aquosa de hidróxido de cálcio Ca(OH) ₂	67

Figura 4. 8- Medição das alturas de capilaridade nos corpos de prova fraturados após ensaio de capilaridade.....	69
Figura 4. 10- Corpo de prova posicionado na prensa hidráulica para o ensaio de resistência à compressão axial.....	70
Figura 4. 11- a) Corpos de prova de argamassa produzidos; b) Cura úmida dos corpos de prova e c) Rompimento mecânico dos corpos de prova.....	72
Figura 4. 12- Corpos de prova em solução de HCl 0,1 M.....	73
Figura 4. 13- Esquema para corte das amostras para o ensaio de migração.....	73
Figura 4. 14- Corpo de prova partido.....	74
Figura 4. 15- a) Corpo de prova na prensa hidráulica e b) corpo de prova fraturado.....	74
Figura 4. 16- Área de medição da frente de penetração de cloretos.....	75
Figura 4. 17- Amostra após a aspersão de nitrato de prata com medidas de penetração.....	76
Figura 4. 18- a) Corpos de prova de concreto produzidos e submersos em solução de HCl; b) Amostra pronta para rompimento e c) Amostra rompida.....	77
Figura 5. 1- Curva granulométrica do agregado miúdo.....	80
Figura 5. 2- Curva Granulométrica do agregado graúdo.....	82
Figura 5. 3- Absorções de água por imersão.....	84
Figura 5. 4- Índice de vazios.....	85
Figura 5. 5- Massa específica média das 6 dosagens experimentais.....	85
Figura 5. 6- Absorção média de água por capilaridade.....	87
Figura 5. 7- Resistência à compressão axial média aos 28 dias das diferentes dosagens experimentais de concreto.....	91
Figura 5. 8- Resistência à compressão de corpos de prova de concreto submetidos à diferentes métodos de imersão.....	93
Figura 5. 9- Imagens obtidas por MEV das amostras de concreto a) CC; b) CP; c) CPRC2%; d) CPRC5%; e) CPRC10% e f) CPRC 20%, nas ampliações de 50, 150 e 800x.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Compósitos químicos gerados na pasta de cimento endurecida.....	25
Tabela 3. 2 - Composição química das cinzas de casca de arroz.....	29
Tabela 3. 3- Principais derivados de petróleo e suas utilidades.....	34
Tabela 3. 4 - Composição do resíduo de catalisador de petróleo, as matérias primas e os produtos intermediários.....	35
Tabela 3. 5 - Dados das propriedades físico-químicas do catalisador usado no processo FCC...35	
Tabela 3. 6 - Características químicas entre as composições do cimento Portland, Metacaulim (MK) e do resíduo de catalisador (RC).....	41
Tabela 3. 7 - Características físicas e químicas do PEG 400.....	50
Tabela 4. 1- Normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do agregado miúdo.....	60
Tabela 4. 2 - Normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do agregado graúdo.....	61
Tabela 4. 3- Corpos de prova da pesquisa.....	63
Tabela 4. 4- Dosagem experimental para as amostras de concreto.....	64
Tabela 4. 5- Dosagem experimental para o ensaio de pozolanidade.....	71
Tabela 5. 1- Propriedades físicas do agregado miúdo.....	79
Tabela 5. 2- Distribuição granulométrica do agregado miúdo.....	79
Tabela 5. 3- Propriedades físicas do agregado graúdo.....	81
Tabela 5. 4- Propriedades físicas do agregado graúdo.....	81
Tabela 5. 5- Resultados dos ensaios de consistência dos concretos.....	82
Tabela 5. 6- Cálculo da absorção de água, índice de vazios, massa específica seca, massa específica real e massa específica saturada.....	83
Tabela 5. 7- Cálculo da absorção de água por capilaridade.....	86
Tabela 5. 8- Cálculo da absorção média de água por capilaridade.....	86
Tabela 5. 9- Cálculo do índice de Atividade Pozolânica do RC.....	88
Tabela 5. 10- Resistência à compressão axial média das diferentes dosagens experimentais após os 28 dias de imersão em solução de hidróxido de cálcio.....	89
Tabela 5. 11- Resistência à compressão média das diferentes dosagens experimentais imersas em solução de HCl após 28 dias.....	92
Tabela 5. 12- Resistência à compressão de corpos de prova de concreto submetidos à diferentes métodos de imersão.....	92

LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASW	Resíduo de Ardósia Ativada
BTEX	Compostos de Xileno
C2S	Silicato Dicálcico
C3A	Aluminato Tricálcico
C3S	Sílicato Tricálcico
C4AF	Aluminoferrita de Tetracálcio
CAA	Concreto Autoadensável
CB	Negro de Fumo
CCA	Cinzas de Casca de Arroz
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CP	Concreto com Polietilenoglicol 400
CPRC2%	Concreto com 2% de Resíduo de Catalisador e Polietilenoglicol 400

CPRC5%	Concreto com 5% de Resíduo de Catalisador e Polietilenoglicol 400
CPRC10%	Concreto com 10% de Resíduo de Catalisador e Polietilenoglicol 400
CPRC20%	Concreto com 20% de Resíduo de Catalisador e Polietilenoglicol 400
CR	<i>Crumb Rubber</i>
CV	Concreto Convencional
DDP	Diferença de Potencial
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ECAT	Catalisador de Equilíbrio
EDS/EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (<i>Electron Dispersive Spectroscopy</i>)
EG	Etilenoglicol
EPC	Epóxi
EPCat	Catalisador de Precipitador Eletrostático
FCC	Catalisador de Craqueamento Catalítico
FCCF	Catalisador de Craqueamento Catalítico Funcionalizado
FCC S.A.	Fábrica Carioca de Catalisadores

FRP	Polímero Reforçado com Fibras de Vidro
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FP	Fibra de Polietileno
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GEE	Gases de Efeito Estufa
GECC	Concreto Ecocelular Geopolimérico
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
Iv	Índice de Vazios
ITZ	Zona de Transição Interfacial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MK	Metacaulim
MPa	Mega Pascau
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
PCA	Pozolana da Casca de Arroz
PEG 400	Polietilenoglicol 400
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.

pH	Potencial Hidrogeniônico
RBC	Resíduo da Biomassa da Cana-de-Açúcar
RC	Resíduo de Catalisador do Craqueamento de Petróleo
RCF	Resíduo de Catalisador do Craqueamento de Petróleo Funcionalizado
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RCD	Resíduos de Construção e Demolição
SAP	Polímeros Superabsorventes
SCBA	Cinzas de Bagaço de Cana-de-Açúcar
SCM	Material Cimentício Suplementar
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TG	Termogravimetria
UEMG	Universidade do Estado de Minas Gerais
UFCC	Unidade de craqueamento catalítico (<i>Fluidized Catalyst Cracking</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Materiais cimentícios.....	22
3.2 Materiais cimentícios não convencionais.....	25
3.3 Catalisador de petróleo.....	33
3.3.1 O processo de craqueamento.....	36
3.3.2 Resíduo de catalisador do processo de craqueamento de petróleo.....	38
3.3.3 Resíduo de catalisador de petróleo utilizado em matrizes cimentícias.....	43
3.4 Polímeros na construção civil.....	46
3.4.1 Adição de polímeros no concreto.....	47
3.4.2 Polietilenoglicol (PEG 400).....	49
3.4.3 Autocura do concreto com PEG 400.....	51
3.5 Durabilidade de matrizes cimentícias.....	53
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho.....	58
4.2 Materiais.....	58
4.2.1 Cimento.....	59
4.2.2 Agregado miúdo.....	59
4.2.3 Agregado graúdo.....	60
4.2.4 Água de amassamento.....	61
4.2.5 Resíduo catalisador de petróleo (RC).....	61
4.2.6. Polietilenoglicol (PEG 400).....	61
4.3 Dosagem experimental.....	62
4.3.1 Moldagem e cura dos corpos de prova.....	64
4.4 Métodos dos ensaios para concreto.....	67
4.4.1 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.....	67
4.4.2 Determinação da absorção de água por capilaridade.....	68
4.4.3 Caracterização mecânica dos corpos de prova.....	70
4.4.4 Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de catalisador de petróleo.....	71

4.4.5 Avaliação de penetração de íons cloreto por aspersão de nitrato de prata nos corpos de prova (método colorimétrico).....	72
4.4.5.1 Aspersão de Nitrato de Prata.....	74
4.4.6 Caracterização mecânica dos corpos de prova imersos em solução de HCl.....	76
4.4.7 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1 Caracterização dos agregados.....	79
5.1.1 Agregado miúdo.....	79
5.1.2 Agregado graúdo.....	80
5.2 Consistência do concreto no estado fresco.....	82
5.3 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica real.....	83
5.4 Determinação da absorção de água por capilaridade.....	86
5.5 Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de catalisador de petróleo.....	87
5.6 Resistência à compressão axial.....	88
5.7 Resistência à compressão axial de amostras imersas em solução de HCl.....	91
5.8 Avaliação de penetração de íons cloreto por aspersão de nitrato de prata nos corpos de prova (método colorimétrico).....	93
5.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	94
6 CONCLUSÕES.....	96
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

1. INTRODUÇÃO

A demanda por cimento na indústria da construção civil tem aumentado significativamente devido ao crescimento dos setores industriais. No entanto, como a indústria cimenteira contribui para as emissões de 5–8% de CO₂ na atmosfera, torna-se essencial desenvolver materiais alternativos para reduzir o uso de cimento em pastas cimentícias (SHUBBAR *et al.*, 2020; HASANBEIGI, 2012). A requisição pelo cimento fomenta o aumento da produção mundial e tal acréscimo está associado a um uso expressivo de energia térmica e elétrica. Embora o Brasil possua uma taxa líquida de emissão de gás carbônico da ordem de 550 kg CO₂/t cimento, relativamente baixa em relação aos padrões internacionais em torno de 600 kg CO₂/t cimento, conforme dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC (2013), pesquisadores buscam alternativas que contribuam para minimizar o uso do cimento Portland no concreto. A quantidade requerida de cimento Portland para a produção de concreto faz com que ele seja o material mais consumido do mundo (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

RIBEIRO FILHO *et al.* (2006) realizaram pesquisas na área da construção civil e constataram que as obras de infraestrutura civil são responsáveis por 75% do consumo dos recursos naturais do planeta. Segundo GHAVAMI (1992), os materiais industrializados mobilizam vastos recursos financeiros, consomem uma enorme quantidade de energia e requerem um processo centralizado.

Na literatura há vários relatos que visam a possibilidade de substituir parte do cimento utilizado na produção de concreto por materiais alternativos, como borracha de pneu reciclado, vidros, fibras vegetais, resíduos da indústria agropecuária como cinzas de casca de arroz, bagaço da cana-de-açúcar e outros agregados para aprimorar as características químicas e físicas do compósito (KAJASTE, 2015). Seguindo esse pressuposto, percebe-se uma crescente busca por materiais não convencionais que poderiam ser usados no concreto sem maiores perdas de suas características estruturais. Afinal, o impacto ambiental gerado pelo consumo desenfreado, juntamente à exploração e degradação de recursos naturais, resulta em um volume de resíduos alarmante que, muitas vezes, são descartados de maneira inadequada no meio ambiente.

O clínquer pode ser substituído por materiais cimentícios com características pozolânicas como cinzas volantes e geopolímeros. MEHTA (2009) cita que misturas de

concreto feitas com cimentos de cinzas volantes podem ser menos vulneráveis a fissuras e mais duráveis e sustentáveis, favorecendo dessa forma a substituição parcial do cimento no concreto.

Um dos possíveis materiais alternativos que poderiam ser utilizados na indústria cimenteira, conforme relatos da literatura, é o resíduo oriundo de unidades de refino de petróleo do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (RC), que converte gasóleos pesados, oriundos da destilação à vácuo, os quais possuem uma alta massa molar, em hidrocarbonetos mais leves, como o gás liquefeito de petróleo (GLP). Na Unidade de Fluidized Catalyst Cracking (UFCC), as moléculas dos constituintes são quebradas com a utilização de catalisadores, promovendo rupturas e rearranjos das moléculas de hidrocarbonetos em condições mais amenas de temperatura e de pressão, amplificando os rendimentos e a qualidade da gasolina e do GLP (GARCIA *et al.*, 2009; ALMEIDA, 2017).

O resíduo de catalisador de petróleo apresenta potencial de aproveitamento na construção civil, uma vez que proporciona aumento da resistência mecânica quando incorporado à matriz cimentícia (AGREDO *et al.*, 2012). Desde então, o resíduo petroquímico segue sendo investigado para ser explorado em concretos e argamassas, sendo seu maior desempenho estrutural obtido com 10% de substituição (em massa) em relação ao cimento Portland (CASTELLANOS, 2016). De acordo com RODRIGUEZ (2013), o resíduo é classificado como um material não perigoso e tem sido usado no processo de clinquerização do cimento Portland como fonte de SiO_2 e Al_2O_3 , como um *filler* em concretos asfálticos, como substituto do caulim no processo de fabricação da cerâmica, como matéria-prima na síntese de algumas zeólitas ou para extração de Al_2O_3 ativo, na produção de tijolos por sinterização, na indústria de refratários e como adição na produção de cimento.

O resíduo de catalisador, de acordo com SILVA (2015), é gerado, em nível nacional, em torno de 400 mil toneladas/ano e tem se tornado um problema para as refinarias de petróleo referente ao seu descarte e gestão ambiental. As características físico-químico e mineralógicas do resíduo o tornam um material pozolânico em potencial a ser utilizado nas matrizes cimentícias.

Pesquisadores avaliam a adição de polietilenoglicol 400 (PEG 400), como um agente químico responsável pela autocura do concreto. De acordo com os resultados da pesquisa de SINGH (2020), o PEG 400 retém maior quantidade de água nos espaços internos dos poros do cimento para a hidratação adequada no concreto. O polietilenoglicol é um polímero derivado de etileno glicol, cujas propriedades apontam para um agente geralmente não volátil e não

tóxico. O PEG 400 é um dos polímeros solúveis em água mais comuns, visto que também se dissolve em outros solventes orgânicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos, explicando um dos motivos deste polímero apresentar excelente retenção de água em misturas de concreto, adesivos, ligantes e fluxos de soldagem. Além disso, o PEG 400 é um bom plastificante, e sendo assim, contribui para aprimorar a trabalhabilidade dos materiais cimentícios (SINGH, 2020).

Desse modo, como as pesquisas literárias apontam, o concreto auto regenerativo produzido com PEG 400 efetivamente mitiga os problemas referentes à falta de água para hidratação do cimento, além de melhorar significativamente as propriedades mecânicas do material, tais como resistências à compressão e à tração, quando comparadas as do convencional. A adição de PEG 400 é uma solução viável para concreto de bom desempenho estrutural e para aplicações em construções em locais com baixa disponibilidade de água (SINGH, 2020).

JAMLE (2018) relata que na fabricação do concreto, a água é fundamental para a hidratação do cimento e para o processo de cura. O aditivo polimérico adicionado durante a concretagem tem o objetivo de minimizar a evaporação da água no interior do concreto, retendo assim a água no compósito para a completa reação de hidratação do cimento.

Neste contexto, a pesquisa tenciona investigar o uso do resíduo de catalisador de petróleo, como substituinte parcial do cimento Portland, na produção de concreto com adição de PEG 400. Conforme relatado, o RC apresenta elevada atividade pozolânica, possibilitando melhorias de propriedades mecânicas quando adicionado à matriz cimentícia. Simultaneamente o PEG 400 possui propriedades que podem tornar o concreto mais eficaz quanto à absorção de água, calor de hidratação, resistências físicas e químicas e trabalhabilidade. A busca pela sustentabilidade conduz à investigação de novos materiais de construção, a fim de preservar os recursos naturais, reduzir o impacto ambiental e, simultaneamente, fabricar um concreto de baixo custo, com melhor performance, durabilidade, trabalhabilidade e sem grandes perdas de resistência estrutural.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de concreto com quantidade de cimento reduzida, a partir de sua substituição parcial pelo resíduo de catalisador de petróleo (RC) e adição de polietilenoglicol 400 (PEG 400), com ênfase em investigar sua propriedade mecânica e de durabilidade, considerando os aspectos tecnológico, científico e ambiental.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1 Apresentar uma revisão meticulosa da literatura acerca da utilização do RC no concreto como substituinte parcial de cimento Portland e adição de polietilenoglicol 400 como agente de autocura;

2.2.2. Caracterizar o resíduo de catalisador de petróleo por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

2.2.3. Avaliar a atividade pozolânica do RC;

2.2.4. Desenvolver os corpos de prova de concreto com substituição parcial do cimento por RC nas porcentagens de 2%,5%,10% e 20% e adição de PEG 400 na porcentagem de 1,5% com relação a massa de cimento Portland;

2.2.5. Caracterizar as amostras de concreto em seu estado reológico, pelo ensaio de abatimento do tronco de cone;

2.2.6. Realizar ensaios de caracterização dos corpos de prova dos concretos produzidos, por meio da determinação de porosidade total por imersão em água, por meio da capilaridade do concreto aos 28 dias, determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica;

2.2.7. Caracterizar mecanicamente os corpos de prova cilíndricos por meio de ensaio de compressão axial aos 28 dias;

2.2.8. Verificar as características dos corpos de prova produzidos com relação à durabilidade por meio da avaliação de penetração de íons cloretos;

2.2.9. Caracterizar mecanicamente amostras imersas em solução de ácido clorídrico e posterior comparação com a resistência mecânica nas amostras imersas em solução de hidróxido de cálcio na idade aos 28 dias;

2.2.10. Avaliar a microestrutura dos corpos de prova por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais cimentícios

As atividades antropogênicas levaram a um desequilíbrio no ciclo global do carbono, sendo a taxa de liberação de CO₂ principalmente devido à queima de combustíveis fósseis e produção de cimento, sendo que essa queima excede a absorção e sequestro de CO₂ (PAN *et al.*, 2018). Uma outra abordagem, em resposta ao acordo de Paris em 2015, objetiva um controle efetivo da emissão de CO₂ que se faz necessário para manter a concentração global de CO₂ atmosférico abaixo de 550 ppm (partes por milhão) em um período de 100 anos. Contudo, é previsível que os combustíveis fósseis continuem ser a fonte de energia que dominará as produções industriais nos próximos 20 anos (DIBENEDETTO *et al.*, 2010; PAN *et al.*, 2018).

A construção civil contribui com 40% dos resíduos produzidos no mundo na forma de resíduos de construção e demolição. Esses resíduos consomem espaço público em aterros sanitários e também servem como uma fonte de perigos para a saúde (AHMED *et al.*, 2020). O consumo de cimento nos Estados Unidos, após a recessão econômica de 2008, era de 71,5 milhões de toneladas métricas em 2009. Desde então, o consumo expandiu gradualmente para cerca de 102 milhões de toneladas métricas em 2020. (GARSIDE, 2021).

O cimento é usado principalmente pelas indústrias de construção, mas existem outras aplicações emergentes, incluindo contenção de lixo nuclear e filtragem de água. O clínquer de cimento Portland é produzido pela calcinação de calcário (ou margá) com argila em um forno a uma temperatura de 1500 °C e com uma emissão significativa de gases de efeito estufa (GEE), expressa em CO₂ equivalente (CO₂eq) (MADDALENA, 2018).

A liberação direta de CO₂ oriundo da calcinação que é proveniente da produção de clínquer é, de acordo com HIENOLA *et al.* (2017) e MADALLENA (2018), responsável por cerca de 50% das emissões da fabricação de cimento. Uma considerável parcela dessas emissões que restam, provém da combustão de combustíveis fósseis para calcinação, além de processos complementares como a exploração de jazidas por escavação, transporte e moagem.

O cimento Portland contém quantidades de clínquer que dependem da classe do cimento, ALMEIDA (2021). A Figura 3.1 representa um diagrama, simplificado, de obtenção do cimento Portland CP II-E 32, o qual contém escória de alto forno em sua composição, e a Figura 3.2, o processo de produção de cimento com realce na emissão de CO₂. Os círculos

vermelhos indicam a porcentagem de emissões de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ que estão associados à fabricação. Conforme explica MADDALENA (2018), 50% das emissões estão associadas ao processo de piroprocessamento no qual ocorre a calcinação, com uma liberação direta de CO_2 e 35% de emissões são provenientes do consumo de combustível e energia. Ressalta-se que 7% da emissão de CO_2 oriundo da produção cimentícia provêm da exploração de jazidas de matéria-prima.

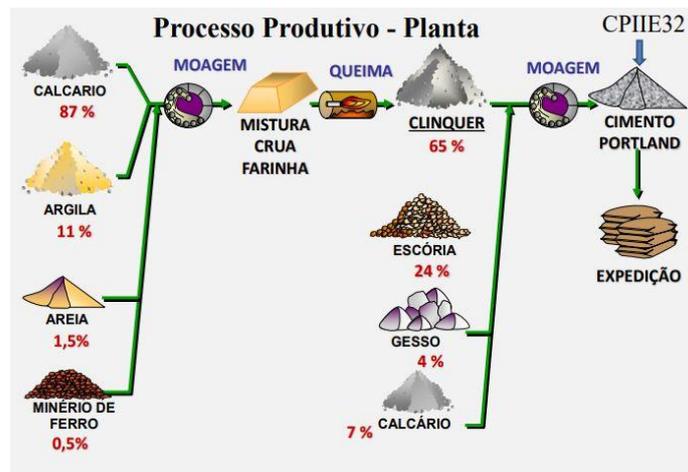


Figura 3. 1 - Diagrama de produção do cimento CII- E 32 (ALMEIDA, 2021).

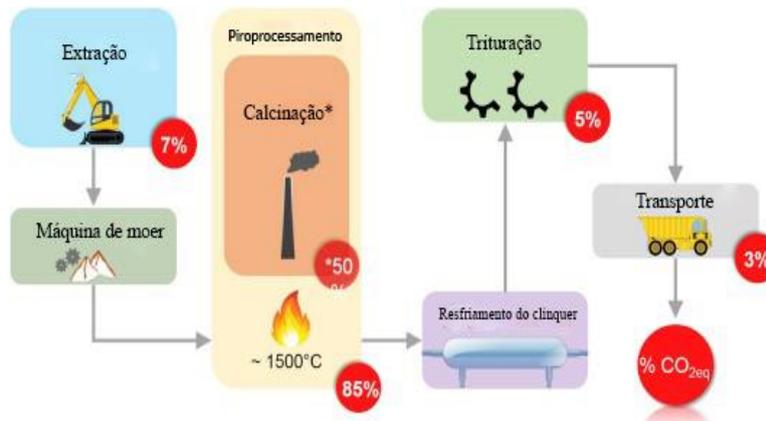
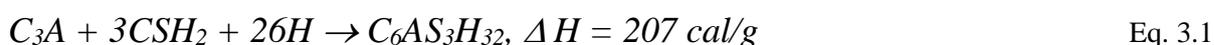


Figura 3. 2 - Diagrama de obtenção do clínquer na perspectiva de emissões de CO_2 (Adaptado de MADDALENA, 2018).

Em matrizes cimentícias, a resistência do material origina das interações químicas que ocorrem entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento Portland, o qual é conhecido como processo de hidratação. De acordo com ANJOS (2012), há dois mecanismos de hidratação do cimento: i) na fase inicial, quando ocorre a dissolução-precipitação, dos compostos anidros nos seus constituintes iônicos e a formação dos hidratos na solução,

ocorrendo a precipitação dos produtos hidratados devido à sua baixa solubilidade e ii) hidratação no estado sólido do cimento, onde as reações acontecem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem que estes entrem em solução. As reações químicas primárias entre o cimento a água e os seus componentes, produzem os seguintes compostos químicos (ZANIEWSK,1999):

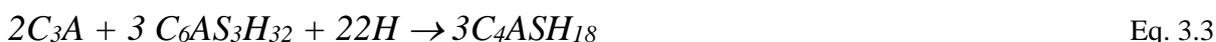
O Aluminato tricálcico reage com o gesso na presença de água para produzir etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e calor, conforme a Equação 3.1. A etringita consiste em longos cristais que são estáveis em solução com gesso e que não influencia na resistência da pasta de cimento (ZANIEWSK,1999).



O Silicato Tricálcico (Alita) é hidratado produzindo hidratos de silicato de cálcio (C-S-H), cal e calor conforme a Equação 3.2. O C-S-H tem uma estrutura de fibra de rede curta que contribui para a resistência inicial da pasta de cimento (ZANIEWSK,1999).



A medida que todo o gesso é utilizado, conforme a Equação 3.1, a etringita se torna instável e reage com qualquer aluminato tricálcico remanescente para formar cristais de monossulfato aluminato hidratado (Equação 3.3). Os cristais de monossulfato são estáveis apenas em uma solução que não contenha sulfatos, no entanto, na presença de sulfatos, os cristais voltam à etringita, cujos cristais têm duas vezes e meia o tamanho do monossulfato. É esse aumento de tamanho que causa fissuras quando o cimento é submetido ao ataque de sulfatos (ZANIEWSK,1999).

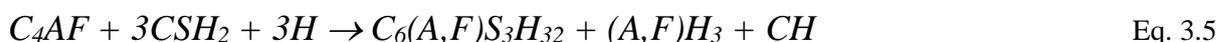


O silicato dicálcico (belita) também é hidratado formando hidratos de silicato de cálcio e aquece, conforme a Equação 3.4 (ZANIEWSK,1999).



Assim como na Equação 3.2, O C-S-H, da Equação 3.4, contribui para a resistência da pasta de cimento, gerando menos calor em um ritmo mais lento, significando que a contribuição da belita para a resistência da pasta de cimento será mais lenta inicialmente (ZANIEWSK,1999). A belita é, portanto, responsável pela resistência a longo prazo do material cimentício.

O ferroaluminato tetracálcico (Ferrita) sofre duas reações progressivas com o gesso: i) a etringita reage com o gesso e com a água para formar hidróxidos de etringita, cal e alumina (Equação 3.5) e ii) a ferrita reage ainda com a etringita formada para produzir granadas (Equação 3.6) (ZANIEWSK,1999).



O concreto endurecido possui uma grande quantidade de C-S-H, hidróxido de cálcio e etringita, além de vazios, conforme ilustra a Tabela 3.1 (ZANIEWSK,1999).

Pasta de Cimento endurecida	
Formação	Quantidade (%)
Etringita	15-20
C-S-H	50-60
Hidróxido de cálcio (cal)	20-25
Vazios*	5-6

*na forma de vazios capilares e ar aprisionado

Tabela 3. 1- Compósitos químicos gerados na pasta de cimento endurecida (Adaptado de ZANIEWSK, 1999).

3.2 Materiais cimentícios não convencionais

A produção do cimento pode ser diminuída, desde que haja uma economia do uso de cimento, um uso eficiente do concreto com métodos de misturas mais aprimorados. A economia

do clínquer pelo uso de materiais cimentícios sustentáveis alternativos ao uso de clínquer. O uso de plastificantes e aditivos químicos e minerais para aumentar a trabalhabilidade do concreto, seria uma alternativa para diminuir o uso de cimento e assim mitigar o aquecimento global (QIU, 2020).

Os materiais cimentícios complementares (SCMs) são largamente utilizados no concreto e em cimentos misturados ou misturados separadamente no concreto. Os SCMs são materiais compostos de partículas finas com características complementares e semelhantes às do cimento Portland e geralmente obtidos por beneficiamento de resíduos industriais, mineração e da agropecuária (PACHECO *et al.*, 2016).

Há dois principais tipos de materiais pozolânicos: naturais e artificiais. As pozolanas naturais estão ligadas aos resíduos de atividades vulcânicas ou depósitos de terra diatomácea. As pozolanas artificiais estão relacionadas a produtos como o metacaulim, por exemplo, subprodutos ou resíduos da indústria e agroindústria (MORAES *et al.*, 2015; VEJMELKOVÁ *et al.*, 2012). Os subprodutos da indústria que são largamente conhecidos como materiais pozolânicos são sílica ativa e cinzas volantes (SUPIT, 2014).

O uso de SCMs, como escória de alto-forno, o qual é um subproduto da produção do ferro-gusa e cinzas volantes da combustão de carvão, refletem uma solução viável para substituir de forma parcial o cimento Portland (SAVOYE *et al.*, 2017), conduzindo a uma diminuição significativa nas emissões de CO₂ por tonelada de materiais cimentícios (LOTHENBACH, 2011).

MORAES *et al.* (2015), exploraram o uso de materiais cimentícios não convencionais e renováveis que são próprios para a produção de pozolanas como a casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de óleo de palma, palha de trigo, resíduos de eucalipto, folhas de bambu entre outros. E esses resíduos da agroindústria são transformados em cinzas com eventual recuperação da energia utilizada no processo. E diversas pesquisas apontam como materiais com bons resultados quando utilizados de forma parcial em substituição ao cimento Portland na produção de concreto. (PAYÁ, 2010).

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (SCBA) contém uma alta concentração de sílica na forma de quartzo os quais possuem uma aparência amorfa e ou cristalina e também atividade pozolânica. SOARES *et al.* (2016) estabeleceram um método para avaliar as propriedades do SCBA e quantificar a reatividade das fases cristalinas e amorfas da sílica presente no SCBA determinando se o material é inerte ou pozolânico. À fim de avaliar a formação de hidrato de

sílicato de cálcio (C-S-H), preparam uma solução contendo 5 gramas de SCBA, sílica ativa e quartzo, 5 gramas de hidróxido de sódio em 1L de solução, mantidos a uma temperatura constante durante 7 dias e logo após filtrado. Foram realizados ensaios de difração de raios x e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foi concluído que a houve presença de C-S-H no resíduo filtrado contendo a mistura de sílica ativa, devido a atividade pozolânica. O ensaio de FTIR, mostrou a presença de C-S-H na sílica ativa e SCBA, evidenciando atividade pozolânica, o que não foi observado na solução contendo quartzo, o que não demonstra como sendo um material pozolânico.

A reatividade do SCBA, sílica ativa e sílica foram mensurados utilizando a condutividade elétrica em uma solução com hidróxido de cálcio. A sílica ativa possui a mais rápida variação elétrica, enquanto o quartzo possui a menor. Indicando que quanto maior a presença de sílica ativa, maior a taxa de reação. O SCBA possui uma reatividade mais lenta que a sílica ativa e próxima ao quartzo. O comportamento das diferentes adições na pasta de cimento de SCBA, com teores de 0, 5, 10, 15 e 20% em relação ao volume de cimento substituídos por sílica ativa, 20% pelo quartzo e 20% pelo SCBA, foi avaliado por difração de raios X, termogravimetria e FTIR, as pastas de cimento foram curadas a 60 °C, durante 30 dias. E, por fim, foi realizada uma análise microscópica para avaliar as diferentes fases da pasta. Os resultados mostraram que as amostras curadas a 60° C apresentaram maiores atividades pozolânicas, que quando curadas em temperatura ambiente. A caracterização das pastas de cimento evidencia que 20% da substituição do cimento pelo SCBA leva a uma pequena redução na quantidade de hidróxido de cálcio formado, o que não é afetado na amostra de quartzo, mostrando que, tanto o SCBA quanto o quartzo, possuem atividade pozolânica similar (SOARES *et al.*, 2016).

De acordo com FLEURY (2016), o arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo, com safra anual em torno de 15 toneladas, somente no Brasil. No processo de obtenção do arroz, cerca de 23% de casca e 4% de cinzas são gerados, sendo a casca utilizada na geração de energia, por ter um alto teor calorífico, o que acaba gerando mais cinzas. Previamente ao processo de combustão, que ocorre a temperaturas de 740 °C, as cinzas são lixadas, resultando em pequenas partículas de cinzas (menor que 0,375 mm). A composição química das cinzas de casca de arroz (CCA) varia de acordo com as condições de combustão, com um teor de SiO₂ de cerca de 80%, compreendendo partículas de sílica amorfa e cristalina (AMRAN *et al.*, 2021). As CCA de composição amorfa são obtidas através de uma combustão prolongada a

temperaturas abaixo de 500 °C, seguido de um aumento repentino na temperatura até 680 °C. A sílica amorfa é usada como um SCM (PRASARA, 2017). Da mesma forma, para obter sílica cristalina, é necessário elevar a temperatura para 1000 °C por um tempo de aproximadamente 5 minutos. Para obter 95% de sílica, a casca é queimada a uma temperatura de cerca de 700 °C por 6 h. No entanto, quando a sílica cristalina é exposta ao ar, pode ser perigoso para a saúde humana por causar a doença silicose; portanto, foi proposto que as cinzas de casca de arroz devem ser queimadas em baixas temperaturas (KANG, 2019).

A Figura 3.3 ilustra que a cinza resultante desse processo tem um aspecto que vai do cinza ao branco, os quais são produzidos por queima em um forno de temperatura programável a 650 °C por 2 h (taxas de aquecimento e resfriamento de 2 °C / min), conforme mostrado na Figura 3.3a. KANG (2019), observou que o resfriamento lento é um fator chave para garantir a alta pureza, indicada pela cor branca (Figura 3.3b). Após a queima, as cinzas de casca de arroz são moídas em um moinho de bolas. As cores obtidas do CCA são brancas, cinza e pretas, sendo a coloração preta um indício de matéria orgânica (Figura 3.3c).

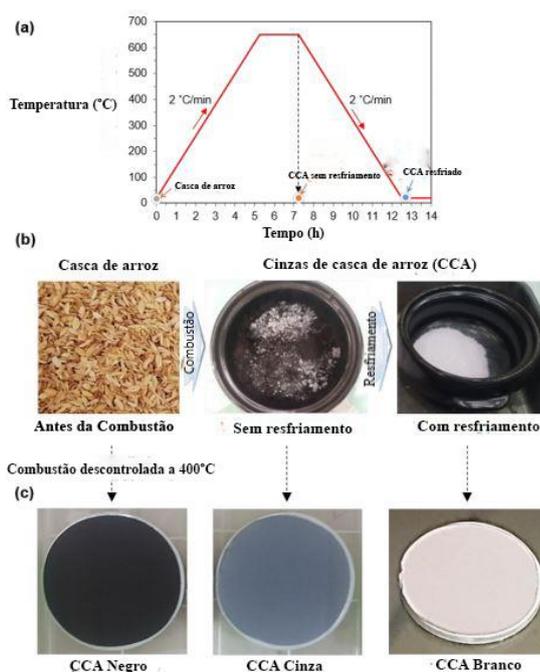


Figura 3. 3- a) Combustão otimizada para obter sílica amorfa da casca de arroz; (b) diferenças de cor (ou pureza) das CCA dependendo do processo de resfriamento; (c) obtenção dos diferentes tipos de cores do CCA (Adaptado de KANG, 2019).

KANG (2019) comparou a morfologia ou seja, forma e tamanho de partícula, do cimento Portland e das cinzas de casca de arroz e constatou que são completamente diferentes.

Enquanto o cimento Portland tem partículas irregulares, as partículas de CCA são perfeitamente esféricas.

WEN *et al.* (2019) avaliaram, através de Fluorescência de Raios X (FRX), a composição química das cinzas de casca de arroz e constataram que quase 90% é composto de sílica, a qual varia de acordo com a safra e o tipo de arroz. A amostra apresentou pequenas frações de K₂O, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, SO₃, P₂O₅, MnO e outros compostos. Conforme especificado na Tabela 3.2, que também contém dados de outros autores para efeito comparativo.

Tabela 3. 2 - Composição química das cinzas de casca de arroz (Adaptado de WEN *et al.*, 2019 e AMRAN *et al.*, 2021).

Composição química do CCA por vários autores				
Composição química (%)	WEN <i>et al.</i> (2019)	BERKIN (2008)	BOONTAWEE <i>et al.</i> (2018)	LERTSATITTHANAK ORN (2009)
SiO ₂	89,02	87,2	92,71	86,98
K ₂ O	3,94	0,24	2,89	-
CaO	2,45	0,55	1,26	1,40
P ₂ O ₅	1,43	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,77	0,15	0,21	0,84
SO ₃	0,62	1,12	-	0,11
Fe ₂ O ₃	0,55	0,16	0,19	0,73
MgO	0,49	0,35	0,33	0,57
Etc.	0,73	-	-	-

FLEURY (2016) avaliou, por meio de difração a laser, a granulometria de dois tipos de cinzas de casca arroz de fornecedores diferentes e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC), conforme ilustrado na curva granulométrica da Figura 3.4 e concluiu que as CCA apresentaram uma porcentagem de material retido de aproximadamente 5% para a CCA1 e 20% para a CCA2 na peneira #325 (45µm), quantidades que estão de acordo com a ABNT NBR 12653:2015, o qual menciona que a quantidade mínima retida para materiais pozolânicos na peneira especificada, deve ser de 34% para materiais pozolânicos. Já as CBC, apresentaram uma quantidade retida maior que 34%, no entanto, não estavam moídas ainda.

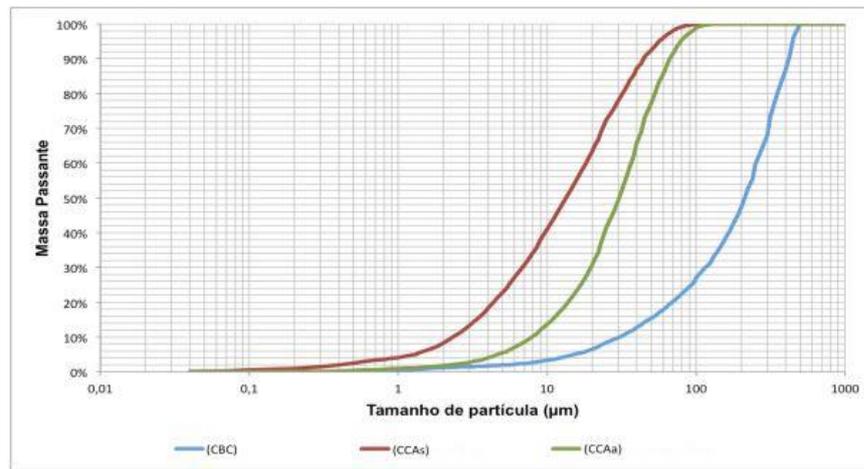


Figura 3. 4- Granulometria por difração a laser das cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar (FLEURY, 2016).

O tamanho médio das partículas das CCA o caracteriza como um material altamente fino tornando-o ainda mais reativo. A atividade das cinzas de casca de arroz pode ser aumentada ainda mais pela moagem das partículas de acordo com a finura necessária. A utilização de CCA pode diminuir a porosidade total do concreto, aumentando a densidade de empacotamento e melhorando a Zona de Transição Interfacial (ITZ) entre a matriz cimentícia e o agregado. Conforme explica AMRAN *et al.* (2021), o teor de hidróxido de cálcio geralmente diminui por causa da reação de hidratação secundária causada pelas partículas de CCA.

Os impactos positivos como o efeito *filler* e pozolânicos das cinzas enriquecem a estrutura dos poros da pasta de cimento. Os géis C-S-H extras obstruem os poros da ITZ porosa, bem como a matriz de cimento, melhorando posteriormente a interação intermolecular entre a matriz cimentícia e o agregado. As Equações químicas 3.7 e 3.8 fornecem as reações, hidratação e atividade pozolânica, bem como a Figura 3.5, que ilustra o efeito *filler* do concreto convencional (AMRAN *et al.*, 2021).



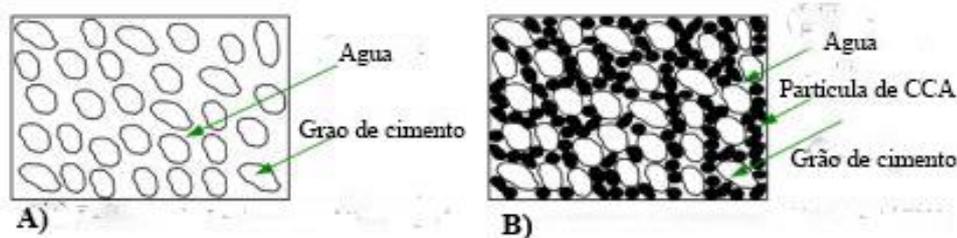


Figura 3. 5- Empacotamento físico A) do cimento Portland com a água e B) com adição de CCA (Adaptado de AMRAN *et al.*, 2021).

O SiO_2 reativo na composição de cinzas de casca de arroz preenche os poros (efeito *filler*) entre os grãos de cimento e leva a uma reação de hidratação secundária devido à ligação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com hidrossilicatos de cálcio. LOTHENBACK (2011) cita dois mecanismos: o espaço extra, pois o *filler* não produz hidratos e quando há uma mesma proporção de sólidos e água, a proporção de água para o *filler* é maior e há mais espaço para os produtos de hidratação das fases do clínquer e esse espaço extra fornecido pelo *filler* atua como sítio de nucleação para os produtos de hidratação das fases de clínquer. LOTHENBACK (2011) sugere ainda que o *filler* e os sistemas clínquer promovem a nucleação dos hidratos formado durante a reação de aluminato, ao invés de reagir entre eles próprios. Pode-se concluir que na adesão entre o C-S-H e o *filler* aparece devido às interações entre a superfície do *filler* e os íons de cálcio através de interações ácido-base que forma uma ligação forte (iônico-covalente).

Existem métodos que podem otimizar as propriedades pozolânicas, assim como reduzir a influência de condições de tratamento térmico da casca, como por exemplo a lixiviação ácida (AMRAN *et al.*, 2021). As influências do CCA na composição de um aglutinante composto nos processos de hidratação, as características microestruturais e a composição do ITZ entre a matriz de cimento e o agregado são objetos de estudo de vários pesquisadores. AMRAN *et al.* (2021), revelaram que a pasta de cimento, incluindo CCA, possuía uma quantidade mínima de hidróxido de cálcio devido a reação pozolânica, reduzindo a quantidade de portlandita, o qual é o processo de expansão do cimento Portland durante a hidratação devido ao excesso de cal livre no compósito, criando mais géis de C-S-H devido à interação entre as cinzas e os íons OH^- e Ca^+ , assim como hidróxido de cálcio, conforme ilustra a Figura 3.6.

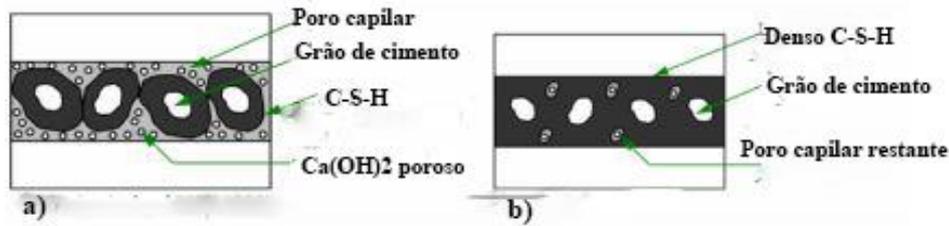


Figura 3. 6- Comportamento da atividade pozolânica da a) pasta de cimento convencional e b) da pasta de cimento contendo CCA (Adaptado de AMRAN *et al.*,2021).

Em um cimento Portland completamente hidratado são formados hidratos como a calcita, C-S-H semelhante a jenita, portlandita, etringita, monocarbonato e fase semelhante a aidrotalcita. Segundo cálculos termodinâmicos, uma adição de quantidades moderadas de sílica ativa leva ao consumo da portlandita. Se forem adicionados ainda mais material pozolânico, ainda de acordo com cálculos termodinâmicos, uma adição de quantidades moderadas de SiO_2 leva ao consumo de portlandita. Se mais CCA for adicionada, o excesso de SiO_2 reage com o alto C-S-H de cálcio. Baixo teor de Si C-S-H pode incorporar mais alumínio em sua estrutura do que alto Ca / Si CSH (HONG, 1999). Ou seja, essa reação pozolânica ocorre entre as CCA e o CH, produzindo C-S-H adicional em muitos dos vazios em torno das partículas de cimento hidratado. Este C-S-H adicional fornece ao concreto não apenas melhor resistência à compressão, flexão e aderência, mas também uma matriz muito mais densa, principalmente em áreas que teriam permanecido como pequenos vazios sujeitos a possível entrada de materiais prejudiciais. A reatividade das CCA é maior do que a de escória ou cinza volante, pois possui um menor tamanho de partícula (JUSTNESS, 1998; LOTHENBACH, 2011).

Ainda segundo LOTHENBACH (2011), a diminuição da quantidade de portlandita devido à reação pozolânica indica uma reação lenta das CCA em sistemas misturados, com pouca reação (~ 5%) de sílica ativa durante as primeiras horas em misturas de clínquer-sílica ativa, logo após dois dias ou mais. Essa taxa de reação aumenta até cerca de 20 a 80% da sílica ativa reagindo com o sistema, fazendo o pH da solução de poros das pastas de clínquer aumentar. (POULSEN, 2009) Em idades posteriores, o CSH adicional formado pela reação da sílica ativa absorve álcalis, diminuindo o pH do poro solução. Da mesma forma, a alta substituição de clínquer por CCA diminui a reação. Na ausência de portlandita, a sílica continua a reagir, no entanto, mais lentamente. LOTHENBACH (2011) também cita que em temperaturas mais altas, a reação das CCA é mais rápida e a adesão é governada por uma força de correlação íon-íon atrativa.

De acordo com a ABNT NBR 12653:2015, para ser considerada uma pozolana, o material deve apresentar Índice de atividade pozolânica acima de 75%. FLEURY (2016), em seu ensaio, constatou que esse índice, para CCA é de aproximadamente 90%, o que indica que o material tem atividade pozolânica.

3.3 Catalisador de petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos que contém elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio e é comumente extraído em formações geológicas sob a superfície terrestre (ALMEIDA, 2017). A formação do petróleo se constitui a partir da decomposição de matéria orgânica depositadas durante séculos em leitos de lagos, mares e oceanos os quais sofreram uma modificação química por meio de calor e pressão sob a superfície da terra (ALMEIDA, 2017; FINGAS, 2012).

Nas refinarias, o petróleo passa pelos processos de decantação e filtração, os quais removem impurezas que estão incorporadas ao concreto e posteriormente as frações do petróleo são obtidas com a utilização de processos físicos e químicos interligados como a destilação fracionada, destilação a vácuo, craqueamento térmico ou catalítico e reforma catalítica (STRECHT JUNIOR, 2018).

De acordo com ALMEIDA (2017), o processo de refinamento do petróleo constitui-se na separação de gasóleos em hidrocarbonetos mais leves, com elevado potencial energético que são posteriormente comercializados para diferentes setores da economia com um impacto econômico estimado em mais de 6,3 milhões de barris por dia em 2012 apenas nos EUA (EIA, 2012; RODRIGUEZ *et al.*, 2013). Além disso, determina-se o tipo de petróleo a ser processado (leve, médio ou pesado), decorrente do fracionamento por destilação, levando em conta os diferentes pontos de ebulição de cada produto, definindo e limitando a quantidade de derivados produzidos. Na Tabela 3.3 estão apresentados os principais produtos que são produzidos no processo de fracionamento do petróleo com suas utilizações, os quais dependem da qualidade do petróleo, local de extração e composição química. Uma grande variedade de zeólitos e peneiras moleculares são utilizados no processo de craqueamento catalítico do petróleo.

Tabela 3. 3- Principais derivados de petróleo e suas utilidades (SOUZA, 2013; ALMEIDA, 2017).

	Produto	Utilidade
Combustíveis	Gasolina	Combustível Automotivo
	Óleo Diesel	Combustível Automotivo
	Óleo Combustível	Indústria Naval
	Gás Liquefeito de Petróleo	Cocção
	Querosene de Avião	Combustível Aeronáutico
Insumos Petroquímicos	Parafina	Velas; Indústria alimentícia
	Nafta	Matéria Prima Petroquímica
Outros Usos	Óleos Lubrificantes	Lubrificação de motores
	Asfaltos	Pavimentação

O craqueamento catalítico é um processo petroquímico que tem como objetivo modificar a estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos, afim de obter combustíveis para motores de alta qualidade e performance, ou até mesmo produzir compostos aromáticos, além de benzeno e tolueno a partir de nafta selecionada (CASTELLANOS, 2010; DOMONE, 2007).

O catalisador usado no processo *Fluidized Catalyst Cracking* (FCC) constitui-se, principalmente, em uma mistura de uma matriz inerte (caulim), uma matriz ativa (alumina), um ligante (sílica ou sílica-alumina) e um zelito Y. Durante o processo FCC, uma significativa porção da matéria-prima é convertida em coque (CERQUEIRA, 2008; AGRAWAL, 2012). Para a seletividade do produto, o zelito Y é a parte essencial do catalisador que varia cerca de 15 a 25% do catalisador e a estrutura é um tetraedro com quatro átomos de oxigênio nos vértices e um alumínio ou silício no centro. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, e, em menores proporções (% p/p), óxidos de Na (0,20-1,0), Fe (0,10-0,60), Ti (0,61-1,02), C (0,05-0,15), além de quantidades muito pequenas de Cu, V e Ni (<0,5%) (ALMEIDA, 2017), possuindo uma elevada área superficial devido à sua alta porosidade (SILVA, 2015). Geralmente o zelito não aceita moléculas maiores que 8 a 10 nm entrarem na rede (YANG, 2003; AGRAWAL, 2012). Na Figura 3.7 pode-se verificar a estrutura da zeolita.

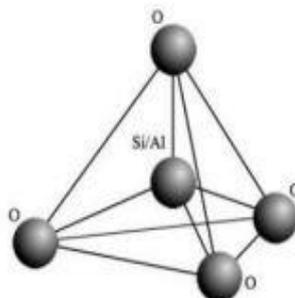


Figura 3. 7- Estrutura atômica tetraédrica da zeólitas (FARIA, 2012; SILVA, 2015).

O catalisador virgem que é utilizado nesse processo, conforme explica SILVA (2015), é um granulado bastante fino, de coloração acinzentada composto em sua maioria por zeólitas, matriz, carga (*filler*) e ligante (*binder*). O *filler* tem como sua composição a argila que tem como função no catalisador diluir sua atividade. O *binder* tem como função funcionar com um agente ligante, fazendo a união das zeólitas, da matriz e do *filler*. As zeólitas são responsáveis por grande parte da atividade do catalisador, o qual é uma propriedade ligada à superfície ativa de sua estrutura. A composição básica do catalisador de FCC está apresentada na Tabela 3.4. A Tabela 3.5. demonstra as características físico-químicas desse catalisador.

Tabela 3. 4 - Composição do resíduo de catalisador de petróleo, as matérias primas e os produtos intermediários (Adaptado de SILVA, 2015).

Matérias primas	Produtos intermediários	Produto Final
Sílica, alumina, hidróxido de sódio, Terras raras, cloretos, sulfato de amônia	10 – 50% ZEÓLITA	RESÍDUO DE CATALISADOR
Argila, alumina, sílica.	50 – 90% MATRIZ	
Alumina, platina, terras raras, antimônio, etc.	0 – 10% ADITIVOS	

Tabela 3. 5 - Dados das propriedades físico-químicas do catalisador usado no processo FCC (ALMEIDA, 2017).

Propriedades do catalisador usado no processo FCC	
Área Superficial	250 – 400 m ² g ⁻¹
Volume de poros	0,3 – 0,4 mL g ⁻¹
Diâmetro médio das partículas	70 – 90 μm
Densidade aparente	0,70 – 0,85 g mL ⁻¹
Ponto de fusão	Maior que 1200 °C

O processo FCC é mais utilizado do que o processo de craqueamento térmico convencional porque produz derivados de petróleo de maior octanagem (AGRAWAL, 2012). O catalisador passa por precisos tratamentos no regenerador durante o processo de craqueamento catalítico que muda seu comportamento, se tornando um material amorfo com decorrente perda de atividade para o processo de craqueamento (AGÁMEZ *et al.*, 2006; CASTELLANOS, 2010). Alguns catalisadores após um tempo, são removidos nas unidades de craqueamento por apresentarem baixa atividade e assim são trocados por novos catalisadores e os demais são coletados em precipitadores eletrostáticos.

O catalisador é regenerado de forma cíclica no processo e quando o resíduo ainda possui pouca atividade catalítica, o mesmo é coletado por um precipitador eletrostático, conhecido como Catalisador de Precipitador Eletrostático (EPCat) e é comumente reutilizado em demais processos catalíticos de outras refinarias, diminuindo, desta forma, o custo da obtenção de um catalisador novo (NatCat) (SILVA, 2015). Quando o catalisador perde totalmente a sua atividade catalítica, chamado de Catalisador De Equilíbrio (ECAT), o mesmo é removido e substituído por um novo. No Brasil são gerados anualmente aproximadamente 40 mil toneladas de Resíduo de Catalisador do processo FCC (RC) dos quais 25 mil são destinados para a fabricação de cimento (SILVA, 2015; SU *et al.*, 2000).

3.3.1. O processo de craqueamento

A Unidade de Fluido Catalítico (UFCC) é constituída das seguintes categorias de seções: i) reação ou conversão, ii) fracionamento, iii) recuperação de gases e iv) tratamentos (PETROBRÁS, 2002; SILVA, 2015;). Na Figura 3.8 está ilustrada uma representação esquemática de funcionamento de uma unidade de fluido catalítico.

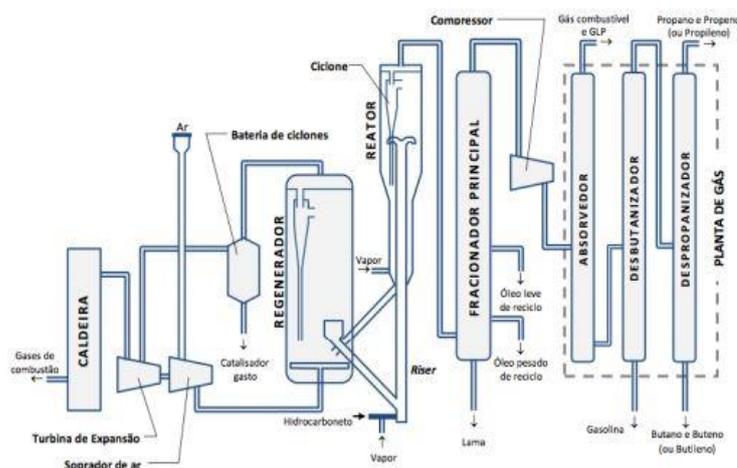


Figura 3. 8 - Representação esquemática do funcionamento de uma unidade craqueamento catalítico (DE FARIA, 2012; SILVA, 2015).

A alimentação no *riser*, o qual é uma tubulação vertical de grande diâmetro, é constituída pelo gasóleo atmosférico o qual sai da coluna de destilação. O gasóleo é constituído de moléculas parafínicas, aromáticas e naftênicas e também contém várias quantidades de contaminantes tais como enxofre, nitrogênio que têm efeito prejudicial sobre a atividade do catalisador (AGRAWAL, 2012). O alimentador precisa ser pré-aquecido antes de entrar na parte do *riser* por meio de diversos tipos de trocadores de calor e a temperatura é mantida em cerca de 260-370 °C. Faz-se necessário eliminar os contaminantes que constituem o gasóleo para o catalisador ter uma capacidade de craqueamento otimizada, objetivando maiores rendimentos de nafta.

O *riser*, de acordo com HUQ (1998), é o principal reator onde a maioria das reações de craqueamento se realizam e essas reações são endotérmicas. No cume do *riser*, os produtos gasosos são direcionados para o fracionador, enquanto o catalisador e alguns hidrocarbonetos líquidos mais pesados retornam para a zona de desengate.

O processo básico do FCC tem dois componentes principais: o reator e o regenerador (AGRAWAL, 2012), no reator, que é disposto logo após o *riser*, as reações de craqueamento se realizam, ocasionando compostos mais leves e o coque (ERTHAL, 2003; SILVA, 2015). Após o uso do catalisador zelito reativo, a quantidade de craqueamento que ocorre no *riser* foi aprimorado. O reator é usado para fins de separação de ambos os catalisadores (ALMEIDA, 2016). O objetivo mais relevante do reator é separar o catalisador gasto dos vapores gerados, pois o catalisador gasto se dissipa para baixo através de uma seção de remoção de vapor que é destinado para o regenerador (AGRAWAL, 2012).

O regenerador mantém a atividade do catalisador e também surte calor para o reator e, o gás de combustão quente que sai do regenerador depois de passar por vários conjuntos de baterias de ciclone de dois estágios que remove o catalisador arrastado do gás de combustão. O calor é produzido devido a combustão do coque e este calor é utilizado no processo de craqueamento catalítico (AGRAWAL, 2012; ALMEIDA, 2016). O catalisador regenerado (EPCAT) retorna para o reator, iniciando-se um novo ciclo de reação-retificação para, novamente, ser regenerado, passando por esse mesmo ciclo diversas vezes. Após vários ciclos de reuso do catalisador regenerado, o mesmo passa a ter sua atividade catalítica comprometida por contaminantes que fazem parte do gasóleo, sendo, dessa forma, descartado (DE FARIA, 2012; SILVA, 2015). Objetivando a manutenção da atividade catalítica, há a introdução de novos catalisadores em substituição ao catalisador que não pode mais ser reutilizado (GALLY, 2012).

Há diversas fontes de poluição pelo catalisador de petróleo como as emissões fugitivas através de vazamentos, perda direta através das chaminés e caldeiras e regeneradores, há também perdas pela rotina de descarte e sua própria geração devido à utilização nas atividades da unidade de catalisador. Grande parte desse resíduo atinge região externa à refinaria e sua presença pode causar diversos efeitos críticos à saúde e ao meio ambiente (GALLY, 2012; SILVA, 2015).

3.3.2 Resíduo de catalisador do processo de craqueamento de petróleo

O catalisador regenerado, uma vez que já tenha passado por um ciclo de utilização no conversor são degradados quando utilizados e muitas vezes sua reutilização continua é inviável, pois pode causar danos estruturais irreversíveis ao material zeolítico. Aproximadamente 160.000 toneladas de resíduo de catalisador gasto são gerados pela indústria petroquímica e com um aumento anual a uma taxa de 5% de consumo do catalisador, esse gasto pode ultrapassar 200.000 toneladas anuais dentro de alguns anos (RODRIGUEZ *et al.*, 2013). O RC é caracterizado visualmente como um material muito fino de coloração acinzentada clara, conforme Figura 3.9.



Figura 3. 9 - Imagem fotográfica do resíduo de catalisador de petróleo (ALMEIDA,2017).

Diferentes métodos de tratamento, usados para degradação do RC, podem ser classificados em categorias físicas, químicas e biológicas. A escolha do melhor método é fundamentada na química de resíduos, disponibilidade de espaço, economia, planos de reutilização e descarte, dentre outros. Na categoria de métodos físicos, pode-se citar a adsorção e coagulação (EL-NAAS *et al.*, 2014; SIGH *et al.*, 2017) que são os processos mais comumente utilizados. Esses orgânicos dissolvidos são facilmente adsorvidos em carvão ativado, argila organofílica, copolímeros, zeólitos e outras resinas.

Em estudos mais recentes sobre o RC, foram feitas análises para avaliar seu gerenciamento e os possíveis métodos de reutilização e reciclagem, a fim de evitar o aterramento. As demais aplicações consistem em utilizá-lo como catalisador para pirólise e gaseificação de plásticos e biomassa, ou para produção de combustíveis sintéticos. Entretanto, apesar de sua importância, tais recursos ainda não foram amplamente desenvolvidos em escala industrial, por apresentarem baixo retorno econômico. Acredita-se que, futuramente, esses catalisadores representarão uma fonte interessante para matérias-primas secundárias, considerando a crescente exploração de minérios, cuja oferta é escassa e concentrada em poucos países (FERELLA *et al.*, 2016).

A Norma de Classificação de Resíduos sólidos NBR 10.004:2008, descreve diretrizes que envolvem a identificação do processo ou atividade que caracterizam e dão origem aos resíduos e a comparação destes componentes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente são conhecidos. Esta norma classifica os resíduos sólidos como i) Resíduos classe I - Perigosos; ii) Resíduos classe II – Não perigosos (Resíduos classe

II A – Não inertes e Resíduos classe II B – Inertes). O resíduo de catalisador é classificado como Classe II A (ALMEIDA, 2017; CUNHA, 2012),

Conforme mencionado por VIEIRA *et al.* (2019), o resíduo de catalisador possui elevada área superficial específica, devido ao tamanho reduzido das partículas e pela porosidade formada em sua estrutura cristalina, fazendo com que a substância tenha uma grande área superficial, situando-se entre $150 - 180 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ (SADEGHBEIGI, 2012; VIEIRA *et al.*, 2019). O resíduo de catalisador de petróleo apresenta uma morfologia com partículas de formas arredondadas, bastante irregulares, (ALMEIDA *et al.*, 2018). Além disso, possuem densidade real dos grãos de $2,74 \text{ g cm}^{-3}$ (FARIA, 2012; VIEIRA *et al.*, 2019), com uma densidade aparente de $0,71 \text{ g cm}^{-3}$ (ALMEIDA, 2017) e apresenta um teor de coque que varia de 0,1 a 5% p/p (PEDROSO, 2012; ALMEIDA, 2017).

O tamanho de partícula do resíduo de catalisador se encontra entre $37 - 100 \mu\text{m}$, com uma média diametral de $68,52 \mu\text{m}$ (SU *et al.*, 2000, VIEIRA *et al.*, 2019). FARIA (2012) avaliou a distribuição granulométrica do resíduo de catalisador em diferentes condições de moagem, e constatou que o RC sem sofrer um processo de moagem, possui um valor de d_{80} onde “d” é referente ao tamanho do grão aparente da partícula e o subsíndico (80) é a porcentagem de material mais fino passante, que é igual a $104,39 \mu\text{m}$, conforme ilustrado no gráfico da Figura 3.10.

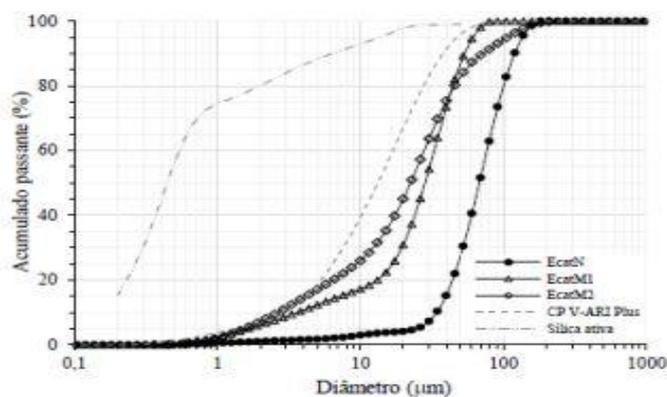


Figura 3. 10 - Distribuição granulométrica do RC sem sofrer processo de moagem e após os processos de moagem (FARIA, 2012).

ALMEIDA *et al.* (2018) caracterizaram o resíduo oriundo do processo de catálise e constataram que é constituído, principalmente, por SiO_2 (55,7% em peso%), Al_2O_3 (37,2% em peso%) e quantidades menores de La (3,20% em peso), Ti (0,5% em peso), Na (1,1% em peso)

e Óxidos de Mg (1,0% em peso), com traços de V (0,5% em peso), K (0,5% em peso) e Óxidos S (<0,5% em peso).

Para CASTELLANOS (2013) o resíduo oriundo do catalisador de FCC é composto, em grande parte, por sílica e alumina 43,97% e 45,48% respectivamente, semelhante à composição do metacaulim com 53,38% de sílica e 43,18% de alumina. A comparação está evidenciada na Tabela 3.6.

Tabela 3. 6 - Características químicas entre as composições do cimento Portland, Metacaulim (MK) e do resíduo de catalisador (RC) (Adaptado de CASTELLANOS, 2013).

Características	RC	Cimento Portland	MK
	Composição Química %		
SiO ₂	43,97	19,43	53,38
Al ₂ O ₃	45,48	4,00	43,18
Fe ₂ O ₃	--	3,61	1,29
CaO	0,43	64,46	0,05
MgO	--	1,52	0,35
K ₂ O	0,15	0,39	1,11
TiO ₂	0,69	0,34	0,59
Propriedades Físicas			
Densidade (kg/m ³)	2,63	3,13	2,50
Tamanho médio da partícula (µm)	18,00	16,07	7,53

Conforme VIEIRA *et al.* (2019), o resíduo de catalisador foi caracterizado mineralogicamente por diversos autores e resultados semelhantes foram obtidos. O difratograma de raio-X apresentado na Figura 3.11, o qual ilustra as fases cristalinas identificadas no RC. Sendo elas a faujasita ((Na₂,Ca,Mg)_{3.5}(Al₇Si₁₇O₄₈).32(H₂O)), o quartzo (SiO₂) e a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e a mulita (3(Al₂O₃).2(SiO₂)) (FARIA, 2012; VIEIRA *et al.*, 2019). Além disso, outras fases foram identificadas como a ilmenita (FeTiO₃) e anortita (CaAl₂Si₂O₈) (ACCHAR, 2009; VIEIRA *et al.*, 2019).

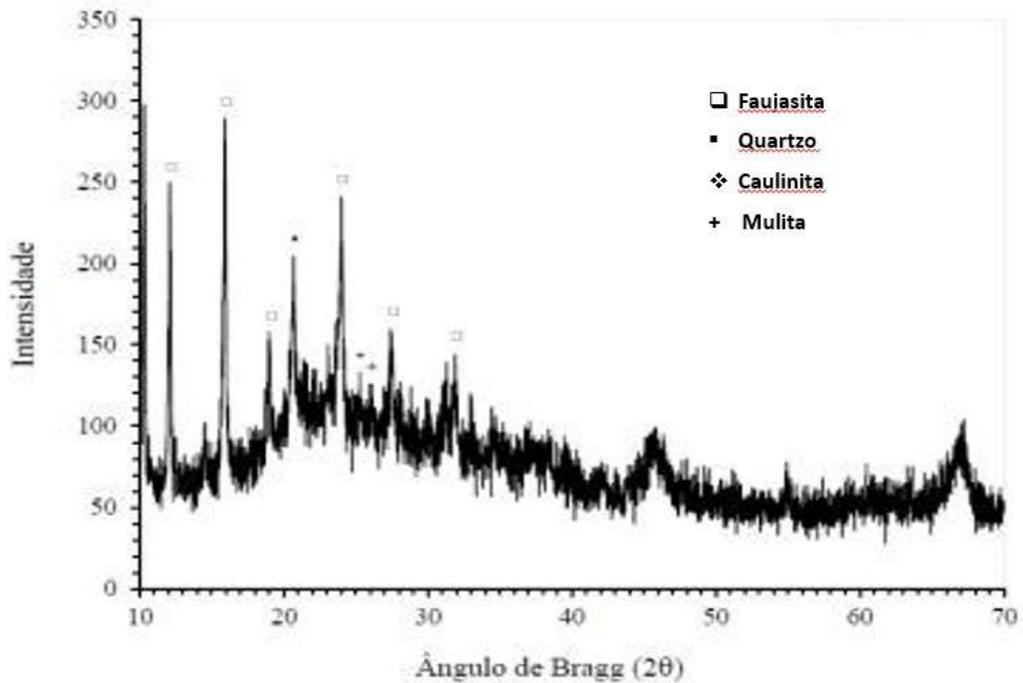


Figura 3. 11 - Difratoograma de raios X do RC (FARIA, 2012).

Em relação à morfologia e ao tamanho dos grãos, de acordo com VIEIRA *et al.* (2019), quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento, resultado da fricção interparticular que surge pelo contato das superfícies das mesmas. A Figura 3.12 mostra a morfologia do resíduo de catalisador (a) 200X, (b) 500X e a estrutura interna de poros, (c) 2000X e (d) 5000X revelando alta porosidade.

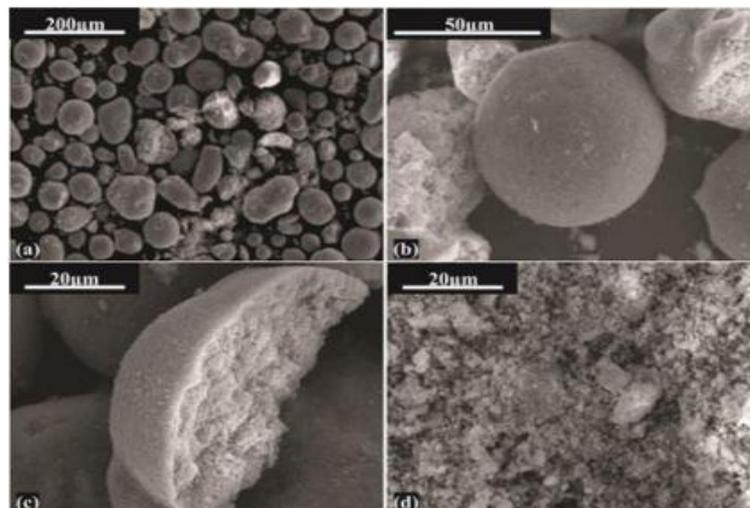


Figura 3. 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de catalisador (RC) (a), (b), (c) e (d) (ALMEIDA, 2017).

Ao avaliar o comportamento térmico do resíduo de catalisador VIEIRA *et al.* (2019), identificaram uma perda de massa total que varia de 1,8% a 3,7%, valores atribuídos à dessorção da água, o qual ocorre a uma temperatura até 100 °C, e há uma volatilização mínima de alguns componentes quando a temperatura atinge entre 600 °C e 800 °C. Próximo a 1100 °C, um pico exotérmico pode ser ainda identificado associado à formação de mulita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (GARCIA; 2009; VIEIRA *et al.*, 2019).

3.3.3. Resíduo de catalisador de petróleo utilizado em matrizes cimentícias

O RC tem sido utilizado como fonte de SiO_2 e Al_2O_3 no processo de clínquerização do cimento Portland, devido a sua excepcional propriedade como material pozolânico de alta reatividade (SCHREIBER,1993; RODRIGUEZ,2013), como *filler* em concretos asfálticos (LIN, 1995), em substituição ao caulim na indústria cerâmica (RODRIGUEZ, 2013; ESCARDINO, 1995), como matéria-prima na síntese de algumas zeólitas ou para extração de Al_2O_3 ativo (GARCIA *et al.* (2009), na produção de tijolos por processos de sinterização, na indústria de refratários (RODRIGUEZ, 2013; SUN,2003), e como um SCM na produção de cimento com mistura para obtenção de concreto de alta resistência (NEVES *et al.*, 2004; ALMEIDA, 2017).

De acordo com ANTIOHOS (2006), o RC é altamente amorfo, constituído de aluminossilicato com alta superfície específica com significativo teor de sílica ao qual não é cristalina. Essa sílica é reativa em ambientes alcalinos, ou seja, em matrizes cimentícias. A reatividade pozolânica do RC é uma combinação de sua porcentagem do constituinte reativo e sua superfície específica melhorando propriedades mecânicas quando incorporado a pastas de cimento pois o hidróxido de cálcio é consumido na formação de silicato de cálcio hidratado, efeito este que incrementa a resistência mecânica.

De acordo com CASTELLANOS (2010) o tempo de pega acelera pela presença de pozolanas, quando se compara a fixação de cal em várias pozolanas em pasta de cimento, incluindo RC, sílica ativa e cinza volante, e que as pastas com adição de resíduo de catalisador apresentaram melhora da resistência mecânica após 7 dias de cura, sendo superior as pastas de cimento convencional sem adição de materiais cimentícios (CASTELLANOS, 2010). Uma pequena adição de RC (5-10% de substituição a quantidade de massa do cimento) age como

um acelerador do sistema. Todavia, adições maiores de RC (acima de 10%) levam à diminuição do calor liberado após um tempo 72 horas, devido à formação de menores quantidades de fase de C-S-H (CASTELLANOS, 2010; PACEWSKA *et al.*, 2000).

Ademais foram feitos estudos para avaliar a influência do tamanho das partículas dos resíduos gerados no processo de craqueamento do petróleo (EPCAT e ECAT). CASTELLANOS (2010) e PACEWSKA *et al.* (2002), concluíram que ao estudar a calorimetria da reação, a substituição do cimento por EPCAT foi entre 5% -10%, o processo de hidratação acelerou, no entanto, o calor liberado decresceu para taxas acima de 10%. Ou seja, o calor de hidratação para as amostras de ECAT é menor do que para as amostras de EPCAT e que quanto mais fino for o material, maior é a fixação do hidróxido de cálcio na matriz cimentícia.

CASTELLANOS (2013), avaliou a resistência a compressão do compósito contendo diferentes teores de resíduo de catalisador e metacaulim, nas idades de 1, 3, 7, 28, 56, 90, 120, 180 e 360.

Constatou-se na avaliação de CASTELLANOS (2013) que houve uma evolução da resistência à compressão para cada uma das misturas e independente do tipo de mistura utilizado, a resistência aumentou ao longo da idade do compósito, no entanto, observou-se um aumento da compressão com adição de RC com teor de 10 por cento com relação a massa do cimento, com valores aproximados ao teor do metacaulim. Todavia, ao se adicionar teores de RC maiores que 10 por cento, a resistência a compressão tende a diminuir consideravelmente. Outro ponto a se destacar é que a resistência a compressão do MK atingiu seu ápice aos 180 dias, decrescendo após essa idade. Isso pode ser devido à alta reatividade relatada do RC em idade precoce (SORIANO, 2008; CASTELLANOS, 2013). Da mesma forma, também foi relatado desempenho superior do RC em comparação ao metacaulim.

Amostras de pasta fraturada foram avaliadas por MEV para estudar os produtos de hidratação formados em cada pasta produzida e a resistência ao ataque de sulfatos após as amostras serem submersas em uma solução contendo água e Ca(OH)_2 . Adicionalmente, foi examinada a microestrutura das amostras sujeitas ao ataque de sulfatos, após 360 dias de exposição. Na Figura 3.13 retrata as imagens de MEV, das amostras com RC e Metacaulim. CASTELLANOS (2013) notaram a formação de etringita e fissuração da amostra controle, indicando um mau comportamento ao ataque de sulfatos. Por outro lado, poucas quantidades de etringita apareceram nas amostras com adição de RC e MK, indicando um bom desempenho

e que a concentração de sulfato utilizada não gerou deterioração significativa, para o tempo de exposição.

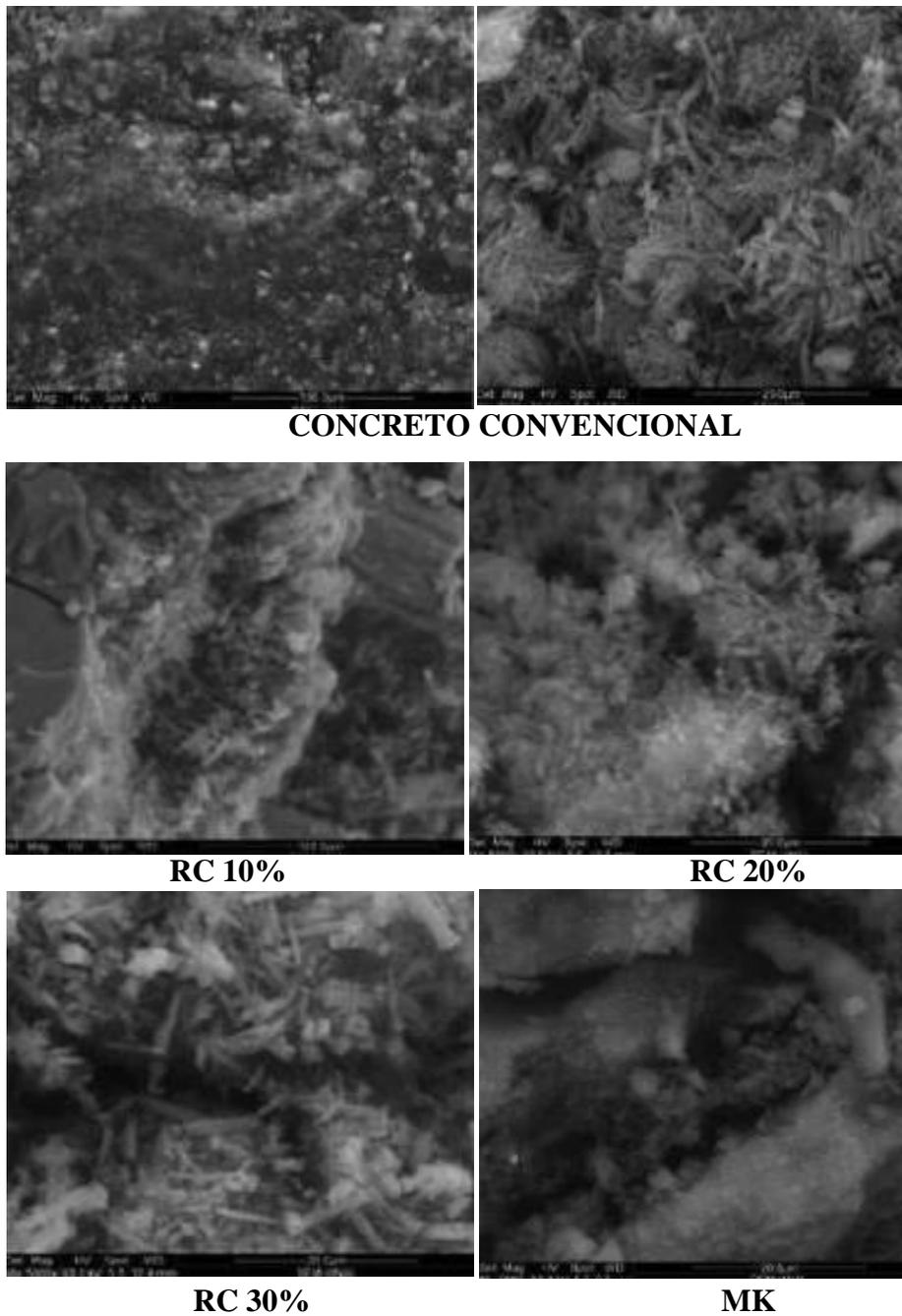


Figura 3. 13 - Comparação da morfologia das amostras contendo RC e MK após 360 dias (CASTELLANOS,2013).

Esses resultados demonstraram que a substituição do cimento ajuda a densificar a estrutura e gerar hidrato de silicato de cálcio extra, o que pode ser atribuído ao tamanho reduzido

das partículas que aumentam a área de contato e, conseqüentemente, proporcionam uma alta reatividade.

Outra utilização do resíduo petroquímico é na produção de concreto ecocelular geopolimérico (GECC) o qual é um concreto desenvolvido a partir do aglomerante geopolimérico que são polímeros inorgânicos que apresentam características particulares, sendo sintetizados a partir de reações de geopolimerização de vários constituintes. O concreto celular tradicional é formado por pasta de cimento Portland comum, com a adição de um pó inorgânico (metálico) ou um reagente orgânico (agente espumante). O pó de alumínio comercial é um dos reagentes mais utilizados na produção do concreto celular, pois, ao entrar em contato com água alcalina, é oxidado imediatamente, liberando gás hidrogênio (AGUILAR *et al.*, 2013). O resultado desse processo é um material caracterizado por uma estrutura interna com espaços vazios (bolhas de ar presas no concreto fresco). Devido à estrutura aerada, este material possui baixa densidade, baixa condutividade térmica e ótimo isolamento acústico. Por isso, o concreto celular possui maior durabilidade que o tradicional. Entretanto, o material aerado é limitado por sua baixa resistência mecânica e sua alta deformação inelástica (RAMAMURTHY *et al.*, 2009).

No caso do concreto ecocelular geopolimérico, foram utilizados para sua produção: sistemas de geopolímeros fabricados a partir do resíduo petroquímico, aerados por pó de folha de alumínio reciclado. No decorrer do estudo, foi possível perceber que o meio mais alcalino do sistema GECC aumentou a taxa de liberação do gás hidrogênio e, conseqüentemente, proporcionou maior eficiência no desenvolvimento da matriz porosa. Além disso, a adição do RC apresentou interessantes propriedades, como tamanho adequado dos poros, bem distribuídos ao longo da matriz, baixa densidade (600-700 kg/m³), resistência à compressão entre 2,5-3,5 MPa e menor condutividade térmica em relação ao concreto aerado tradicional (FONT *et al.*, 2017). Assim, percebe-se a urgência de valorizar a utilização de resíduos como matéria-prima, uma vez que a constante busca por inovação proporciona o surgimento de recursos sustentáveis e eficientes, como o concreto ecocelular geopolimérico, produzido a partir de resíduos, tanto o da indústria petroquímica, quanto o pó de alumínio como agente espumante.

3.4. Polímeros na construção civil

AZFAL *et al.* (2020) definem compósitos poliméricos como materiais de várias fases e propriedades que são integradas a uma matriz polimérica ou em outro material, melhorando características como a densidade, durabilidade, resistência mecânica, características térmicas e padrões ambientais como a emissão de CO₂ que é emitida por meio da queima do clínquer e materiais a base de carbono.

3.4.1. Adição de polímeros no concreto

A constante busca por novos tipos e meios de produção e utilização do concreto ocorre por ele ser o material de construção mais utilizado no mundo. Além disso, sabe-se, atualmente, que o melhor concreto deve ser um material sustentável que atenda às viabilidades técnica, econômica e ambiental. Sendo assim, hoje é difícil imaginar a tecnologia do concreto sem polímeros. Novas análises sobre a mistura de cimento Portland e diferentes materiais poliméricos têm demonstrado cada vez mais compatibilidade. Uma pequena porcentagem de polímeros pode exercer efeitos significativos na matriz do concreto, alterando e aprimorando suas características iniciais (CZARNECKI *et al.*, 2018).

Desse modo, estão sendo realizados diversos estudos visando ampliar as possibilidades de uso do concreto a partir da adição de materiais capazes de agregar novas propriedades. Sendo assim, tem-se o uso da fibra de PET incorporada ao concreto como uma alternativa sustentável que engloba destino à grande quantidade de PET descartado no meio ambiente, bem como o aperfeiçoamento das propriedades da matriz cimentícia do concreto convencional (RODRIGUES *et al.*, 2017).

Sobre a utilização dos polímeros, sabe-se que cada um exerce um efeito diferente sobre a matriz cimentícia, podendo alterar propriedades do concreto fresco, endurecido ou até em ambas condições. Os polímeros superabsorventes (SAP), por exemplo, são aditivos usados recentemente para cura interna do concreto, controlando sua absorção de água, uma vez que conseguem reter grandes quantidades de fluidos em comparação ao seu tamanho. Assim, o uso do SAP apresenta como vantagens o aumento da resistência e da durabilidade do concreto. Além disso, o polímero proporciona um aumento na elasticidade do material endurecido, reduzindo a formação de fissuras no concreto, e por sua vez, aumenta significativamente sua resistência à carbonatação e a ataques de cloretos. No entanto, a adição do SAP diminui a trabalhabilidade do concreto, dificultando seu manuseio (KHATTAB, *et al.*, 2020).

GHASSEMI (2019) comparou a durabilidade do concreto polimérico a base de epóxi (EPC) e do Concreto Convencional (CV) em quatro ambientes distintos: alcalino (Hidróxido de sódio e Hidróxido de cálcio) resultando em um pH de 12,5; ácido (ácido clorídrico) com pH de 2,5; o que simula a água do mar com pH de 7,5 e, por último, em água destilada com potencial de Hidrogênio de 7,0. Submergiram-se as amostras de ambos os tipos de concretos em reservatórios cilíndricos por intervalos de tempo até 1 ano e, aos 6 meses de idade, realizaram-se testes destrutivos à fim de obter parâmetros mecânicos (compressão uniaxial e resistência a tração na flexão), testes não destrutivos (velocidade de pulso ultrassônico e microscópio eletrônico de varredura) e análises estatísticas. Foram elaborados 2 (dois) tipos de EPC: EPC10 e EPC12. Na análise dos resultados, ambos os tipos de concretos apresentaram uma piora significativa na resistência à compressão quando submetidos ao ambiente ácido, sendo o EPC10 com o pior resultado em relação ao EPC12 por seu alto índice de porosidade. Após um ano o CV apresentou praticamente a mesma resistência que o EPC10, tendo o EPC12 uma resistência superior aos anteriores. Ambos EPC10 e EPC12 tiveram reduções em suas resistências em ambientes com água do mar e água destilada, tendo o CV uma melhora na sua resistência quando submetido em água destilada. Nos 6 primeiros meses quando submergido em água do mar, a resistência do CV aumentou, no entanto, após um ano, essa resistência diminuiu. E, por último, em ambiente alcalino a resistência do CV se mostrou menor que EPC10 e EPC12. Os microscópios de varredura não observaram mudanças significativas na forma dos materiais. (GASHEMI, 2019).

O concreto celular pode ser elaborado incorporando-se espuma expandida de poliuretano (FONT *et al.*, 2017). O concreto em questão, composto por cimento, água e agregados necessariamente miúdos, tem como diferencial a incorporação de bolhas de ar em seu interior. O uso da espuma de poliuretano possui, portanto, a finalidade de elaborar um concreto com menor densidade e com poros esféricos, de dimensões regulares e milimétricas, que não se deformam. Assim, a crescente utilização do concreto celular deve-se à sua elevada fluidez, ao seu assentamento, sua durabilidade e às baixas condutividades térmica e sonora. Além disso, seu peso reduzido proporciona maior facilidade em questão de logística e manuseio, apresentando assim elevada produtividade e menor desperdício. No entanto, na pesquisa realizada, a adição do poliuretano apresentou como desvantagem a perda de resistência mecânica do concreto, fator necessário para garantir seu valor estrutural. Todavia, no decorrer do estudo, foi comprovado que o concreto celular pode ter elevado potencial estrutural e que o

aumento de sua resistência depende de inúmeras condições, dentre elas o processo de cura e o uso de aditivos, como cinzas volantes e outros materiais pulverulentos (HARITH *et al.*, 2018).

Na pesquisa realizada por ZYJEWSKI (2017), mostrou-se o emprego de polímero reforçado com fibras de vidro (FRP) em pontes, fazendo uma abordagem ambiental e comparativa dos benefícios do polímero em relação à estruturas convencionais por meio de estudos de caso mostrando a reforma e o desenho de pontes. Para ZYJEWSKI (2017), o aço e o concreto podem ser substituídos pelo FRP, conferindo um menor peso e volume à estrutura além de alta resistência mecânica e rigidez, o qual já é utilizado em outras indústrias como elemento estrutural, fornecendo até 80% do peso comparado com o concreto e 30% do peso comparado com o aço e requer menor reparo devido a alta resistência a corrosão reduzindo o uso de materiais, minimizando assim a poluição ambiental. A única desvantagem observada é o alto custo.

3.4.2 Polietilenoglicol (PEG 400)

O polietilenoglicol é um polímero de condensação de óxido de etileno e água com a fórmula $H(OCH_2CH_2)_nOH$, onde n é o número de grupos de oxietileno de repetição tipicamente de 4 a cerca de 180 repetições. A abreviatura PEG é uma combinação com um número que indica os pesos moleculares médios (KALAIVANI, 2020). O PEG é produzido a partir de monômeros de óxido de etileno pelo método de polimerização catalítica heterogênea, o qual utiliza catalisadores como carbonato e óxido de metais alcalinos terrosos, brometo, hidratos de cloreto e acetato férrico, entre outros (RAUSCHKOLB, 2018). Uma característica comum ao PEG de diversas massas molares parece ser a solubilidade em água. O polietilenoglicol é inodoro, não tóxico, não volátil, neutro, lubrificante, e não irritante e é utilizado em grande parte pela indústria farmacêutica e pode ser descartado sem tratamento prévio, apresentando pouco risco ambiental (RAUSCHKOLB, 2018).

O PEG 400 é um polímero com uma massa molar média de 400 g/mol, que dependendo de sua massa molecular, apresenta parâmetros físicos diferentes (RAUSCHKOLB, 2018). O polímero PEG tem a estrutura geral mostrada na Figura 3.14, onde o índice n denota o número de unidades repetidas dentro da molécula de PEG (STOLTZE, 2009).

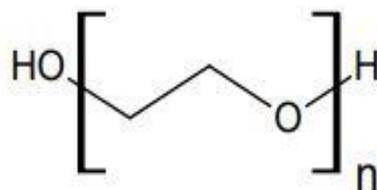


Figura 3. 14 - Estrutura geral de uma molécula de PEG. O índice n denota o número de unidades repetidas na molécula de PEG (STOLTZE, 2009).

Quando em água, o PEG é solúvel em todas as faixas de temperatura abaixo do ponto de ebulição da água (STOLTZE, 2009; BRANCA *et al.*, 2002). Uma das características mais acentuadas do PEG é o comportamento de turvação, isto é, a tendência para as interações polímero-água se tornarem mais desfavoráveis a medida que a temperatura aumenta (STOLTZE, 2009; ALMGREN *et al.* 1995). A Tabela 3.7 mostra as características químicas e físicas do PEG 400.

Tabela 3. 7 - Características físicas e químicas do PEG 400, (KUMAR *et al.*, 2018)

Propriedades	Valores
Gravidade específica	1.12 a 127°C
pH	>6
Massa molar (g/mol)	400
Aparência	Líquido claro
Cor	Branco
Valor da hidroxila	300
Natureza	Solúvel em água
Fórmula molecular	(C ₂ H ₄ O) nH ₂ O
Densidade g/cm ³	1.125

A característica mais notável do PEG é que a unidade repetida contém uma região hidrofóbica (—CH₂—CH₂—) e um sitio para ligação de hidrogênio (—O—)₂ (HUANG, 2001). Para XU (2010), quando o PEG é dissolvido em água, a rede de ligações de hidrogênio, o qual é formada entre os átomos polares de oxigênio e os átomos de hidrogênio das moléculas de água são induzidas por eletrostática. A estabilização estrutural, dinâmica e termodinâmica do PEG em solução aquosa são reguladas pelas interações de ligações de hidrogênio.

As propriedades e a ligação que ocorre na mistura entre o PEG e a água, podem ser obtidas a partir de vários métodos, tais como: espalhamento de luz, espalhamento de nêutrons quase elástico, medições de viscosidade, e Ressonância Magnética Nuclear (NMR) (HUANG, 2001).

XU (2010) fizeram uma análise das ligações de hidrogênio do PEG solubilizado em água, à fim de descrever correlações intramoleculares detalhadas de PEG, com aferição de comprimentos e ângulos de ligação através do método de modelo de cadeia semiflexível multisite, que é introduzido para derivar analiticamente as funções de correlação intramolecular dos polímeros, o qual foi combinado com a técnica de renormalização de interações eletrostáticas de longo alcance. Como resultado, XU (2010) concluíram que há uma tendência de formar uma associação mais forte entre água e PEG, ou seja, a mistura de PEG-água exibe associação cruzada mais forte quando comparada à auto-associação entre as cadeias do próprio PEG.

A interação entre PEG e a água foi estudada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) por HUANG, 2001. Através das curvas obtidas pelo teste DSC, a diferença na massa molar da solução PEG e água foi classificada em três grupos: i) os picos de fusão da mistura eutética mostraram o PEG com uma massa molar superior a 1000; ii) a temperatura do ponto eutético mudou para temperaturas mais altas; iii) a composição do ponto eutético mudou para concentrações mais baixas de PEG conforme o aumento da massa molar.

O número máximo de hidratação por unidade de etilenoglicol (EG) foi estimado, no estudo de HUANG (2001), em 1,6, 2,4 e 3,3 para amostras com massas molares de 400, 1540 e 70.000, respectivamente. No entanto, não houve mudança térmica no sistema PEG-água para uma faixa estreita de fração de peso de 0,585–0,605 para temperaturas gerais de medição, foi atribuído ao super-resfriamento perfeito. A temperatura de transição vítrea mudou para temperaturas mais altas com o aumento da massa molar do PEG.

3.4.3 Autocura do concreto com PEG 400

A cura do concreto é o processo que ocorre a medida que o cimento hidráulico amadurece e desenvolve propriedades em um estado endurecido ao longo do tempo como resultado da hidratação contínua na presença de água suficiente e temperatura adequada (COMÚN *et al.*, 2020; ACI 308R, 2001).

A cura do concreto evita a autosssecagem, que é a secagem interna do concreto devido ao consumo de água resultante da hidratação do cimento. Em relação a isso, em misturas de baixa relação água/cimento (a/c), vedadas contra a perda ou a entrada de água, há um risco maior de que essas misturas possam ser secas internamente. Assim, medidas de cura são necessárias assim que o concreto estiver em risco de ressecar e quando tal ação danificar o concreto ou inibir o desenvolvimento das propriedades requeridas (COMÚN *et al.*, 2020).

O concreto autopolimerizável de acordo com COMÚN *et al.* (2020) se caracteriza pela não necessidade de fornecer água ao concreto, ou mesmo nenhuma cura externa é necessária após a colocação. As propriedades deste concreto são pelo menos comparáveis e até melhores do que as do concreto com cura tradicional. A autocura é um sistema de "cura interna" em que um polímero solúvel em água é adicionado à mistura de concreto. Alguns materiais que podem fornecer depósitos internos de água como os polímeros superabsorventes (SAP) e o PEG que reduz a evaporação da água da superfície do concreto e também auxilia na retenção de água (ABISHEK, 2016).

AHAMED (2017) e ARSUDE (2018) reportaram que a cura adequada de estruturas de concreto é importante para atender aos requisitos de desempenho e durabilidade. A cura interior leva em consideração a cura de dentro para fora. As condições de umidade adequadas são críticas pois a hidratação do cimento praticamente estabiliza quando a umidade relativa dentro dos capilares cai abaixo de 80% (VEDANT, 2020). Na cura convencional, os requisitos de resistência e durabilidade são adquiridos por meio da cura externa, onde a água é aplicada após a mistura. Quando o concreto é exposto ao ambiente, há a evaporação da água e essa perda de umidade reduz a relação inicial de teor água-cimento, ocasionando a hidratação incompleta do cimento e, conseqüentemente, a redução da qualidade e resistência do concreto.

Em consequência da diferença de potencial químico entre as fases vapor e líquida, ocorre a evaporação contínua da umidade da superfície externa do concreto. Os polímeros adicionados à mistura de concreto estabelecem ligações de hidrogênio com as moléculas de água, reduzindo o potencial químico de suas moléculas, que se manifestam na redução da pressão de vapor, diminuindo a taxa de evaporação da superfície (COMÚN *et al.*, 2020, DALIYA, 2016).

EL-DIEB (2012) investigaram a retenção de água do concreto usando PEG como agente de auto cura. Foram aferidas medidas de perda de massa do concreto e umidade relativa interna com o tempo, a fim de avaliar a retenção de água do concreto autopolimerizável. O transporte

de água através do concreto foi avaliado medindo-se a absorção de água, o índice de vazios e a permeabilidade da água. O transporte de água através do concreto autopolimerizável foi avaliado com o tempo.

Para COMÚN *et al.* (2020), a aplicação do PEG 400 como método de autopolimerização proporcionou resultados comparáveis e superiores de resistência mecânica em comparação com o concreto curado convencionalmente, o que foi favorável para a função de autopolimerização do PEG 400. Além de apresentar melhores resultados com um baixo teor de água e cimento.

TYAGI (2015) tentou encontrar o teor ideal de PEG 400 e observou que o concreto atinge uma resistência máxima com 1% com relação a massa de cimento. Também se avaliou o impacto do PEG 400 em relação a trabalhabilidade por meio de testes de cone de abatimento e fator de compactação. Nesta investigação, a dosagem de PEG 400 foi fixada entre 0% a 2%. A conclusão relatada por TYAGI (2015) foi que o agente autopolimerizável ajudou na autocura e proporcionou uma resistência comparável à técnica de cura convencional e com sua trabalhabilidade aprimorada.

GOPINADHAN (2018), por sua vez, utilizou teores de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de PEG 400 com relação a massa de cimento no concreto. De acordo com os resultados obtidos, o PEG 400 com teor de 1,5% apresentou um desempenho melhor, em detrimento dos outros teores. Com relação ao processo de alto cura após os 7 e 28 dias, proporcionou-se ao concreto uma capacidade de reter água.

3.5. Durabilidade de matrizes cimentícias

A durabilidade inadequada manifesta-se por deterioração que pode ser evidenciada devido a fatores externos ou a causas internas oriundas do próprio concreto. As causas físicas da deterioração do concreto estão relacionadas com os efeitos da alta temperatura ou das diferenças na expansão térmica do agregado e da pasta de cimento endurecido. O aumento na temperatura de cura acelera as reações químicas de hidratação afetando de forma positiva a resistência inicial do concreto, no entanto uma rápida hidratação inicial pode formar produtos de estrutura física mais pobres e porosas, aumentando a concentração dos produtos de hidratação retardando hidratações subsequentes, o que afeta a resistência do concreto a longo prazo. Já quando a temperatura diminui, a água presente no concreto congela ocorrendo a expansão e logo após ela descongela, ocorrendo retração, essa variabilidade pode ocasionar

trincas e danos ao compósito. No caso do concreto exposto a situações de incêndio, uma mudança que ocorre quando a temperatura sobe para cerca de 400 ° C é a decomposição do hidróxido de cálcio. Após o resfriamento, a água entra no concreto novamente e essa reidratação da cal pode ser prejudicial, dessa forma, o dano se manifesta posteriormente ao incêndio. (NEVILLE, 2011).

A durabilidade do concreto também está fortemente relacionada à corrosão do aço, que é acompanhada por reações eletroquímicas. A corrosão no concreto armado é frequentemente causada pela permeação de cloreto e intensificada por gradientes de temperatura, mudanças na umidade e diferenças na Diferença de Potencial (DDP) com metais de natureza diferente. Normalmente, a barra de aço embutida é protegida da corrosão pelo concreto circundante, o que se deve ao revestimento nominal e as armaduras tratadas, favorecendo assim um ambiente alcalino. No entanto, uma vez que a alcalinidade local estiver debilitada, há a permeação de cloreto, carbonatação ou sulfatação, desencadeando um alto risco de corrosão, que é ainda maximizado pela presença de água (íons prejudiciais normalmente arrastados), oxigênio e DDP, reduzindo significativamente a durabilidade das estruturas de concreto armado (WANG *et al.*, 2015).

Os sais de cloreto destroem o filme passivo na superfície do aço de reforço, penetrando profundamente no concreto de duas maneiras: i) através do uso de componentes da mistura do concreto como aditivos e plastificantes contendo cloro; ii) a exposição a ambientes marinhos. Esses íons cloro, os quais são altamente eletronegativos (muito reativos), em grande concentração nos poros do concreto, combina-se com os íons ferro, formando uma composição que quando na presença de oxigênio, formam hidróxidos e a consequente liberação de um grande número de íons de cloreto e a formação de ferro ferroso no ânodo. Dessa forma, conclui-se que os sais de cloreto realizam a função de catalisadores de corrosão para aço de reforço (WANG *et al.*, 2015).

Quanto maior os íons de cloreto no concreto, maior a taxa de corrosão da armadura. Além disso, conforme explica MAGALHÃES (2019), uma parte dos íons cloreto estão quimicamente combinados, como nos cloro-aluminatos, sendo incorporados aos produtos da hidratação do cimento, outra parte dos cloretos se encontra retida por adsorção física à superfície dos poros capilares de gel e há uma outra parte, conhecida como cloretos livres, os quais estão dissolvidos e disponíveis para a reação agressiva com o aço.

De acordo com ANDRADE (2014), o hidróxido de cálcio pode ser consumido devido à presença de cloretos solúveis que, muitas vezes, são considerados portadores da invasão do íon cloreto. Junto com a penetração de íons cloreto, o CaCl_2 reage com Ca(OH)_2 para formar $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou CaClOH), e a quantidade total de íons hidróxido diminui. O hidróxido de cálcio com menor solubilidade é gradualmente consumido pelo cloreto de hidroxila de cálcio (CaClOH), o que leva ao escoamento dos íons hidroxila e diminuição do pH da matriz do concreto. Há duas estratégias de proteção contra corrosão: reduzindo os íons cloreto ou aumentando os íons hidróxido.

Conforme explica MAGALHÃES (2019), a entrada de fluidos, seja líquidos e/ou gases, e de íons agressivos no concreto ocorre por meio da permeabilidade (o transporte de cloretos se dá devido a diferença de pressão hidráulica em diferentes zonas do concreto, ocorrendo nas zonas de menor pressão hidráulica), difusão (diferença de concentração em diferentes zonas do concreto, ocorrendo nas zonas de maior concentração) e absorção capilar (sendo a entrada mais comum, ocorrendo quando o transporte de íons cloreto é devido à diferença de teor de umidade, ocorrendo em zonas que possuem um menor teor de umidade) e migração (os íons negativos de cloro migram-se em direção ao ânodo, zona de menor potencial elétrico). Estes mecanismos podem atuar de forma sucessiva ou simultânea, dependendo das condições de exposição do concreto.

A absorção capilar de água é um dos mecanismos de transporte que mais afeta a durabilidade das estruturas de concreto por ser difícil de ser controlado pois o concreto tem muita afinidade com água e quanto menor for o diâmetro dos poros capilares conectados do concreto, mais fortes serão as forças capilares de sucção e maior será a profundidade de penetração dos íons cloretos. Durante o processo de difusão, há movimentação de íons para combater íons eletricamente carregados buscando manter a neutralidade elétrica e, dessa forma, o cátion que acompanha o íon cloreto pode interferir no processo. Ainda Segundo MAGALHÃES (2019), a taxa de difusão aumenta, quando a solução fonte de cloretos é alterada entre cloreto de sódio, cloreto de cálcio ou cloreto de magnésio, e, contudo, os coeficientes de difusão observados em diferentes tipos de solução de sal não são comparáveis e que a capacidade de ligação foi predominantemente elevada no íon Mg^{2+} e Ca^{2+} em comparação com Na^+ .

MAGALHÃES (2019) procurou analisar a resistência à penetração de íons cloreto em concretos produzidos com a utilização de cimentos Portland contendo teores de 0%, 30% e 60%

de substituição parcial de clínquer pela escória de alto forno, em teores de água e cimento estabelecido para classes de agressividade diferentes.

Dessa forma, a avaliação de MAGALHÃES (2019) a respeito da penetrabilidade dos íons cloreto no concreto contendo teores de escória de alto forno consistiu pela medição das profundidades de penetração e/ou concentrações e, logo após, definiu-se os coeficientes de difusão (efetivo ou aparente) de cloretos no concreto, estabelecendo um gradiente de concentração constante entre duas faces de um corpo de prova, medindo-se as quantidades da espécie em difusão que se transporta de uma face para a outra. Esses parâmetros são necessários para a determinação da vida útil das estruturas de concreto expostas à ambientes agressivos.

Como resultado da pesquisa de MAGALHÃES (2019), verificou-se que a substituição parcial do cimento Portland por escória de alto forno acarretou uma diminuição dos coeficientes de migração de íons cloreto nas idades e classes de concreto avaliadas. Além disso, a redução da relação a/c promoveu a melhora da resistência à penetração de íons cloreto em concretos produzidos de acordo com a classe de agressividade ambiental III ($a/c = 0,55$) em detrimento da classe de agressividade II ($a/c = 0,60$). Uma vez que a relação água cimento tem uma relação com a quantidade de vazios e a porosidade da estrutura de concreto armado, sendo um parâmetro utilizado de acordo com o nível de agressividade do meio. Ou seja, uma menor relação a/c ou uma alta resistência a compressão poderiam ser relacionadas com um concreto de baixa permeabilidade ou como proteção contra a corrosão da armadura ou a processos de degelo e congelamento e para a água do mar, o que dificulta o deslocamento de agentes agressivos, como os íons cloreto, através do concreto.

Além disso, conclui-se que a principal razão para a redução do pH é a ligação química do hidróxido de cálcio, que ocorre principalmente devido à carbonização e pela introdução de aditivos pozolânicos no concreto (escória, microssílica, cinza volante) e o tratamento da superfície do concreto com silicato e impregnações de fluoreto de silício. Além disso, a taxa de liberação dos íons cloreto no núcleo pode interagir com o pH do ambiente. A velocidade aumenta significativamente com a diminuição do valor de pH, mas é inibida por altos valores de pH.

LAYSSI *et al.* (2015) avaliaram o emprego de corrente alternada no concreto à fim de medir essa resistência elétrica, tendo o objetivo de minimizar a resposta capacitiva do concreto e, com certa precisão, medir a resistência normal. Duas técnicas de medição foram desenvolvidas, incluindo uniaxial de dois pontos e quatro pontos. No método uniaxial, uma

amostra de concreto é colocada entre dois eletrodos com esponjas úmidas nas interfaces para garantir uma adequada conexão. Uma corrente alternada é aplicada, e a queda no potencial entre os eletrodos é medido. Já na técnica de 4 pontos de contato, a resistividade elétrica de superfície do compósito é medida através de quatro eletrodo em linha reta e igualmente espaçados, onde os quatro eletrodos estão localizados em linha reta e igualmente espaçados. Os dois eletrodos internos evidenciam o potencial elétrico gerado e os eletrodos externos aplicam uma corrente alternada ao concreto e várias medições em torno das amostras são necessárias para obtenção de uma média confiável para a resistividade inerente do concreto.

De acordo com LAYSSI *et al.* (2015), a resistividade elétrica inerente do concreto é afetada pela distribuição e interconexão do tamanho dos poros, condutividade do fluido dos poros, grau de saturação (ou seja, uma mudança no grau de saturação afetará a resistividade ou a condutividade do concreto, pois variaria a quantidade de fluido na rede de poros) e Também a temperatura (um aumento na temperatura aumentaria a mobilidade iônica, que consequentemente, diminuiria a resistividade elétrica).

O ensaio de resistividade elétrica visa também avaliar parâmetros de desempenho do concreto que são intrinsicamente ligados com a durabilidade do compósito, como o coeficiente de difusão por cloreto (o qual visa quantificar a penetrabilidade por cloreto com base na carga elétrica, ou seja há uma geração de calor e um aumento na concentração iônica do poro solução de concreto por penetração de cloreto durante o ensaio), detecção de trincas e fissuras (A técnica de resistividade elétrica pode também ser usada para monitorar o início e a propagação de trincas no concreto) e também a corrosão da armadura no compósito (Quanto maior a resistividade elétrica do concreto menor será o risco e a taxa de corrosão). A medição de resistividade elétrica mostra-se como uma ferramenta promissora para controle de qualidade e avaliação de desempenho para materiais cimentícios.

Outros parâmetros que visam avaliar a porosidade da estrutura é o método de absorção de água por imersão, índice de vazios e a massa específica do compósito. De acordo com SANTANA (2018), a absorção de água por imersão é um método pelo qual a água tende a ser conduzida através dos poros permeáveis de corpos porosos, saturando-os completamente. O índice de vazios é definido como a relação entre o volume de poros permeáveis do material e o volume total da amostra. Já a massa específica corresponde a relação entre a massa seca e o volume total da amostra (incluindo poros permeáveis e impermeáveis). A massa específica real é a relação entre a massa seca e o volume total da amostra, excluindo os poros permeáveis.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados no presente trabalho. Serão apresentados os parâmetros e procedimentos utilizados, as caracterizações físico-químicas dos materiais, as variáveis estudadas, assim como, os métodos de ensaios utilizados na pesquisa. A parte inicial desta investigação consistiu em uma ampla revisão bibliográfica e consultas a projetos já desenvolvidos na área do resíduo petroquímico e do polímero polietilenoglicol incorporados ao concreto objetivando, assim, buscar conhecimentos de novos materiais com propriedades físicas, químicas e reológicas inovadoras do material cimentício.

4.1 Etapas de desenvolvimento do trabalho

As etapas metodológicas para a elaboração da pesquisa estão mostradas, esquematicamente, no fluxograma da Figura 4.1.

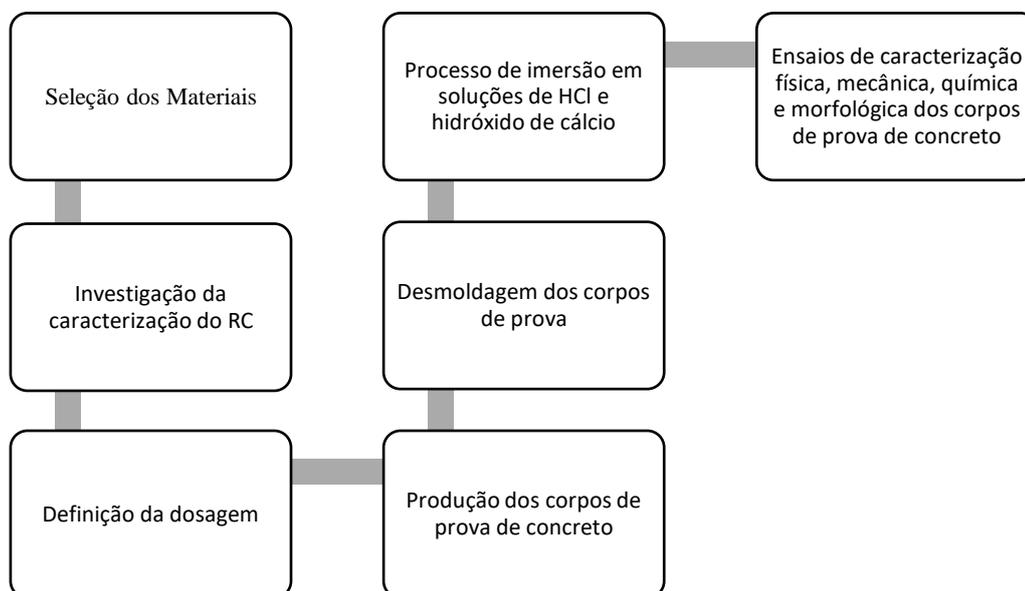


Figura 4. 1 - Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho.

4.2 Materiais

As amostras de concreto foram produzidas com a utilização de cimento Portland e RC, areia de origem natural de granulação média, pedra britada tipo 0 (agregado graúdo), água potável e polietilenoglicol (PEG 400).

4.2.1 Cimento

O cimento Portland utilizado neste trabalho foi o CP II - E 32, comercializado pela empresa Tupi.

A finura do cimento Portland utilizado na pesquisa foi determinada por meio de peneiramento conforme preceitos da ABNT NBR 11579:2012 (Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)), com o objetivo de determinar o percentual da massa de cimento que fica retida na peneira de malha 75 µm através de peneiramento a seco.

Foram peneirados no peneirador mecânico de cimento da marca Produtest (50±5 g) com movimentos suaves até que os grãos mais finos passassem durante 5 minutos, logo após o fundo foi limpo com o auxílio de um pincel. A amostra foi peneirada por mais 15 minutos e após o período, o fundo da peneira foi limpo. Após a limpeza, a tampa e o fundo da peneira foram recolocados e o conjunto foi segurado com as duas mãos, mantendo-o inclinado, imprimindo movimentos rápidos de vaivém durante 60 segundos, girando o conjunto, logo após o material foi pesado em uma balança com precisão de 0,01 g e o seu índice de finura foi calculado utilizando a Equação 4.1.

$$F = \frac{R_C}{M \times 100} \quad \text{Eq.4.1}$$

onde;

F = índice de finura do cimento, em porcentagem;

R_C = resíduo do cimento na peneira 75 µm, em g;

M = massa inicial de cimento, em g;

C = fator de correção da peneira fornecido pelo laboratório de calibração, realizado a cada 1000 peneiramentos, cujo valor deve estar compreendido entre 0,8 e 1,2.

4.2.2 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado nos ensaios é de origem natural, dragada de depósitos em bacias de sedimentação. A areia foi fornecida pela empresa Comercial Larivoir LTDA,

localizada na cidade de Contagem/MG. A Tabela 4.1 descreve as normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do agregado miúdo a serem ensaiadas.

Tabela 4. 1- Normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do agregado miúdo

Propriedade - Unidade	Norma Utilizada
Massa específica - g/cm ³	NBR 16916 (ABNT, 2021)
Massa unitária - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)
Massa unitária compactada - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)
Teor de materiais pulverulentos - %	NBR 16973 (ABNT, 2021)

A distribuição granulométrica do agregado miúdo foi obtida de acordo com as recomendações das normas NBR 7211 (ABNT, 2019) e da NBR NM 248 (ABNT, 2003) as quais especificam a composição granulométrica de agregados miúdos para utilização em concreto. O material foi dividido em quatro partes iguais e uma amostra de 1000 g foi selecionada e peneirada, e a fração retida em cada peneira foi pesada.

4.2.3 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado foi a brita 0, de gnaisse, o qual é uma rocha metamórfica, composta basicamente por minerais de quartzo, feldspatos e micas, possuindo uma dureza e resistência ao atrito superior aos demais tipos existentes no mercado como o metapiroxinito e a rocha calcária. O agregado foi fornecido pela empresa Comercial Larivoir LTDA, localizada na cidade de Contagem/MG. A brita foi peneirada com o objetivo de retirar material pulverulento. A Tabela 4.2 descreve as normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do material.

Tabela 4. 2 - Normas utilizadas para avaliar as propriedades físicas do agregado graúdo

Propriedade - Unidade	Norma Utilizada
Massa específica do agregado seco - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)
Massa específica do agregado saturado superfície seca - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)
Massa específica aparente - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)
Absorção de água - %	NBR NM 45 (ABNT, 2021)
Massa unitária compactada - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)
Massa unitária solta - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)
Teor de materiais pulverulentos - %	NBR NM 46 (ABNT, 2021)

A análise foi realizada de acordo a NBR 7211 (ABNT, 2019) e da NBR NM 248 (ABNT, 2003) que determinam as condições para realização da análise da distribuição granulométrica do agregado graúdo. O material foi quarteado e uma amostra de 5000 g foi selecionada e peneirada e logo após a massa retida foi pesada.

4.2.4 Água de amassamento

A água utilizada na mistura dos concretos produzidos foi disponibilizada pela rede pública de abastecimento, a qual é fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) e utilizada de acordo com as recomendações especificadas na ABNT NBR 15900-1: 2009, que diz respeito a água para amassamento do concreto.

4.2.5 Resíduo catalisador de petróleo (RC)

O resíduo catalisador utilizado na pesquisa foi fornecido gentilmente pela Petrobras-Refinaria Gabriel Passos/MG. A fim de obter mais informações sobre a viabilidade de utilização do RC na produção de concreto, fez-se necessário investigar técnicas de caracterização do material, como difração de raio X, o qual foi tomado como base o estudo validado por ALMEIDA (2017), já que o RC utilizado foi obtido na mesma refinaria e do mesmo lote.

4.2.6 Polietilenoglicol (PEG 400)

O polietilenoglicol 400 utilizado na pesquisa foi comercializado pela empresa Neon Reagentes Analíticos, o qual possui um peso específico à 20 °C de 1,11 g/cm³.

4.3 Dosagem experimental

Para a produção das amostras de concreto no presente estudo, procedeu-se a dosagem experimental. Para o cálculo da quantidade dos materiais que compõem o concreto convencional, utilizou-se como referência o estudo feito por ABREU *et al.* (2020), o qual utilizou o cimento Portland CII E 32 e dosagem de 1:2:3 (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo).

Foram executadas, preliminarmente, três dosagens: concreto convencional (CV), concreto contendo 5% de RC e 1,5% de PEG 400 (CPRC5%) e concreto contendo 5% de RC e 1,5% de PEG 400 (CPR10%) com relação a massa de cimento em corpos de prova com dimensões de (10x20) cm.

A relação água e cimento inicial adotada para a produção das amostras de concreto foi de 0,50. Os agregados foram misturados em um misturador manual, de acordo com a dosagem estabelecida. O PEG 400 foi misturado com a água e posteriormente incorporado ao concreto. Já o RC foi adicionado ao cimento. As amostras contendo teores de RC e PEG 400, apresentaram baixa trabalhabilidade.

Devido à baixa trabalhabilidade das amostras de concreto, a relação água/cimento foi reajustada e fixada em 0,55, sem saturar o resíduo, para uma melhor equiparidade dos resultados, visando para produzir um concreto com boa trabalhabilidade em todas as amostras.

A Tabela 4.3 evidencia a quantidade de corpos de prova com dimensões de (10x20) cm, de acordo com a ABNT NBR 5738:2016, que foram produzidos em seis dosagens diferentes, sendo elas: concreto convencional (CV); concreto com 1,5% de PEG (CP), concreto com adição de 1,5% de PEG 400 e substituição da massa de cimento por RC em teores de 2%, 5%, 10%, e 20% (CPRC2%, CPRC5%, CPRC10% e CPRC 20%). Foram produzidos 36 corpos de provas para ensaios de caracterização mecânica, 18 amostras de concreto para os ensaios de absorção de água, índice de vazios e massa específica e 18 espécimes para o teste de absorção de água por capilaridade.

Tabela 4. 3- Corpos de prova da pesquisa.

Corpo de Prova	Quantidades/Ensaio		
	Caracterização mecânica	Absorção de água, índice de vazios e massa específica	Absorção de água por capilaridade
CV	6	3	3
CP	6	3	3
CPRC2%	6	3	3
CPRC5%	6	3	3
CPRC10%	6	3	3
CPRC20%	6	3	3
Total	36	18	18

O cálculo da quantidade de cimento está mencionado na equação 4.2. (CAMARINI, 2001).

$$C = \frac{V_M}{\frac{1}{\gamma_C} + \frac{2}{\gamma_a} + \frac{3}{\gamma_b} + x} \quad \text{Eq.4.2}$$

Onde:

V_M = Volume do molde (10x20) cm;

γ_C = Massa específica do cimento Portland;

γ_a = Massa específica do agregado miúdo;

γ_b = Massa específica do agregado graúdo;

x = relação água/cimento.

Para o cálculo da quantidade de PEG 400, tomou-se como base o estudo realizado por GOPINADHAN (2018) que utilizou teores de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em relação a massa total de cimento no concreto, optou-se por utilizar um teor de 1,5% nas amostras de concreto.

A quantidade de materiais utilizada, em cada corpo de prova, está evidenciada na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4- Dosagem experimental para as amostras de concreto.

Quantidade de materiais para 1 corpo de prova de concreto						
Corpo de Prova	Material					
	Cimento (g)	Agregado miúdo (g)	Agregado graúdo (g)	Água (mL)	PEG 400 (mL)	RC (g)
CV	662,07	1299,25	1948,87	357,29	0,00	0,00
CP 1,5%	640,85	1299,25	1948,87	357,29	8,78	0,00
CPRC2,0%	627,85	1299,25	1948,87	357,29	8,78	12,99
CPRC5,0%	608,36	1299,25	1948,87	357,29	8,78	32,48
CPRC10,0%	575,88	1299,25	1948,87	357,29	8,78	64,96
CPRC20,0%	519,70	1299,25	1948,87	357,29	8,78	129,93

4.3.1 Moldagem e cura dos corpos de prova

Os agregados miúdo e graúdo foram previamente secos à temperatura ambiente, em local seco e arejado, sob abrigo, estocados em sacos plásticos e acondicionados em pallets. O cimento Portland, assim que adquirido, foi utilizado para ensaios experimentais e armazenado à vácuo em sacos plásticos até a data de sua utilização, com o intuito de evitar o contato com umidade proveniente do ambiente, o que poderia desencadear uma hidratação precoce.

O PEG 400 foi misturado com a água e posteriormente incorporado ao concreto. O RC foi adicionado ao cimento. (Figura 4.3a). Os componentes do concreto foram misturados por 5 minutos em um misturador mecânico, após a adição de todos os constituintes, à fim de obter uma boa homogeneidade (Figura 4.3b).

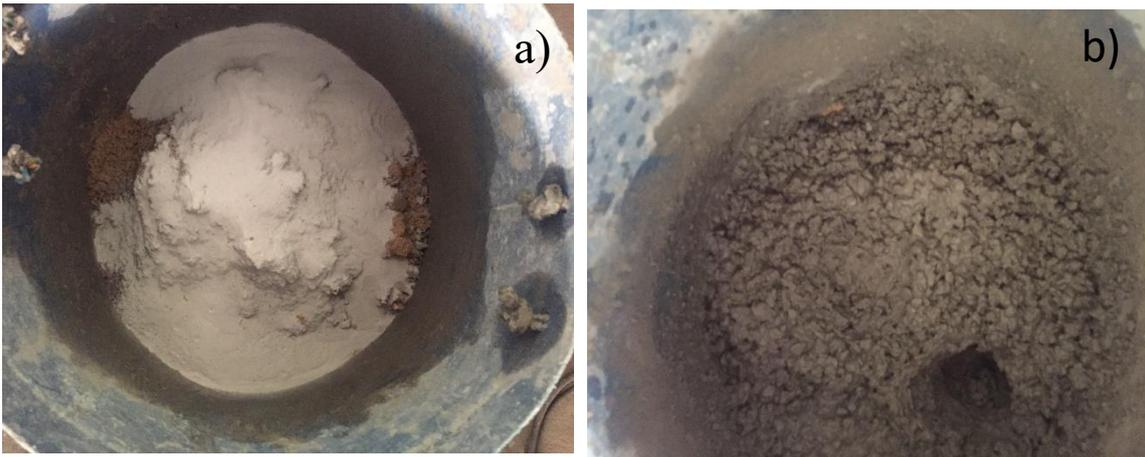


Figura 4. 2- a) Imagens da mistura de RC ao cimento e b) mistura dos componentes do concreto.

Após a produção das amostras de concreto, foram executados os ensaios de consistência pelo abatimento do troco de cone e determinação da massa específica no estado fresco, segundo as normas ABNT NBR 16889:2020 e ABNT NBR 9833:2009, conforme Figura 4.4, com o objetivo de fornecer uma melhor compreensão das suas características reológicas, tanto do concreto convencional, quanto do concreto com adição de PEG 400 e RC.



Figura 4. 3- Ensaio de consistência por abatimento do tronco de cone (slump test).

Conforme estabelece a ABNT NBR 5738:2016, os corpos de prova foram moldados em temperatura ambiente. As formas cilíndricas foram devidamente revestidas com uma tênue camada de óleo mineral desmoldante. Após esse procedimento, deu-se início a moldagem dos corpos de prova, contemplando as seguintes etapas:

- 1) preenchimento de metade da forma cilíndrica (10 x 20) cm, com uma espátula de aço em formato triangular, para acomodar a mistura no interior do recipiente;

2) realização de doze golpes na primeira camada com uma haste padrão de adensamento, com conseqüente abatimento do volume de concreto.

3) preenchimento da forma até o seu volume total;

4) novo adensamento manual com 12 golpes na última camada com uma haste padrão de adensamento, com conseqüente abatimento do volume de concreto;

5) preenchimento total da forma cilíndrica até o topo;

6) arrasamento do concreto excedente no topo e acabamento com auxílio de uma espátula.

Após a moldagem dos corpos de prova de concreto, eles foram mantidos a uma temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, por 24 horas para sua cura inicial, armazenados em local protegido de intempéries, sendo devidamente cobertos com material não reativo e não absorvente, com a finalidade de evitar perda de água e contaminação nas amostras de concreto.

Na seqüência, os corpos de prova foram desmoldados. Cada amostra foi devidamente identificada e transferidos para um tanque de cura com uma solução de 0,3 mol/L de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à uma temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, onde permaneceram por 28 dias até os testes de caracterização física e mecânica, conforme Figura 4.5.



Figura 4. 4- Corpos de prova imersos em solução aquosa de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.4 Métodos dos ensaios para concreto

Após retirados do tanque com a solução aquosa de Ca(OH)_2 , os corpos de prova, conforme imagens da Figura 4.6, foram mantidos durante 24 horas à uma temperatura de (23 ± 2) °C e caracterizados quanto à sua natureza química, física, mecânica e morfológica.



Figura 4. 5- Corpos de prova após imersão em solução aquosa de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 .

4.4.1 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os ensaios de determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica foram realizados conforme preceitos das Normas da ABNT, aos 28 dias, utilizando-se 2 corpos de prova cilíndricos (10x20) cm para cada tipo de dosagem (NBR 9778: 2009).

Após os 28 dias de cura, os corpos de prova ficaram na estufa por aproximadamente 105°C por um período de 72 h com o intuito de se obter a massa seca. Em seguida, para se obter o grau de saturação, as amostras foram imersas em água a uma temperatura de 23 °C por 72 h. Logo após esse período, os corpos de prova foram levados à fervura gradual durante 5 h. Finalizado as etapas, a massa saturada foi determinada com auxílio de uma balança hidrostática. Posteriormente, as amostras foram retiradas da água e a massa úmida foi aferida novamente.

A absorção de água das amostras foi calculada, em porcentagem, pela Equação 4.3 (ABNT NBR 9778:2009).

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Onde:

m_{sat} é a massa da amostra saturada em água após imersão por 72 h e posterior fervura (em g);

m_s é a massa da amostra seca em estufa (em g);

O Índice de Vazios (I_v) dos corpos de prova, foi calculado, em porcentagem, pela equação 4.4 (ABNT NBR 9778:2005).

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde:

m_i é a massa da amostra totalmente saturada e imersa em água após fervura (em g).

O cálculo da massa específica do concreto após ser secado (ρ_s), foi expresso por meio da equação 4.5 (ABNT NBR 9778:2005).

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad \text{Eq. 4.5}$$

O cálculo da massa específica do concreto após ser saturado (ρ_{sat}), foi calculado por meio da equação 4.6 (ABNT NBR 9778:2005).

$$\rho_{sat} = \frac{m_{sat}}{m_{sat} - m_i} \quad \text{Eq. 4.6}$$

O cálculo da massa específica real da amostra (ρ_r), foi expressa por meio da equação 4.7 (ABNT NBR 9778:2005).

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad \text{Eq. 4.7}$$

4.4.2 Determinação da absorção de água por capilaridade

Este ensaio foi realizado conforme preceitos da ABNT NBR 9779:2012, o qual prescreve métodos para determinação da absorção de água, através de ascensão capilar, de argamassa e concreto endurecidos aos 28 dias, utilizando-se 3 corpos de prova cilíndricos (10x20) cm para cada tipo de mistura.

Os corpos de prova após secarem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 105°C, foram colocados sobre recipiente, e logo após, preenchidos com água, de maneira que o nível d'água permaneça constante a (5 ± 1) mm acima de sua base. Durante o ensaio, a massa dos corpos de prova foi aferida em intervalos de tempo de 1 h, 2 h e 24 h, contadas a partir da colocação destes em contato com a água, retornando imediatamente ao recipiente com água após a pesagem. Nos intervalos de 48 h e 72 h, preconizados pela ABNT NBR 9779:2012 não daria para aferir a medição devido a não disponibilidade do laboratório.

A absorção de água por capilaridade dos corpos de prova cilíndricos (C) foi calculada de acordo com a equação 4.8 (ABNT NBR 9778:2009).

$$C = \frac{m_{sat} - m_s}{S} \times 100 \quad \text{Eq. 4.8}$$

Onde:

S é a área da seção transversal (em cm²)

Na sequência, os corpos de prova foram rompidos por compressão diametral, conforme a ABNT NBR 7222:2011, e a altura capilar foi medida com uma régua (Figura 4.8), de modo a permitir a anotação da distribuição da água no seu interior.



Figura 4. 6- Medição das alturas de capilaridade nos corpos de prova fraturados após ensaio de capilaridade.

4.4.3 Caracterização mecânica dos corpos de prova

Após serem curados por imersão na solução aquosa de hidróxido de cálcio, na idade de 28 dias, os corpos de prova foram retirados do tanque de cura. As amostras de concreto no estado endurecido foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão, seguindo preceitos da norma ABNT NBR 5739:2018. O ensaio de resistência foi realizado em uma prensa hidráulica da marca *MFL Systeme*, com uma aplicação de carga de (0.45 ± 0.15) MPa/s.

Previamente, os corpos de prova foram retificados, conforme prescrito na ABNT NBR 5738:2018, com o objetivo garantir que as faces estejam paralelas durante a execução do ensaio. Os corpos de prova foram cisalhados transversalmente. A Figura 4.10 ilustra o corpo de prova na prensa na eminência de ser rompido.



Figura 4. 7- Corpo de prova posicionado na prensa hidráulica para o ensaio de resistência à compressão axial.

O carregamento da prensa foi descontinuado quando houve uma queda no acúmulo de força, o qual é um indício da ruptura do corpo de prova. Após isso, as forças de ruptura foram anotadas e a resistência à compressão foi calculada de acordo com a Equação 4.9. (ABNT NBR 5739:2018).

$$f_c = \frac{4F}{\pi D^2}$$

Eq. 4.9

Onde:

f_c = resistência à compressão (MPa);

F = força máxima alcançada (N);

D = diâmetro do corpo de prova (mm).

4.4.4 Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de catalisador de petróleo

A avaliação da pozolalidade do RC se deu por meio do método do índice de atividade pozolânica. Para a determinação do Índice de Atividade Pozolânica foram produzidos 2 grupos de corpos de prova de argamassa, sendo 4 corpos de prova de argamassa convencional e 4 corpos de prova com teor de 25% de RC em substituição a massa de cimento, em corpos de prova de (5x10) cm, de acordo com a norma ABNT NBR 7215:2019 (Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão). A dosagem utilizada para o cálculo dos corpos de prova de argamassa foi de 1 para cimento, 3 para areia e um teor de água e cimento de 0,5 e as quantidades estão discretizadas na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5- Dosagem experimental para o ensaio de pozolalidade.

Quantidade para 1 corpo de prova de argamassa				
Corpo de Prova	Material			
	Cimento (g)	Areia (g)	água (ml)	RC (ml)
Argamassa Convencional	121,01	242,02	60,51	0,00
Argamassa + PEG 400	121,01	242,02	60,51	30,25

Os corpos de prova foram produzidos e 24 horas depois foram desmoldados (Figura 4.11a) e curados em uma solução com hidróxido de cálcio (Figura 4.11b). O ensaio foi realizado após os 28 dias de cura, de acordo com a norma ABNT NBR 5752 (ABNT, 2014), em uma prensa hidráulica (Figura 4.11c).

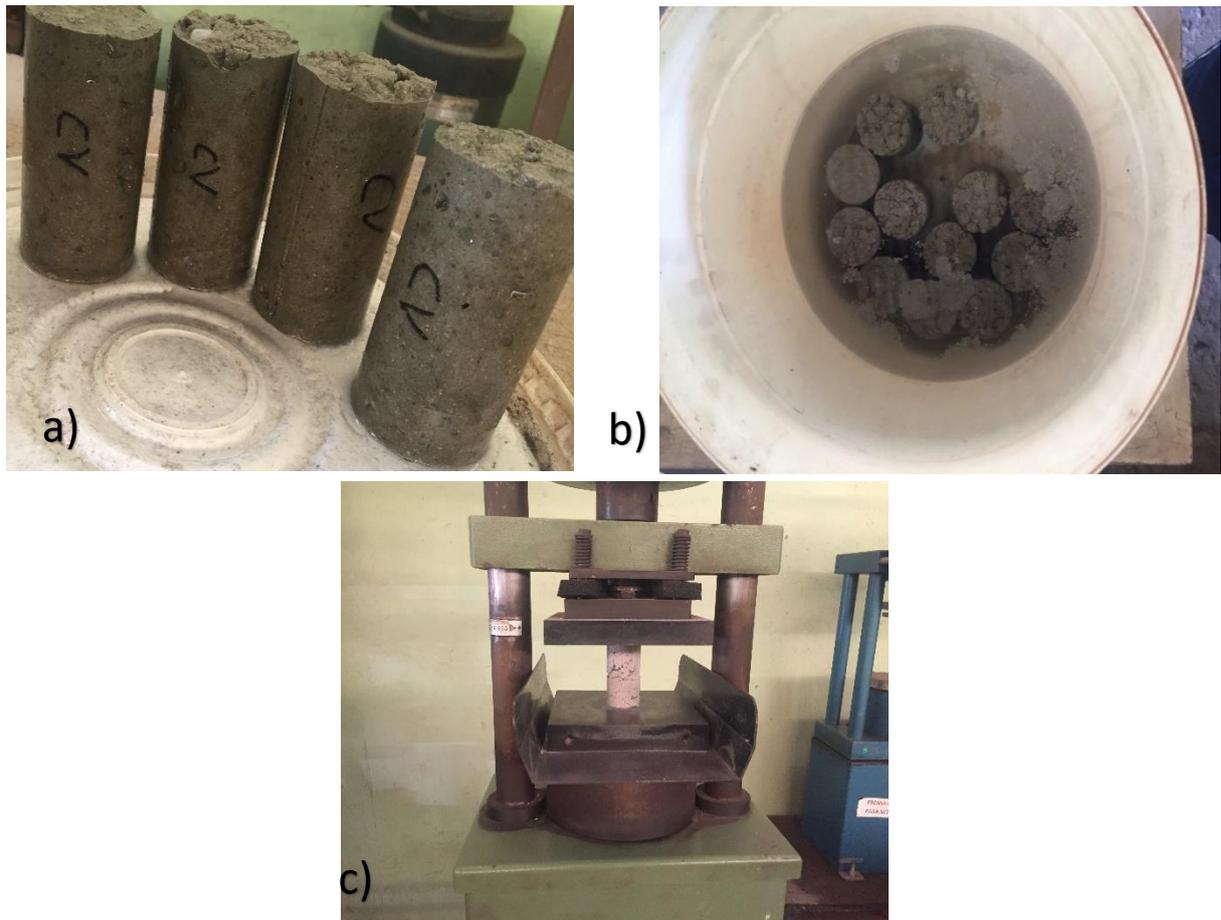


Figura 4. 8- a) Corpos de prova de argamassa produzidos; b) Cura úmida dos corpos de prova e c) Rompimento mecânico dos corpos de prova.

4.4.5 Avaliação de penetração de íons cloreto por aspersão de nitrato de prata nos corpos de prova (método colorimétrico)

A profundidade de penetração de íons cloreto por aspersão de nitrato de prata foi realizada conforme estudos abordados por FONSECA (2017) e MAGALHÃES (2019) e a Norma ASTM C 1152:2020.

Foram produzidos 4 corpos de prova (10 x 20) cm de cada amostra seguindo os mesmos procedimentos descritos acima, porém, os corpos de prova foram submersos em solução contendo HCl 0,1 M por 28 dias. As amostras escolhidas foram aquelas que obtiveram resultados mais representativos no ensaio de caracterização mecânica dos corpos de prova submersos em solução de hidróxido de cálcio juntamente com a amostra referência para efeitos de comparação (Figura 4.12).



Figura 4. 9- Corpos de prova em solução de HCl 0,1 M.

Após esse período, os corpos de prova foram sinalizados na superfície lateral e cortados, com utilização de máquina de corte, em quatro fatias com iguais alturas de (50 ± 2) mm e com 100 mm de diâmetro, conforme exemplificado na Figura 4.13. sendo descartados as fatias externas e as internas foram identificadas e limpas com escova de aço e água corrente (MAGALHÃES, 2019).

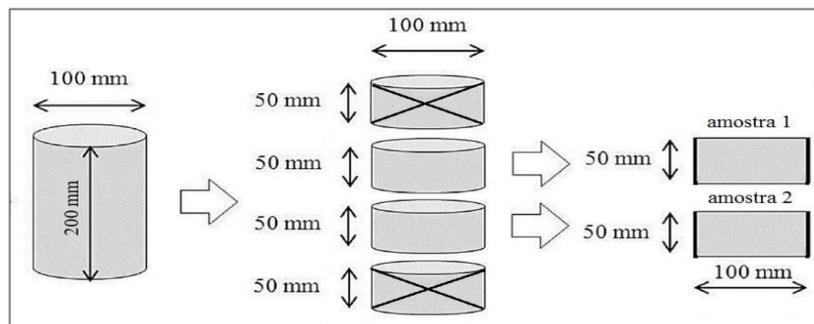


Figura 4. 10- Esquema para corte das amostras para o ensaio de migração (MAGALHÃES, 2019).

Foram obtidas quatro amostras para cada traço. A Figura 4.14 ilustra o corpo de prova fatiado.



Figura 4. 11- Corpo de prova partido.

Após o período de cura úmida com solução aquosa de HCl e o corte dos corpos de prova, as amostras foram seccionadas diametralmente em uma prensa hidráulica (Figura 4.15 a). A figura 4.15 b ilustra o corpo de prova fraturado.

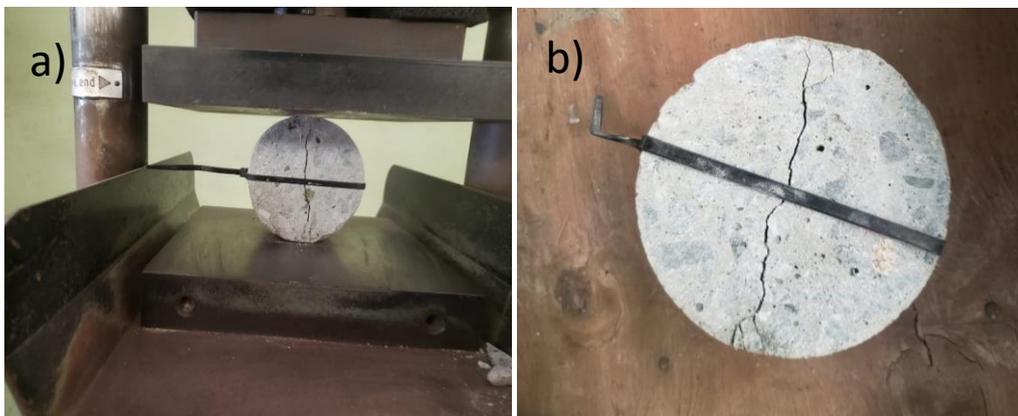


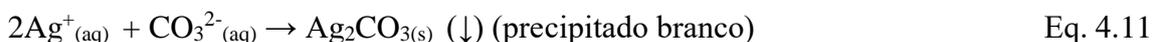
Figura 4. 12- a) Corpo de prova na prensa hidráulica e b) corpo de prova fraturado

4.4.5.1 Aspersão de Nitrato de Prata

O nitrato de prata (AgNO_3), caracterizado por ser um sal inorgânico, sensível quando em contato com a luz, é sólido à temperatura ambiente. Quando aspergido no concreto e na presença de luz, o nitrato de prata reage, ocorrendo a reação da Equação 4.10, sendo um dos produtos o cloreto de prata (AgCl).



No entanto, conforme explica FONSECA (2017), mesmo que não tenha a presença de cloretos livres, ocorrerá a reação da equação 4.11 se a estrutura já estiver carbonatada, o qual apresenta como produto o carbonato de prata (Ag_2CO_3). O precipitado branco é devido à formação do carbonato de prata, o que significa que o concreto está contaminado e que a camada de passivação pode estar deteriorada (FRANÇA, 2011, FONSECA 2017).



A solução aquosa de nitrato de prata, utilizada para determinação da penetração de íons apresenta concentração de 0,1 M. A solução de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ foi obtida em uma farmácia de manipulação, e armazenada em um local escuro, para que não ocorresse reação devido à sensibilidade fotoquímica.

Foram aspergidos solução aquosa de AgNO_3 às partes fraturadas de concreto os quais foram cortados em fatias, sendo 5cm de altura e 10 cm de diâmetro, conforme metodologia de Magalhães (2019). Após um período de 10 minutos contados a partir da aspersão da solução de nitrato de prata, as profundidades de penetração de cloretos foram aferidas. As profundidades são identificadas como sendo um precipitado branco de cloreto de prata sobre a superfície da amostra. Foram obtidos sete valores de medições, partindo do centro em intervalos de 10 mm que serão aferidas de acordo com a Figura 4.16. As medidas de profundidade das bordas não foram aferidas pois a NBR 6118 (ABNT, 2014), que diz respeito a estruturas de concreto, em estruturas de concreto armado, reporta que é necessário especificar o cobrimento mínimo para as armaduras, que garanta a sua integridade, de forma que, como a armadura se encontra no interior da matriz cimentícia, é importante verificar se essa região seria um ambiente propício para a corrosão.

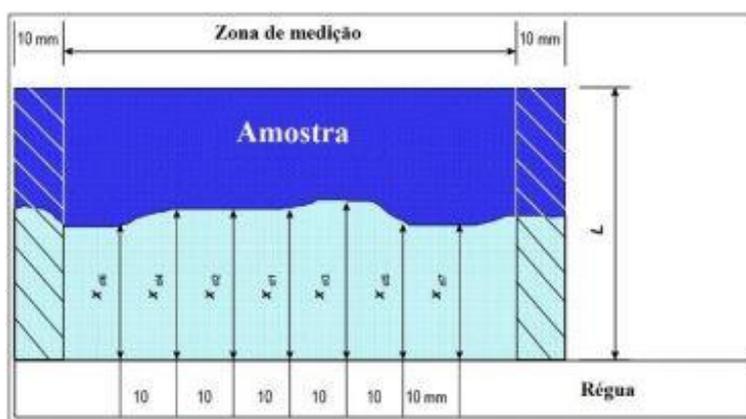


Figura 4. 13- Área de medição da frente de penetração de cloretos (MAGALHÃES, 2019).

A Figura 4.17 ilustra uma amostra de corpo de prova após a aspersão de nitrato de prata, com suas marcações que evidenciam as posições de medida de penetrações.



Figura 4. 14- Amostra após a aspersão de nitrato de prata com medidas de penetração.

4.4.6 Caracterização mecânica dos corpos de prova imersos em solução de HCl

Com o objetivo de comparar a resistência à compressão entre os corpos de prova curados em solução de hidróxido de cálcio e os corpos de prova curados em solução de HCl, 16 corpos de prova foram produzidos sendo 4 corpos de prova de cada amostra (Figura 4.18a). As amostras escolhidas dizem respeito aos 4 melhores resultados da resistência à compressão com uso de hidróxido de cálcio como cura úmida. Os corpos de prova foram rompidos (Figuras 4.18b e 4.18c) e a força de rompimento foi registrada.

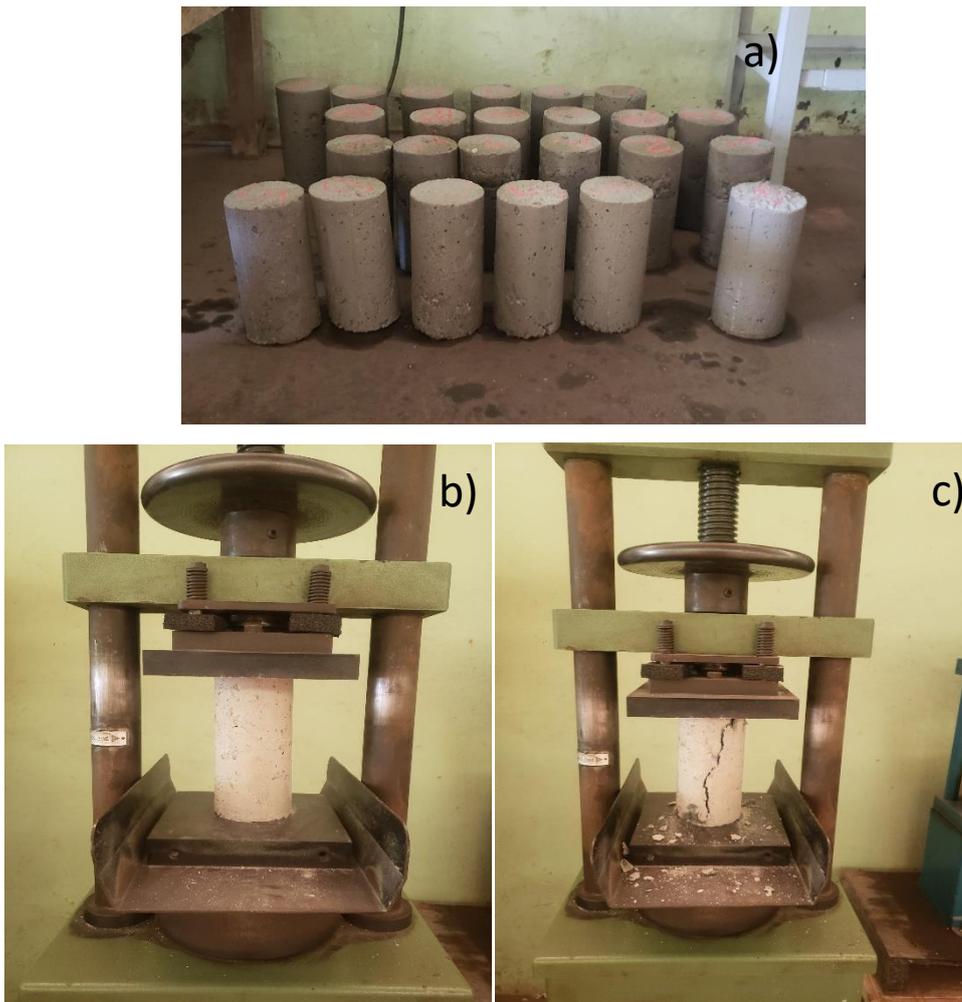


Figura 4. 15- a) Corpos de prova de concreto produzidos e submersos em solução de HCl; b) Amostra pronta para rompimento e c) Amostra rompida.

4. 4.7 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar a superfície das amostras de concreto (referência e em estudo) e visualizar como o PEG 400 e o RC contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas do concreto por meio da porosidade do material por produzir imagens de alta resolução e ampliação de detalhes, sem a perda da nitidez. Foi, portanto, realizada para avaliar a morfologia do material, linhas de solda, interfaces de blendas, trincas, superfícies irregulares, porosidade, e outras características, conforme a metodologia de ensaio no equipamento, mencionada por ALMEIDA (2017).

A preparação das amostras incluiu cortes nas medidas aproximadas de (15 x 15) mm, e limpeza. Os corpos de prova foram analisados no Centro Design Empresa (CDE) da Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) com utilização de um microscópio eletrônico

de varredura da marca Hitachi modelo TM4000Plus, conforme evidencia a Figura 4.20, com utilização de tensões de aceleração que variam de 15 a 20 kV, com distância de trabalho de 10mm entre a amostra e a lente. Com aumentos de 50 a 800 vezes.

Foram utilizados detectores de elétrons secundários na geração das imagens das amostras os quais, fornecem uma alta resolução da topografia da superfície da amostra, e com o objetivo de analisar a variação da composição, foram utilizados elétrons retroespalhados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios executados no procedimento experimental serão apresentados, discutidos e analisados neste capítulo.

5.1 Caracterização dos agregados

5.1.1 Agregado miúdo

A Tabela 5.1 ilustra as propriedades físicas do agregado miúdo que foram aferidas. A Tabela 5.2 e a Figura 5.1 evidenciam a granulometria do agregado miúdo utilizado, os quais equivalem à média aritmética realizadas para o mesmo material.

Tabela 5. 1- Propriedades físicas do agregado miúdo.

Propriedade - Unidade	Norma Utilizada	Valor obtido
Massa específica - g/cm ³	NBR 16916 (ABNT, 2021)	2,67
Massa unitária - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)	1,12
Massa unitária compactada - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)	1,68
Teor de materiais pulverulentos - %	NBR 16973 (ABNT, 2021)	2,12

Tabela 5. 2- Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Abertura da peneira (mm)	Material Retido (g)	Material Retido acumulado (g)	Material Retido acumulado (%)	Material Passante (g)	Material Passante (%)
9,5	0,0	0,0	0,0	1000,0	100,0
6,3	0,0	0,0	0,0	1000,0	100,0
4,8	0,2	0,2	0,0	999,8	99,9
2,4	21,3	21,5	2,15	978,5	97,9
1,2	151,7	173,2	17,3	826,8	82,7
0,6	242,9	416,1	41,6	583,9	58,4
0,3	259,3	675,4	67,5	324,6	32,5
0,15	210,2	885,6	88,6	114,4	11,4
Fundo	114,4	1000	100,0	0,0	0,0
Massa inicial (g)		1000,0			

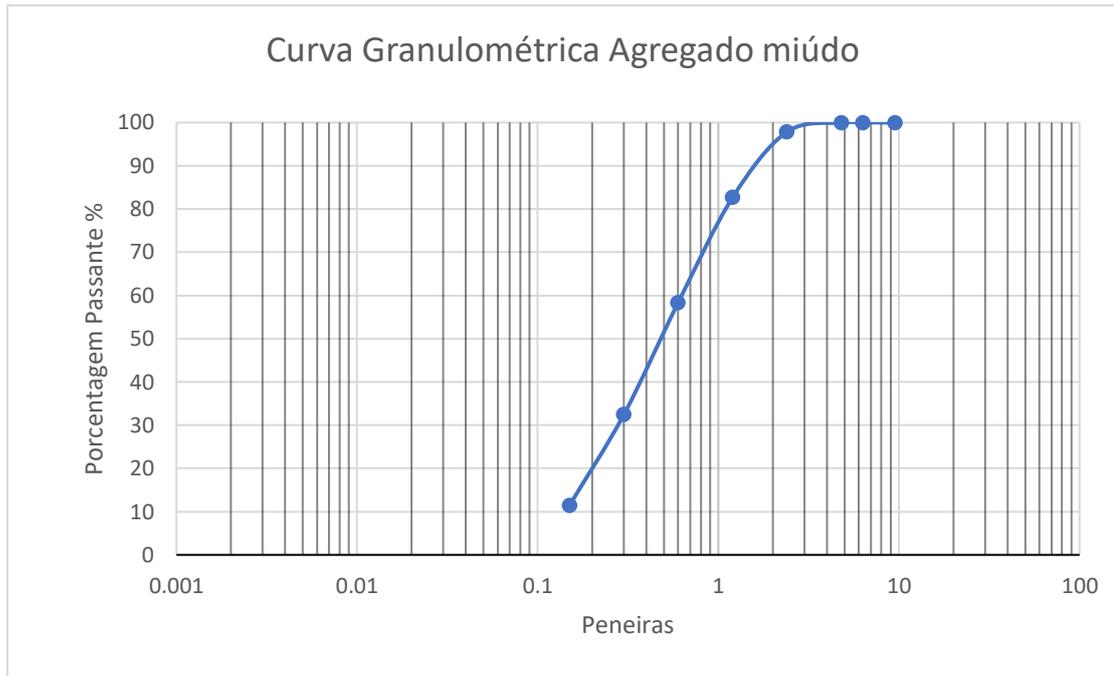


Figura 5. 1- Curva granulométrica do agregado miúdo.

A abertura nominal da malha da peneira, em milímetros, no qual há uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% em massa determina a dimensão máxima característica do agregado. Portanto, conforme a definição estabelecida na norma, a dimensão máxima característica do agregado miúdo foi de 2,4 mm. O módulo de finura do agregado, é adquirido por meio da soma das porcentagens retidas acumuladas em massa do agregado nas peneiras de série normal dividido por 100, conforme explica a NBR NM 248 (ABNT, 2003). O módulo de finura do agregado miúdo é igual a 2,17mm. O que está em conformidade com os valores obtidos por OLIVEIRA (2019) caracterizou o agregado miúdo de mesma granulometria.

5.1.2 Agregado graúdo

A Tabela 5.3 ilustra as principais características físicas do material. Os resultados demonstram que os valores estão de acordo com o especificado na NBR 16917 (ABNT, 2021), NBR NM 45 (ABNT, 2021) e NBR NM 46 (ABNT, 2021), cujos valores médios obtidos estão em conformidade com os valores preconizados nessas normas.

Tabela 5. 3- Propriedades físicas do agregado graúdo.

Propriedade - Unidade	Norma Utilizada	Valor obtido
Massa específica do agregado seco - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)	2,54
Massa específica do agregado saturado superfície seca - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)	2,53
Massa específica aparente - g/cm ³	NBR 16917 (ABNT, 2021)	2,52
Absorção de água - %	NBR NM 45 (ABNT, 2021)	0,40
Massa Unitária Compactada - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)	1,57
Massa Unitária Solta - g/cm ³	NBR NM 45 (ABNT, 2021)	1,57
Teor de Materiais Pulverulentos - %	NBR NM 46 (ABNT, 2021)	0,30

A Tabela 5.4 ilustra a quantidade de material retido em diferentes aberturas de peneira para o agregado graúdo.

Tabela 5. 4- Propriedades físicas do agregado graúdo.

Abertura da peneira (mm)	Material Retida (g)	Material Retido acumulado (g)	Material Retido acumulado %	Material Passante (g)	Material Passante (%)
12,5	122,80	122,80	2,46	4877,20	97,54
9,5	1186,80	1309,60	26,19	3690,40	73,81
6,3	3157,60	4467,20	89,34	532,80	10,66
4,8	394,60	4861,80	97,24	138,20	2,76
2,4	128,80	4990,60	99,81	9,40	0,19
1,2	0,60	4991,20	99,82	8,80	0,18
Fundo	8,80	5000,00	100,00	0,00	0,00
Massa inicial (g)		5000,00			

A peneira onde houve uma maior porcentagem de materiais retidos foi a de malha correspondente a 6,3 mm conforme ilustrado na Figura 5.2, o que está em conformidade com a metodologia de STAUDT (2016), o qual caracterizou agregados graúdos, cujas dimensões da brita 0 variavam entre 4,5 e 9,5 mm.

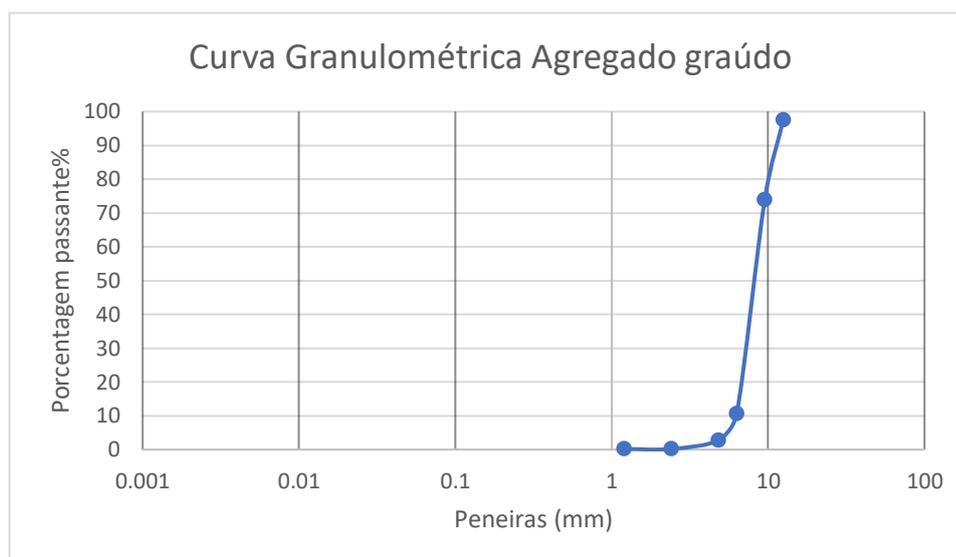


Figura 5. 2- Curva Granulométrica do agregado graúdo.

5.2 Consistência do concreto no estado fresco

A reologia dos concretos produzidos, no estado fresco, foi analisada, por meio da determinação do abatimento do tronco de cone (*slump test*) instruídos pela ABNT NBR 16889:2020 e ABNT NBR 9833:2009. A Tabela 5.5 ilustra os resultados obtidos.

Tabela 5. 5- Resultados dos ensaios de consistência dos concretos.

Dosagem	Relação água/aglomerante	Abatimento do tronco de cone (mm)
CV	0,55	120 ± 10
CP	0,55	130 ± 10
CPRC2%	0,55	130 ± 5
CPRC5%	0,55	130 ± 5
CPRC10%	0,55	120 ± 10
CPRC20%	0,55	120 ± 5

Com base nos resultados das consistências dos concretos, constatou-se que todos os concretos produzidos, no estado fresco, apresentaram uma boa trabalhabilidade para as moldagens dos corpos de prova. No entanto, a amostra CP apresentou uma maior consistência no estado fresco que os demais o que se deve provavelmente a característica higroscópica do PEG 400, fazendo-se necessário diminuir o teor água/cimento, como explica SINGH (2020), O PEG 400 é solúvel em água e em outros solventes orgânicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos, o que corrobora com a excelente retenção de água em misturas de concreto, adesivos, ligantes e fluxos de soldagem desse polímero.

Porém, ao aumentar o teor de RC a fluidez diminuiu, aumentando as taxas de absorção de água, o que se deve ao fato dos grãos do RC serem mais finos que o do cimento Portland (50 - 150 μ m) o que proporciona uma maior relação de água e cimento e conseqüentemente um aumento da porosidade e da absorção de água. Conforme explica LE *et al.* (2021), a incorporação de RC em concretos geopoliméricos, ocasiona uma necessidade de adição de um líquido alcalino extra para manter a trabalhabilidade semelhante ao concreto convencionais.

Como as amostras com RC apresentavam também teores fixos de 1.5% de PEG 400, a diminuição do abatimento ocorreu de forma gradual, uma vez que a características dos dois materiais interagem.

5.3 Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica real

Foram analisados 3 corpos de prova de cada dosagem, os resultados estão descritos na Tabela 5.6.

Tabela 5. 6- Cálculo da absorção de água, índice de vazios, massa específica seca, massa específica real e massa específica saturada.

Corpo de prova	Peso seco (g)	Peso Submerso (g)	Peso úmido (g)	A (%)	Iv (%)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_{sat} (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)
CV	3117,30	1810,00	3252,40	4,33	9,37	2,16	2,25	2,38
CV	3144,60	1834,00	3287,80	4,55	9,85	2,16	2,26	2,40
CV	3182,30	1865,00	3338,20	4,90	10,58	2,16	2,27	2,42
CP	3284,50	1920,00	3459,00	5,31	11,34	2,13	2,25	2,41
CP	3314,10	1906,00	3454,00	4,22	9,04	2,14	2,23	2,35
CP	3217,60	1860,00	3357,50	4,35	9,34	2,15	2,24	2,37
CPRC2%	3149,00	1830,00	3307,40	5,03	10,72	2,13	2,24	2,39
CPRC2%	3246,50	1868,00	3368,70	3,76	8,14	2,16	2,24	2,36
CPRC2%	3173,70	1835,00	3301,60	4,03	8,72	2,16	2,25	2,37
CPRC5%	3123,70	1810,00	3275,80	4,87	10,38	2,13	2,23	2,38
CPRC5%	3066,60	1765,00	3231,70	5,38	11,26	2,09	2,20	2,36
CPRC5%	3222,80	1850,00	3364,00	4,38	9,33	2,13	2,22	2,35
CPRC10%	3126,70	1809,50	3296,00	5,41	11,39	2,10	2,22	2,37
CPRC10%	3172,60	1835,00	3326,10	4,84	10,29	2,13	2,23	2,37
CPRC10%	3074,20	1776,00	3218,40	4,69	10,00	2,13	2,23	2,37
CPRC20%	3056,00	1790,00	3243,50	6,14	12,90	2,10	2,23	2,41
CPRC20%	3057,90	1781,50	3227,50	5,55	11,73	2,11	2,23	2,40
CPRC20%	3207,20	1851,00	3353,40	4,56	9,73	2,13	2,23	2,36

De acordo com os resultados obtidos com relação aos fatores físicos dos corpos de prova nas 6 dosagens experimentais, observou-se que quanto maior a porcentagem de RC, maiores são as taxas de absorção de água (Figura 5.3) e do índice de vazios (Figura 5.4), o que se deve ao fato dos grãos do RC serem mais finos que o do cimento Portland (50 - 150 μ m), o que proporciona uma maior relação de água e cimento e conseqüentemente um aumento da porosidade e, quanto maior o número de poros, maior a facilidade do material em absorver água, o que interfere também na resistência mecânica do material.

Além disso, no processo de hidratação do cimento ocorrem reações químicas primárias e a produção de C-S-H, o qual induz o processo de cristalização do concreto e o hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂, além disso, também é produzido um subproduto chamado de cal livre, que serve para revestir poros disponíveis dentro do concreto, o que reduz a porosidade e dificulta o deslocamento de água no interior do compósito (LOTHENBACK, 2016).

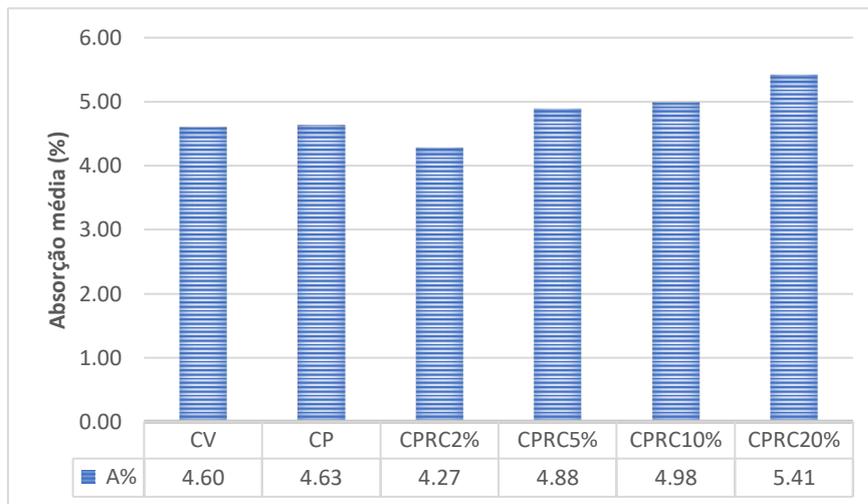


Figura 5. 3- Absorções de água por imersão.

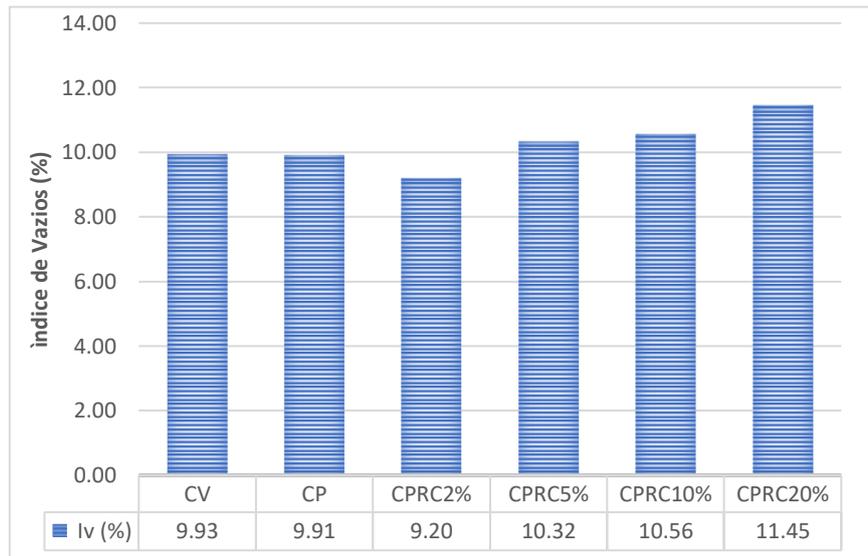


Figura 5. 4- Índice de vazios.

Diante dos resultados das massas específicas médias dos corpos de prova, constatou-se que o aumento do teor de RC para substituir o cimento Portland desencadeou uma diminuição das massas específicas seca, real e saturada das amostras analisadas. O que pode ser explicado pelo fato de que a adição de RC proporciona um refinamento da estrutura de poros e, a sua diminuição implica em uma matriz cimentícia mais densa, ou seja, com uma maior massa específica, conforme ilustra a Figura 5.5.

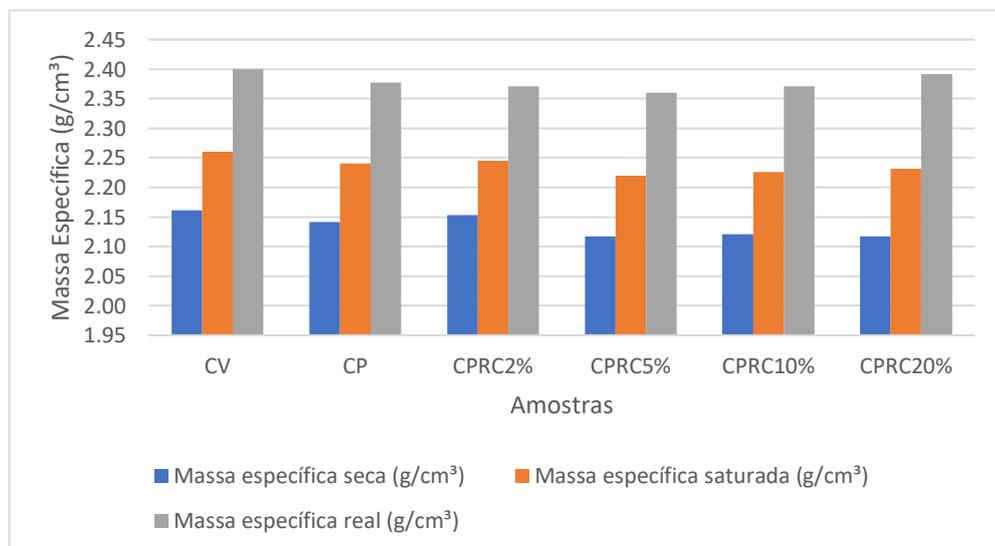


Figura 5. 5- Massa específica média das 6 dosagens experimentais.

5.4 Determinação da absorção de água por capilaridade

Os ensaios de absorção de água por capilaridade tratam-se de uma medição da quantidade de massa de água absorvida no decorrer de um determinado período. As Tabelas 5.7 e 5.8 e a Figura 5.6 ilustram a média dos resultados da absorção de água por capilaridade decorrido o tempo de exposição dos corpos de prova em lâmina d'água em intervalos de 1,2 e 24 horas.

Tabela 5. 7- Cálculo da absorção de água por capilaridade.

Corpo de Prova	Raio (cm)	Área da seção (cm ²)	Peso seco (g)	1h (g)	Absorção de água (g/cm ²)	2 h (g)	Absorção de água (g/cm ²)	24 h (g)	Absorção de água (g/cm ²)
CV	48,40	7359,37	3182,20	3204,20	0,30	3206,80	0,33	3211,30	0,40
CV	48,75	7466,19	3210,60	3234,50	0,32	3237,80	0,36	3246,20	0,48
CP	49,25	7620,13	3291,00	3306,80	0,21	3309,80	0,25	3317,00	0,34
CP	48,25	7313,82	3391,50	3408,00	0,23	3409,60	0,25	3412,50	0,29
CPRC2%	48,25	7313,82	3229,70	3249,40	0,27	3253,80	0,33	3264,10	0,47
CPRC2%	48,65	7435,59	3235,00	3252,70	0,24	3254,50	0,26	3258,30	0,31
CPRC5%	48,52	7395,91	3194,50	3211,30	0,23	3215,00	0,28	3223,00	0,39
CPR5C%	47,53	7095,68	3166,40	3175,60	0,13	3177,60	0,16	3179,90	0,19
CPRC10%	47,85	7193,06	3146,60	3157,80	0,16	3160,10	0,19	3163,80	0,24
CPRC10%	48,80	7481,51	3247,30	3260,90	0,18	3264,20	0,23	3273,10	0,34
CPRC20%	48,03	7245,77	3156,70	3180,20	0,32	3182,50	0,36	3185,70	0,40
CPRC20%	48,02	7242,75	3159,30	3174,80	0,21	3178,20	0,26	3195,20	0,50

Tabela 5. 8- Cálculo da absorção média de água por capilaridade.

Amostra \ Tempo(h)	Absorção média de água por capilaridade (g/cm ²)					
	CV	CP	CPRC2%	CPRC5%	CPRC10%	CPRC20%
1	0,31	0,22	0,25	0,18	0,17	0,27
2	0,35	0,25	0,3	0,22	0,21	0,31
24	0,44	0,31	0,39	0,29	0,29	0,45

As dosagens de concreto com adição de PEG 400 apresentaram uma absorção por capilaridade menor, em todos os intervalos de tempo, em relação a amostra referência (CV) e a amostra contendo 20% de RC (CPRC20%), uma vez que esta não teve PEG 400 em sua composição. o que pode ser explicado pelo fato de o PEG 400 ser um material higroscópico e

continuar interagindo com a água mesmo após o processo de hidratação, uma vez que o PEG 400 age como um polímero superabsorvente. O uso do PEG 400 reduz o uso de água no concreto, controlando a evaporação de água durante o processo de hidratação, conforme explica SINGH (2020), o PEG 400 é um bom plastificante e pode aprimorar a trabalhabilidade do composto, o que mitiga os problemas referentes à falta de água para hidratação do cimento. Conforme relatado por KALAIVANI *et al.* (2020), as dosagens contendo RC possuíram uma absorção por capilaridade menor, em todos os intervalos de tempo, do que a amostra de referência, a amostra que contém 10% de teor de substituição de cimento Portland por RC, possui os menores índices de absorção, uma vez que a amostra também contém PEG 400, o que dificulta mais a ascensão da água.

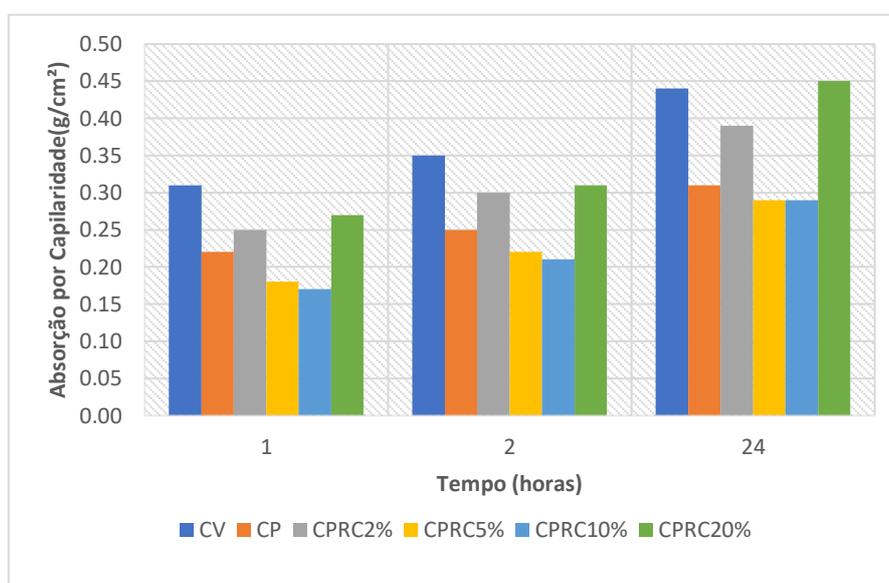


Figura 5. 6- Absorção média de água por capilaridade.

5.5 Avaliação da atividade pozolânica do resíduo de catalisador de petróleo

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão dos corpos de prova de argamassa referência e contendo 25% de RC, em relação a massa de cimento, assim como o índice de atividade pozolânica estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9- Cálculo do índice de Atividade Pozolânica do RC.

Corpo de Prova	Diâmetro (mm)	Área (mm ²)	F(kN)	T(Mpa)	T _{Média} (Mpa)
CV	52,92	2199,53	31,00	14,09	15,76
CV	53,09	2213,68	38,50	17,39	
CV	54,24	2310,62	39,50	17,09	
CV	53,47	2245,49	32,50	14,47	
CR25%	53,80	2273,29	25,00	11,00	11,94
CR25%	53,86	2278,36	26,00	11,41	
CR25%	53,20	2222,87	28,00	12,60	
CR25%	53,78	2271,60	29,00	12,77	
Índice de Atividade Pozolânica (IAP) (%)					76

De acordo com a ABNT NBR 12653:2015, para ser considerada uma pozolana, o material deve apresentar índice de atividade pozolânica superior a 90%. Logo, considerando esse ensaio, o resíduo de catalisador de petróleo não pôde ser considerado uma pozolana, pois seu índice de atividade pozolânica foi de 76%. O RC não é um material cimentício, é um material inorgânico com elevada porcentagem de sílica (ALMEIDA, 2017). É um material sinterizado, o tamanho das partículas do RC tem influência direta nas propriedades mecânicas e se pulverizar pode melhorar ainda mais as propriedades.

5.6 Resistência à compressão axial

Os corpos de prova de concreto, no estado endurecido, foram avaliados mecanicamente por meio dos ensaios de determinação da resistência à compressão axial, objetivando averiguar a influência do teor da adição de PEG 400 e da substituição parcial do cimento Portland por RC comparando-os com o concreto referência (CV), conforme preceitos da ABNT NBR 5739:2018. A Tabela 5.10 demonstra os resultados obtidos pela média de seis corpos de prova, por idade, ensaiados à compressão axial aos 28 dias.

Tabela 5. 10- Resistência à compressão axial média das diferentes dosagens experimentais após os 28 dias de imersão em solução de hidróxido de cálcio

Corpos de Prova	diâmetro (mm)	Área (mm ²)	Força Rompimento (kN)	Resistência (MPa)	Média (MPa)
CV	97,80	7512,21	82,50	10,98	12,80
CV	95,93	7227,68	118,50	16,40	
CV	97,98	7539,89	84,00	11,14	
CV	98,16	7567,61	88,00	11,63	
CV	97,09	7403,53	93,00	12,56	
CV	96,31	7285,05	102,80	14,11	
CP	99,27	7739,73	98,00	12,66	12,26
CP	97,58	7478,45	74,50	9,96	
CP	97,61	7483,05	109,50	14,63	
CP	99,26	7738,17	99,50	12,86	
CP	98,59	7634,06	81,00	10,61	
CP	98,97	7693,02	98,70	12,83	15,67
CPRC2%	98,58	7632,51	114,50	15,00	
CPRC2%	98,77	7661,96	114,50	14,94	
CPRC2%	98,24	7579,95	116,00	15,30	
CPRC2%	99,79	7821,03	130,00	16,62	
CPRC2%	97,25	7427,95	133,00	17,91	
CPRC2%	98,86	7675,93	109,30	14,24	13,33
CPRC5%	98,72	7654,21	81,50	10,65	
CPRC5%	96,88	7371,54	100,00	13,57	
CPRC5%	97,96	7536,81	112,00	14,86	
CPRC5%	97,65	7489,18	88,50	11,82	
CPRC5%	98,60	7635,61	113,50	14,86	
CPRC5%	99,05	7705,46	109,60	14,22	13,16
CPRC10%	96,05	7245,77	85,00	11,73	
CPRC10%	98,69	7649,56	85,50	11,18	
CPRC10%	97,10	7405,06	104,00	14,04	
CPRC10%	98,25	7581,50	93,00	12,27	
CPRC10%	98,87	7677,48	108,50	14,13	
CPRC10%	96,30	7283,54	113,60	15,60	11,10
CPRC20%	98,52	7623,22	73,50	9,64	
CPRC20%	98,59	7634,06	90,00	11,79	
CPRC20%	98,15	7566,07	78,50	10,38	
CPRC20%	98,57	7630,96	85,00	11,14	
CPRC20%	97,87	7522,97	90,50	12,03	
CPRC20%	98,20	7573,78	88,00	11,62	

Os resultados demonstram que a amostra CPRC2% obteve um valor de resistência a compressão axial maior (15,67 MPa) que a amostra CV (12,80 MPa) e todas as demais, as amostras CPRC5% (13,33 MPa) e CPRC10% (13,16 MPa) também apresentaram resistência a compressão axial maior que a amostra referência (Figura 5.7). De acordo com LOTHENBACH (2011), uma adição de quantidades moderadas de SiO₂, o qual é a substância que se apresenta

em maior quantidade no RC, leva ao consumo de portlandita. Se mais SiO_2 for adicionada, o excesso de SiO_2 reagirá com o alto C-S-H de cálcio. Ou seja, essa reação pozolânica ocorre entre a sílica ativa e o CH, produzindo C-S-H adicional em muitos dos vazios em torno das partículas de cimento hidratado, compostos que preenchem o espaço ocupado previamente pela água e pelas partículas de cimento em dissolução.

O C-S-H adicional devido ao aumento de sílica ativa fornece ao concreto não apenas uma melhor resistência à compressão axial, flexão e aderência, mas também uma matriz muito mais densa, principalmente em áreas que teriam permanecido como pequenos vazios sujeitos à possível entrada de materiais prejudiciais (LOTHENBACK, 2016). No entanto, conforme explica LE *et al.* (2021), quanto maior o teor de RC, menor será a resistência a compressão axial das amostras de concreto, o que pode ser visto na Figura 5.8, onde a amostra CPRC20% possuiu uma resistência a compressão axial aos 28 dias de 11,10 MPa, menor que a amostra referência (12,8 MPa) e que a amostra CPRC10% (13,16 MPa), devido ao acréscimo adicional de sílica e também a alta porosidade de amostras de RC, derivado da elevada área superficial do RC, aumentando a relação a/c, tornando o compósito mais poroso.

Como a água tem um papel importante ao longo da vida útil do concreto, pois é um componente essencial na mistura, enrijecimento e cura, optou-se adicionar o PEG 400 com a proposta de auxiliar a cura interna do material em estudo, com possibilidade da água concentrar em toda a matriz do concreto, enquanto que o convencional, a cura pode se processar de forma acentuada apenas na superfície (BALA *et al.*, 2018). A água na cura do concreto mantém o teor de umidade satisfatório para atingir as propriedades mecânicas desejadas, aprimorando a microestrutura do material e, conseqüentemente, melhorando seu desempenho e durabilidade. Diante do exposto, os resultados apontam que o resíduo de catalisador de petróleo pode favorecer um aumento da resistência à compressão axial e que o PEG 400 pode contribuir, significativamente, no processo de cura do concreto.

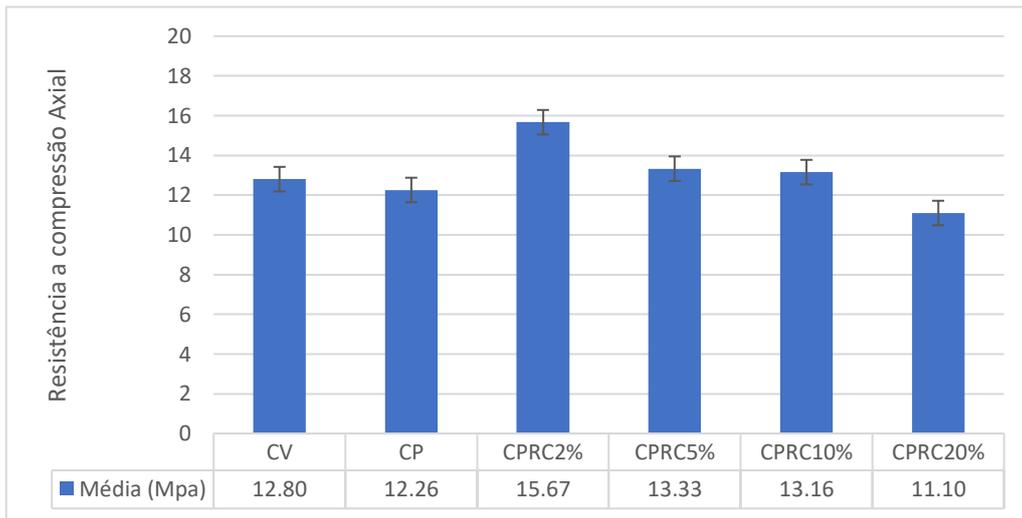


Figura 5. 7- Resistência à compressão axial média aos 28 dias das diferentes dosagens experimentais de concreto.

5.7 Resistência à compressão axial de amostras imersas em solução de HCl

Os corpos de prova, no estado endurecido, além de serem avaliados mecanicamente por meio de imersão em uma solução de hidróxido de cálcio, também foram averiguados por meio de imersão em uma solução de HCl, objetivando comparar a influência do teor de HCl no processo de cura do concreto e, como o RC e o PEG 400 poderiam influenciar na diferença de resistência entre os dois processos de cura. A Tabela 5.11 demonstra os resultados obtidos pela média de seis corpos de prova de concreto, por idade, ensaiados a compressão axial aos 28 dias.

Tabela 5. 11- Resistência à compressão média das diferentes dosagens experimentais imersas em solução de HCl após 28 dias.

Amostra	Diâmetro (mm)	Área (mm ²)	Força de Rompimento (kN)	Resistência (MPa)	Média (MPa)
CV	100,16	7879,13	86,00	10,91	12,43
CV	100,39	7915,36	119,50	15,10	
CV	99,72	7810,06	90,00	11,52	
CV	98,88	7679,04	98,00	12,76	
CV	98,69	7649,56	90,00	11,77	
CV	101,60	8107,32	101,50	12,52	
CP	98,75	7658,86	100,00	13,06	11,99
CP	101,95	8163,27	94,50	11,58	
CP	100,07	7864,98	96,50	12,27	
CP	97,40	7450,88	83,00	11,14	
CP	100,18	7882,28	98,50	12,50	
CP	99,73	7811,63	89,00	11,39	
CPRC2%	98,20	7573,78	119,50	15,78	15,32
CPRC2%	100,86	7989,65	119,50	14,96	
CPRC2%	98,50	7620,13	130,50	17,13	
CPRC2%	100,72	7967,49	110,00	13,81	
CPRC2%	100,57	7943,77	120,50	15,17	
CPRC2%	100,57	7943,77	120,00	15,11	
CPRC5%	100,05	7861,84	119,50	15,20	12,95
CPRC5%	100,97	8007,09	90,50	11,30	
CPRC5%	98,13	7562,99	97,50	12,89	
CPRC5%	100,15	7877,56	98,50	12,50	
CPRC5%	101,17	8038,84	106,50	13,25	
CPRC5%	101,75	8131,28	102,00	12,54	

A Tabela 5.12 evidencia a diferença de resistência à compressão entre os diferentes meios de imersão com a porcentagem de decréscimo entre ambos.

Tabela 5. 12- Resistência à compressão de corpos de prova de concreto submetidos à diferentes métodos de imersão.

Corpo de prova	Resistência à Compressão (MPa)		Decréscimo de Resistência (%)
	Imersão com Ca(OH) ₂	Imersão com HCl	
CV	12,80	12,43	2,89
CP	12,26	11,99	2,20
CPRC2%	15,67	15,32	2,23
CPRC5%	13,33	12,95	2,85

De acordo com os resultados apresentados, nota-se que a resistência à compressão axial das amostras variou durante os 28 dias de imersão em solução de HCl, no entanto, a medida

que se aumentou o teor de RC, o decréscimo da resistência à compressão tornou-se mais significativo em relação a amostra de referência (CV), conforme Figura 5.8. Todas as amostras continham teores de PEG 400 fixados em 1,5%, e conforme explicam BOUDELLOUA *et al.* (2019), a introdução de polímeros como o PEG 400, reduz a corrosão do aço em soluções de ácidos sulfúrico e clorídrico, aumentando a resistência à corrosão. Da mesma forma que BALA *et al.* (2018), que detalharam o teor de 1,5% de PEG 400 como eficiente em parâmetros de permeabilidade a ação de cloretos.

Já com relação ao decréscimo da resistência das amostras contendo RC, pode ser explicado devido aos produtos de hidratação reagirem com o HCl formando sais insolúveis fazendo a portlandita se tornar solúvel em um ambiente com um pH menor do que a matriz cimentícia. A presença de cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim tem o efeito de melhorar a resistência contra esses ácidos, no entanto, ao acrescentar sílica ativa essa resistência diminui (BISHNOI, 2009).

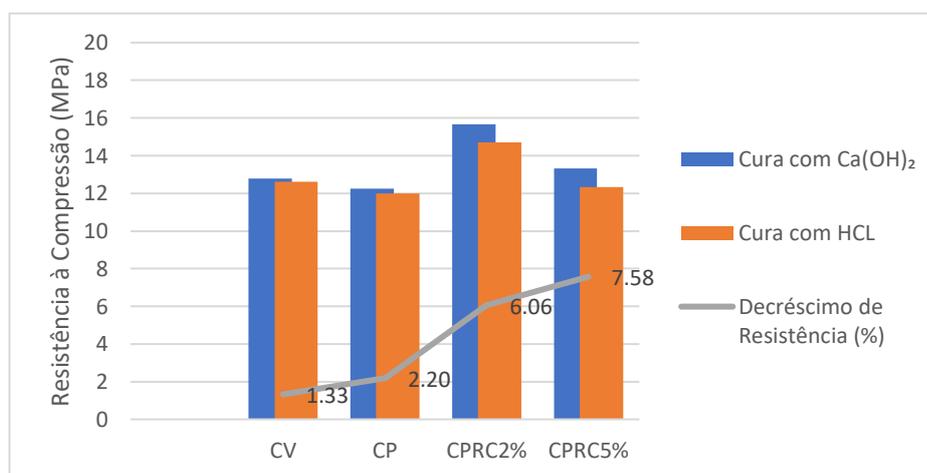


Figura 5. 8- Resistência à compressão de corpos de prova de concreto submetidos à diferentes métodos de imersão.

5.8 Avaliação de penetração de íons cloreto por aspersão de nitrato de prata nos corpos de prova (método colorimétrico)

As resistências dos concretos produzidos quanto à penetração de íons cloreto foram avaliadas na idade de 28 dias. As profundidades de penetração de íons cloreto, após as amostras serem submetidas à aspersão de solução indicadora de nitrato de prata, foram medidas sobre as seções transversais das amostras ensaiadas, os quais constituem um parâmetro indireto de avaliação da resistência à penetração de cloretos. As amostras não apresentaram um precipitado

branco visível, o que pode ser explicado pela presença de PEG 400 nas amostras como um indicativo de resistência a corrosão e também pelo uso de cimento Portland com escória de alto forno.

5.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises microestruturais da topografia das amostras extraídas dos corpos de prova de concreto com as 6 dosagens foram realizadas na idade de 28 dias, geraram micrografias com ênfase à observação da microestrutura dos concretos, como a distribuição da rede de poros e da morfologia dos produtos de hidratação.

De acordo com as imagens, a amostra referência CV (Figura 5.9a) sugere ser mais porosa que a amostra CPRC2% (Figura 5.10c), porém, a medida que se aumentou o índice de RC (Figuras 5.9d, 5.9e e 5.9f), o concreto se tornou mais poroso que a amostra convencional, o que também foi constatado quando se avaliou o índice de vazios e a porosidade. LE *et al.* (2021), constataram que a resistência à compressão de amostras de concreto endurecido feitos com RC foi reduzida devido à presença de um número grande de vazios em comparação a amostra convencional.

O aumento do teor de substituição de RC por cimento Portland também desencadeou uma diminuição das densidades das amostras de concreto, da mesma forma que os resultados da densidade de cada corpo de prova avaliados nesse trabalho, o qual pode ser explicado pelo alto índice de vazios, o qual diminui a densidade. A amostra contendo 2% de RC obteve uma estrutura mais consolidada, o que pode ser explicado pela presença de hidrato de silicato de cálcio extra, que é atribuído ao aumento da área de contato devido ao tamanho reduzido das partículas o que proporciona uma alta reatividade (LOTHENBACK, 2016).

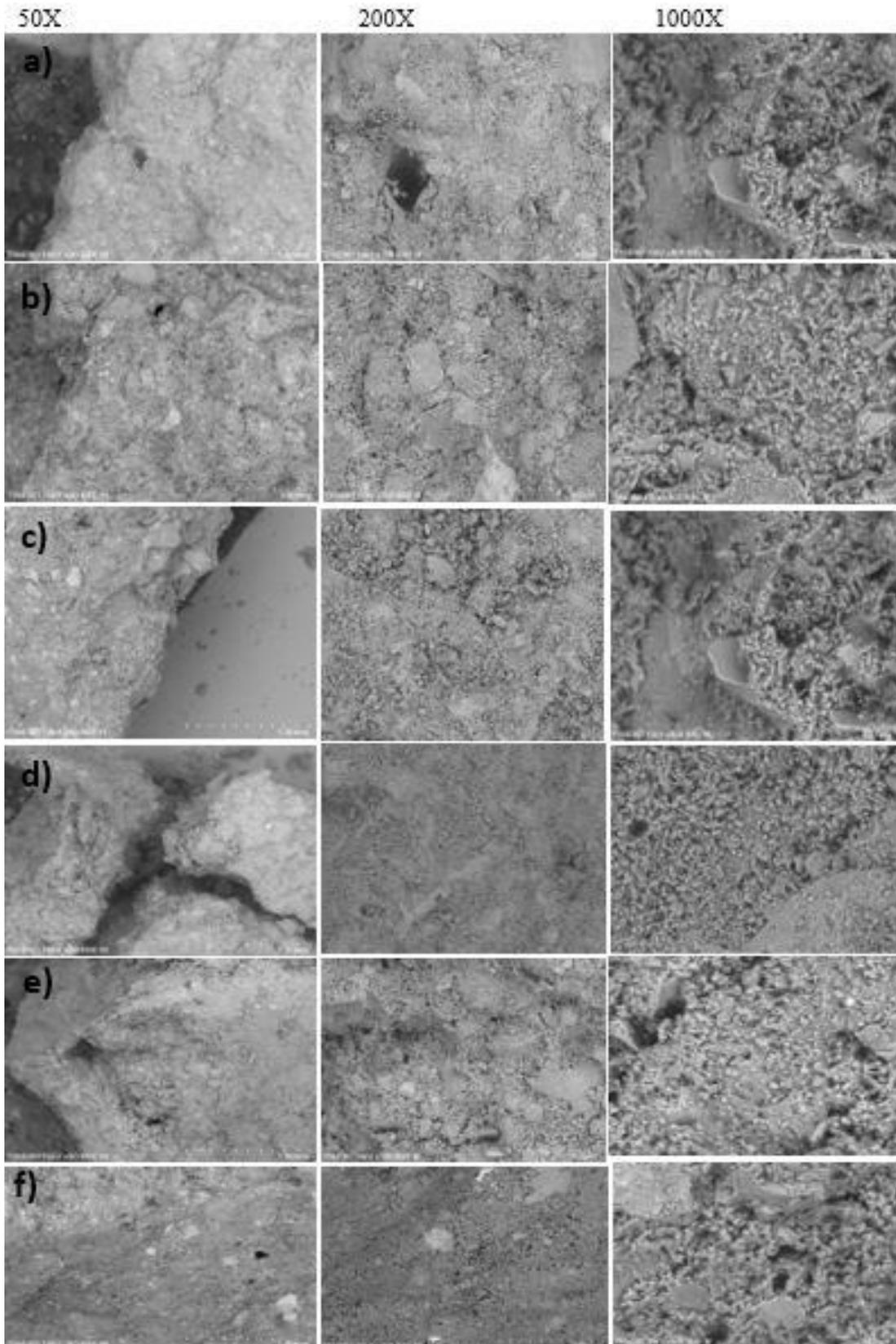


Figura 5. 9- Imagens obtidas por MEV das amostras de concreto a) CC; b) CP; c) CPRC2%; d) CPRC5%; e) CPRC10% e f) CPRC 20%, nas ampliações de 50, 150 e 800x.

6 CONCLUSÕES

O concreto desenvolvido nesse trabalho, com substituição parcial do cimento Portland por resíduo de catalisador de petróleo e adição de PEG 400, se mostrou eficiente em vários parâmetros.

A amostra com adição de PEG 400, obteve uma consistência no estado fresco mais elevada com relação as demais, o que se deve a característica do polímero em ser um agente de autocura e continuar interagindo com a água mesmo após o processo de hidratação. No entanto, à medida que se aumentava o teor de RC, a consistência do concreto diminuía, o que se deve ao fato das partículas do RC possuírem uma elevada área superficial específica, aumentando, assim, o consumo de água para as reações de hidratação do compósito e, conseqüentemente, uma maior relação de água e cimento, o que também influenciou em parâmetros como a absorção de água, porosidade e índice de vazios e na resistência mecânica do material sintetizado. Como as amostras de RC apresentavam também teores fixos, preestabelecidos, de PEG 400, ocorria a diminuição do abatimento do tronco de cone, uma vez que os teores de RC aumentavam.

As amostras com substituição parcial de RC demonstraram massas específicas menores que a amostra referência devido ao refinamento da estrutura de poros, o que implica em uma matriz cimentícia mais densa.

O RC é um material sinterizado, que aprimora a característica de resistência mecânica do concreto. O tamanho das partículas do RC tem influência direta nas propriedades mecânicas e em tamanhos menores, pode melhorar mais as propriedades, pois ocorrerá um maior refinamento da estrutura dos poros, fazendo com que as reações de hidratação aconteçam mais rapidamente devido ao alto teor de sílica ativa do RC o qual produz C-S-H adicional.

A resistência à compressão da amostra contendo 2% de RC e 1,5 % de PEG 400 obteve um valor médio maior (15,67 MPa) que a amostra convencional (12,80 MPa), o que pode ser explicado pelo fato do RC possuir uma granulometria menor do que o cimento Portland o que age como um acelerador de reação, aumentando o calor liberado, levando a formação de maiores quantidades de C-S-H. No entanto, um aumento adicional no conteúdo do resíduo causou uma redução significativa na resistência do concreto, o que se deve ao aumento da relação de água e cimento e conseqüentemente um aumento da porosidade pois, quanto maior o número de poros, maior a facilidade do material em absorver água, o que interfere também na resistência mecânica do produto sintetizado.

As amostras quando submetidas a cura em solução de HCl variaram pouco durante os 28 dias, no entanto, a medida que se aumentou o teor de RC, o decréscimo de resistência mecânica tornou-se menos significativo em relação a amostra de referência (2,89%). Todas as amostras possuíam teores de PEG 400 fixos em 1,5%. A adição do PEG 400 reduz a corrosão do aço em soluções de ácidos sulfúrico e clorídrico, aumentando a resistência à corrosão, devido as características higroscópicas do PEG 400 que diminui a relação água e cimento e, conseqüentemente, a porosidade das amostras de concreto. No entanto, ao acrescentar muito RC essa resistência diminuiu, devido a elevada porosidade do material.

As imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura corroboraram com os resultados apresentados nos ensaios de porosidade, índice de vazios e absorção de água por capilaridade, evidenciando que a medida que se aumentava as porcentagens de RC no compósito, mais poroso era o concreto e menor seria sua massa específica.

Este estudo demonstrou que os parâmetros de durabilidade e de resistência mecânica dos corpos de prova de concreto com adição de RC e PEG 400 obtiveram novas perspectivas para o uso de tecnologias aprimoradas e materiais alternativos em detrimento do cimento Portland, levando-se em conta aspectos técnicos e ambientais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para realização de trabalhos futuros as seguintes pesquisas com o uso de resíduo de catalisador de petróleo e PEG 400:

- Avaliar o uso do RC, em partículas cominuídas, com o intuito de melhorar as propriedades de matrizes cimentícias;
- Saturar com água o RC com o intuito de melhorar a trabalhabilidade do concreto no estado fresco;
- Investigar a interação entre PEG 400 e ácidos fortes em matrizes cimentícias e o comportamento dos produtos de hidratação nessa reação com geração de possíveis subprodutos.

8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

ALMEIDA, M.L.B.; COSTA, T.L.; COUTO, C.; BAMBERG, P.; PINTO, J.D.S.; VAZ, L.S.; BARBOSA, R.A. Desenvolvimento de Concreto com Utilização de Polímero e Resíduo Pozolânico da Indústria Petroquímica. *In*: CONGRESSO LUSO BRASILEIRO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEIS, 4., 2022, Salvador. **Anais**.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.G.; RIBEIRO, C.C.; PINTO, J.D.; NSUMBU, T.M.; BUONO, V.T. Influence of adding discontinuous and dispersed carbon fiber waste on concrete performance. **Journal of Cleaner Production**, 273, 2020.
- ABISHEK, G. Experimental Investigation of High – Strength Characteristics of Self Curing Concrete. **International Journal for Modern Trends in Science and Technology**, 2016.
- ACCHAR, W.; RULF, B. M.; SEGADÃES, A. M. Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 657-60, 2009.
- ACI 308R-01. Guide to curing concrete. **American Concrete Institute**, 2001.
- AFZAL, A.; KAUSAR, A.; SIDDIQ, M. Role of Polymeric composite in civil engineering applications: a review. **Polymer- Plastics Technology and Materials**, 2020.
- AGÁMEZ, P.; OVIEDO L.; NAVARRO, U.; CENTENO, M.; ODRIOZOLA, J., Análisis de la microporosidad de Catalisadores de FCC. **Rev. Acad. Colomb. Cienc.**, Vol. 30, No. 115, pp. 271-278, 2006.
- AGRAWAL, A. K., Effect on naphtha yield, overall conversion and coke yield through different operating variables in FCC unit using aspen-hysys simulator. **Department of chemical engineering rourkela, National institute of technology**. Bachelor of Technology: 56, 2012.
- AGREDO, J. T.; SERNA, J. J. T.; GUTIÉRREZ, R. M. Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento Portland. **Ingeniería y Ciencia**, v. 8, p. 141-156, 2012.
- AGUILAR, A. S.; MELO, J. P.; OLIVARES, F. H. Microstructural analysis of aerated cement pastes with fly ash, metacaulim and sepiolite additions. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 282-292, 2013.
- AHMED, H.; TIZNOBAIK, M.; HUDA, S.B.; ISLAM, M.S.; ALAM, M.S. Recycled aggregate concrete from large-scale production to sustainable field application. **Constr. Build. Mater.**, p.262, 2020.
- AHAMED, R K. Self-Curing Concrete. **International Journal of Engineering Development and Research IJEDR**. V. 5, 2017.

ALMEIDA, M. A. F. Modelling of regenerator units in Fluid Catalytic Cracking process. **Instituto Superior Tecnico, University Publishing House (IST Press)**, Lisboa, 2016.

ALMEIDA, M. L. B. Espumas Poliméricas Contendo Resíduo de Catalisador da Indústria de Petróleo como Adsorventes para Contaminantes Orgânicos Aquosos. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2017.

ALMEIDA, M. L. B. Cimento Portland: curso introdutório, 1-31 de mar. de 2021. 18 f. **Notas de Aula. Materiais de Construção I** –.

ALMEIDA, M. L. B.; AYRES, E.; MOURA, F.C.C.; ORÉFICE, R. L. Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, 346, 2018.

ALMGREN, M.; BROWN, W.; HVIDT, S., Self-aggregation and phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymers in aqueous solution. **Colloid and Polymer Science**, 273, 2-15, 2015.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE AND HIGHWAY TRANSPORTATION OFFICIALS. **T 358-17**: Standard method of test for surface resistivity indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration. Washington, DC. American Association of State and Highway Transportation Officials. 10p., 2017.

AMRAN, M.; FEDIUK, R.; GUNASEKARAN, M.; VATIN, N.; KARELINA, M.; OZBAKKALOGLU, T.; KRISHNA, R. S.; KUMAR, A.; DAS, S.; MISHRA, J. Rice Husk Ash-Based Concrete Composites: A Critical Review of Their Properties and Applications. **Crystals** **11**, 2021.

ANDRADE, C.; D'ANDRÉA, R.; REBOLLEDO N. Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model. **Cement & Concrete Composites**. 47: 41-46, 2014.

ANJOS, M. A. S.; CAMÕES A, C. JESUS, F. D. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. **Revista engenharia civil - Uminho** Número 44, 2012.

ANTIOHOS, S.; MAGANARI, K.; TSIMAS, S, Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. **Cem. Concr. Compos.** 27, 349, 2005.

ARSUDE, A.; DHAWALE, W. An Overview on Characteristics of Self-Curing Concrete Using Polyethylene Glycol - 400 (PEG). **International Journal of Engineering Science Invention**. p 8-11, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015. 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018. 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregado para concreto - Especificação. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019. 11p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019. 12p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011. 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9833**: Concreto Fresco- Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004d.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15900-1**: Água para amassamento do concreto. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. 11p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16889**: Concreto — Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16916**: Agregado miúdo - Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2021. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16972**: Agregados - Determinação da massa unitária e do índice de vazios. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16973**: Agregados - Determinação do material fino que passa pela peneira de 75 μm por lavagem. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2015. 3p.

BALA P, M K, G V. An experimental study on properties of m50 concrete cured using PEG 400. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v.9, p. 725-732, 2018.

BERKIN, G. Heat absorbing glass from rice husk ash for a sustainable environment. **WIT Trans. Ecol. Environ.** 2008.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K.L., Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using [mu]ic, **Cement and Concrete Research**, p. 849–860. 2009.

BOONTAWEE, K.; PANSUK, W.; TACHAI, L.; KONDOH, K. Effect of Rice Husk Ash Silica as Cement Replacement for Making Construction Mortar. **Key Eng. Mater.** 2018.

BOUDELLIOUA H, HAMLAOUI Y, TIFOUTI L, PEDRAZA F. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution. **Appl. Surf. Sci.** 473, p. 449–460. 2019.

BRANCA, C.; MAGAZÙ, S.; MAISANO, G.; MIGLIARDO, F.; MIGLIARDO, P.; ROMEO, G., Hydration Study of PEG/Water Mixtures by Quasi Elastic Light Scattering, Acoustic and Rheological Measurements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 10272-10276, 2002.

CASTELLANOS, N. T.; AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M. Mechanical Performance of Concrete with Waste from Oil Industry. **ACI Materials Journal**, p. 653, 2016.

CASTELLANOS, N. T.; AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M. Performance under sulfate attack of concrete additioned with fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) and metacaulim (MK). **Ingeniería e Investigación**, v. 33(1), p. 18-22, 2013.

- CASTELLANOS, N. T.; AGREDO, J. T. Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition - A review, **Ingenieria e Investigacion**, v.30, p. 35-42, 2010.
- CERQUEIRA A H.S., CAEIROB G., COSTAC L., RAMÔA R. F., Deactivation of FCC catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A, Chemical**, v.292, p.1–13, 2008.
- COMÚN, E.; SANABRIA, A.; MOSQUERA, L.; TORRE; A. Application of Self-Curing Concrete Method Using Polyethylene Glycol, **International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology**. 2020.
- CUNHA, A.L.C. Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade FCC como material pozolanico. Tese, Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. **Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro**. 110 p, 2012.
- CZARNECKI, L.; TAHA, M. R.; WANG, R. Are Polymers Still Driving Forces in Concrete Technology?. **International Congress on Polymers in Concrete**, p. 219-225, 2018.
- DALIYA, J. Effect of Self Curing Agents on Mechanical Properties of Concrete. **International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)**, 2016.
- DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A; ARESTA, M.; ETHIRAJ, J.; FRAGALE, C.; NOCITO, F. Converting wastes into added value products: From glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes. **Tetrahedron**. v. 67. p. 1308-1313. 2010.
- DOMONE. P. L., A review of the hardened mechanical properties of selfcompacting concrete., **Cement and Concrete Composites**, v. 29, pp.1-12, 2007.
- EIA INDEPENDENT STATISTICS & ANALYSIS, U.S. Energy Information Administration. **Short- term energy outlook**. 2012.
- EL-DIEB, A.; EL MAADDAWY, T.; MAHMOUD, A. Water-Soluble Polymers as Self-Curing Agents in Cement Mixes. **Advances in Cement Research**. 24. 2012.
- EL-NAAS, M. H.; ACIO, J. A.; EL TELIB, A. E; Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and prospects. **J. Environ. Chem. Eng.**,v.2, p. 1104–1122, 2014.
- ERTHAL, R. H. Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico. 2003, 138 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. **PPGEM – CEFET-PR**, Paraná. 2003.

ESCARDINO, A.; AMOROS, J.; MORENO, A.; SANCHEZ, E. Utilizing the used catalyst from refinery 663 FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits. **Waste Manag Res** **664**, v.13, p.569-78.1995.

FARIA, E. F. Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados. **Dissertação** de Mestrado em Engenharia Civil. COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 130 p., 2004.

FARIA, E. F. Concretos autodensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (ECat) de refinarias de petróleo. **Tese** de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 222p, 2012.

FERELLA, F.; INNOCENZIB, V.; MAGGIOREA, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling Technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10-20, 2016.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ- Polietilenoglicol 400. **NEON COMERCIAL**, 2016. Disponível em: <<https://neon2-api.mercanteweb.com.br/api/Produto/produtoFicha?codProduto=1154>>. Acesso em: 20 de jan. de 2021.

FINGAS, M. **The Basics of Oil Cleanup**. 3th. ed., 2012. 251p.

FLEURY, C. G. Estudo da reatividade pozolânica de cinzas de resíduos agroindustriais com cimento portland. **Trabalho de conclusão de curso**, Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 54. 2016.

FONSECA, C. R. L. Determinação da profundidade de penetração de cloretos por aspersão de nitrato de prata em estrutura de concreto - estudo de caso. **Monografia** de Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 76. 2017.

FONT, A.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; MONZÓ, J; PAYÁ, J. Geopolymer eco-cellular concrete (GECC) based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) with addition of recycled aluminium foil powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1120-1131, 2017.

FRANÇA, C. B. Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata. **Dissertação de Mestrado**, **Universidade Católica de Pernambuco**, Recife, 85 p. 2011.

GALLY, C. R. Potencialidade do uso de resíduo catalítico gerado em refinaria de petróleo para produção de materiais cimentícios de baixo impacto ambiental. **Dissertação de mestrado** em Engenharia Ambiental Urbana. **MEAU-UFBA**, Salvador, 115 p. ,2012.

- GARCIA, L. P.; CRUZ, R. T.; BRAGANÇA, S. R. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. **Cerâmica**. v. 55, p. 145-150, 2009.
- GARSDIE, M. Cement production in the United States and Worldwide from 2010 to 2020. **Statista**, 2021. Disponível em: <
<https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/>>. Acesso em: 15/03/2021.
- GHASSEMI, P.; TOUFIGH, V. Durability of epoxy polymer and ordinary cement concrete in aggressive environments. **Construction and Building Materials**, 2019.
- GHAVAMI, K. Bambu: um material alternativo na engenharia. **Engenharia**, v.492, p. 23- 27, 1992.
- GOPINADHAN, V.; KUMAR, M.; BALA, P. An experimental study on properties of M50 concrete cured using PEG 400. **International Journal of Civil Engineering and Technology**. v.9. p.725-732, 2018.
- HARITH, I. K. Study on polyurethane foamed concrete for use in structural applications. **Case Studies in Construction Materials**, v. 8, p. 79-86, 2018.
- HASANBEIGI, A.; PRICE, L.; LIN, E. Emerging energy-efficiency and CO2 emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.6220– 6238, 2012.
- HIENOLA, A.; PIETIKAINEN, J.P.; DONNELL, D.O.; PARTANON, A.I.; KORHONEN, H. The role of anthropogenic aerosol emission reduction in achieving the Paris agreement's objective. **Geophys. Res. abstr.** v.19. p.12544, 2017.
- HONG, S.-Y.; GLASSER, F.P., Alkali binding in cement pastes. Part I. The C–S–H phase. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p.1893–1903, 1999.
- HUANG, L.; NISHINARI, K. Interaction between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v.39. p. 496 – 506. 2001.
- HUQ, I., Design and control studies on the fluid catalytic cracking process. Dissertation (Ph.D.), **California Institute of Technology**, 1998.
- JAMLE, S.; MANDIWAL, P. Tensile Strength & Durability Study on Self-Curing Concrete as a Partial Replacement of Cement by PEG 400. **International Journal for Research in Engineering Application & Management**. v. 4. p.244-248., 2019.
- JAMLE, S.; MANDIWAL, P. Use of Polyethylene Glycol as Self Curing Agent in Self Curing Concrete - An Experimental Approach. **International Research Journal of Engineering and Technology**. v.5. p. 916-918, 2018.

- JUSTNESS, H.; COLOMBET, P., Kinetics of reaction in cementitious pastes containing silica fume as studied by ^{29}Si MAS NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials. **Springer**, Berlin, p. 245–267, 1998.
- KAJASTE, R.; HURME, M. Cement industry greenhouse gas emissions e management options and abatement cost. **J. Clean. Prod.** p.1-12, 2015.
- KALAIVANI, L. Experimental Investigation of Self Curing Concrete using Polyethylene Glycol. **International Journal of Engineering Research and.** v9, 2020.
- KANG, S. H.; HONG, S. G.; MOON, J. The use of rice husk ash as reactive *filler* in ultrahigh performance concrete. **Cem. Concr. Res.** v.115, p.389–400, 2019.
- KHATTAB, M. M.; TOBEIA, S. B.; LAFTA, M. J. The effects of different polymer materials on concrete properties containing superabsorbent polymers (SAP) - experimental study. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 737, 2020.
- KUMAR, V. J. et al. Effect of polyethylene glycol on the properties of self-curing concrete. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 7, p. 529-532, 2018.
- LAYSSI, H.; GHODS, P.; ALIZADEH, A.; SALEHI, M. Electrical Resistivity of Concrete. **Concrete International.** v.37. p.41-46. 2015.
- LE TA, LE SH, NGUYEN TN, NGUYEN KT. Assessment of the Rheological and Mechanical Properties of Geopolymer Concrete Comprising Fly Ash and Fluid Catalytic Cracking Residue as Aluminosilicate Precursor. **Applied Sciences.** v.11, p.3032, 2021.
- LERTSATITTHANAKORN, C.; ATTHAJARIYAKUL, S.; SOPONRONNARIT, S. Techno-economical evaluation of a rice husk ash (RHA) based sand-cement block for reducing solar conduction heat gain to a building. **Constr. Build. Mater.** 2009.
- LIN, J.; TARN, J; YU, D.; HSIAO, L. Utilization of ROC spent catalyst on asphalt concrete. In: **661 International Conference on Industrial Waste Minimization**, Taiwan, p. 667-74, 1995.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; SNELLINGS R. A practical guide to microstructural analysis of 1145 cementitious materials. **CRC Press**, 2016.
- MADDALENA, R.; ROBERTS, J.J.; HAMILTON, A. Can Portland cement be replaced by low carbon alternative materials? A study on the thermal properties and

carbon emissions of innovative cements, **Journal of Cleaner Production**. v. 186, p. 933–942, 2018.

MAGALHÃES, T. A. Análise da penetração de íons cloreto em compósitos cimentícios contendo diferentes teores de escória de alto-forno. **Dissertação** de Mestrado, Belo Horizonte: UFMG, 2019.

MAGALHÃES, A. G. Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno. 2007. **Tese** de Doutorado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG. 2007

MEHTA, P.K. Society, sustainability, and the global concrete industry. **51º Congresso Brasileiro do Concreto**, 2009.

MORAES, J.C.B.; AKASAKI, J.L.; MELGES, J.L.P.; MONZÓ BALBUENA, J.M.; BORRACHERO, R.M.V.; SORIANO, M, L.; PAYA, B. J.J. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**. v. 94, p.670- 677, 2015.

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

NEVILLE, A. M. Properties of concrete. **Harlow: Pearson Education**, 2011.

OLIVEIRA, V. C. H. C.; DAMINELI, B. L.; AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. Estratégias para a minimização da emissão de CO₂ de concretos. **Revista ANTAC**, v. 14, n. 4, Porto Alegre, 2014.

PACEWSKA, B., WILINSKA, I., BUKOWSKA, M., Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. **J. Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 60, p. 71-78, 2000.

PACEWSKA, B., WILINSKA, I., BUKOWSKA, M., NOCÚN, W., Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, n. 32, pp. 1823-1830, 2002.

PACHECO F.; CHRIST R.; GIL A.M.; TUTIKIAN B.F., Aplicação de MEV e microtomografia 3D na investigação de distribuição de fibras em compostos cimentícios avançados. **Revista Ibracon**, v. 9, n 6, p.824 – 841, 2016.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V. Outstanding aspects on the use of rice husk ash and similar agrowastes in the preparation of binders. **In Proceedings of the First Pro-Africa conference: Non-conventional building materials based on agroindustrial wastes**. Pirassununga, 2010.

POULSEN, S.L.; JAKOBSEN, H.J.; SKIBSTED, J., Methodologies for measuring the degree of reaction in Portland cement blends with supplementary cementitious materials by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. **17. Internationale Baustofftagung (ibautil)**. Weimar, Germany, pp. 177–188, 2009.

PRASARA, A.J.; GHEEWALA, S.H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **J. Clean. Prod.**, 2017.

QIU, Q. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. **Constr. Build. Mater.** p.247, 2020.

RAMAMURTHY, K.; NAMBIAR, E. K. K.; RANJANI, G. I. S. A classification of studies on properties of foam concrete. **Cement Concrete Composites**, v. 31, p. 388-396, 2009.

RAUSCHKOLB, J. C. Estimação dos parâmetros da equação de Mark-Houwink de polietilenoglicol empregando massa molecular e viscosidade intrínseca em diferentes temperaturas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – **Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI**. Erechim, p. 71. 2018.

RIBEIRO FILHO, J.N.; SILVA, G.N.; LUCENA, K.F.M.; CARVALHO, N.H.C. Projeto e execução de casa ecoeficiente em Campina Grande - PB. Coordenação de ciências gerenciais, **CEFET-PB**, João Pessoa, 2006.

RODRIGUEZ, M. E.D.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; GEHMAN, J.D.; MONZÓ, B., J.M.; PAYA, B. J.J.; BORRACHERO, R. M.V. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**. v.109, p.493-502, 2013.

SADEGHBEIGI, R. Fluid catalytic cracking handbook – Design, operation, and troubleshooting of FCC facilities. **Houston, TX: Gulf Professional Publishing**, 384 p., 2000.

SANTANA, B.; ALEIXO, I.; JOFFILY, I; Avaliação da absorção por capilaridade de argamassas para revestimento com diferentes aditivos impermeabilizantes. Programa de Iniciação Científica - **PIC/UniCEUB** - Relatórios de Pesquisa. 2018.

SAVOYE, S.; RAJYAGURU, A.; MACE, N.; LEFEVRE, S.; SPIR, G., How mobile is tritiated water through unsaturated cement-based materials? New insights from two complementary approaches. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v.139, p.98-106, 2017.

SCHREIBER, R.; YONLEY, G. The use of spent catalyst as a raw material substitute in cement 659 manufacturing. **ACS Petrol Chem Div Preprints**, p.38:97-9, 1993.

SHUBBAR, A.; SADIQUE, M.; SHANBARA, H. K.; HASHIM, K. The development of a new low carbon binder for construction as an alternative to cement. **Advances in**

Sustainable Construction Materials and Geotechnical Engineering. p 205–213, 2020.

SILVA, F. G. S. Estudo do Uso de Resíduo Catalítico do Refino de Petróleo na Construção Civil. Salvador, 2015. 217 f. **Tese** (Doutorado em Ciências, Energia e Ambiente) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SINGH, K. Mechanical properties of self-curing concrete studied using polyethylene glycol-400: A-review. **Materials Today: Proceedings**. 2020.

SINGH, P.; JAIN, R.; SRIVASTAVA, N.; BORTHAKUR, A.; PAL, D. B.; SINGH, R.; MADHAV, S.; SRIVASTAVA, P.; TIWARY, D; MISHRA, P. K.. Current and emerging trends in bioremediation of petrochemical waste: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, p. 155-201, 2017.

SOARES, M. M. N. S., GARCIA, D. C. S., FIGUEIREDO, R. B., AGUILAR, M. T. P., CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20-25, 2016.

SOUZA, R.S. Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno, Xileno (BTX). **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química da Faculdade Estadual de Campinas, 148 p., 2013.

STOLTZE, A.S. Investigation of Water Binding in Aqueous Solutions of Poly (ethylene glycol), Poly(propylene glycol) and Symmetric Triblock Copolymers of Poly(ethylene glycol) and Poly(propylene glycol). Section of Chemistry Department of Biotechnology, **Chemistry and Environmental Engineering Aalborg University**, 2008.

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

SUPIT, S.W.M.; SHAIKH, F.U.A.; SARKER, P.K., Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar. **Constr Build Mater**. p.278-286, 2014.

TYAGI, S. An Experimental Investigation of Self Curing Concrete Incorporated With Polyethylene Glycol as Self Curing Agent. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v: 2. p. 06, 2015.

VEDANT P. C., Self-Curing Concrete: - with Poly-Ethylene Glycol, **International journal of engineering research & technology (IJERT)**, v. 09, 2020.

VEJMELKOVÁ, E.; KEPPERT, M.; ROVNANÍKOVÁ, P.; KERŠNER, Z.; CERNY, R., Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar. **Cem Concr Compos**; v.34, p.486-492, 2012.

VIEIRA, C. M. F. SOUZA, C. C.; XAVIER, G. C.; TOLEDO, R. S. Catalisador em equilíbrio proveniente da indústria petroquímica para fabricação de piso intertravado de cerâmica. **Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2019.

WANG, Y. *et al.* Selbstimmunitäts-Mikrokapseln zum Korrosionsschutz von Stahlstäben in Stahlbeton. **Sci.**, 2015.

WEN, N., ZHAO, Y., YU, Z., LIU, M. A sludge and modified rice husk ash-based geopolymer: synthesis and characterization analysis. **J. Clean. Prod.** ed.226. p. 805-814, 2019.

XU, Q.; MI, J.; ZHONG, C. Structure of poly(ethylene glycol) - Water mixture studied by polymer reference interaction site model theory. **The Journal of chemical physics**, 2010.

YANG W. C., Handbook of Fluidization and Fluid Particle Systems. **New York, CRC Press**, 2003.

ZANIEWSKI, J. P.; MAMLOUK, M. S.; Materials for Civil and Construction Engineers. **Boston: Pearson**, 1999.

ŻYJEWSKI, A.; CHRÓŚCIELEWSKI, J.; PYRZOWSKI, Ł. The use of fiber-reinforced polymers (FRP) in bridges as a favourable solution for the environment, in: **E3S Web conf., EDP Sciences**, p. 102, 2017.