



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

KELLY RODRIGUES DOS SANTOS

**SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE Fe, Ni, Sb E V EM
PASTAS DE CIMENTO CONTENDO UM CATALISADOR DE
EQUILÍBRIO (ECAT)**

**Salvador
2021**

KELLY RODRIGUES DOS SANTOS

**SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE Fe, Ni, Sb E V EM
PASTAS DE CIMENTO CONTENDO UM CATALISADOR DE
EQUILÍBRIO (ECAT)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins
Carvalho Andrade
Coorientador: Prof. Dr. Jardel Pereira
Gonçalves

**Salvador
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S237 Santos, Kelly Rodrigues dos
Solidificação/Estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento contendo um catalisador de equilíbrio (Ecat)/ Kelly Rodrigues dos Santos. – Salvador, 2021.
153 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Heloysa Martins Carvalho Andrade

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2021.

1. Lixiviação. 2. Catalisadores 3. Lixiviação. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 544.4

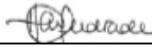



TERMO DE APROVAÇÃO


KELLY RODRIGUES DOS SANTOS

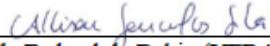
“SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE Fe, Ni, Sb E V EM PASTAS DE CIMENTO
CONTENDO UM CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (ECAT)”


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:


Prof.^a Dr.^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves 
Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Instituto Federal da Bahia

Prof. Dr. Francisco Gabriel Santos Silva 
Doutorado em Ciências, Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a Dr.^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 16 de abril de 2021.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos os professores e professoras que fizeram parte da minha vida, desde os primeiros anos escolares até o presente momento. Meu muito obrigada, aos que me ensinaram a ler, a contar de 1 a 10, a estudar tabuada, a usar caderno de caligrafia. Aos que me mostraram a importância da história de nosso povo, do conhecimento e valorização da nossa origem. Aos que me fizeram apaixonada pela Química, mesmo sem nunca ter pisado em um laboratório durante o ensino médio. Aos que me mostraram como ensinar e fazer a diferença na vida das pessoas, mesmo frente as dificuldades enfrentadas todos os dias por eles e por nós estudantes de escola pública.

Aos professores e professoras que me incentivaram a entrar para a universidade, aos que eu conheci ao fazer parte dela, o meu muito obrigada. Depois de tudo que aprendi, a minha maior certeza é que só a educação pode mudar a nossa realidade e mudou a minha. E sem a presença destes mestres em minha vida, eu não teria chegado aqui. Obrigada.

Santos, Kelly Rodrigues dos. **Solidificação/Estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento contendo um catalisador de equilíbrio (Ecat)**. 2021. Tese. (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2021.

RESUMO

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias é o gerenciamento adequado de resíduos. Na indústria de petróleo, por exemplo, enormes quantidades de catalisadores gastos de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), também chamados de Ecat, são produzidos em todo o mundo. Esse resíduo possui em sua composição elementos potencialmente tóxicos como ferro (Fe), níquel (Ni), vanádio (V) e antimônio (Sb). O descarte do Ecat sem um pré-tratamento adequado não é tolerável. O emprego da técnica de solidificação/estabilização (S/E) deste resíduo em pastas de cimento foi avaliada e um dos parâmetros importantes para a avaliação deste tratamento é a lixiviação, utilizada para prever o grau de eficiência em fixar constituintes perigosos no resíduo tratado. O objetivo deste trabalho de tese foi investigar a utilização do método de S/E para imobilizar Fe, Ni, Sb e V do Ecat, utilizando cimento como aglomerante. Foram aplicados testes de lixiviação segundo a *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP 1311), utilizando água doce, água do mar natural e diferentes pH. Tendo em vista o coprocessamento de diversos resíduos na fabricação de cimento, a lixiviação de cromo e a especiação do mesmo também foi investigada. Foram produzidas pastas utilizando cimento Portland classe Especial (CPE) e 15% de Ecat. Os resultados mostraram, em sua totalidade, que o CPE foi eficiente na imobilização dos elementos avaliados (Fe, Ni, Sb e V). Os percentuais de retenção na pasta foram 94% para o Fe, 91% para o Ni, 90% para o V e 74% para o Sb. Foi observado que a taxa de retenção dos elementos foi maior em água doce do que em água do mar e conforme metodologia adota pela TCLP 1311. Esse comportamento foi atribuído ao ataque dos sais presentes na água do mar. Apesar disso, as taxas de retenção dos elementos variaram entre 73 e 85% após a lixiviação neste ambiente. Em relação ao Cr, o CPE anidro apresentou em sua composição 48,70 mg kg⁻¹ de Cr total e a especiação de Cr mostrou que a pasta produzida com o CPE lixiviou, na solução da TCLP 1311, 1,881 mg kg⁻¹ e em água doce 1,178 mg kg⁻¹ de Cr(VI). Em água do mar a concentração de Cr(VI) foi 23,88 mg kg⁻¹, confirmando o ataque mais agressivo deste ambiente. Foi possível inferir que a técnica de S/E pode ser empregada, tendo em vista que todas as concentrações lixiviadas foram abaixo dos limites estabelecidos pelas regulamentações ambientais consultadas. Quanto à avaliação do cimento utilizado, os estudos realizados confirmaram a presença de Cr e Cr(VI). A toxicidade dessas espécies chama atenção para a importância de regulamentações que definam um limite da presença deste e de outros contaminantes no cimento produzido.

Palavras-chave: Gerenciamento de resíduos. Ecat. Lixiviação. Coprocessamento. Especiação.

Santos, Kelly Rodrigues dos. **Solidification/Stabilization (S/S) of Fe, Ni, Sb and V in cement pastes containing an equilibrium catalyst (Ecat)**. 2021. Thesis. (PhD in Chemistry) – Postgraduate Program in Chemistry, Institute of Chemistry, Federal University of Bahia, Salvador, 2021.

ABSTRACT

One of the main problems faced by industries is the proper management of waste. In the oil industry, for example, huge amounts of spent catalysts in fluidized bed catalytic cracking (FCC), also called Ecat, are produced worldwide. This residue has potentially toxic elements in its composition, such as iron (Fe), nickel (Ni), vanadium (V) and antimony (Sb). The disposal of Ecat without a proper pre-treatment is not tolerable. The use of the solidification/stabilization (S/S) technique of this residue in cement pastes was evaluated and leaching is an important evaluation means of this treatment, used to predict the degree of efficiency in fixing dangerous constituents in the treated waste. The aim of this thesis was to investigate the use of the S/S method to immobilize Fe, Ni, Sb and V from Ecat, using a Portland cement as binder. Leaching tests were applied according to the *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP 1311), using fresh water and natural sea water, in different pH. Considering the coprocessing of various residues in the manufacture of cement, the leaching of chromium and its speciation were also investigated. Pastes were produced using Special Class Portland cement (CPE) and 15% Ecat. The results showed, in its entirety, that the CPE was efficient in immobilizing the evaluated elements (Fe, Ni, Sb and V). The retention percentage in the paste was 94% for Fe; 91% for Ni; 90% for V and 74% for Sb. It was observed that the element retention rate was higher in fresh water than in sea water or under TCLP 1311 conditions. This behavior was attributed to the attack of salts present in sea water. Despite this, the element retention rates varied between 73 and 85% after leaching in seawater. Concerning to Cr, the anhydrous CPE showed in its composition 48.70 mg kg⁻¹ of total Cr and the speciation of Cr in the leachate of the paste produced with CPE showed 1.881 mg kg⁻¹ of Cr(VI) in TCLP solution and 1.178 mg kg⁻¹ of Cr(VI) in fresh water. In seawater, the Cr(VI) concentration was 23.88 mg kg⁻¹, confirming the more aggressive attack of this environment. It was possible to infer that the S/S technique can be used, considering that all leached concentrations were below the limits established by environmental regulations. As for the evaluation of the cement used, the studies carried out confirmed the presence of Cr and Cr(VI). The toxicity of this species emphasizes the importance of regulations that define the limits for the presence of this and other contaminants in cement.

Keywords: Waste management. Ecat. Solidification/stabilization. Leaching. Coprocessing. Speciation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas TG, DTA e DTG da amostra de Ecat em atmosfera de N ₂	54
Figura 2 – Isotermas de Fisissorção de N ₂ do Ecat	55
Figura 3 – Distribuição de tamanho de poro do Ecat pelo método NLDFT	55
Figura 4 – Micrografias da amostra de Ecat (a) (500), (b) (1,00 k)	57
Figura 5 – Difratograma da amostra de Ecat	58
Figura 6 – Concentrações lixiviadas de ferro, níquel, antimônio e vanádio do Ecat ...	61
Figura 7 – Taxas de lixiviação de ferro, níquel, antimônio e vanádio do Ecat	62
Figura 8 – Influência do tempo nas concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat	63
Figura 9 – Influência do pH nas concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat	64
Figura 10 – Concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat em água doce e água do mar	66
Figura 11 – Curvas TG, DTA e DTG do CPG em atmosfera de N ₂	74
Figura 12 – Difratogramas da amostra de CPG	75
Figura 13 – Micrografia da amostra de cimento CPG (1,00 k)	76
Figura 14 – Curvas TG, DTA e DTG do CPE em atmosfera de N ₂	86
Figura 15 – Micrografias da amostra de cimento CPE. (a) (1,00 k), (b) (2,00 k)	86
Figura 16 – Difratograma da amostra de cimento CPE	87
Figura 17 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V da pasta 15Ecat depois de 1 e 28 dias de lixiviação	89
Figura 18 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V nas amostras: REF (a) e 15Ecat (b) em água doce (AD) e em água do mar (AM), em comparação com o experimento TCLP 1311	90
Figura 19 – Difratogramas de pastas de cimento CPE antes e depois da lixiviação em água doce (AD) e em água do mar (AM), em comparação com o experimento TCLP 1311. (a) REF (b) 15Ecat.....	92

Figura 20 – Composição mineralógica das pastas de cimento antes e depois da lixiviação: (a) na solução TCLP, (b) em água doce, (c) na água do mar. Portlandita (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), calcita (CĈ(c)), gipsita (CŜ), etringita (Aft), taumasita (Tha), monocarboaluminato (Mca), brucita (MH), halita (NaCl), sal de Friedel (FS) e vaterita (CĈ(v))	94
Figura 21 – Micrografias das amostras antes e após lixiviação em diferentes ambientes (a) 15Ecat antes; (b) 15Ecat TCLP 1311; (c) 15Ecat AD; (d) 15Ecat AM.....	97
Figura 22 – Taxa de retenção (R%)* de Cr, Fe e Ni na pasta REF em diferentes ambientes	109
Figura 23 – Micrografias da amostra REF antes e após lixiviação em diferentes ambientes (a) REF antes; (b) REF TCLP 1311; (c) REF AD; (d) REF AM	110
Figura 24 – Concentração dos macroelementos na pasta REF antes e após lixiviação TCLP 1311	111
Figura 25 – Difrátogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) antes da lixiviação e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld	150
Figura 26 – Difrátogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação TCLP 1311 e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld	151
Figura 27 – Difrátogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação em água doce e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld	152
Figura 28 – Difrátogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação em água do mar e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Normas brasileiras utilizadas para a padronização e classificação de resíduos sólidos	20
Tabela 2 – Aplicação de testes de lixiviação encontrados na literatura	38-39
Tabela 3 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação segundo a TCLP 1311 do Ecat, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado	46
Tabela 4 – Condições operacionais do ICP OES	47
Tabela 5 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat com água doce, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado	50
Tabela 6 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat em água do mar, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado	51
Tabela 7 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat em diferentes pH	51
Tabela 8 – Composição química e características da amostra de Ecat	52
Tabela 9 – Concentrações máximas de contaminantes para definição de características de toxicidade estabelecidos em regulamentações nacionais e internacionais	60
Tabela 10 – Relação de massas dos materiais para a preparação das pastas	70
Tabela 11 – Massas utilizadas no ensaio de definição da solução extratora	71
Tabela 12 – Variação de pH das amostras utilizadas no ensaio de definição da solução extratora	71
Tabela 13 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas no estudo da influência da concentração de Ecat, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	73
Tabela 14 – Composição química e características do CPG	73
Tabela 15 – Concentrações médias quantificadas no estudo de lixiviação das pastas com diferentes concentrações de Ecat e diferentes idades	77
Tabela 16 – Formulação da mistura de 600 mL de pasta de cimento CPE	83
Tabela 17 – Composição química do cimento CPE	85

Tabela 18 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V nas pastas de cimento contendo 15% de Ecat após procedimento de TCLP 1311.....	88
Tabela 19 – Fases mineralógicas das pastas REF e 15Ecat dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 19	93
Tabela 20 – Quantificação dos macroatomos nas pastas REF e 15Ecat antes e depois da lixiviação em diferentes ambientes	96
Tabela 21 – Concentração média de Cr total lixiviada da pasta REF	112
Tabela 22 – Concentração média de Cr(VI) lixiviada da pasta REF	112
Tabela 23 – Valores de LD e LQ para os métodos propostos	145
Tabela 24 – Valores de RSD para os métodos propostos	146
Tabela 25 – Valores de adição e recuperação para elementos em estudo no lixiviado segundo a TCLP 1311	147
Tabela 26 – Valores de adição/recuperação para elementos em estudo no lixiviado utilizando água doce	148
Tabela 27 – Valores de adição/recuperação para elementos em estudo no lixiviado utilizando água do mar	149

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner e Halenda</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DR	<i>Dubinín-Radushkevich</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	(Derivada termogravimétrica)
FCC	(Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado)
FRX	Fluorescência de Raios X
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
ICP OES	(Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
NLDFT	<i>Non-Linear Density Functional Theory</i>
PNUMA	(Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente)
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
TCLP	<i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 DEFINIÇÕES DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	18
3.2 CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	19
3.3 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO	22
3.4 TOXICIDADE DOS ELEMENTOS PRESENTES NO ECAT	25
3.5 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS	27
3.6 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E).....	29
3.7 CIMENTO PORTLAND	33
3.8 MEDIDAS DE LIXIVIAÇÃO	36
3.8.1 Ensaios de lixiviação	37
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DO ECAT E AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL SEGUNDO TESTES DE LIXIVIAÇÃO	42
4.1 INTRODUÇÃO	42
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.2.1 Caracterização do Ecat.....	43
4.2.2 Estudo da lixiviação do Ecat segundo a TCLP 1311	44
4.2.3 Lixiviação Contínua: avaliação da influência do tempo de contato	47
4.2.4 Lixiviação utilizando diferentes ambientes.....	47
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.3.1 Caracterização do Ecat.....	52
4.3.2 Estudo de lixiviação do Ecat segundo a TCLP 1311	59
4.3.3 Lixiviação do Ecat utilizando diferentes ambientes.....	65
4.4 CONCLUSÃO.....	67
CAPÍTULO 5 – SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO ECAT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS – ESTUDOS PRELIMINARES.....	68
5.1 INTRODUÇÃO	68
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	69
5.2.1 Preparação das pastas	69

5.2.2 Definição das condições de aplicação da norma TCLP 1311.....	70
5.2.3 Avaliação da influência da concentração de Ecat nas pastas	72
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.3.1 Caracterização do cimento Portland tipo G	73
5.3.2 Resultados dos estudos preliminares da S/E do Ecat.....	76
5.4 CONCLUSÃO.....	79
CAPÍTULO 6 – SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DE Fe, Ni, Sb e V EM PASTAS DE CIMENTO.....	80
6.1 INTRODUÇÃO	80
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	82
6.2.1 Caracterização do cimento Portland Especial.....	82
6.2.2 Preparação das pastas.....	83
6.2.3 Lixiviação de Fe, Ni, Sb e V das pastas contendo Ecat	84
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
6.3.1 Caracterização do cimento Portland Especial.....	84
6.3.2 Resultados dos ensaios de Lixiviação de Fe, Ni, Sb e V das pastas contendo Ecat.....	87
6.4 CONCLUSÃO.....	98
CAPÍTULO 7 – LIXIVIAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE PASTAS DE CIMENTO.....	100
7.1 INTRODUÇÃO	100
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
7.2.1 Determinação de cromo total nas amostras de cimento anidro... ..	102
7.2.2 Especificação e determinação de Cr(VI) em amostras de cimento anidro..	102
7.2.3. Especificação e determinação de Cr(VI) em pasta de cimento segundo o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10	104
7.2.4. Estudo de lixiviação em diferentes ambientes	104
7.2.5. Procedimento de determinação de Cr total e especificação de Cr(VI) no lixiviado utilizando o método da difenilcarbazida	104
7.3 RESULTADO E DISCUSSÕES.....	105
7.3.1. Análise de Cr total e especificação de Cr(VI) em amostra de cimento	105
7.3.2 Determinação de Cr(VI) em pasta de cimento segundo o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10.....	107
7.3.3. Estudo de lixiviação em diferentes ambientes	108

7.3.4. Determinação de Cr total e Cr(VI) no lixiviado utilizando o método da difenilcarbazida	112
7.4 CONCLUSÃO.....	114
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	116
REFERÊNCIAS.....	118
APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS DE ANÁLISE	145
APÊNDICE B – DADOS OBTIDOS APÓS REFINAMENTO <i>RIETVELD</i>	150

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o gerenciamento de resíduos tem se tornado um tema cada vez mais discutido e de grande preocupação mundial. Embora existam diversas opções tecnológicas este ainda é um dos principais problemas do ponto de vista ambiental. Mesmo com a crescente fiscalização de agências reguladoras, ainda há resíduos sendo estocados, tratados ou dispostos de forma inadequada. A partir dos diferentes processos industriais são gerados diversos materiais residuais como, cinzas, lodos, metais, catalisadores, vidros, plásticos, entre outros. Esses resíduos podem ser constituídos de substâncias orgânicas, inorgânicas ou de uma mistura delas, que podem trazer riscos à saúde humana e ao meio ambiente (BANSAL, 1998; KAEWSARN; YU, 2001; YAN; VIRAGHAVAN, 2001).

De maneira geral, é importante avaliar resíduos que contêm metais pesados, porque esses podem ser facilmente assimilados, biomagnificados e bioacumulados nos organismos, determinando um risco potencial para os ecossistemas e para a saúde humana (COPAT *et al.*, 2013). Os metais pesados presentes no ambiente aquático, por exemplo, podem se acumular ou biomagnificar ao longo da cadeia alimentar e ser absorvidos em uma forma metabolicamente disponível para processos bioquímicos essenciais. Além disso, certas condições ambientais, como salinidade, pH e dureza da água, podem desempenhar um fator importante no acúmulo de metais pesados nos organismos vivos (ALINA *et al.*, 2012; KUMAR; ACHYUTHAN, 2007; MD YUNUS *et al.*, 2015).

Na indústria de petróleo, cerca de 90% dos processos químicos, petroquímicos e de refino envolvem pelo menos uma etapa catalítica. A reação de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos de conversão na indústria de petróleo e produz a maior parte da gasolina do mundo. Desde o início de 2014, o processo está em operação em mais de 300 de um total de 646 refinarias no mundo (VOGT; WECHUYSEN, 2015).

Um dos resíduos gerados no craqueamento catalítico do petróleo é o catalisador de equilíbrio (Ecat), e dependendo do tamanho da unidade de FCC e dos parâmetros operacionais, as taxas de retirada de Ecat podem chegar a 30 toneladas por dia (RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017). Esse resíduo pode ter em sua composição elementos potencialmente tóxicos, oriundos da carga de petróleo ou

mesmo do processo. Em particular podem estar presentes Cu, Ni, V e Fe, evidenciando a importância do correto descarte ou de uma melhor destinação do Ecat.

Baseada na enorme quantidade de catalisador gasto gerado pela indústria de petróleo, a pesquisa sobre o desenvolvimento de tratamentos economicamente viáveis destes catalisadores têm recebido atenção considerável (MONTEIRO, 2001). Dentre eles, destacam-se processos de regeneração e reutilização (MARAFI; STANISLAUS, 2003), desenvolvimento de novos produtos (VASIREDDY *et al.*, 2010) e de recuperação de terras raras (INNOCENZI *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017). No entanto, a destinação do Ecat deve atender tanto aos aspectos econômicos quanto ambientais em larga escala. Dessa forma, a imobilização dos catalisadores em matrizes cimentícias, empregando a técnica de Solificação/Estabilização, tem sido uma opção considerada (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001; SU; CHEN; FANG, 2001).

A solidificação/estabilização (S/E) é utilizada como tratamento anterior ao descarte dos resíduos em aterro, tendo como objetivo tornar os resíduos menos perigosos e mais seguros para o descarte (SINGH; PANT, 2006). A técnica de S/E de resíduos sólidos é um processo que envolve a mistura de um resíduo com um aglomerante (matriz solidificante), a fim de reduzir a mobilidade do contaminante por meios físicos e/ou químicos (YILDIZ; AKYILDIZ; KOSE, 2013). A matriz solidificada deve apresentar grande integridade estrutural, que garanta que o resíduo permaneça fixo mecanicamente em sua microestrutura. Dessa forma, são características essenciais: estabilidade química e física, boa resistência mecânica e à temperaturas elevadas (CASTRO, 2010).

Nesse sentido, o cimento tem sido um material largamente empregado na S/E de resíduos de diversas naturezas. Além disso, quando o resíduo sólido incorporado é também um material pozolânico, como no caso do catalisador de equilíbrio (Ecat), as características das pastas de cimento obtidas podem ter propriedades melhoradas como aumento na resistência à compressão e durabilidade, possibilitando um uso sustentável para o resíduo catalítico (PAYÁ; MONZO; BORRACHERO, 2001; ZORNOZA *et al.*, 2009).

Avaliar a utilização do Ecat como substituto parcial do cimento em pastas, além de investigar a eficiência da imobilização de espécies contaminantes presentes neste produto, pode proporcionar uma melhor destinação para este material. Além disso,

diferentes aplicações futuras podem ser consideradas, como a cimentação de poços de petróleo, construções de pontes e outros equipamentos.

Visando dar uma maior clareza sobre o trabalho desenvolvido, a tese foi estruturada em 8 Capítulos, conforme descrito a seguir:

No Capítulo 1, há uma Introdução geral do trabalho, contextualizando a questão da S/E do Ecat em pastas de cimento como uma alternativa sustentável para a reutilização deste resíduo.

No Capítulo 2, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos.

No Capítulo 3, é feita uma revisão da literatura sobre a classificação e tratamento dos resíduos sólidos, a geração do Ecat, as técnicas de lixiviação e de solidificação/estabilização (S/E) e demais aspectos relevantes para o desenvolvimento da tese.

No Capítulo 4, o risco ambiental do Ecat é investigado através de ensaios de lixiviação.

No Capítulo 5, são relatados os resultados do estudo preliminar sobre a substituição parcial do cimento Portland tipo G (CPG) por Ecat, com o objetivo de estabelecer as condições de preparo das pastas para os estudos de lixiviação.

No Capítulo 6, a solidificação/estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento Portland classe especial (CPE) é investigada utilizando ensaios de lixiviação em diferentes ambientes.

No Capítulo 7, é apresentada a avaliação da lixiviação de elementos potencialmente tóxicos presentes no cimento, como Fe e Ni, com destaque para o Cromo (Cr) e suas espécies.

No Capítulo 8, são apresentadas as considerações finais do trabalho.

Ao final são apresentadas as referências consultadas para o desenvolvimento da tese, o Apêndice A onde está descrita a validação dos métodos propostos para a análise espectrométrica utilizada e o Apêndice B onde são apresentados os dados obtidos a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas das pastas de cimento.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a Solidificação/Estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento contendo um catalisador de equilíbrio (Ecat), com ênfase no controle da poluição ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o catalisador de equilíbrio (Ecat), resíduo sólido proveniente da indústria de refino de petróleo;
- Identificar de elementos potencialmente tóxicos presentes no Ecat;
- Investigar a lixiviação de Fe, Ni, Sb e V do Ecat;
- Avaliar a solidificação/estabilização (S/E) de Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento contendo Ecat;
- Comparar o efeito de diferentes concentrações de Ecat nas pastas de cimentos produzidas;
- Avaliar a lixiviação de metais (Cr, Fe e Ni) a partir de pastas de cimento.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DEFINIÇÕES DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos abrangem uma considerável diversidade de materiais como: restos de comida, materiais eletrônicos, vidros, papelão, galhos de árvores, entulho de construção civil, papel, baterias, sacos plásticos, lâmpadas queimadas, lodos de estações de tratamento de água e esgoto, pneus, remédios, materiais radioativos, aparas de couro, sucata de metal, produtos químicos, trapos, entre outros (SOUTO; POVINELLI, 2013).

Existem diversas definições para resíduos e a Lei 12.305, de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) apresenta a seguinte definição:

Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções, técnica ou economicamente, inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. (BRASIL, 2010, p. 2).

Porém de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da ABNT NBR 10004:2004, os resíduos sólidos são definidos da seguinte forma:

São resíduos, nos estados sólido e semissólido, resultantes de atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas assépticas, de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados resíduos líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto, solução técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (ABNT, 2004a, p. 1).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão criado com o intuito de estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da

qualidade do meio ambiente no Brasil, também apresenta sua definição de resíduos sólidos industriais, por meio da Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002:

É todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semissólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição. (BRASIL, 2002, p. 654).

Dessa maneira, entende-se que resíduo é todo material gerado durante o processo de produção e consumo de bens, que não apresenta condições de uso e não podem ser lançados na rede pública de esgoto, necessitando de cuidados especiais. A geração de resíduos, independente do seu estado físico, é decorrente de quase toda atividade humana. A indústria produz uma grande variedade de bens e produtos e a todo tempo novos processos são descobertos e, conseqüentemente, mais resíduos são gerados (PINTO C. A., 2005).

É importante destacar que as características físico-químicas dos resíduos estão diretamente correlacionadas com sua origem, ou seja, com os insumos e matérias primas que foram utilizadas no seu processo produtivo. Logo, a classificação desses resíduos, como apresentada a seguir, é importante para a adoção da alternativa mais eficiente, no que se refere à segura destinação final.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Os resíduos podem ser classificados quanto a sua natureza física, composição química, quanto aos riscos que oferecem ao meio ambiente e quanto à sua origem (resíduos industriais, urbanos, de serviços de saúde, agrícolas e resíduos radioativos). A correta identificação, caracterização e classificação dos resíduos sólidos são passos importantes para o processo de gerenciamento dos mesmos (TCHOBANOGLIOUS; KREITH, 2002).

No Brasil existe um conjunto de normas para padronizar a classificação dos resíduos. Essas normas foram criadas em 1984 e revisadas no ano de 2004. Na

Tabela 1 são apresentados identificação, nome e objetivo de cada uma destas normas.

Tabela 1 – Normas Brasileiras utilizadas para a padronização e classificação de resíduos sólidos

Norma	Denominação	Objetivo
NBR 10004	Resíduos sólidos – classificação	Classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados de forma adequada.
NBR 10005	Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.	Fixar os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados como perigosos ou não perigosos.
NBR 10006	Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.	Fixar os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciá-los como inertes e não inertes.
NBR 10007	Amostragem de resíduos sólidos.	Fixar os requisitos exigíveis para amostragem de resíduos sólidos.

Fonte: ABNT, 2004a, 2004b, 2004c, 2004d.

De acordo com a ABNT NBR 10004:2004 a classificação envolve a identificação da natureza do processo industrial que gerou o resíduo, das características químicas e da composição dos constituintes presentes, que pode ser feita a partir da realização de testes (lixiviação, solubilização e/ou identificação) (ABNT, 2004a).

Dessa forma, segundo a Norma Brasileira, os resíduos devem ser identificados quanto aos riscos que podem causar ao meio ambiente e à saúde. E podem ser classificados em dois grupos: perigosos (classe I) e não perigosos (classe II). Os resíduos não perigosos são subdivididos em inertes e não inertes (IIB e IIA, respectivamente).

Segundo a ABNT NBR 10004:2004, são denominados de resíduos sólidos perigosos, aqueles que apresentam periculosidade, ou ainda características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Estes resíduos podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e podem também causar poluição do meio ambiente.

Resíduos dos processos industriais que apresentam, em teste de lixiviação, contaminantes como: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organoclorados, compostos organofosforados e produtos contendo bifenil-policlorado acima da concentração determinada pela Norma 10004:2004 é considerado perigoso (ABNT, 2004a).

Os resíduos da classe II A (não inertes), por sua vez, são os que não se enquadram nos requisitos dos resíduos de classe I, anteriormente citados. Os resíduos não inertes podem ainda apresentar propriedades como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Já os resíduos da classe II B (inertes) são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa segundo a NBR 10007:2004 (ABNT, 2004d), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água (cor, turbidez e sabor) conforme o anexo G presente na ABNT NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a).

As normativas de classificação, tratamento ou destinação variam de acordo com as regulamentações de cada país. Entretanto, de maneira geral, os resíduos são classificados de acordo com suas propriedades físicas ou químicas e com base também na identificação de possíveis contaminantes em sua composição.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) escreve e regulamenta as normas de acordo com as leis escritas pelo Congresso Norte Americano. Segundo o Código de Regulamentações Federais Norte Americano (CFR 40, parte 261 de 2011), um resíduo sólido (exceto resíduos de usinas de fabricação de gás) exibe a característica de toxicidade se, usando o procedimento: *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (USEPA, 1992), o extrato de uma amostra representativa dos resíduos contiver qualquer um dos contaminantes em concentração igual ou superior ao valor respectivo indicado pela própria Norma.

Os resíduos que não forem especificamente listados podem ser considerados resíduos perigosos se apresentarem uma das quatro características definidas na CFR 40 Parte 261, subparte C - inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade (USEPA, 2011). Essas características são semelhantes às descritas pela Norma Brasileira ABNT NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a).

3.3 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

O Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) é uma das principais operações de refino de petróleo. O FCC é amplamente utilizado para converter as frações de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição e alta massa molecular dos óleos brutos em gasolina, diesel, gases olefínicos e outros produtos de maior valor agregado (FENG *et al.*, 2014; SADEGHBEIGI, 2012).

O processo de FCC utiliza catalisadores que atualmente contêm zeólito Y, sintetizado por troca iônica com elementos de terras raras (lantânio e cério, por exemplo) em uma matriz ativa de sílica-alumina e um aglutinante (argila) que une o catalisador, a matriz e a carga (AKCIL *et al.*, 2015).

Os zeólitos são os principais responsáveis pela atividade catalítica e pela seletividade do processo. Suas principais propriedades são: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de poros quando desidratado; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais e estabilidade da estrutura cristalina quando desidratado; propriedades catalíticas e adsorção de gases e vapores (GUILHERMINO, 2008).

Os zeólitos mais usados são do tipo X, tipo Y e ZSM-5. Os tipos X e Y têm uma estrutura cristalina muito semelhante, ambos têm grande área superficial e volume de poro, entretanto o zeólito X possui uma proporção mais baixa de sílica-alumina, o que resulta em uma menor estabilidade. O ZSM-5, diferente dos outros, possui estrutura microporosa, com um sistema de poros semelhante a um canal bidimensional e é capaz de aumentar o rendimento de olefinas. A estrutura do zeólito aumenta a atividade, a estabilidade e melhora a seletividade. Possuem sítios ácidos que permitem quebrar hidrocarbonetos pesados em produtos mais leves, sem formação de grandes quantidades de coque e podem conter aditivos, que visam melhorar determinadas características (JI; YANG; YAN, 2017; VOGT; WECHUYSEN, 2015).

Algumas companhias petrolíferas, como a *Mobil*, *Exxon* e a *Gulf* utilizam como aditivo no catalisador, o zeólito ZSM-5, para aumentar o índice de octano na gasolina. Outros aditivos utilizados são elementos como antimônio, estanho ou bismuto, os quais podem ser utilizados para passivar elementos pesados existentes na carga de petróleo a ser processada, como níquel e vanádio, que ao se depositarem na superfície do catalisador causam sua desativação (MOREIRA, 2006).

Em uma unidade de FCC o processo se inicia com a injeção do catalisador e do gasóleo na base de um reator “*riser*”. O catalisador ascende verticalmente até o topo do reator, onde uma série de ciclones é utilizada para separar o gás do sólido. Durante esse processo, as reações catalíticas de craqueamento são completadas através do contato do catalisador com os hidrocarbonetos. Por fim, o catalisador segue até um regenerador para a retirada do coque depositado durante o processo. O catalisador regenerado é reutilizado continuamente. Uma estimativa conservadora indica que o catalisador de FCC tem um tempo de vida médio de cerca de 1 mês. (SADEGHBEIGI, 2012; VOGT; WECHUYSEN, 2015).

No processo de craqueamento, o catalisador é exposto à condições adversas de reação e após alguns ciclos de uso, sofre desativação que causa redução da sua atividade e alteração da sua seletividade, podendo ocorrer de forma reversível ou irreversível. O processo de desativação pode envolver: envelhecimento do catalisador, devido a fenômenos de sinterização, com a consequente diminuição da área específica e da porosidade; envenenamento dos sítios ativos e/ou formação de depósitos sobre as partículas do catalisador (VOGT; WECHUYSEN, 2015).

O processo de desativação pode ocorrer por diversos fatores, principalmente devido às condições de temperatura muito elevadas que variam de 500 °C no topo do reator até 760 °C no regenerador, e ao efeito provocado por contaminantes metálicos existentes na carga processada de petróleo. Ocorre também por deposição de material carbonáceo (coque), que desativa temporariamente os sítios ativos do catalisador por envenenamento; bloqueio de poros ou ambos, resultando em uma importante perda de atividade. Essa desativação é influenciada pela natureza química dos compostos carbonáceos, pela sua estrutura, morfologia e pelos depósitos na superfície do catalisador (CERQUEIRA *et al.*, 2000; FORZATTI; LIETTI, 1999; FROMENT, 1991; MAGNOUX *et al.*, 1987).

Uma das grandes responsáveis pela perda da atividade do catalisador de forma irreversível é a elevada temperatura empregada durante a etapa de regeneração. A desativação térmica ocorre devido à perda da cristalinidade do zeólito, além de provocar a redução do número e da força dos sítios ácidos e à diminuição da estabilidade do zeólito e da matriz. A presença do vapor d'água durante a etapa de combustão do coque também provoca uma perda irreversível da área específica de todos os constituintes do catalisador (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

Outro processo de desativação que ocorre de forma irreversível é o envenenamento do catalisador por espécies metálicas como vanádio, níquel, sódio, ferro e cobre (em menor escala). Estes compostos podem influenciar o catalisador imediatamente após a sua primeira passagem pelo reator, mas não são facilmente removidos nas etapas de regeneração.

Os metais desativantes níquel e vanádio estão presentes na carga processada sob a forma de compostos organometálicos como, por exemplo, porfirinas. Estudos sugerem que no regenerador, na presença de vapor d'água, o vanádio é oxidado e na forma de óxido ou oxi-hidróxido, migra e ataca o zeólito modificando parcialmente sua composição e estrutura. Já o níquel, como possui menor mobilidade, devido a sua maior tendência em formar fases tipo espinélio com a alumina (NiAl_2O_4), permanece localizado na superfície do catalisador (WALLENSTEIN *et al.*, 2000).

Esses elementos podem promover reações de desidrogenação, que aumentam a tendência de formação de coque à custa do rendimento da gasolina, além de aumentar a produção de gases. O vanádio tende a aumentar de teor com os sucessivos ciclos catalíticos, acumulando-se em partes específicas do catalisador de FCC. Porém, mesmo em pequenas quantidades, esses compostos podem migrar da superfície externa das partículas para o interior do zeólito, formando a estrutura faujasita em aluminossilicatos termodinamicamente mais estáveis, como a mulita e a cristobalita (FÉRON; GALLEZOT; BOURGOGNE, 1992).

Em cada operação catalítica, a atividade do catalisador diminui gradualmente e essa diminuição pode ser compensada alterando alguns parâmetros operacionais e substituindo uma pequena porção de catalisador do regenerador por catalisador virgem, diariamente (VOGT; WECHUYSEN, 2015). Porém, após vários ciclos de uso e regeneração, o catalisador de FCC deixa de apresentar as propriedades fundamentais à realização do craqueamento catalítico. Com isso, ele é substituído pelo catalisador virgem, o resíduo passa por um processo final de regeneração para retirada do excesso de coque, e é chamado de catalisador de equilíbrio ou Ecat (CHEN; TSENG; HSU, 2004; RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017).

Dependendo do tamanho da unidade de FCC e dos parâmetros operacionais, as taxas de retirada do catalisador podem estar entre 1 e 30 toneladas por dia (RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017; VOGT; WECHUYSEN, 2015). Dessa maneira, o Ecat constitui uma fração importante dos resíduos sólidos gerados na indústria petroquímica (BAYRAKTAR, 2005).

Quantidades acumuladas de catalisador de equilíbrio são despejadas em aterros e, assim, geram um problema ambiental (AL-JABRI *et al.*, 2013). Nos últimos anos, as leis ambientais relativas ao descarte de catalisadores usados vêm se tornando cada vez mais severas. Dessa forma, vários métodos alternativos, como recuperação de metais (FERELLA *et al.*, 2011; LU; LU, X.; LIU, 2020; MARAFI; STANISLAUS, 2008; NAVARRO *et al.*, 2007; SINHA; MESHAM; PANDEY, 2016; WENZEL, M. *et al.*, 2016), regeneração/rejuvenescimento (CORTÉS-TORRES, *et al.*, 2018; CHO; JUNG; WOO, 2001), reutilização e utilização como matérias primas para produzir outros produtos úteis (BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2003; CHEN; TSENG; HSU, 2004; DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017) estão sendo desenvolvidas. A escolha entre estas opções depende de técnicas, viabilidade e considerações econômicas.

3.4 TOXICIDADE DOS ELEMENTOS PRESENTES NO ECAT

Dependendo da fonte de petróleo bruto, a matéria prima do FCC pode apresentar diferentes quantidades de metais. Os mais comuns são vanádio (V), níquel (Ni), sódio (Na) e ferro (Fe). A presença de Ni, V e outros oligoelementos, como Fe, zinco (Zn), chumbo (Pb), cobre (Cu), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), Arsênio (As), antimônio (Sb), telúrio (Te), mercúrio (Hg), ouro (Au) ou prata (Ag) é comum em óleos crus em todo o mundo. Esses elementos podem se depositar na superfície do catalisador, que ao serem descartados incorretamente podem permanecer no ambiente por um longo período e, eventualmente, causar efeitos nocivos à fauna e à flora (ESCOBAR; PEREIRA; CERQUEIRA, 2008).

No ano de 2002, a Agência Norte Americana de Proteção Ambiental caracterizou os catalisadores usados das unidades de hidrotratamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e craqueamento como resíduos perigosos (MARAFI; STANISLAUS; FURIMSKY, 2017). No Brasil, o Ecat é classificado como resíduo não perigoso, Classe II, segundo a ABNT NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a). No entanto, o Ecat retirado das unidades de craqueamento pode ser considerado um poluente em potencial, pois está impregnado com metais oriundos do petróleo, principalmente níquel e vanádio, além da possível presença de compostos cancerígenos no coque residual.

O Ecat pode conter, nos casos mais comuns, 2000-5000 ppm de Ni, e isso gera sérias preocupações com o descarte deste resíduo. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou os compostos de níquel como cancerígenos do grupo 1 (cancerígeno confirmado) para seres humanos em 1990 (EURAS, 2008). Por essa razão, a liberação de Ni no meio ambiente é uma grande preocupação, incluindo sua deposição em solos agrícolas, por exemplo (JAMIL *et al.*, 2014; NORDBERG; FOWLER; NORBERG, 2014; SALT *et al.*, 1999; SHAHZAD *et al.*, 2018).

Os efeitos tóxicos de V e Ni são semelhantes, no entanto a toxicidade do V está relacionada aos seus estados de oxidação mais altos. Como elemento de transição multivalente típico, o vanádio existe principalmente no solo nos estados trivalente V(III), tetravalente V(IV) e pentavalente V(V) (LARSSON, 2014). O V(V) é o mais solúvel, estável e predominante no ambiente aquático (KAMIKA; MOMBA, 2014).

Mais detalhes sobre a carcinogenicidade e toxicidade do V, em particular V(V) para seres humanos, foram demonstradas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2005) e pela Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR, 2012). É considerado um poluente perigoso e categorizado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e pela USEPA na lista prioritária de elementos que apresentam risco ambiental (USEPA, 2005; ATSDR, 2012; NORDBERG; FOWLER; NORBERG, 2014).

O Sb é comumente encontrado nos Ecats gerados em refinarias brasileiras. Foi classificado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1979). Esse elemento e seus compostos são tóxicos para os seres humanos com possíveis efeitos cancerígenos (FILELLA; WILLIAMS; BELZILE, 2009; HAMMEL; DEBUS; STEUBING, 2000; NORDBERG; FOWLER; NORBERG, 2014). Pode ser absorvido do solo e acumulado pelas plantas (QI *et al.*, 2011; SHTANGEEVA; BALI; HARRIS, 2011; TELFORD *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2019). A presença deste e de outros elementos contaminantes é um aspecto crítico para o desenvolvimento de uma aplicação útil e sustentável para o Ecat.

3.5 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS

Um dos grandes problemas vivenciados pelas indústrias relaciona-se ao correto gerenciamento dos resíduos gerados. Os processos de tratamento dependem das características físicas e químicas destes resíduos, bem como das condições para a aplicação da técnica selecionada. Para que o gerenciamento dos resíduos sólidos ocorra de forma adequada, é necessário conhecer os aspectos qualitativos (isto é, o tipo de resíduo que se deseja gerenciar) e, quantitativos, ou seja a quantidade que é gerada desse resíduo (SOUTO; POVINELLI, 2013).

O termo tratamento de resíduos é aplicado a qualquer processo que altere as características, composição ou propriedades do mesmo, procurando tornar menos impactante sua disposição final (LORA, 2000). Um tratamento pode neutralizar o resíduo, reciclá-lo e até recuperá-lo.

Conforme a Resolução CONAMA nº 307 de 2002, o gerenciamento de resíduos tem por objetivo reduzir, reutilizar ou reciclar, incluindo planejamento, responsabilidades, práticas, procedimentos e recursos para desenvolver e implementar as ações necessárias. A realização de um gerenciamento de resíduos se reflete na minimização de possíveis problemas ambientais provocados pelo descarte inadequado e no potencial uso desses materiais reciclados em outras atividades (BRASIL, 2002).

Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010), que trata sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, o gerenciamento é um conjunto de ações exercidas nas etapas de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. A destinação final deve incluir a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010).

Segundo Silva (2007) os métodos de tratamentos de resíduos podem envolver diversas etapas de processamento tais como: conversão dos constituintes agressivos em formas insolúveis ou menos perigosas; destruição química dos produtos indesejáveis; e separação dos constituintes perigosos da massa de resíduos, com a conseqüente redução do seu volume e alteração da estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente.

Os tratamentos de resíduos industriais podem ser classificados como processos físicos, químicos e biológicos. Entre esses processos, alguns dos mais conhecidos são: a incineração (tratamento químico), por constituir-se num processo de destruição e único recomendado para muitos resíduos; o encapsulamento (tratamento físico), muito útil para a disposição de resíduos em aterros; e o *landfarming* (tratamento biológico através da disposição do resíduo no solo).

Uma das técnicas utilizadas para o gerenciamento de resíduos é o processo de biorremediação, que utiliza microrganismos para a biodegradação de poluentes. A biorremediação *ex-situ* através de *landfarming*, por exemplo, pode tratar uma ampla gama de hidrocarbonetos (BESALATPOUR *et al.*, 2011; JHO *et al.*, 2014; THOMÉ *et al.*, 2014). Dessa forma, para acelerar a eficiência de limpeza de um local contaminado, a aplicação de escavação do solo e o sistema de biorremediação *in-situ* ou *ex-situ* podem ser aplicados (YU; XIAU; WANG, 2014).

Na União Europeia e nos Estados Unidos, de acordo com os últimos relatórios, cerca de 10% dos resíduos perigosos são incinerados (USEPA, 2011). E cada vez mais, as tecnologias que utilizam resíduos para geração de energia são importantes impulsionadores para um desempenho mais sustentável na indústria, pois permitem o descarte simultâneo de milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados a cada ano e diminuem a dependência da indústria de fontes de energia primária e emissões globais de gases poluentes (PAVLAS *et al.*, 2010; PITCHEL, 2014; VILLAR; ARRIBAS; PARRONDO, 2012).

Hoje em dia, os modernos incineradores de resíduos são capazes de atingir uma eficiência de recuperação de calor de 60 a 85%, e 20 a 30% de eficiência na produção de eletricidade (FRUERGAARD; CHRISTENSEN; ASTRUP, 2010). Além disso, levam à redução significativa do volume de resíduos a serem eliminados e à destruição de substâncias perigosas. No entanto, esse método traz a desvantagem de produzir CO₂, cinzas volantes e cinzas de fundo como subprodutos (SANTOLERI; THEODORE; REYNOLDS, 2000). Esses resíduos, bem como a limpeza do efluente gasoso, podem conter altos níveis de metais pesados, sais inorgânicos e outros compostos orgânicos.

O coprocessamento de resíduos perigosos em fornos de cimento, também oferece uma alternativa à disposição ou incineração, e é empregado de maneira ampla e bem sucedida nos Estados Unidos, Europa, Japão e outros países desenvolvidos há várias décadas (STAFFORD *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2010). O

coprocessamento consiste na destruição dos resíduos nos fornos durante o processo de produção do cimento. Os resíduos podem substituir parte da matéria prima ou principalmente parte dos combustíveis fósseis não renováveis, sem alterar a qualidade do cimento.

Outra técnica de tratamento de resíduos é a solidificação/estabilização (S/E), que é uma importante alternativa de tratamento para a disposição de resíduos perigosos em aterros e/ou controle de áreas contaminadas. Essa técnica provê o melhoramento das características físicas do resíduo, facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz (SILVA, 2007). Pode também, minimizar a lixiviação de compostos e/ou elementos potencialmente prejudiciais, imobilizando resíduos perigosos como, por exemplo, o Hg elementar (LÓPEZ-DELGADO *et al.*, 2012; NIU *et al.*, 2018; ROZUMOVÁ *et al.*, 2015). A S/E tem se mostrado particularmente atraente porque possui uma alta eficiência e muitas possibilidades de aplicação, por isso tem sido largamente estudada e aplicada para diferentes tipos de resíduos.

3.6 SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/E)

A técnica de solidificação/estabilização (S/E) é um processo de tratamento de resíduos, a partir do qual se procura fixar, em uma matriz, contaminantes presentes. É um estágio de pré-tratamento onde os constituintes perigosos são imobilizados em cápsulas, partículas ou blocos, visando impedir a migração e a exposição de contaminantes ao ambiente, transformando em materiais com melhores características de manuseio, transporte e destinação final (CAUDURO, 2003; USEPA, 2009).

A S/E foi usada para tratar resíduos nucleares na década de 1950 e, posteriormente, foi amplamente aplicada a resíduos perigosos no início da década de 1970 (CONNER, 1990). Atualmente, a tecnologia tem sido usada tanto para tratar resíduos produzidos, quanto para solos e sedimentos previamente contaminados (DONG *et al.*, 2012; KHALID *et al.*, 2017; KIVENTERÂ *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019a; SHI; SPENCE, 2004).

O tratamento por S/E combina dois processos inter-relacionados, produzindo um material que reduz o impacto ambiental durante a disposição ou reutilização. Em linhas gerais, a solidificação pode ser definida como um processo de produção de um

produto sólido com propriedades físicas aprimoradas, principalmente resistência e estabilização, que é o processo de conversão de resíduos perigosos em uma forma menos móvel e menos tóxica. Esta etapa envolve interações químicas entre resíduos e agente ligante (BATCHELOR, 2006; GLASSER, 1997; NIU *et al.*, 2018; POON; QIAO; LIN, 2004).

A técnica S/E pode utilizar agentes ligantes orgânicos, inorgânicos ou uma mistura destes. Comumente emprega-se um agente solidificante, como cimento Portland, cal, asfalto, polímero e cinza volante, entre outros. Dos aglomerantes citados, o mais empregado é o cimento Portland, que tem as reações químicas ativadas pela água à temperatura ambiente (reações de hidratação), e seu endurecimento ocorre em poucas horas (BREHM *et al.*, 2013). Devido às barreiras físicas e geoquímicas na lixiviação, os sistemas cimentícios são atualmente adequados para encapsulamento e imobilização de resíduos (NIU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

A capacidade de fixação de uma matriz constituída de cimento Portland depende da quantidade de água empregada, da quantidade de resíduo a ser adicionado ao sistema, do tipo de cimento empregado e das condições ambientais ao qual o material solidificado será exposto (BREHM *et al.*, 2013).

Na literatura são encontrados diversos estudos empregando a técnica S/E em diferentes tipos de resíduos como: cinzas de incineração de resíduos hospitalares (AKYILDIZ; KÖSE; YILDIZ, 2017), solo contaminado com metais pesados (LIU *et al.*, 2019b; MAHEDI; CETIN; DAYIOGLU, 2020), cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos urbanos (MA *et al.*, 2019; WANG; HAN; MU, 2018; YAKUBU *et al.*, 2018), rejeitos de minas de ouro (KIVENTERÄ *et al.*, 2019), metais pesados recuperados do lodo de resíduos (BOUDINAR *et al.*, 2017), pó de forno elétrico a arco contendo selênio, molibdênio, cádmio e chumbo (LEDESMA *et al.*, 2018) e cinzas volantes de biomassa lenhosa (BERRA *et al.*, 2019). A técnica de S/E em argamassas cimentícias e entulhos da construção civil, lodos e cinzas de materiais lenhosos, entre outros, têm sido amplamente estudados (PIETROBON *et al.*, 2004). Alguns desses estudos são descritos a seguir.

Voglar e Lestan (2013) empregaram a técnica de S/E em solo de campo contaminado com Zn, Pb, Cu, As, Cd e Ni (43.149 mg kg⁻¹, 10.115 mg kg⁻¹, 7631 mg kg⁻¹, 6130 mg kg⁻¹, 90 mg kg⁻¹ e 82 mg kg⁻¹, respectivamente), utilizando cimento de aluminato de cálcio e cimento Portland resistente a sulfato. Os autores observaram

que o cimento com alto teor de alumina reduziu a capacidade de lixiviação (e a difusão) de contaminantes metálicos de forma mais eficiente do que o cimento Portland resistente a sulfatos.

Song *et al.* (2013) estudaram lamas de esgoto estabilizadas e solidificadas (S/E) com aglutinantes à base de cimento antes do processo de aterro, a fim de reduzir o risco potencial de metais pesados. A técnica mostrou-se muito adequada para reduzir a capacidade de lixiviação dos elementos Cu, Ni, Zn e Pb nas lamas de esgoto estudadas.

Kiventerä *et al.* (2019) utilizaram um cimento de sulfoaluminato de cálcio para estabilizar rejeitos de minas de ouro, que possuem alto teor de metais pesados e sulfato. Os rejeitos da mina de ouro usados no estudo continham 74 mg kg⁻¹ de Cr, 310 mg kg⁻¹ de Cu, 120 mg kg⁻¹ de Ni, 1510 mg kg⁻¹ de Mn, 130 mg kg⁻¹ de Zn, 85 mg kg⁻¹ de V, 13 mg kg⁻¹ de Sb, 4,4 mg kg⁻¹ Pb e mais de 20.000 ppm de sulfato. Nesse estudo, todos os elementos nocivos (espécies catiônicas e oxoânions) foram efetivamente imobilizados após os 7 dias de cura, onde os resultados do teste de lixiviação TCLP 1311 mostraram estar abaixo do limite de quantificação do método adotado pelos autores. A imobilização dos metais pesados permaneceu constante após uma cura mais longa, de acordo com um teste de lixiviação ambiental.

Akyildiz *et al.* (2017) realizaram um estudo sobre S/E de cinzas de incineração de resíduos médicos com cimento em diferentes proporções. As cinzas não tratadas lixiviaram, segundo aplicação da TPLC 1311, altas concentrações de Cr (29,829 mg L⁻¹), Cu (38,968 mg L⁻¹) e Zn (13,256 mg L⁻¹) e concentrações mais baixas de Cd (<0,06 mg L⁻¹), Fe (5,629 mg L⁻¹) e Ni (<0,02 mg L⁻¹). Os resultados do estudo mostraram que o método S/E foi capaz de reduzir a mobilização de metais pesados encontrados nas cinzas. As matrizes solidificadas lixiviaram concentrações de Cr (0,1487– 5,1245 mg L⁻¹), Fe (1,3817– 4,5121 mg L⁻¹) e Zn (<0,6 – 3,2589 mg L⁻¹), enquanto as concentrações de Cd, Cu e Ni foram <0,06 mg L⁻¹, <0,6 mg L⁻¹ e <0,02 mg L⁻¹, respectivamente. Porém a resistência à compressão do concreto diminuiu com o aumento da razão de resíduo.

Mahedi, Cetin e Dayioglu (2020) avaliaram as características de lixiviação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), manganês (Mn), bário (Ba) e cromo (Cr) em cinzas volantes de solo ativadas com cimento, misturas de solo-escória, cinzas volantes, escória de aço e cimento. Segundo os autores, a inclusão de cimento em solos mistos com cinzas volantes e escória alterou potencialmente o comportamento

de lixiviação dos elementos. As concentrações de Ca, Ba e Mg aumentaram, as concentrações de enxofre variaram com o aumento do teor de cimento e as concentrações aquosas de Mn e Cr não foram afetadas.

Nos estudos realizados por Cordeiro (2007), o processo de S/E de resíduos oleosos gerados em atividades de exploração de petróleo em misturas de solo-resíduo-cal foi avaliado. O resultado de lixiviação de Cd do resíduo oleoso sem tratamento foi de 0,307 mg L⁻¹ e do solo foi de 0,142 mg L⁻¹. Para a mistura solo-resíduo-cal foi obtida uma concentração lixiviada menor de Cd (0,206 mg L⁻¹), mostrando efetiva imobilização deste elemento.

Palomo e Palácios (2003) estudaram a capacidade de S/E de uma matriz cimentícia utilizando ativação alcalina na presença de cromo e chumbo. Testes de lixiviação realizados mostraram que essa nova matriz foi capaz de solidificar/estabilizar o chumbo de maneira muito eficiente, reduzindo a concentração lixiviada de 18,8562 mg para 0,0030 mg de Pb, em 24 horas. No entanto, não foi eficiente quanto à fixação do cromo, pois este elemento perturbou fortemente o mecanismo de ativação alcalina das cinzas.

Kumarathasan *et al.* (1989) encontraram evidências experimentais para a substituição do sulfato na etringita (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O) por íons cromato ([CrO₄]²⁻), vanadato ([VO₄]³⁻), carbonato ([CO₃]²⁻) e nitrato ([NO₃]⁻), por exemplo, e foi sugerido que o antimoniato ([SbO₄]³⁻) também pode substituir o sulfato. Outros autores também demonstraram que a substituição parcial ou total do [SO₄]²⁻ é possível no caso do hexahidroxoantimonato (V) ([Sb(OH)₆]⁻) e metavanadato ([VO₃]⁻) (CORNELIS; VAN GERVEN; VANDECASTEELE, 2006; CORNELIS *et al.*, 2006; OCHS; LOTHENBACH; GIFFAUT, 2002; PERKINS; PALMER, 1999; ZHANG; REARDON, 2003).

Foi demonstrado por diversos autores que a etringita (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O) é muito flexível, pois pode suportar várias substituições iônicas podendo atuar como hospedeira de diversos oligoelementos e oxoânions, em particular (GOUGAR; SCHEETZ; ROY, 1996; MCCARTHY; HASSETT; BENDER, 1992). A etringita pode incorporar também vários íons de metais pesados na estrutura cristalina substituindo o lugar do alumínio e do cálcio (NIU *et al.*, 2018). Os íons trivalentes como Fe³⁺, Cr³⁺ e Mn³⁺ podem substituir o Al³⁺, enquanto o Ca²⁺ pode ser substituído por íons bivalentes como Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ (BERARDI;

CIOFFI; SANTORO, 1998; GOUGAR; SCHEETZ; ROY, 1996; KUMARATHASAN *et al.*, 1989).

É também relatado que componentes menores podem modificar o crescimento de cristais por substituição na rede dos hidratos de silicato de cálcio (KULIK; KERSTEN, 2001; KWAN; LAROSA-THOMPSON; GRUTZECK, 1996). Quase todo o cálcio nas fases cristalinas naturais de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), tais como tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e xonotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$), pode ser substituído por metais pesados, por exemplo, cobalto ou níquel (VIEHLAND *et al.*, 1996). Esses metais podem, portanto, substituir o Ca^{2+} na superfície do silicato de cálcio hidratado. O Al, Fe e Mg também podem estar presentes no silicato de cálcio hidratado (C-S-H) devido à sorção ou co-precipitação (ANDERSEN; JAKOBSEN; SKIBSTED, 2003; TAYLOR, 1993).

Os mecanismos de aprisionamento dos resíduos são um tanto complexos e ainda não completamente compreendidos. Porém, de maneira geral, os processos de S/E utilizando cimento têm demonstrado grande versatilidade. É possível formar compósitos resíduo/cimento que apresentem boa resistência, durabilidade e que aprisionam o resíduo efetivamente (SILVA, 2007).

Os sistemas de S/E baseados em cimento têm sido amplamente utilizados para minimizar a lixiviação de contaminantes de resíduos perigosos, particularmente para a estabilização daqueles que contêm elementos pesados ou outros materiais inorgânicos. Essa técnica tem como fundamento principal a reação de hidratação do cimento, que tem início quando a água é adicionada à mistura. Mostrando-se particularmente eficiente para resíduos que contêm metais tóxicos, pois o pH básico do cimento favorece à transformação de cátions em hidróxidos e carbonatos insolúveis e muitos íons podem ser incorporados à estrutura cristalina (CHAMIE, 1994). O levantamento de dados referentes ao uso da S/E é de grande importância tendo em vista que esta técnica pode ser aplicada para melhorar o manuseio e diminuir a periculosidade de diferentes tipos de resíduo.

3.7 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um material pulverulento composto de clínquer e adições. O clínquer tem a função de, quando hidratado, endurecer adquirindo resistência e

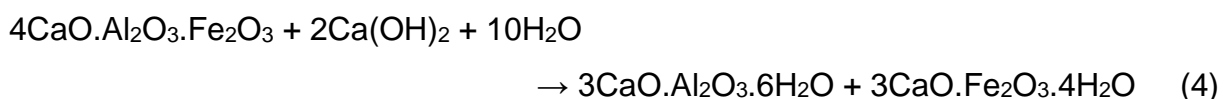
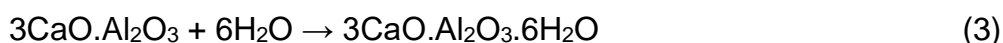
durabilidade. As adições possuem funções diferentes: o gesso aumenta o tempo de endurecimento do clínquer moído; escórias de alto-forno e materiais pozolânicos têm propriedade de ligantes hidráulicos, e materiais carbonáticos ou fíler calcário tornam o material mais trabalhável (ABCP, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O processo de produção de cimento é, resumidamente, uma combinação da exploração e beneficiamento do calcário e da argila. A mistura é fundida em um forno à temperatura de aproximadamente 1450 °C. O resfriamento desta fusão resulta no clínquer, que moído recebe a mistura de outros materiais que determinam os diversos tipos de cimentos disponíveis no mercado. A composição típica do clínquer é de cerca de 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes presentes em menor escala. No final do processo, o cimento Portland anidro apresenta quatro fases cristalinas principais: alita (silicato tricálcico – 3CaO.SiO₂), belita (silicato dicálcico – 2CaO.SiO₂), aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃) e ferro aluminato tetracálcico (brownmillerita - Ca₂FeAlO₅) (ABCP, 2002; TAYLOR, 1997).

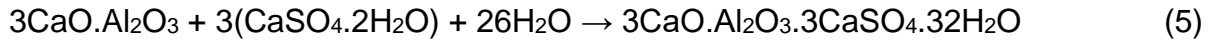
Cada uma dessas fases tem uma participação na reação de hidratação do cimento, bem como no desenvolvimento de algumas propriedades deste material endurecido. Durante a hidratação, pega, endurecimento, e envelhecimento de misturas contendo cimento e água, ocorrem reações exotérmicas que são complexas. O silicato dicálcico e o silicato tricálcico reagem com água produzindo dois novos compostos, o hidróxido de cálcio e o silicato de cálcio hidratado, segundo as reações de hidratação descritas nas Equações 1 e 2 (BENSTED; BARNES, 2002):



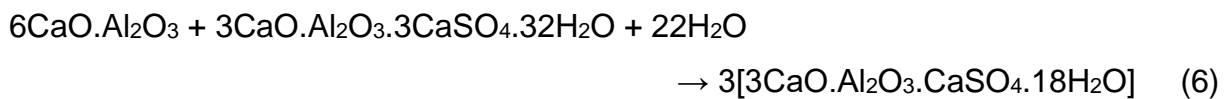
O aluminato tricálcico e o aluminato de ferro tetracálcico se combinam com a água formando aluminato de cálcio hidratado (Equações 3 e 4).



Os aluminatos reagem rapidamente e podem requerer a adição de um regulador de pega, como a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que junto com a água conduz a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) (Equação 5).



Se houver aluminato tricálcico em excesso, este pode reagir com a etringita formada produzindo um monossulfato (Equação 6).



Dessa forma, a hidratação de clínquer seco conduz à formação, principalmente, de 20 a 25% de hidróxido de cálcio, 60 a 70% de silicatos de cálcio e 5 a 15% de outras fases sólidas. O principal produto de hidratação, o silicato de cálcio hidratado, tem composição variável e sua morfologia depende da razão Ca/Si, das condições de pega e da relação água/cimento (SILVA, 1997). A pasta de cimento endurecida, resultado da hidratação do cimento Portland, reflete todas as reações possíveis de ocorrer e é um material complexo e heterogêneo, compreendendo vários tipos de sólidos e água. O desenvolvimento de sua microestrutura durante a hidratação envolve as várias reações simultâneas e diferentes entre si.

A generalização do emprego do cimento Portland e a necessidade de atender a casos particulares de aplicações provocaram o surgimento de vários tipos de cimentos Portland, que diferem do cimento comum por alterações nas porcentagens de seus compostos, através das quais se consegue acentuar determinadas propriedades (NEVILLE, 2015). Dessa forma, o cimento está classificado de acordo com normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), como por exemplo, ASTM C150-02: *Standard Specification for Portland Cement* (ASTM, 2002); e com Normas Brasileiras, como ABNT NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos (ABNT, 2018) e ABNT NBR 9831: Cimento Portland para poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio (ABNT, 2020).

Uma particularidade das operações de cimentação é o fato de dificilmente serem realizadas com pastas preparadas apenas com cimento e água. Muitas propriedades podem ser corrigidas para o bombeio da pasta no interior de um poço,

por exemplo. A indústria de petróleo, a exemplo da indústria da construção civil, emprega vários tipos de aditivos que buscam otimizar determinadas características em função do tipo de pasta, das condições de bombeio e até das características da formação local. Segundo a ABNT NBR 11768-1:2019, aditivos são produtos que adicionados em pequena quantidade aos concretos de cimento Portland modificam algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições (ABNT, 2019).

Pode-se citar aditivos de acordo com as suas finalidades, por exemplo: alguns aditivos podem acelerar o tempo de pega da pasta (aceleradores de pega); os retardadores aumentam o tempo de hidratação do cimento, visto que a temperatura elevada de poços petrolíferos, por exemplo, pode acarretar uma pega precoce da pasta; aditivos dispersantes, são capazes de deixar a pasta de cimento mais fluida; aditivo controlador de filtrado, impede a perda da água da pasta de cimento, mantendo a coesão da mistura, retendo água em seu interior; e antiespumantes, que são aditivos que tem a função de evitar a formação de bolhas durante a preparação das pastas e seu posterior bombeio (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NELSON; GUILLOT, 2006; TAYLOR, 1997; THOMÁS, TRIGGIA, 2001).

3.8 MEDIDAS DE LIXIVIAÇÃO

Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais. Eles são utilizados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização dos constituintes ou ainda se as concentrações obtidas para as substâncias, consideradas perigosas, encontram-se nos limites aceitáveis pelas normas e regulamentações ambientais. Esses testes são considerados ferramenta essencial para a verificação da eficiência de um dado processo de S/E (HOHBERG *et al.*, 2000; SANCHÉS *et al.*, 2000; VALLS; VASQUEZ, 2002).

A lixiviação é normalmente avaliada em função da concentração das composições químicas encontradas no lixiviado. Na avaliação da lixiviabilidade do material, faz-se uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado (fração líquida) e no resíduo bruto (fração sólida). Tais valores indicam a porção de contaminantes liberados para o meio.

Vários fatores influenciam a velocidade e o nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Estes fatores podem ser agrupados em fatores físicos e químicos. Os fatores físicos se relacionam com as condições de contato entre o líquido e o material sólido. Nessa categoria pode-se citar o tamanho da partícula, o tempo de agitação, a temperatura do sistema e o tempo de contato. Quanto aos fatores químicos, estes se relacionam com a solubilidade dos sólidos, a influência do pH, a presença de agentes complexantes solúveis orgânicos e/ou inorgânicos, a natureza do lixiviante e os processos de reprecipitação ou sorção (CAUDURO, 2003; TOWNSEND *et al.*, 2003).

Além da lixiviação propriamente dita, estes estudos incluem a realização das análises químicas dos lixiviados para a comparação dos resultados dos testes com os valores limites das normas e a posterior avaliação da eficiência do processo de solidificação/estabilização. Essas análises podem ser realizadas através das mais diversas técnicas instrumentais como espectroscopia de absorção/emissão atômica, cromatografia (gasosa/líquida), espectroscopias no infravermelho, ultravioleta/visível e outras (EL-ESWED; ALDAGAG; KHALILI, 2017; LU *et al.*, 2016; LU; HSU; LIN, 2019).

3.8.1 Ensaios de lixiviação

A lixiviação é um fenômeno relacionado à capacidade de constituintes de um sólido serem liberados em uma fração líquida. Esse fenômeno é usualmente medido e expresso em termos da concentração dos elementos. O efeito que a presença de contaminantes pode causar a organismos vivos, por exemplo, será apontada por essa concentração determinada. Se o contaminante não lixiviar do resíduo ou lixiviar em quantidades abaixo daquela estabelecida em norma ambiental considera-se então que a disposição daquele resíduo não oferece risco.

Os testes de lixiviação têm sido revisados ao longo dos anos e podem ser classificados em quatro categorias: Testes de lixiviação com agitação, desenvolvidos para atingir rapidamente condições de equilíbrio; testes sem agitação, muito usados para resíduos radioativos; teste de lixiviação em sequência química, aplicados a matrizes orgânicas; testes com concentrações crescentes, onde alíquotas de material *in natura* são colocadas repetidamente em contato com o mesmo lixiviado em baixas razões cumulativas (OLIVEIRA, 2002).

Como exemplos de testes de lixiviação normatizados pode-se citar: ABNT NBR 10005:2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004b), utilizado para a avaliação de resíduos, tratados ou não e único teste de lixiviação brasileiro; a ASTM D 3987-12 – *Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water* (ASTM, 2020) é um procedimento para lixiviação em solução aquosa utilizado para determinar materiais lixiviados de certos componentes inorgânicos em resíduos sólidos; e a TCLP 1311 – *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (USEPA, 1992) projetada para determinar a mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos.

Podem ser também citados os testes de lixiviação destinados a resíduos ou materiais específicos, como por exemplo: o procedimento BS EN 12457-3 *Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*, método de lixiviação em duas etapas projetado como controle de qualidade padrão para cinzas volantes e cinzas de fundo usadas em terraplanagem (BS EN, 2012), e o NEN 7375: *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials*, que é um teste de lixiviação de difusão estática que simula a lixiviação de componentes inorgânicos de materiais monolíticos sob condições aeróbicas em função do tempo (NEN, 2004). Diversos tipos de ensaios de lixiviação são citados na literatura (Tabela 2) e muitos destes são uma variação do mesmo princípio básico com pequenas modificações em condições específicas de operação.

Tabela 2 – Aplicação de testes de lixiviação encontrados na literatura
(Continua)

Aplicação	Método de lixiviação	Referências
Lixiviação em coluna para amostras de solos contaminados com e sem cimentação.	ASTM D 4874	KNOP (2003)
Lixiviação sofrida por resíduos sólidos provenientes de cerâmica artística.	NBR 10005	GOMES (2004)
Lixiviação de cromo em argamassa de cimento	TCLP 1311	SINYOUNG <i>et al.</i> (2011)
Lixiviação de arsênio encapsulado em cimento Portland	TCLP 1311	RANDALL (2012)

Tabela 2 – Aplicação de testes de lixiviação encontrados na literatura
(Conclusão)

Aplicação	Método de lixiviação	Referências
Avaliação da eficiência S/E de solo contaminado com Zn, Pb, Cu e As em cimento.	TCLP 1311	VOGLAR; LESTAN (2013)
Lixiviação de Ni, Cu, Zn e Pb em lamas de esgoto estabilizadas e solidificadas com aglutinantes à base de cimento.	TCLP 1311	SONG <i>et al.</i> (2013)
S/E de resíduos sólidos de petróleo contendo Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg e Pb em peças de azulejos porcelânico.	NBR 10005	PINHEIRO; HOLANDA (2013)
Lixiviação Ba, Cr e V em escória de aço carbono de forno elétrico a arco.	EN 12457-2	MOMBELLI <i>et al.</i> (2016)
S/E da cinza de incineração de resíduos médicos, que contêm metais pesados, com cimento.	TCLP 1311	AKYILDIZ <i>et al.</i> (2017)
Materiais de cimento composto por cinzas de co-combustão.	TCLP 1311	WANG <i>et al.</i> (2017a)
Lixiviação de V, Cr, Ni, Cu, Zn e As do catalisador gasto de redução catalítica seletiva.	TCLP 1311	DAI <i>et al.</i> (2018)
Lixiviação de As, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Se e Zn de uma escória de fundição de chumbo.	BS EN 12457-2	SAIKIA <i>et al.</i> (2018)
S/E de cinzas geradas a partir da incineração de resíduos sólidos.	TCLP 1311	LU; HSU; LIN (2019)
Lixiviação de Cr, Cu, Fe e S de cinzas volantes ativadas por cimento e solos tratados com escória.	TCLP 1311	MAHEDI; CETIN (2019)
Pasta de cimento com cinza de casca de arroz utilizada na S/E de lama contaminada com Pb e Cu.	NEN 7375 e BS EN 12457-2	CHIU <i>et al.</i> (2019)
Lixiviação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn de misturas de cimento e cinzas volantes de biomassa lenhosa.	NEN 7345	BERRA <i>et al.</i> (2019)
Lixiviação de elementos pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) no biochar de esterco de vaca (CMBC) pirolisado em várias temperaturas.	TCLP 1311	ZHANG <i>et al.</i> (2020)
Lixiviação de Cr em solo contaminado.	TCLP 1311	ZHANG; LIN (2020)
Lixiviação de Ba, Ca, Cr, Mg e SO ₄ de agregados de concreto reciclado de resíduos de demolição de edifícios, pavimentos de concreto e concreto triturado.	TCLP 1311	MAHEDI; CETIN (2020)

O que pode ser observado é que, de maneira geral, o método de lixiviação TCLP 1311 é o mais citado na literatura, por tratar-se de um método de simples aplicação, além de determinar a mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos.

A TCLP 1311 foi desenvolvida e regulamentada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 1986. A norma fornece regras para a classificação de resíduos perigosos e não perigosos para decidir principalmente sobre os procedimentos de tratamento e manuseio que devem ser aplicados a um determinado resíduo. O procedimento TCLP 1311 tem sido utilizado por muitos autores como base para avaliação da eficácia do tratamento de resíduos, incluindo a S/E (GARRABRANTS; KOSSON, 2005).

De acordo com Van der Sloot (2002) o TCLP 1311 é um exemplo de teste de lixiviação simples projetado para simular a liberação de elementos potencialmente tóxicos em uma condição ambiental específica, com os resultados sendo então aplicados a uma variedade distinta de cenários.

No entanto, alguns estudos abordam as limitações deste teste como, por exemplo, Ruhl *et al.* (2010) que investigaram os impactos ambientais do derramamento de cinzas de carvão, provenientes de uma usina termoelétrica em Kingston, no rio Emory e seus afluentes. A partir de experimentos de lixiviação, utilizando o método TCLP 1311, os autores observaram o comportamento de elementos como arsênio, selênio, boro, estrôncio e bário nos ambientes impactados. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que o teste TCLP 1311 subestimou as concentrações de arsênio no lixiviado para condições anaeróbicas de descarte.

Segundo outros estudos, esse fato pode ocorrer porque o TCLP 1311 considera apenas a lixiviação em condições levemente ácidas (pH~4) e não considera a lixiviação de contaminantes em diferentes condições de pH e nem em condições anaeróbicas possíveis (HESBACH *et al.*, 2010; THORNELOE *et al.*, 2010).

O pH pode influenciar a liberação de contaminantes de resíduos durante as avaliações de lixiviação (KOSSON *et al.*, 2002; SAIKIA *et al.*, 2018; VITKOVA *et al.*, 2009). A estabilidade de uma espécie na água ou no meio líquido pode estar diretamente relacionada ao pH do meio aquoso e, portanto, os comportamentos de lixiviação de espécies contaminantes de um resíduo são refletidos pela dependência do pH. O comportamento de lixiviação relacionado a dependência do pH, de um resíduo, fornece informações que podem ajudar a entender o comportamento de uma

espécie contaminante em condições geoambientais (KOMONWEERAKET *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2005).

Alterações nas condições de aplicação de um material causadas pelo tipo de solo, chuva ácida, água do mar ou água potável e/ou atividade de organismos vivos do solo podem resultar em flutuações de pH que podem favorecer um aumento nos níveis de elementos em um determinado resíduo. Conseqüentemente, os resíduos inicialmente classificados como não perigosos no momento do descarte podem se tornar perigosos com o tempo. Dessa maneira, é importante investigar a possível lixiviação de elementos contaminantes em ambientes diferentes ou se a mobilidade dos metais é controlada pelo pH, além de testes dos lixiviação normatizados.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DO ECAT E AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL SEGUNDO TESTES DE LIXIVIAÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

A maior parte da gasolina mundial é atualmente produzida usando a tecnologia de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e um problema comum vivenciado pelas unidades de FCC é a grande quantidade de catalisadores de equilíbrio (Ecat) que são geradas por dia (CHIRANJEEVI *et al.*, 2016; VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

A presença de metais pesados (Ni, Fe e V) no petróleo bruto, dentre outras causas, desativa o catalisador muito rapidamente (BAYRAKTAR; KLUGER, 2003). A presença destes e de outros contaminantes, como Sb, é um aspecto crítico para a correta destinação ou desenvolvimento de uma aplicação sustentável para o Ecat, tendo em vista que a concentração destes elementos pode variar em uma ampla faixa, podendo exceder o limite seguro para o meio ambiente (CHEN *et al.*, 2009).

A liberação de metais no meio ambiente tem se tornado uma questão cada vez mais discutida quando estes elementos podem ser expostos à corpos d'água e ao solo resultando em uma ameaça à segurança ambiental e à saúde humana (VAN DER SLOOT, 2002). Assim, torna-se cada vez mais necessário avaliar a lixiviação de metais que compõem os catalisadores residuais de FCC em diferentes ambientes.

Dessa forma, nesta etapa do trabalho, buscou-se investigar quais elementos estão presentes no Ecat utilizado no estudo, além de avaliar o comportamento de Fe, Ni, Sb e V, a partir de ensaio de lixiviação normatizado TCLP 1311 (USEPA, 1992), em diferentes pH e simulando ambientes reais como água doce e água do mar natural.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O Ecat utilizado no estudo foi recebido de uma refinaria brasileira, armazenado em embalagens plásticas hermeticamente fechadas e utilizado sem moagem ou pré-tratamento para os testes de lixiviação. Ele foi caracterizado a fim de investigar sua composição elementar, propriedades físico-químicas, estrutural e morfológica.

4.2.1. Caracterização do Ecat

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para identificar os elementos presentes no Ecat de maneira quantitativa, assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra nas amostras. A análise foi realizada no Laboratório Multitarefa (Labmulti), com o uso do equipamento FRX S8-Tiger (Bruker), utilizando 4,00 g de amostra, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, de acordo com o método quantitativo padrão ASTM D7085-04 (ASTM, 2018).

Análises térmicas por DTA e TG/DTG foram realizadas a fim de obter dados sobre as propriedades físicas do Ecat. Essas análises ocorreram, simultaneamente, no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), utilizando uma termobalança modelo DTG-60H (Shimadzu) com sensibilidade de 0,1 μg . A faixa de temperatura adotada foi de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram utilizados cadinho de platina e atmosfera de 50 mL min^{-1} de nitrogênio e a massa utilizada das amostras foi na faixa de 9,0 a 12,0 mg.

A análise da massa específica do Ecat foi realizada com o objetivo de obter dados da massa específica e o volume real do material. A densidade real é definida pela relação existente entre a massa e o respectivo volume real. A massa específica do Ecat foi determinada utilizando um picnômetro a gás *Micromeritics AccuPyc II 1340* e calculada por variação da pressão do gás em uma câmara com volume conhecido. O gás utilizado foi o hélio, uma vez que esse gás permite determinar o volume do sólido com mais precisão, pois penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho atômico, além de ser inerte. Antes de iniciar a análise, a amostra foi submetida a um processo de degaseificação, que consiste em repetidas purgas com gás hélio (10 purgas). Cada análise foi feita com um total de 10 ciclos.

A distribuição do tamanho das partículas do Ecat foi obtida no analisador de partículas a laser modelo *Mastersizer 3000* (Malvern), com acessório *AERO S* para análise à seco. O equipamento utilizado para a realização da análise está localizado no Laboratório de Nanomateriais do Centro Interdisciplinar de Energia e Materiais (CIENAM – UFBA).

A caracterização textural do Ecat foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), em um equipamento *Micromeritics ASAP 2020*. Utilizou-se a técnica de fisissorção de N_2 , na qual a amostra foi pré-tratada a 350 $^{\circ}\text{C}$, por 3h, sob alto vácuo (5 μmHg) a fim de limpar a superfície da amostra removendo água e

quaisquer outras substâncias fisissorvidas. As isotermas de adsorção de N₂ foram coletadas e tratadas pelos métodos: BET (Modelo de adsorção de *Brunnauer, Emmet e Teller*), para a determinação de área superficial específica usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2; o diâmetro médio e o volume médio de mesoporos foi determinada a partir do método de *Barret, Joyner e Halenda* (BJH), usando o ramo da dessorção das isotermas coletadas; para a determinação da área e volume de microporos foram empregados os métodos *t-plot* e *Dubinin-Raduskevich* (DR); e as propriedades texturais foram comparadas àquelas determinadas pelo método da Teoria do Funcional de Densidade Não-Local (NLDFT) (THOMMES *et al.*, 2015).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para obter informações da morfologia do Ecat. A morfologia de um material é dada pelo estudo da forma, ou ainda da configuração e, por conseguinte, da aparência desta. Os ensaios de morfologia por MEV foram efetuados no Laboratório Multitarefa (Labmulti), utilizando um equipamento da marca Hitachi modelo S-3400N. As amostras foram submetidas à metalização com uma fina camada de ouro a fim de melhorar a condutividade e assim obter melhor captação das imagens.

Com o objetivo de identificar de forma qualitativa a composição das fases cristalinas presentes na amostra de Ecat foi realizada a análise cristalográfica por difratometria de raios X (DRX). Essa caracterização foi realizada no Laboratório Multitarefa (Labmulti), em um difratômetro de pó de raios X (Bruker-D8) com radiação monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) e tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura com $2\theta = (5 \text{ a } 60^\circ)$ e a uma velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. A identificação das fases foi realizada com auxílio do software X'Pert HighScore™ com os dados de referência da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.2.2 Estudo da lixiviação do Ecat segundo a TCLP 1311

O procedimento de lixiviação adotado foi obtido a partir da adaptação da norma norte americana TCLP 1311: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (USEPA, 1992). As principais variações, em termos de parâmetros de análise, foram: o tempo de agitação, a norma determina 18 ± 2 h, mas, por uma questão de logística na análise

das amostras foi utilizado um tempo de 22 ± 2 h; rotação, foi utilizada 230 ± 2 rpm, enquanto a rotação preconizada pela norma é muito baixa (30 ± 2 rpm) e insuficiente para agitar todo o sistema em um *shaker*; massa de amostra, a norma define 100 g de amostra e uma quantidade de solução extratora 20 vezes maior que a massa utilizada. Para diminuir a geração de resíduos, foram utilizados 10 g de amostra e 200 mL de solução. As soluções extratoras foram preparadas seguindo as recomendações da norma TCLP 1311 (USEPA, 1992).

Inicialmente foi determinada a solução de extração que seria utilizada para o ensaio de lixiviação do Ecat. Dessa forma, foram pesadas, com auxílio de uma balança analítica (Ohaus – modelo *Adventurer™*), 5,002 g de amostra de Ecat. Em um béquer de vidro de 250 mL foi adicionada a amostra pesada e 96,5 mL de água ultrapura, com resistividade superior a $0,2 \text{ M ohm cm}^{-1}$, obtida a partir de um sistema ultrapurificador de água (Master System MS2000 – Gehaka). A mistura foi coberta com um vidro de relógio e levada a agitação por 5 minutos com um agitador magnético. Ao final, o pH foi medido com auxílio de um pH-metro de bancada (QUIMIS - Q400AS). Como o pH medido foi $\text{pH} = 5,5$, adicionou-se 3,5 mL de uma solução de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}). Essa mistura homogeneizada, foi coberta com um vidro de relógio e aquecida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Após arrefecer, o sistema com o Ecat apresentou $\text{pH} = 1,76$, definindo que para esta amostra seria utilizada a solução de extração A. Segundo a norma, 1 L de solução A é constituída por 5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e água ultrapura, possuindo um $\text{pH} 4,93 \pm 0,05$.

Depois de realizado o teste para a definição da solução extratora, os procedimentos de lixiviação foram realizados. Este estudo avaliou a lixiviação de ferro (Fe), níquel (Ni), antimônio (Sb) e vanádio (V) presentes no Ecat.

Com auxílio de uma balança analítica, foram pesados 10 g de amostra em um Erlenmeyer de 250 mL, e posteriormente foram adicionados, como definido pela Norma, 200 mL da solução extratora A (5,7 mL de ácido acético glacial, 64,3 mL de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e água ultrapura. O pH da suspensão foi medido com auxílio de um pH-metro de bancada (QUIMIS - Q400AS) ($\text{pH} = 4,6$). Nenhum ajuste de pH foi feito antes dos testes de lixiviação. A suspensão foi submetida à agitação mecânica em um *shaker* (Marconi, MA 420), com rotação de 230 ± 2 rpm e temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 22 ± 2 h.

Após o período de agitação, o lixiviado foi separado do sólido por filtração simples, com uso de papel de filtro (Unifil). Antes de ser analisado por ICP OES (9800 Series, Shimadzu), o pH do lixiviado foi medido e ajustado com uma pequena quantidade de solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2%. A acidificação da amostra visa à disponibilização do analito em solução e à escolha do percentual de acidez visa preservar a vida útil do sistema de introdução da amostra no equipamento. O experimento foi realizado em triplicata. O valor médio da triplicata é a melhor estimativa do teor dos analitos na amostra.

Todos os reagentes utilizados possuíam alto grau analítico. Ácido nítrico p.a. (Merck, 65%) foi utilizado para o preparo das soluções e amostras. As soluções padrão de cada um dos elementos foram preparadas a partir de sucessivas diluições de padrões de 1000 ppm (Specsol), utilizando água ultrapura obtida a partir de um sistema ultrapurificador (Master System MS2000 – Gehaka), com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. As curvas analíticas utilizadas foram preparadas diariamente nas faixas de concentrações descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação segundo a TCLP 1311 do Ecat, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método

Elemento	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe	0,003 – 1,0	0,9995	0,001	0,003
Ni	0,003 – 3,0	0,9996	0,001	0,003
Sb	0,010 – 4,0	0,9998	0,036	0,121
V	0,006 – 10,0	0,9996	0,002	0,006

A determinação da concentração dos elementos Fe, Ni, Sb e V foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, 9800 Series, Shimadzu), equipado com nebulizador *Sea spray*, câmara de nebulização ciclônica e tocha de quartzo. Argônio de alta pureza > 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado nas determinações.

As linhas espectrais foram selecionadas de acordo com a verificação de interferências, maior sensibilidade, melhor calibração, além de escolha pela maior relação sinal analítico/sinal de fundo (SBR). A Tabela 4 relaciona as configurações operacionais do equipamento e as linhas de emissão selecionadas para cada elemento.

Tabela 4 – Condições operacionais do ICP OES

Parâmetros	Configurações/tipo
Rádio frequência gerador (kW)	1,10
Vazão gás nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Vazão gás plasma (L min ⁻¹)	14,00
Vazão gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,00
Direção	Axial
Linhas de emissão (nm)	
Fe	238,204
Ni	231,604
Sb	206,833
V	311,071

Os métodos propostos para a análise espectrométrica utilizada (ICP OES) foram validados segundo normas estabelecidas pela IUPAC (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002) e a metodologia aplicada está descrita no Apêndice A.

4.2.3. Lixiviação Contínua: avaliação da influência do tempo de contato

Com o objetivo de investigar a concentração lixiviada dos elementos potencialmente tóxicos em um ensaio de lixiviação contínuo, as amostras ficaram em contato com a solução extratora por 28 dias. Os experimentos foram realizados de acordo com o procedimento TCLP 1311 (USEPA, 1992).

Dessa forma, 10 g de Ecat foram colocadas em contato com a solução extratora definida pela norma, em um Erlenmeyer de 250 mL. As suspensões foram agitadas mecanicamente em um *shaker* (Marconi, MA 420), utilizando 230±2 rpm a 25±2 °C, durante 28 dias. A cada período (1, 7, 14 e 28 dias) uma alíquota do lixiviado foi coletada, acidificada com uma pequena quantidade de solução ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% e posteriormente analisada por ICP OES. O experimento foi realizado em triplicata.

4.2.4 Lixiviação utilizando diferentes ambientes

Para avaliar o comportamento dos elementos contaminantes presentes no Ecat em função das variações de composição dos meios, foram utilizados diferentes

ambientes e condições. Três ambientes de exposição foram aplicados: água doce, água do mar natural e uma faixa de diferentes pH (1, 3, 5, 7, 9 e 11) (DAI *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2016; SERJUN *et al.*, 2015).

De acordo com a Resolução do CONAMA nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, a água doce possui salinidade igual ou inferior a 0,5‰ e baixa concentração de sais. É a água encontrada em rios, lagos e ribeiras que, para ser consumida, em geral precisa passar por um processo de tratamento (BRASIL, 2005).

A água salina possui salinidade igual ou superior a 30‰ e nas condições naturais não pode ser consumida. Apresenta muitos elementos e sua composição é 96,7% de água e 3,3% de sais dissolvidos. Onze espécies são consideradas componentes principais: os íons sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, cloreto, sulfato, brometo, carbonato, borato e fluoreto. Esses constituintes formam 99% das espécies iônicas solúveis na água do mar. A concentração de apenas quatro desses (sódio, magnésio, cloreto e sulfato) compreende 95% dos sólidos dissolvidos (BRASIL, 2005; MELO, 2003).

Para os estudos de lixiviação utilizou-se a água doce, fornecida pela Embasa S.A., que foi coletada diretamente da torneira do Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), localizado na Universidade Federal da Bahia (UFBA). O pH da água foi medido (pH = 6,55), com auxílio de um pH-metro de bancada (QUIMIS - Q400AS), e a água foi armazenada em frascos de polipropileno previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% (v/v). A água doce foi escolhida para os experimentos a fim de assegurar concentrações muito baixas de sais dissolvidos, em oposição a água do mar natural.

Foi avaliado o teor de sólidos totais dissolvidos (STD) na água doce utilizando o método gravimétrico APHA (2012). Dessa forma, cadinhos de porcelana de 30 mL foram secos em estufa a 180 ± 2 °C por 1 hora e, após arrefecer em um dessecador, foram pesados. Um volume de 10 mL de água doce, previamente filtrada em papel de filtração simples, foi adicionado aos cadinhos e levados a evaporação até a secura, em banho de água quente montado em uma placa de aquecimento. Por fim, os cadinhos foram secos por 1 hora em estufa a 180 ± 2 °C. Após esse período, foram arrefecidos em um dessecador, pesados e novamente levados a estufa. Esse procedimento foi feito até o alcance da massa constante. O experimento foi feito em

triplicata. O cálculo da quantidade de sólidos totais dissolvidos foi realizado com o emprego da Equação 7:

$$STD = 1000 \times \frac{(M_T - M_C)}{V} \quad (7)$$

Em que: M_T é a massa do cadinho mais o resíduo (g), M_C é a massa do cadinho (g) e V é o volume de amostra (mL).

O aumento de massa verificado representa a quantidade de sólidos totais dissolvidos. O resultado mostrou que água doce coletada e usada no estudo apresentou $0,54 \text{ g L}^{-1}$ de sólidos totais dissolvidos. A resolução Conama nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, define como padrão de qualidade da água um limite de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de sólidos totais dissolvidos (BRASIL, 2005). Dessa forma, a amostra de água utilizada mostrou uma quantidade de sólidos totais dissolvidos um pouco acima do especificado pela referida resolução do CONAMA.

O procedimento de lixiviação simulando ambiente real baseou-se nos parâmetros da TCLP 1311 (USEPA, 1992), descrito anteriormente no Tópico 4.2.2.1, diferindo apenas no uso da água doce como solução de extração ao invés da solução extratora definida pela norma. Dessa forma, 10 g de Ecat foram colocadas em contato com água doce em Erlenmeyer de 250 mL. O pH da suspensão do Ecat foi $\text{pH} = 6,6$ e nenhum ajuste de pH foi feito antes dos testes de lixiviação. As suspensões foram agitadas mecanicamente em um *shaker* (Marconi, MA 420), com rotação de 230 ± 2 rpm e temperatura de 25 ± 2 °C, durante 22 ± 2 h.

Após o período de agitação, a fração líquida foi filtrada com papel de filtro e o pH foi medido. O lixiviado foi acidificado com solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2% e posteriormente analisado por ICP OES. As curvas analíticas utilizadas foram preparadas diariamente nas faixas de concentrações descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat com água doce, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método

Elemento	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe	0,050 – 0,6	0,9998	0,017	0,060
Ni	0,003 – 1,0	0,9999	0,001	0,003
Sb	0,010 – 2,0	0,9999	0,003	0,010
V	0,002 – 6,0	0,9999	0,001	0,002

A água do mar natural utilizada no estudo foi coletada na praia de Ondina (latitude: -13.010895 e longitude: -38.509623), localizada na cidade de Salvador - BA. Após coletada foi filtrada através de filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm (*Sartorius Stedim*), com auxílio de um sistema de filtração a vácuo. Esse procedimento teve como objetivo retirar todo sólido em suspensão, evitando o entupimento do instrumento de espectrometria utilizado para a posterior análise (HAMZAH *et al.*, 2014). A água teve seu pH medido (pH = 8,86) e foi armazenada em frascos de polipropileno previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% (v/v).

O teor de sólidos totais dissolvidos (STD) da amostra de água salgada foi determinado pelo método gravimétrico (APHA, 2012) e foi equivalente a 39 g L⁻¹. A resolução Conama n° 357 de 2005 define que águas salgadas apresentam salinidade acima de 30 g L⁻¹ (BRASIL, 2005). O local onde foi retirada a amostra de água do mar está situado em uma extremidade da Baía de todos os Santos e em direção ao mar aberto, o que explica a alta salinidade. De acordo com Cirano e Lessa (2007), nos meses de verão, período da coleta da amostra, diferenças sazonais de salinidade e temperatura ocorrem na Baía de todos os Santos e a salinidade superficial pode estar acima de 37 g L⁻¹.

O procedimento de lixiviação simulando ambiente real baseou-se nos parâmetros adaptados da norma TCLP 1311 (1992), diferindo apenas no uso da água do mar como solução de extração ao invés da solução extratora definida pela norma. Dessa forma, 10 g de Ecat foram colocadas em contato com água do mar em Erlenmeyer de 250 mL. O pH da suspensão foi medido pH = 6,2. Nenhum ajuste de pH foi feito antes dos testes de lixiviação.

As suspensões foram agitadas mecanicamente em um *shaker* (Marconi, MA 420), com rotação de 230±2 rpm e temperatura de 25±2 °C, durante 22±2 h. Após o

período de agitação, a fração líquida foi filtrada com papel de filtro e o pH foi medido. Após o procedimento, o lixiviado foi acidificado com solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 4%, diluído 20 vezes e posteriormente analisado por ICP OES. O experimento foi realizado em triplicata. As curvas analíticas utilizadas foram preparadas diariamente nas faixas de concentrações descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat em água do mar, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método

Elemento	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe	0,020 – 0,5	0,9999	0,0060	0,0200
Ni	0,002 – 0,1	0,9999	0,0010	0,0020
Sb	0,010 – 0,5	0,9997	0,0040	0,0100
V	0,001 – 0,3	0,9999	0,0002	0,0010

No procedimento de lixiviação em diferentes pH, foi utilizada a solução de extração definida pela norma TCLP 1311 (USEPA, 1992) e o pH foi ajustado com soluções de ácido nítrico ou hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹), os valores de pH utilizados foram 1, 3, 5, 7, 9 e 11. Os parâmetros do ensaio foram os mesmos utilizados nos ensaios de lixiviação anteriores. Após o ensaio, a fração líquida foi filtrada com papel de filtro, o pH foi medido e o lixiviado foi acidificado com uma pequena quantidade de solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2%, antes de ser analisado por ICP OES. O ensaio foi feito em triplicata. As curvas analíticas utilizadas foram preparadas diariamente nas faixas de concentrações descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação do Ecat em diferentes pH

Elemento	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	R ²
Fe	0,006 – 20	0,9999
Ni	0,006 – 20	0,9999
Sb	0,010 – 20	0,9996
V	0,006 – 20	0,9999

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização do Ecat

O Ecat estudado (Tabela 8) é composto por óxido de silício, óxido de alumínio e terras raras. Apresentou alto teor de Ni e V, 4182 e 3055 ppm, respectivamente. Além da presença de Fe_2O_3 , sugerindo uma contaminação superficial do catalisador por ferro da carga processada ou das paredes internas do reator de craqueamento (LIU *et al.*, 2015). Dependendo da fonte de petróleo bruto, a matéria prima do processo de FCC pode apresentar diferentes quantidades de metais contaminantes, e isso é observado na amostra estudada. Os mais comuns são vanádio, níquel, sódio e ferro. Esses metais se depositam sobre a superfície do catalisador, envenenando-o e favorecendo as reações de desidrogenação.

Tabela 8 – Composição química e características da amostra de Ecat

Componentes	Composição (w/t) %
SiO_2	45,50
Al_2O_3	47,50
Re_2O_3	2,70
TiO_2	0,47
P_2O_5	0,30
Na_2O	0,78
Fe_2O_3	1,16
Cr_2O_3^*	-
C	0,03
MgO	0,10
CaO	0,19
K_2O	0,15
SO_3	-
V*	3055
Ni*	4182
Sb*	260
Densidade (g cm^{-3})	2,796
Diâmetro médio da partícula (μm)	123,00

*Concentração em ppm

A quantidade de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ é superior a 90%, indicando que este é um material pozolânico, de acordo com a ABNT NBR 12653 – Materiais pozolânicos – Requisitos (ABNT, 2015). A norma define que os materiais pozolânicos devem

apresentar teor de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ superior a 70% em sua composição total. Segundo a NBR 12653:2015, materiais pozolânicos são definidos como:

Substâncias, inorgânicas, naturais ou artificiais, silicosas ou silicoaluminosas que, sozinhas possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, porém, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT, 2015, p. 1).

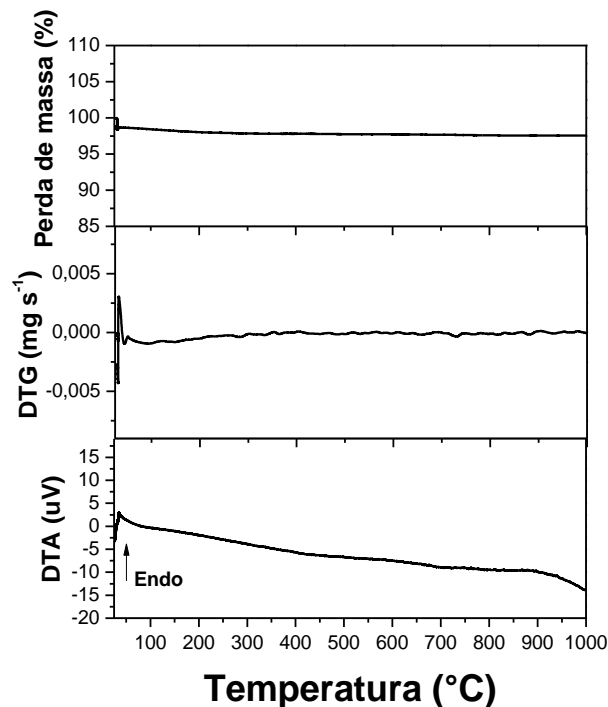
Materiais que possuem atividade pozolânica podem ser incorporados ao concreto e melhoram algumas propriedades do material produzido como, por exemplo, maior resistência mecânica, devido à ocorrência da reação com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), contribuindo com a formação do gel de silicato de cálcio hidratado e também acelerando a hidratação do cimento (AL-JABRI *et al.*, 2013; BUKOWSKA; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2003; CHEN; TSENG; HSU, 2004).

No que diz respeito ao envenenamento por metais, V e Ni são os principais venenos. O vanádio é o mais perigoso, pois quebra a estrutura do zeólito e catalisa as reações de desidrogenação. De fato, no estado V(V), o vanádio reage para formar trihidroxi(oxo)vanádio (H_3VO_4), também chamado de ácido vanádico, que possui uma forte mobilidade intra e interpartículas, e é capaz de destruir o zeólito com mais eficácia do que nos menores estados de oxidação. (BOOCK; PETTI; RUDESILL, 1996; PINE, 1990; WALLENSTEIN *et al.*, 2000). O Ni também possui atividade nas reações de desidrogenação, porém, essa atividade é menos afetada pelo estado de oxidação, quando comparado ao vanádio. (WALLENSTEIN *et al.*, 2000).

Depósitos de metal na superfície do catalisador são convertidos nos óxidos correspondentes durante o processo de regeneração (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). Dessa maneira o Ecat pode conter os contaminantes depositados ao longo do processo de FCC e isso o torna perigoso se gerenciado incorretamente. Muitos parâmetros, como pH, potencial redox, razão líquido-sólido e teor de água, afetarão os comportamentos de lixiviação dos contaminantes do Ecat em aterros sanitários, por exemplo (LAI; LIU, 1997). Por esse motivo, a correta destinação deste resíduo é amplamente discutida e o processo de solidificação/estabilização (S/E) mostra-se uma alternativa (CHEN; TSENG; HSU, 2004; FURIMSKY, 1996; LIU *et al.*, 2019b; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000; PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001; SCHMITT, 1991).

Foram realizadas as análises térmicas do Ecat e foi observado, a partir das curvas mostradas na Figura 1, que o Ecat estudado apresenta boa estabilidade térmica comprovada pela pequena perda de massa observada. O evento térmico em torno de 50 °C, evidenciado na curva termogravimétrica, está relacionado à perda de água adsorvida nos canais e nas cavidades do zeólito, esse evento de natureza endotérmica é confirmado na curva DTA (CUNHA, 2012; OKADA *et al.*, 1998).

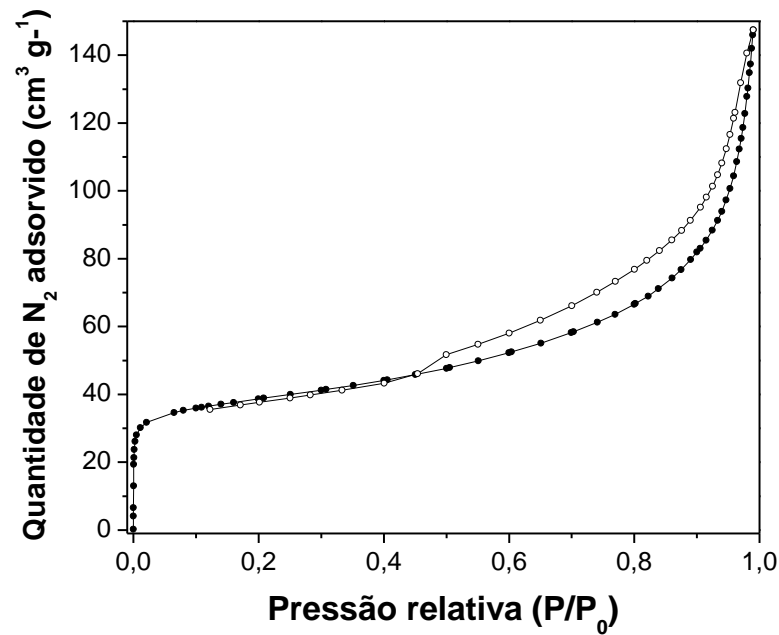
Figura 1 – Curvas TG, DTA e DTG da amostra de Ecat em atmosfera de N₂



Fonte: A autora.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do Ecat foram obtidas e estão dispostas na (Figura 2). A partir da análise das isotermas, observa-se que o perfil da isoterma é do tipo IVa, típica de materiais mesoporosos nos quais se pode observar o fenômeno da condensação capilar, resultando em um loop de histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica que depende do sistema de adsorção e da temperatura. O loop de histerese é do tipo H3, associado a materiais porosos constituídos por um aglomerado não rígido de partículas semelhantes a placas (THOMMES *et al.*, 2015). Observa-se ainda a existência de um ponto de inflexão bem definido em baixas pressões, característico de materiais microporosos, e que não há formação de *plateau* definido em altos valores de pressão relativa (FIGUEREDO, 1987).

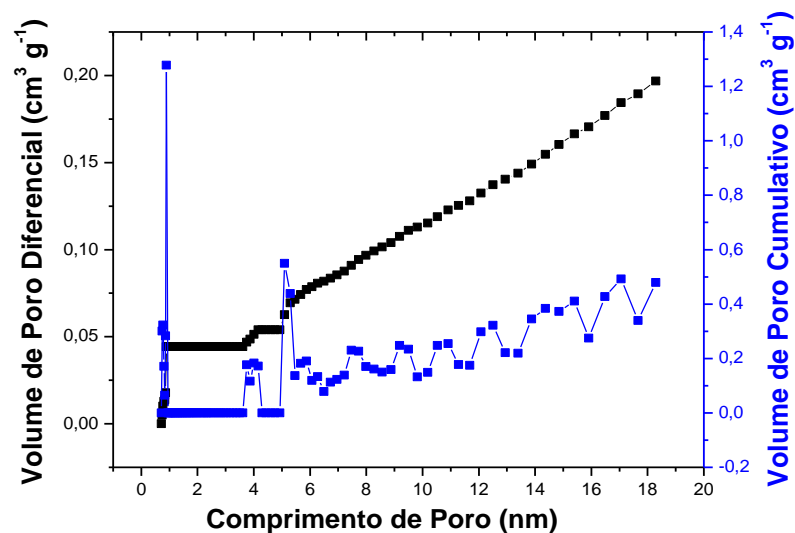
Figura 2 – Isotermas de Fisissorção de N₂ do Ecat



Fonte: A autora.

A distribuição de tamanho de poro do Ecat foi realizada através do método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) e os perfis de distribuição encontram-se na Figura 3.

Figura 3 – Distribuição de tamanho de poro do Ecat pelo método NLDFT



Fonte: A autora.

Observa-se que os materiais são constituídos por microporosos (0 - 2 nm) e mesoporosos (2 - 50 nm) (FIGUEREDO, 1987). Tipicamente, num catalisador de FCC,

os microporos são atribuídos à fração de zeólito, enquanto os mesoporos estão principalmente relacionados com a matriz amorfa.

A medida da área superficial específica geralmente é realizada mediante o uso do método BET (iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller), cuja ideia central foi derivada da teoria de Langmuir, que construiu um modelo de adsorção em monocamada. Na prática, esse método se aplica bem a materiais mesoporosos, no entanto, um material microporoso, ou combinações de micro, meso e macroporos, como zeólitos e outros materiais, pode apresentar distorções na isoterma (na faixa da submonocamada) causadas pelas forças de adsorção, resultando numa medida incorreta da área superficial interna (ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, 1999; SCHMAL, 2012). Dessa maneira, para o Ecat, utilizar apenas o método BET pode subestimar a área superficial específica, tendo em vista que há presença de microporos no material.

Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático, que utiliza a equação de Kelvin, denominado BJH e que é utilizado para estimar a área superficial e o volume de poros relativos a mesoporos. (SCHMAL, 2012). Porém a análise do tamanho dos poros de mesoporos estreitos ou microporos não pode ser alcançada com segurança pela aplicação deste método.

As limitações da equação de Kelvin podem ser evitadas através da aplicação de métodos microscópicos baseados em simulação molecular, como por exemplo, NLDFT que produzem os perfis termodinâmicos de densidade de fluidos confinados e uma descrição da fase adsorvida a nível molecular. Eles capturam as características essenciais do preenchimento e histerese de microporos e mesoporos. Como consequência, eles permitem obter uma avaliação mais confiável da distribuição do tamanho dos poros em toda a faixa (THOMMES *et al.*, 2015).

Outro método proposto incluindo micro e mesoporos foi o método t-plot, desenvolvido por Lippens e De Boer, que permite determinar o volume de microporos, a área externa e a área mesoporosa. No entanto, a partir da equação de *Dubinin-Radushkevich* (DR) pode-se estimar a área superficial e o volume de poros relativo a microporos. Esta equação é empregada para zeólitos, e como o Ecat tem uma grande fração do zeólito Y, podemos utilizar também o valor de área de microporos obtida a partir deste método (SCHMAL, 2012).

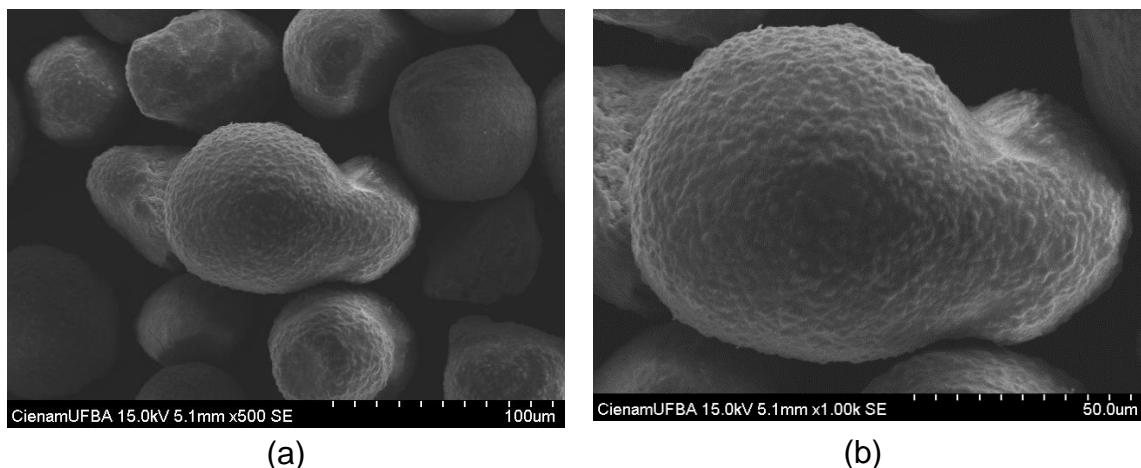
A partir da análise das isotermas foi possível obter as características texturais do Ecat estudado. O Ecat possui área BET de $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a área de

microporos por DR de $164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A área de microporos quantificada pelo método *t-plot* foi de $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bem menor que o valor encontrado por DR. A limitação do método *t-plot* é que este é necessariamente dependente da avaliação BET da capacidade de monocamada do material de referência, e o método BET pode subestimar os valores de microporos (ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, 1999).

Também pelo método *t-plot* foi obtida a área externa ($62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o volume de microporos ($0,0327 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por BJH, foi calculado o diâmetro médio de mesoporos ($9,67 \text{ nm}$) e o volume de mesoporos ($0,2104 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). E por NLDFT foi obtido o volume de microporos ($0,0442 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e o volume de mesoporos ($0,1525 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) do Ecat estudado.

A análise morfológica do Ecat foi realizada por MEV e através da análise das imagens (Figura 4a e b) pode-se notar que as partículas do Ecat apresentam forma esférica. Na superfície do Ecat observa-se a presença de partículas finas formadas por aglomeração, resultando num aspecto rugoso, provavelmente devido ao processo de sinterização, que ocorre na etapa de tratamento térmico de regeneração ao qual é submetido diversas vezes antes do descarte, e a deposição de certos materiais, como coque, após o processamento da carga (LIU, 1995).

Figura 4 – Micrografias da amostra de Ecat (a) (500), (b) (1,00 k)

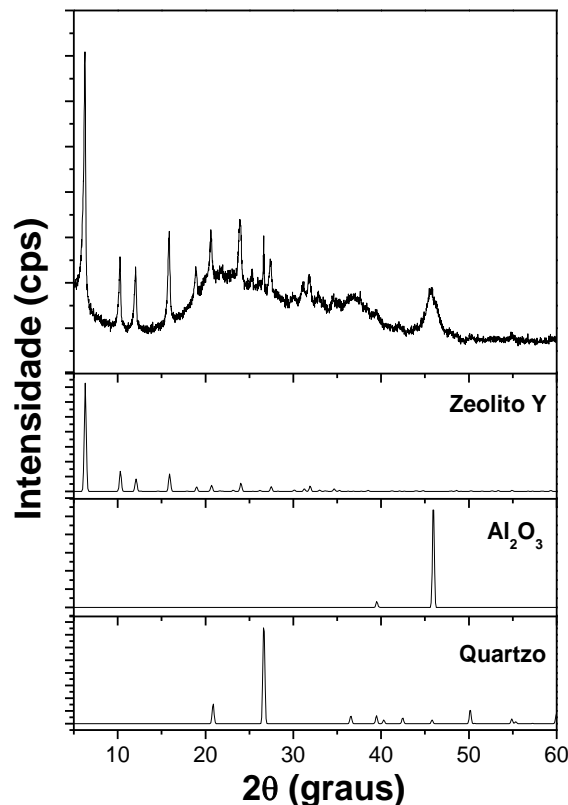


Fonte: A autora.

A Figura 5 mostra o difratograma do Ecat e as fases identificadas a partir do uso do *software X'Pert HighScore*TM. A análise do difratograma indica que o Ecat contém as fases de Zeólito Y $\text{Na}_{8,48}\text{H}_{10,6}(\text{Al}_{17,6}\text{Si}_{174,4}\text{O}_{384})$ (ICSD # 66478), γ -alumina $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,333}$ (ICSD # 30267) e quartzo (Q) SiO_2 (ICSD # 089278) em sua composição,

comumente encontradas em catalisadores de equilíbrio. O que indica que este catalisador é um material cristalino com alguma fase amorfa na estrutura. (CHEN; TSENG; HSU, 2004; FENG *et al.*, 2017; GARFORTH *et al.*, 2004; TSENG; HUANG; HSU, 2005).

Figura 5 – Difratoograma da amostra de Ecat



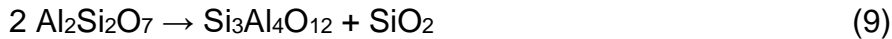
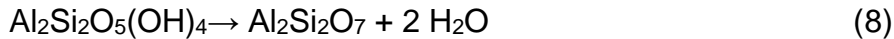
Fonte: A autora.

A composição das fases identificadas no Ecat foi obtida de maneira semi-quantitativa, com auxílio do software *X'Pert HighScore™*. A fase majoritária no Ecat estudado foi o zeólito Y, com 47%, seguido de 38% de γ -alumina e 16% de quartzo.

Entre as várias aluminas de transição, a γ -alumina é um dos suportes mais importante nas indústrias automotiva e de petróleo, devido às suas propriedades texturais, tais como a área superficial, volume, distribuição e tamanho de poro, desempenho físico e acidez. No entanto, a γ -alumina tradicional possui apenas acidez de Lewis que causa reações excessivas de transferência de hidrogênio e resulta em formação severa de coque (FENG *et al.*, 2014; SAMAIN *et al.*, 2014).

A presença de quartzo pode ocorrer através de transformações a partir da desidratação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), passando pelas fases intermediárias

metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e mulita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (RUÍZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Durante o processo, alumina adicional é formada (Equações 8-10):



4.3.2 Estudo de lixiviação do Ecat segundo a TCLP 1311

Foram usados para comparação com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, teores limites de contaminantes em resíduos tratados ou não e amostras ambientais de algumas resoluções nacionais e internacionais.

A Resolução do CONAMA n° 396 de 2008, dispõe sobre a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento de águas subterrâneas (BRASIL, 2008). A Resolução do CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). A ABNT NBR 10004:2004 classifica os resíduos sólidos e descreve também a concentração máxima permitida de contaminantes no extrato obtido pelo processo de lixiviação (ABNT, 2004a). A resolução norte americana *Water Quality Criteria* descreve os critérios de qualidade da água (USEPA, 2004) e a *Environmental Protection Agency* (EPA) dos EUA usa a TCLP 1311 para determinar se um resíduo é perigoso com base em sua toxicidade (U.S.NARA, 2011).

A ABNT NBR 10004:2004 baseia-se na norma norte americana TCLP 1311 (USEPA, 1992), dessa forma os parâmetros adotados são os mesmos para contaminantes lixiviados de resíduos tratados ou não. Porém, estas duas normas não consideram a lixiviação de contaminantes como Fe, Ni, V e Sb, que são espécies que podem trazer riscos à saúde humana e ao meio ambiente e que são avaliados neste estudo.

A Resolução do CONAMA n° 396 de 2008 especifica os limites para todos os elementos em estudo (Fe, Ni, Sb e V) (BRASIL, 2008), porém a Resolução do CONAMA n° 357 de 2005 e as normas internacionais consultadas não definem critério para os elementos V e Sb (Tabela 9).

Tabela 9 – Concentrações máximas de contaminantes para definição de características de toxicidade estabelecidos em regulamentações nacionais e internacionais

Elemento	CONAMA 396/2008 (mg L ⁻¹)	CONAMA 357/2005 (mg L ⁻¹)		Water Quality Criteria (mg L ⁻¹)			
		Água doce	Água salina	Água potável		Água salgada	
				CMC ¹	CCC ²	CMC ¹	CCC ²
Fe	0,100	0,300	0,300		1		
Ni	0,010	0,025	0,025	0,470	0,052	0,074	0,008
Sb	0,005	-	-	-	-	-	-
V	0,020	0,100	-	-	-	-	-

¹ critério concentrações máximas; ² critério concentrações contínuas.

A resolução norte americana *Water Quality Criteria* (USEPA, 2004), descreve critérios de qualidade da água e baseia-se na presença de produtos químicos em águas superficiais. Dessa forma, a Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA) projeta critérios de vida aquática para proteger os organismos de água doce e salgada da exposição a contaminantes a curto e longo prazo. Os poluentes podem prejudicar a saúde das pessoas quando consomem água ou comem frutos do mar de águas superficiais contaminadas, por isso a importância da determinação de critérios para presença de contaminantes no ambiente aquático.

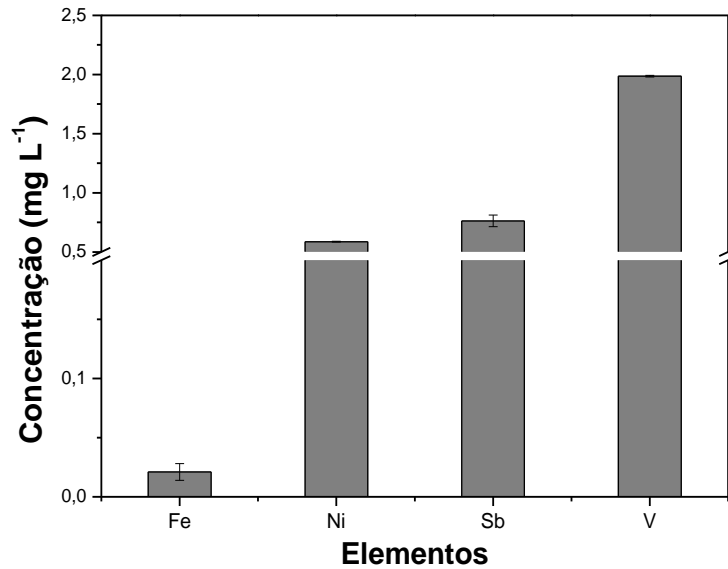
Utilizando o TCLP 1311 (USEPA, 1992), que é recomendado como o método padrão para investigar a mobilidade de um elemento tóxico em um resíduo, foi possível calcular a taxa de lixiviação (x), definida como uma razão entre o teor dos elementos de interesse no lixiviado e o conteúdo total destes elementos na amostra (DAI *et al.*, 2018), calculado de acordo com a Equação 11.

$$\text{Taxa de lixiviação (x\%)} = \frac{\text{Concentração lixiviada}}{\text{Concentração total}} \times 100 \quad (11)$$

As concentrações lixiviadas dos elementos de interesse, utilizando a solução de extração indicada pela TCLP 1311, são mostradas na Figura 6. A concentração de Fe lixiviada da amostra de Ecat foi de 0,021±0,007 mg L⁻¹, essa concentração está abaixo do limite de 1,00 mg L⁻¹ permitido pela *Water Quality Criteria* para água doce (USEPA, 2004) e do limite permitido pela Resolução do CONAMA n° 396 (BRASIL, 2008), porém está acima do limite estabelecido (0,025 mg L⁻¹) pela resolução do CONAMA n° 357 de 2005 (BRASIL, 2005). A concentração de Ni no lixiviado foi de

$0,587 \pm 0,004 \text{ mg L}^{-1}$ e está acima dos limites da *Water Quality Criteria*, para o CMC (Critério de Concentração Máxima) de $0,470 \text{ mg L}^{-1}$ e para o CCC (Critério de Concentração Contínua) de $0,052 \text{ mg L}^{-1}$ para água doce (USEPA, 2004). Além de não atender ao limite estabelecido pelo CONAMA ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 6 – Concentrações lixiviadas de ferro, níquel, antimônio e vanádio do Ecat

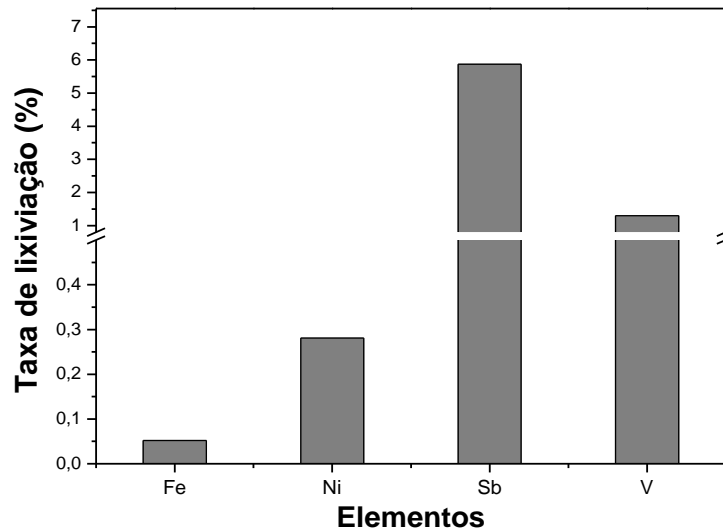


Fonte: A autora.

A concentração média de Sb atingiu $0,763 \pm 0,050 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a concentração de V foi $1,987 \pm 0,007 \text{ mg L}^{-1}$. Ambas as concentrações lixiviadas são altas, mas esses elementos não são relatados na resolução *Water Quality Criteria* (USEPA, 2004). A resolução do CONAMA n° 396, no entanto, define critérios para a presença destes elementos e as concentrações de Sb e V estão muito acima do permitido, $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,020 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2008).

As taxas de lixiviação de Fe, Ni, Sb e V do Ecat foram calculadas e os valores foram em geral muito baixos variando entre 0,052 - 5,869 % (Figura 7), mesmo observando altas concentrações lixiviadas, o que está diretamente relacionado a grande concentração destes elementos no Ecat. As taxas de lixiviação de V e Sb foram muito maiores do que as de Fe e Ni. Comportamento semelhante foi relatado sobre a lixiviação de elementos pesados em catalisadores de redução seletiva (SCR) gastos (DAI *et al.*, 2018).

Figura 7 – Taxas de lixiviação de ferro, níquel, antimônio e vanádio do Ecat



Fonte: A autora.

Avaliando um catalisador de FCC gasto, Bharadwaj e Ting (2013) quantificaram no extrato obtido a partir da lixiviação TCLP 1311, 0,33 mg L⁻¹ de níquel, 1,41 mg L⁻¹ de antimônio e 5,62 mg L⁻¹ de vanádio. Todas as concentrações observadas pelos autores também estavam acima dos limites permitidos pelas normas.

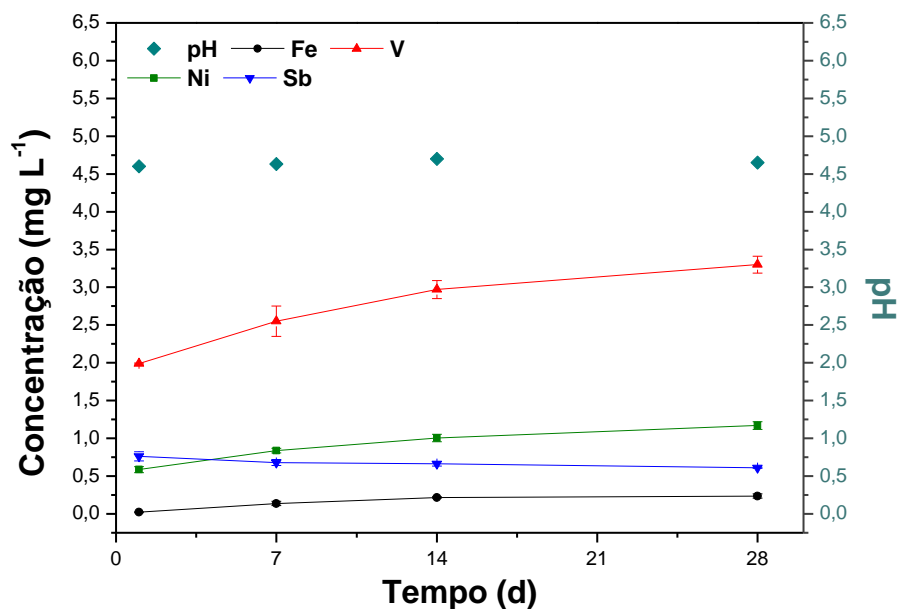
Sabe-se que cátions de elementos pesados com altos estados de oxidação são fortemente hidrolisados em solução aquosa formando diferentes complexos solúveis (PORTERFIELD, 1993). Os resultados descritos acima, portanto, sugerem que diferentes espécies com diferentes solubilidades podem ser formadas na superfície do Ecat no pH de lixiviação TCLP 1311. Por exemplo, pentóxido de vanádio (V₂O₅) depositado na superfície Ecat pode ser convertido em ácido tetraoxovanádico (V) (H₃VO₄) ou tetrahidroxitrioxovanádio (V) volátil (H₄V₂O₇) no regenerador FCC por reação com vapor e ainda reagir com a estrutura do zeólito formando diferentes espécies contendo vanádio, como ortovanadato de alumínio (AlVO₄), que contribui para a desativação do catalisador (LUO *et al.*, 2017; RONCOLATTO; LAM, 1998).

Mais recentemente, considerou-se que os compostos Ni_xV_yO_z, em que x, y e z são inteiros, também são formados no regenerador e que Ni₂V₂O₇ é provavelmente a espécie dominante (ETIM *et al.*, 2016). A especiação de Ni em catalisadores de FCC gastos de duas refinarias italianas, excluiu a presença de NiO e indicou que a alumina pode atuar como “armadilhas de níquel” em catalisadores de FCC, formando aluminatos de níquel estáveis (BUSCA *et al.*, 2014). Além disso, quando o teor de Ni excede 1000 ppm no Ecat, o Sb é injetado como um passivador de Ni, formando ligas

passivadoras eficazes (CLOUGH *et al.*, 2017; PAN *et al.*, 2014). Por outro lado, foi recentemente demonstrado que o Fe contaminante no catalisador de FCC está presente, principalmente, como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), enquanto o Fe estrutural (III) é principalmente convertido em Fe(II) devido às condições redutoras do reator de craqueamento (SOUZA *et al.*, 2019).

A partir do ensaio de lixiviação contínuo foi possível observar o comportamento do contato dos contaminantes com a solução extratora ao longo de 28 dias. As concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat, por 28 dias, são mostradas na Figura 8.

Figura 8 – Influência do tempo nas concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat



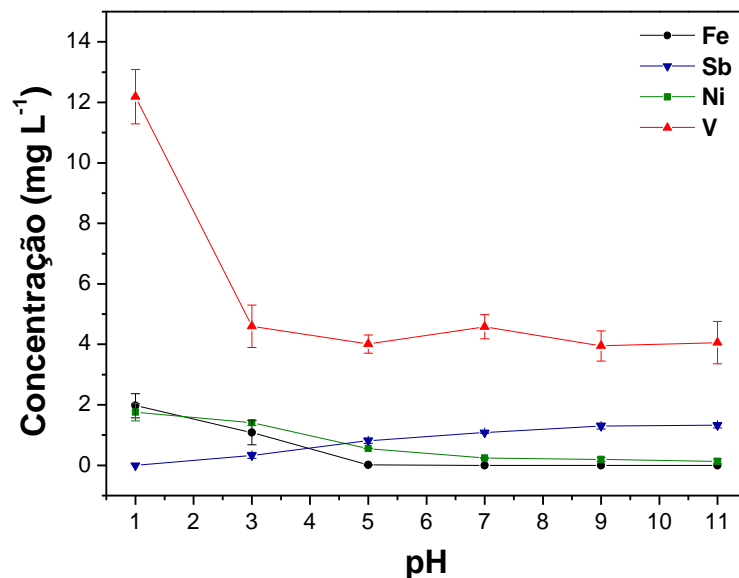
Fonte: A autora.

As concentrações lixiviadas de Fe, Ni e V aumentaram ligeiramente, enquanto que a de Sb foi aparentemente constante dentro do erro experimental, ao longo de 28 dias em $\text{pH} \sim 4,65 \pm 0,05$ mg L⁻¹. Dessa forma, sugere-se que a lixiviação ocorreu principalmente nos tempos iniciais de contato e aumentou lentamente até o equilíbrio (PECCORINI *et al.*, 2017). Correspondentemente, foi relatado que a lixiviação de Fe, Ni e V de um catalisador de FCC gasto ocorre principalmente durante a primeira hora (LE *et al.*, 2018), de 50-100 °C, e a concentração lixiviada aumentou com a temperatura de lixiviação. Resultados semelhantes também foram relatados para a lixiviação de Al, Ni, V e Mo de um catalisador de hidrotratamento (HDS) (PATHAK; SRICHANDAN; KIM, 2014).

A influência do pH nas concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat também foi avaliada e é mostrada na Figura 9. As concentrações lixiviadas de Fe, Ni e V diminuíram e a de Sb aumentou ligeiramente com o aumento do pH, e isso está relacionado à estabilidade de diferentes espécies em água. Assim, as espécies de ferro predominantes no lixiviado são íons Fe^{2+} a $1 < \text{pH} < 7$; íons Fe^{2+} e $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$, a $\text{pH} = 9$; e íon $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ e hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), em $\text{pH} = 11$ (SALGADO *et al.*, 2013). As concentrações lixiviadas de ferro em $\text{pH} < 5$ estavam acima do limite padrão da *Water Quality Criteria* (1 mg L^{-1}), para água doce.

Da mesma forma, as espécies de níquel predominantes no lixiviado são íons Ni^{2+} , a $1 < \text{pH} < 7$; íons Ni^{2+} , NiOH^+ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, em $\text{pH} = 9$; e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, em $\text{pH} = 11$ (FANG *et al.*, 2015). No entanto, as concentrações de níquel lixiviadas ficaram acima dos limites permitidos pela *Water Quality Criteria* ($0,052 \text{ mg L}^{-1}$) para as concentrações de Ni na água potável, em toda a faixa de pH.

Figura 9 – Influência do pH nas concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat



Fonte: A autora.

As concentrações lixiviadas de V também foram altas na faixa de pH, porém as concentrações de V na água doce não são reguladas pela *Water Quality Criteria*. A solubilidade das espécies de vanádio estão diretamente relacionadas com a variação da concentração lixiviada. Em pH muito baixo, as espécies predominantes no lixiviado são o íon vanadila (VO^{2+}); íon decavanadato ($[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$) em $\text{pH} = 3$; íon vanadato

$[H_2VO_4]^-$ em pH 3-5; e o íon vanadato protonado ($[HVO_4]^{2-}$) em pH 9-11 (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998).

Por outro lado, a concentração lixiviada de Sb aumentou de $0,33 \text{ mg L}^{-1}$, em pH = 3, para $1,33 \text{ mg L}^{-1}$ em pH = 11, e os mecanismos de lixiviação de Sb são complexos. Em pH 3-10, as espécies de antimônio predominantes são o ácido antimonioso ($HSbO_2$) e hidróxido de antimônio ($Sb(OH)_3$) (também escrito como H_3SbO_3) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998). Com o aumento do pH, o H_3SbO_3 pode se dissociar, para formar $[H_2SbO_3]^-$, um ânion altamente solúvel em água, de modo que isso pode explicar o aumento da concentração lixiviada observada. Por outro lado, em pH altamente alcalino, espécies de Sb(V) predominam e a lixiviação pode ser controlada por um mecanismo no qual o $[SbO_3]^-$ é incorporado em estruturas cristalinas, substituindo outros ânions (MEIMA; COMANS, 1998).

Meima e Comans (1998) investigaram os mecanismos que controlam a lixiviação de Sb em cinzas frescas de fundo de um Incinerador de resíduos sólidos urbanos, e observaram que o Sb mostra um padrão de lixiviação muito complexo. No pH natural das cinzas frescas (10-10,5) a lixiviação de Sb foi relativamente baixa, e para valores de pH neutros, houve um forte aumento na lixiviação. Os mesmos autores afirmam que é provável que Sb esteja presente como Sb(V), devido aos potenciais redox relativamente altos que foram medidos nos lixiviados na faixa de pH 4,0-10,3, e apenas espécies de Sb(V) predominam entre pH = 3 e pH = 12.

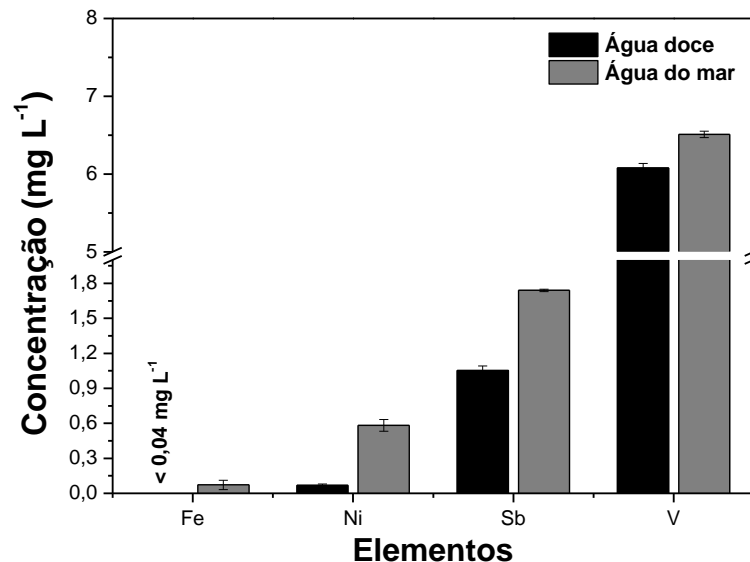
4.3.3 Lixiviação do Ecat utilizando diferentes ambientes

A partir do ensaio de lixiviação utilizando água doce e água do mar foi possível observar o comportamento dos elementos em ambientes reais. Na Figura 10 é possível observar as concentrações lixiviadas dos elementos avaliados em água doce e em água do mar. Todos os resultados foram expressos com intervalo de confiança de 95%.

Em água doce a concentração de Fe lixiviada foi abaixo do limite de quantificação do método espectrométrico utilizado $0,040 \text{ mg L}^{-1}$. Para o Ni a concentração lixiviada foi de $0,069 \pm 0,010 \text{ mg L}^{-1}$, acima dos limites permitidos pelas Resoluções do CONAMA nº 396 ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) e nº 357, em água doce e água salina

(0,025 mg L⁻¹), pela *Water Quality Criteria* (0,052 mg L⁻¹) no critério de concentrações contínuas em água doce.

Figura 10 – Concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V do Ecat em água doce e água do mar



Fonte: A autora.

Para o V e o Sb, as concentrações médias lixiviadas foram $6,070 \pm 0,060$ mg L⁻¹ e $1,053 \pm 0,038$ mg L⁻¹, respectivamente. As concentrações estão muito acima dos limites permitidos pela Resolução do CONAMA nº 396 (0,020 mg L⁻¹ para o V e 0,005 mg L⁻¹ para o Sb). A *Water Quality Criteria* não define limites para estes elementos.

Utilizando água do mar como solução lixiviante, as concentrações quantificadas foram maiores que as lixiviadas em água doce. A concentração de Fe quantificada pelo Ecat em água do mar foi $0,072 \pm 0,040$ mg L⁻¹, esse valor está abaixo do limite permitido pelas Resoluções do CONAMA nº 396 (0,100 mg L⁻¹) e nº 357, em água salina (0,030 mg L⁻¹), e a *Water Quality Criteria* não define limite para este elemento no critério de água salina.

A concentração de Ni foi $0,582 \pm 0,012$ mg L⁻¹, muito acima do limite permitido pelas Resoluções do CONAMA nº 396 (0,01 mg L⁻¹) e nº 357, em água salina (0,025 mg L⁻¹), e pela *Water Quality Criteria*, em água salina 0,074 mg L⁻¹ (critério de concentrações máximas) e 0,008 mg L⁻¹ (critério de concentrações contínuas). Para o caso dos elementos V e Sb, as concentrações lixiviadas foram $6,511 \pm 0,041$ mg L⁻¹ e $1,740 \pm 0,015$ mg L⁻¹, respectivamente. Estes valores estão muito acima dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA nº 396 (0,020 mg L⁻¹ e 0,005 mg L⁻¹,

respectivamente), porém a *Water Quality Criteria* não define limite para esses elementos em água salgada.

4.4 CONCLUSÃO

O Ecat estudado apresentou em sua composição V, Ni e Sb em concentrações de 3055, 4182 e 260 ppm, respectivamente. Estes elementos são potencialmente tóxicos e que podem trazer riscos à saúde e ao meio ambiente. O Fe também foi encontrado, porém em menor concentração.

A partir do ensaio de lixiviação segundo a TCLP 1311, as taxas de lixiviação de Fe, Ni, Sb e V do Ecat foram, em geral, muito baixas, variando entre 0,052 - 5,869%. Porém as concentrações lixiviadas foram acima dos limites estabelecidos pelas normas nacional e internacional consultadas. Vale ressaltar que a norma internacional *Water Quality Criteria* não define limites para os elementos Sb e V.

Em água doce e em água salgada as concentrações lixiviadas foram muito acima dos limites estabelecidos pelas normas, ratificando a periculosidade do descarte deste resíduo no ambiente. Ao variar o pH no ensaio de lixiviação, foi observado que o Sb tem comportamento diferente dos outros elementos avaliados e teve a concentração lixiviada aumentada com o aumento do pH da solução de lixiviação. Para o Fe, Ni e V as concentrações lixiviadas aumentaram em pH mais baixos.

Com base nestes resultados, o descarte do Ecat sem um pré-tratamento adequado não é tolerável e alternativas mais ecologicamente corretas devem ser desenvolvidas para reaproveitar ou estabilizar os elementos tóxicos do Ecat. Dessa maneira, o emprego da técnica de S/E do Fe, Ni, Sb e V em pastas de cimento mostrou-se uma alternativa, e a eficiência da imobilização destes elementos pode ser avaliada a partir de ensaios de lixiviação.

CAPÍTULO 5 – SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO ECAT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS – ESTUDOS PRELIMINARES

5.1 INTRODUÇÃO

Proteger o meio ambiente de contaminantes provenientes de resíduos gerados pela atividade industrial é uma grande preocupação mundial. Várias tecnologias foram desenvolvidas com o objetivo de transformar resíduos perigosos e/ou contaminantes em materiais não tóxicos ou para reduzir a liberação de espécies tóxicas no meio ambiente (BOUDINAR *et al.*, 2017; KIVENTERÄ *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2019; MAHEDI; CETIN; DAYIOGLU, 2020; WANG; HAN; MU, 2018; YAKUBU *et al.*, 2018). Uma dessas tecnologias promissoras é a solidificação/estabilização (S/E) de resíduos sólidos por meio da adição de ligantes como cimento, cal, asfalto, polímero e cimento-polímero (CONNER, 1990).

A tecnologia S/E baseia-se na conversão de um contaminante em espécies menos móveis e menos solúveis (estabilização) e na produção de um produto sólido de propriedades físicas melhoradas (solidificação) (ZHANG *et al.*, 2014). O cimento Portland é frequentemente utilizado em processos S/E devido à sua capacidade de encapsular as partículas de resíduos com um revestimento impermeável e de fixar quimicamente contaminantes tóxicos por solidificação, reduzindo a liberação de metais no meio ambiente (KOGBARA; AL-TABBAA; STEGEMANN, 2012).

Toneladas de catalisador de equilíbrio (Ecat) são geradas nas refinarias em todo mundo e diferentes possibilidades de tratamento e destinação são estudadas (INNOCENZI *et al.*, 2015; VASIREDDY *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2017). Em paralelo, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, 56,61 milhões de toneladas de cimento foram produzidas pela indústria brasileira em 2019, e em 2018 foram emitidas 590 kg de CO₂ para cada tonelada de cimento fabricado. Globalmente, as emissões de CO₂ da indústria do cimento representam cerca de 7% das emissões totais produzidas pelo homem (SNIC, 2019). Dessa forma, a possibilidade do emprego do cimento na técnica de S/E do Ecat traz vantagens em vários aspectos, destacando a possibilidade da substituição parcial de cimento pelo Ecat, possibilitando a redução da quantidade de cimento empregada, ao tempo que também dá uma destinação mais correta para o excesso de Ecat produzido.

Para avaliar a eficiência da imobilização de espécies contaminantes presentes no Ecat é necessário o emprego de ensaios de lixiviação. Dessa forma, neste capítulo foi investigada a influência da concentração dos resíduos em pastas de cimento, além de estabelecer condições ótimas de aplicação da lixiviação segundo a norma TCLP 1311.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo preliminar foi realizado para definir a concentração ótima de Ecat nas pastas, estabelecer os parâmetros da norma TCLP 1311, elaborar o método de preparação de amostra e otimizar os parâmetros operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Para este estudo foi utilizado o cimento Portland tipo G (CPG) que se destina à cimentação de poços petrolíferos. Esse cimento é composto basicamente por clínquer e gesso, apresenta boa resistência a sulfatos e admite o uso de adições minerais ou aditivos químicos. O CPG é especificado e classificado de acordo com a *American Petroleum Institute* (API), em sua norma API RP 10A: *Specification for Cements and Materials for Well Cementing* (API, 2009).

Após recebido, o cimento foi armazenado em embalagens plásticas, hermeticamente fechadas para evitar o contato e a contaminação de agentes atmosféricos. Foi caracterizado a fim de investigar sua composição elementar, propriedades físicas e químicas. Dessa maneira, foram realizadas: análises térmicas TG/DTG e DTA, Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios X (FRX), análise granulométrica e massa específica por picnometria a gás hélio, conforme descrito no Capítulo 4, item 4.2.1.

O Ecat utilizado foi o mesmo durante todo o estudo, dessa forma já foi caracterizado e os resultados estão descritos no Capítulo 4, item 4.3.1.

5.2.1 Preparação das pastas

O procedimento para o preparo de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado pela *American Petroleum Institute* na norma API RP 10B-2: *Recommended Practice for Testing Well Cements* (API, 2013), ISO 10.426-2 (2003).

Segundo a norma, a quantidade de cada material deve ser calculada para gerar um volume de 600 mL de pasta. Dessa forma, foram calculadas as massas de cimento, água destilada e Ecat para o preparo de pastas com teores 0, 15, 20 e 30% do catalisador (Tabela 10). Foram preparadas pastas com cimento Portland tipo G e Ecat, fixando a massa específica das pastas em $15,8 \text{ lb gal}^{-1}$ ($1,89 \text{ g cm}^{-3}$). As amostras foram denominadas REFG para a pasta 0% Ecat, G15E, G20E e G30E para as amostras contendo 15, 20 e 30% de Ecat, respectivamente.

Tabela 10 – Relação de massas dos materiais para a preparação das pastas

Código das Pastas	Materiais		
	Água (g)	Cimento (g)	Ecat (g)
REFG	349,00	792,00	-
G15E	341,67	690,66	103,60
G20E	339,96	663,25	132,65
G30E	337,05	614,52	184,35

Para o preparo das pastas, foi pesada a mistura seca Ecat e cimento, com o auxílio de uma balança semi-analítica (Gehaka, modelo BK5000). Em seguida, foi pesada a água, já no copo do misturador de pastas de cimento (Chandler 3260) (Norma API RP10B-2, 2013; ISO 10.426-2, 2003). Após a pesagem, e antes de dar início à mistura da pasta, foi feita a verificação da temperatura dos materiais, que devem apresentar uma temperatura de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (22 a $24 \text{ }^\circ\text{C}$). A mistura pesada e homogeneizada foi adicionada rapidamente à água, no copo do misturador sob rotação de $4000 \pm 250 \text{ rpm}$. Após 15 s, mudou-se a velocidade para $12.000 \pm 250 \text{ rpm}$, que foi mantida por mais $35 \pm 1 \text{ s}$. Em seguida, a pasta foi armazenada em fôrmas plásticas, acondicionadas em embalagens hermeticamente fechadas e em temperatura ambiente. As idades das pastas utilizadas para os ensaios de lixiviação foram de 28 e 91 dias (AL-JABRI *et al.*, 2013; NAPIA *et al.*, 2012).

5.2.2 Definição das condições de aplicação da norma TCLP 1311

O procedimento de lixiviação adotado foi o da norma norte americana TCLP 1311 (USEPA, 1992). E inicialmente, foi determinada a solução de extração utilizada. Dessa forma, foram pesadas, com auxílio de uma balança analítica (Ohaus – modelo Adventurer™), aproximadamente $5 \pm 0,002 \text{ g}$ das pastas trituradas em granulometria

menor que 9,5 mm de uma peneira padrão. As amostras apresentaram 45,4% das partículas retidas em uma peneira de 60 mesh (0,250 mm), em conformidade com a TCLP 1311 (USEPA, 1992) (Tabela 11).

Tabela 11 – Massas utilizadas no ensaio de definição da solução extratora

Amostra	Massa (g)
REFG	5,020
G15E	5,015
G20E	5,024
G30E	5,018

Em um béquer de vidro de 250 mL, foi adicionada a amostra pesada e 96,5 mL de água ultrapura, com resistividade superior a $0,2 \text{ M ohm cm}^{-1}$, obtida a partir de um sistema ultrapurificador de água (Master System MS2000 – Gehaka). A mistura foi coberta com um vidro de relógio e levada a agitação por 5 minutos com um agitador magnético. Ao final, o pH foi medido com auxílio de um pH-metro de bancada (QUIMIS - Q400AS). Como o pH medido foi $\text{pH} = 12,34$ (maior que 5) adicionou-se 3,5 mL de uma solução de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}). Essa mistura homogeneizada, foi coberta com um vidro de relógio e aquecida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Após arrefecer, o pH da solução foi medido. Para todos os sistemas com amostras das pastas, o pH final foi >5 (Tabela 12). Dessa forma, a solução definida para ser utilizada no ensaio de lixiviação das pastas foi a solução de extração B que é constituída por 5,7 mL de ácido acético glacial em 1 L de água ultrapura, possuindo um $\text{pH} = 2,88 \pm 0,05$ (USEPA, 1992).

Tabela 12 – Variação de pH das amostras utilizadas no ensaio de definição da solução extratora

Amostra	pH inicial	pH final
REFG	12,80	12,40
G15E	12,85	12,35
G20E	12,82	12,33
G30E	12,90	12,38

Depois de realizado o teste para a definição da solução extratora, foram realizados os procedimentos de lixiviação.

5.2.3 Avaliação da influência da concentração de Ecat nas pastas

O primeiro estudo realizado variou a concentração de Ecat nas pastas a fim de avaliar a lixiviação dos elementos potencialmente tóxicos sob diferentes condições. Foi avaliado também a influência da variação da idade das pastas. Os elementos avaliados foram o ferro (Fe), níquel (Ni), antimônio (Sb) e vanádio (V), que são elementos presentes no Ecat, conforme o resultado das caracterizações realizadas no catalisador.

As pastas foram preparadas e após os 28 e 91 dias, os corpos de prova foram desmoldados e macerados com auxílio de almofariz e pistilo, até a obtenção de um pó homogêneo de granulometria menor que 9,5 mm. As amostras apresentaram 45,4% das partículas retidas em uma peneira de 60 mesh (0,250 mm), em conformidade com a TCLP 1311 (USEPA, 1992). Em um Erlenmeyer de 250 mL foram pesados, com auxílio de uma balança analítica, 10 g de amostra e posteriormente foi adicionado 200 mL da solução da extração definida pela norma (solução de extração B). O pH das suspensões das pastas de cimento foi pH = 12,4. Os valores de pH foram altos por conta da presença do hidróxido de cálcio nas pastas, que se dissolve parcialmente na solução de extração, que é ácida (NAPIA *et al.*, 2012). Nenhum ajuste de pH foi feito antes dos testes de lixiviação. O sistema foi submetido à agitação mecânica em um *shaker* (Marconi, MA 420), com rotação de 230 ± 2 rpm e temperatura de 25 ± 2 °C, por 22 ± 2 h.

Após o período de agitação, o lixiviado foi separado do sólido por filtração simples com uso de papel de filtro (Unifil). Antes de ser analisado por ICP OES, o pH do lixiviado (fração líquida) foi medido e ajustado com uma pequena quantidade de solução de ácido nítrico 50% (v/v) para alcançar uma acidez de 2%. O experimento foi realizado em triplicata.

A determinação da concentração dos elementos Fe, Ni, Sb e V foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, 9800 Series, Shimadzu), equipado com nebulizador *Sea spray*, câmara de nebulização ciclônica e tocha de quartzo. Argônio de alta pureza > 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado nas determinações. As curvas analíticas utilizadas foram preparadas diariamente nas faixas de concentrações descritas na Tabela 13.

Tabela 13 – Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas no estudo da influência da concentração de Ecat, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Elemento	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe	0,003 – 1,0	0,9995	0,001	0,003
Ni	0,003 – 3,0	0,9996	0,001	0,003
Sb	0,010 – 4,0	0,9998	0,036	0,121
V	0,006 – 10,0	0,9996	0,002	0,006

As linhas espectrais foram selecionadas de acordo com a verificação de interferências, maior sensibilidade, melhor calibração, além de escolha pela maior relação sinal analítico/sinal de fundo (SBR). As configurações operacionais do equipamento foram as mesmas anteriormente descritas no Capítulo 4, Item 4.2.2.1.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização do cimento Portland tipo G

A composição química do cimento Portland tipo G (CPG) foi obtida por Fluorescência de Raios X e está descrita na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição química e características do CPG

Componentes	Concentração (wt%)
SiO ₂	18,32
Al ₂ O ₃	3,16
TiO ₂	0,18
P ₂ O ₅	0,08
Na ₂ O	0,19
Fe ₂ O ₃	5,74
MgO	1,18
CaO	66,53
K ₂ O	0,42
SO ₃	3,81
Cr ₂ O ₃ *	68,90
Ni*	72
Densidade (g cm ⁻³)	3,140
Diâmetro médio da partícula (µm)	14,80

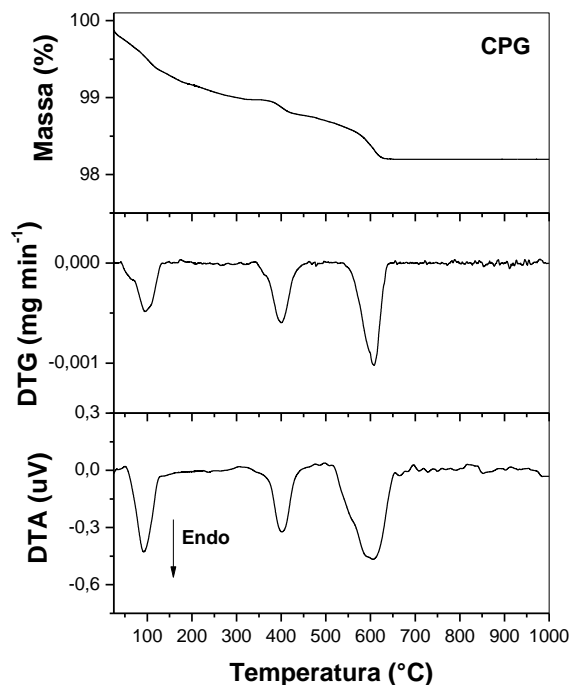
*Concentração em ppm.

O CPG é composto principalmente por CaO (66%) e SiO₂ (18%). Também foram encontrados em menores quantidades Fe, Ni e Cr, que podem ser provenientes das escórias utilizadas no processo de produção do cimento (LU *et al.*, 2016; STAFFORD *et al.*, 2015). Resíduos perigosos como, solo contaminado, metais pesados, matéria orgânica, lodo de tratamento de água e resíduos industriais, são usados como parte das matérias primas ou ingredientes do cimento de maneira ampla e bem-sucedida nos Estados Unidos, Europa, Japão e outros países desenvolvidos há várias décadas (VAN DER SLOOT, 2002).

O CPG estudado apresentou massa específica 3,14 g cm⁻³. As normas não descrevem uma faixa ou uma massa específica padrão do cimento anidro como um parâmetro. Quanto a distribuição granulométrica, o diâmetro médio das partículas do CPG foi igual a 14,80 µm.

A partir da análise termogravimétrica do CPG (Figura 11) foi possível observar que este material tem boa estabilidade térmica, apresentando uma perda de massa total de aproximadamente 2%.

Figura 11 – Curvas TG, DTA e DTG do CPG em atmosfera de N₂



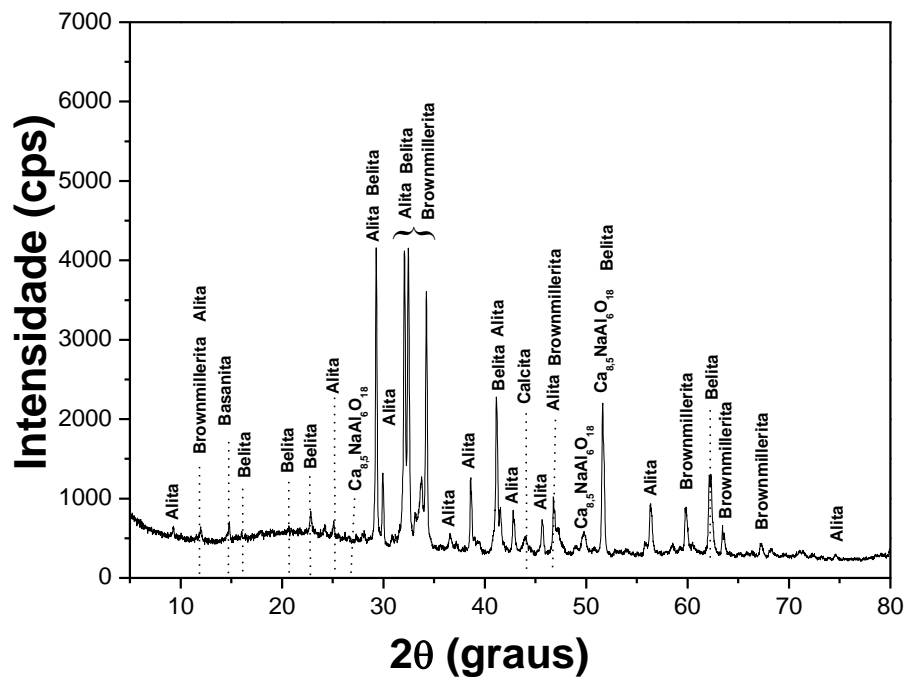
Fonte: A autora.

As perdas de massa foram identificadas com auxílio da curva DTG sendo observadas três regiões de perda. Na faixa de temperatura de 25 a 350 °C tem-se

uma perda de massa atribuída à água livre, desidratação do gesso, etringita, silicato de cálcio hidratado e aluminatos (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008). A segunda perda, entre 350 e 450 °C, é atribuída à desidroxilação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e a última, entre 450 e 650 °C, ocorre devido à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) (TAYLOR, 1997). Pequenas quantidades de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio podem aparecer no cimento devido à ocorrência de alguns processos de hidratação e carbonatação, respectivamente, durante a moagem ou armazenamento (TAYLOR, 1997). Cada um dos eventos observados através da TG e DTG correspondem a eventos de natureza endotérmica, confirmados na curva DTA.

No difratograma do CPG, mostrado na Figura 12, foi observada a predominância dos picos correspondentes a duas principais fases que compõem o cimento Portland: alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (PDF # 01-085-1378) e belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (PDF # 01-086-0398 e PDF # 01-086-0399).

Figura 12 – Difratogramas da amostra de CPG



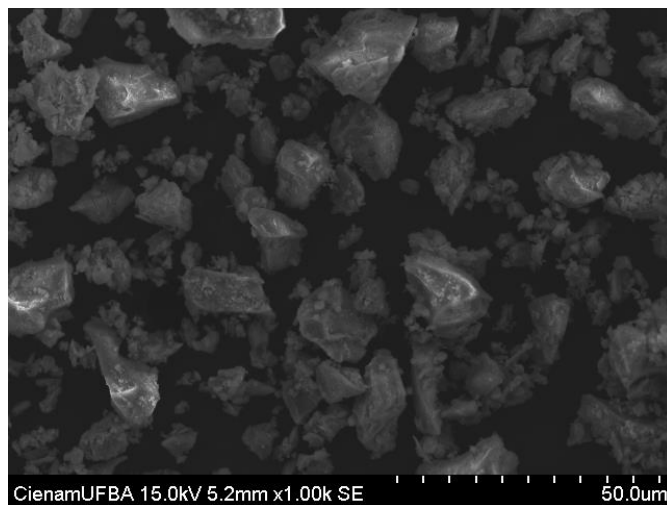
Fonte: A autora.

As fases encontradas estão consistentes com os dados fornecidos na literatura (TAYLOR, 1997) e com os resultados de análise de FRX. Além dessas fases, foi identificada a presença de basanita ($\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF # 01-081-1848), brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) (PDF # 01-071-0667), calcita (CaCO_3) (PDF # 01-083-

0577), gipsita (PDF # 01-070-0982), aluminato tricálcico (PDF # 01-070-0859 e PDF # 01-070-0839), óxido de cálcio (PDF # 00-043-1001), portlandita (PDF # 00-004-0733), periclásio (PDF # 00-045-0946), quartzo (PDF # 00-033-1161) e dolomita (PDF # 01-075-1761).

A imagem obtida a partir da análise de MEV do CPG (Figura 13), mostrou que o material apresenta partículas irregulares de tamanho micrométrico conforme foi observado na análise granulométrica.

Figura 13 – Micrografia da amostra de cimento CPG (1,00 k)



Fonte: A autora.

5.3.2 Resultados dos estudos preliminares da S/E do Ecat

A Tabela 15 mostra as concentrações médias lixiviadas dos elementos avaliados nas diferentes pastas e compara os resultados nas duas idades (28 e 91 dias). As concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V não puderam ser quantificadas, pois estavam abaixo do limite de quantificação do método utilizado (0,003; 0,003; 0,121 e 0,002 mg L⁻¹). Comparando com as concentrações lixiviadas pelo Ecat puro, foi possível observar uma diminuição significativa, mostrando a eficiência da imobilização destes elementos na matriz cimentícia. Essas concentrações não variaram frente ao envelhecimento das pastas e também à concentração de Ecat utilizada.

Tabela 15 – Concentrações médias quantificadas no estudo de lixiviação das pastas com diferentes concentrações de Ecat e diferentes idades

Amostra	Concentração dos elementos (mg L ⁻¹)			
	Fe	Ni	Sb	V
28 DIAS				
REFG	<0,003	<0,003	ND	ND
G15E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006
G20E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006
G30E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006
91 DIAS				
REFG	<0,003	<0,003	ND	ND
G15E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006
G20E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006
G30E	<0,003	<0,003	<0,121	<0,006

ND: não detectado.

Vários outros estudos mostram que metais pesados podem ser fixados em uma estrutura cristalizada como fases hidratadas de metal, hidróxidos metálicos e compostos de cálcio-metal, ou ser imobilizada por aprisionamento físico na fase de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) do cimento (CHAABANE; MOUSSACEB; AÏT-MOKHTAR, 2017; GIERGICZNY; KRÓL, 2008).

Napia e colaboradores (2012) investigaram a solidificação de lodo de tratamento de águas residuais usando cimento Portland comum contendo zeólito sintetizado e zeólito natural como ligante. Os resultados mostraram que quando a idade da amostra aumentou (7, 28 e 91 dias) ocorreu a redução das concentrações lixiviadas. Por exemplo, as concentrações de Ni no lixiviado de pastas com zeólito natural e nas pastas com zeólito sintetizado, aos 28 dias foram 12,61 e 24,60 mg L⁻¹, respectivamente. Enquanto que as pastas sem adição de zeólito lixiviaram, aos 28 dias, 50,65 mg L⁻¹. Comparando as mesmas idades, as amostras contendo zeólito também lixiviaram concentrações menores de Ni quando comparadas a pasta referência.

Diversos autores realizaram estudo de viabilidade de reaproveitamento do Ecat e seus resultados indicam que o aditivo pode substituir até 15-20% de cimento ou 10% de agregado fino, sem sacrificar a qualidade das argamassas (PAYÁ; MONZÓ; BORRACHERO, 2001; SILVA *et al.*, 2014; SOUZA, 2019; SU *et al.*, 2000; YEN *et al.*, 2018).

Chen, Tseng e Hsu (2004) avaliaram a atividade de dois catalisadores de FCC gastos (Ecat e Epcat) e verificaram que ambos os catalisadores apresentaram boa atividade pozolânica. Além disso, segundo os autores, em comparação com a argamassa de referência curada entre 3 e 28 dias, as misturas com 5 a 15% de substituição de cimento por Epcat aumentaram a resistência à compressão em 10 a 36%.

Al-Jabri *et al.* (2013) estudaram o efeito do uso de Ecat na substituição dos principais constituintes da argamassa. Areia e cimento foram parcialmente substituídos por diferentes porcentagens de Ecat com cinco níveis de substituição, variando de 5% a 25% em massa de areia e de 2% a 10% por massa de cimento. A substituição atingiu até 20% de areia sem afetar a resistência à compressão das argamassas. Os catalisadores gastos utilizados mostraram efeito insignificante na resistência das argamassas de cimento quando usadas como substituto parcial do cimento e os testes de lixiviação mostraram que as misturas preparadas com o Ecat continham traços de metais pesados que estavam muito abaixo dos limites internacionais.

O estudo da concentração de Ecat presente nas pastas foi realizado de maneira exploratória visando a investigação da eficiência de aplicação da técnica de Solidificação/Estabilização. E foi possível avaliar também a imobilização dos elementos contaminantes na matriz cimentícia, em diferentes idades das pastas. O CPG, empregado neste estudo, possui características equivalentes ao cimento Portland Especial (CPE), ambos são utilizados na cimentação de poços petrolíferos e são especificados pela ABNT NBR 9831:2020. Segundo esta norma, a única adição permitida durante a moagem do clínquer para a produção dessas duas classes de cimento é a de sulfato de cálcio (ABNT, 2020). Dessa maneira, para a continuidade dos estudos foi empregado o CPE, por conta da sua maior disponibilidade na região Nordeste do país, para onde a sua produção é direcionada (POTY..., 2017).

Baseado nos resultados obtidos neste estudo e de acordo com o observado por diversos autores, a concentração de Ecat escolhida para a continuidade do trabalho foi a de 15%. Tendo em vista que essa concentração não altera significativamente as propriedades gerais da pasta, e em alguns casos, encontrados na literatura, melhorou a resistência a compressão (CHEN; TSENG; HSU; 2004; COSTA; MARQUES, 2012; COSTA, RIBEIRO; BRITO, 2014; PAYÁ; MONZO;

BORRACHERO, 2001; SU *et al.*, 2000; ZORNOZA *et al.*, 2009; WU, J; WU, W; HSU, 2003).

Os resultados obtidos nesse estudo também mostraram que as concentrações lixiviadas não mudaram com o aumento da idade das pastas. Dessa forma, a idade de 91 dias foi selecionada para assegurar a estabilização da hidratação das partículas do cimento nas pastas produzidas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

5.4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e nas discussões relatadas na literatura, referentes ao mecanismo de imobilização dos metais na matriz cimentícia, foi possível definir que o aumento da concentração até 30% de Ecat nas pastas não alterou as concentrações lixiviadas dos elementos estudados. As concentrações lixiviadas de Ni, Sb e V estavam abaixo do limite de quantificação do método utilizado (0,003; 0,121 e 0,002 mg L⁻¹, respectivamente).

Comparando com as concentrações lixiviadas pelo Ecat puro, obtidas no estudo anterior, descrito no capítulo 4, foi possível observar eficiência da imobilização de Fe, Ni, Sb e V na matriz cimentícia. As concentrações lixiviadas não variaram com o envelhecimento das pastas e também com a concentração de Ecat utilizada.

Dessa forma, os resultados indicam que a imobilização dos elementos investigados foi eficiente, a concentração de 15% de Ecat e a idade de 91 dias foram selecionados para dar continuidade na avaliação do processo de S/E de Fe, Ni, Sb e V presentes no Ecat em pasta de cimento.

CAPÍTULO 6 – SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DE Fe, Ni, Sb E V EM PASTAS DE CIMENTO

6.1 INTRODUÇÃO

A maior parte da gasolina mundial é atualmente produzida usando o processo de *Fluid Catalytic Cracking* (FCC). Em mais de 400 unidades são convertidos gasóleo pesado (HGO), gasóleo de vácuo (VGO) e matérias primas residuais em produtos úteis (CHIRANJEEVI *et al.*, 2016; VOGT; WECKHUYSEN, 2015). Um problema comum em unidades de FCC é a desativação do catalisador por deposição de metais pesados, como Ni, V e Fe (BAYRAKTAR; KLUGER, 2003). Para compensar a redução da conversão e da seletividade, parte do inventário do catalisador de equilíbrio circulante é substituído por catalisador fresco e disposto como catalisador gasto (Ecat) (VOGT; WECKHUYSEN, 2015). Conseqüentemente, considerando a curta vida útil do catalisador, grandes quantidades de Ecat são geradas em todo o mundo, mas é difícil quantificar a quantidade exata produzida a cada ano (FERELLA *et al.*, 2019).

Junto com o aumento esperado de 5% ao ano no consumo de catalisador, as preocupações comerciais e ambientais sobre o manuseio e a segurança do descarte aumentaram nas últimas décadas. Reciclagem, regeneração, recuperação de terras raras e reutilização do Ecat estão entre as alternativas mais investigadas para reduzir a contaminação ambiental e a produção de resíduos perigosos (CHO; JUNG; WOO, 2001; INNOCENZI *et al.*, 2015; LE-PHUC *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017b; ZHANG *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2017).

O uso direto do Ecat como substituto parcial do cimento é aparentemente a estratégia mais conhecida para consumir grandes quantidades deste resíduo, seja como substituição parcial de areia ou como material pozolânico. A influência da substituição do cimento por Ecat foi investigada anteriormente por vários autores (CHEN; TSENG; HSU, 2004; PACEWSKA *et al.*, 2011; PAYÁ *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2003; ZORNOZA *et al.*, 2009). As pastas contendo 10-20% de Ecat apresentaram boa atividade pozolânica e maior durabilidade nos ensaios com água do mar, solução de sulfato e carbonatação em CO₂ supercrítico. Além disso, a solidificação/estabilização (S/E) à base de cimento é uma tecnologia bem estabelecida e difundida para o tratamento de metais pesados antes de sua disposição em aterros (SHI; SPENCE, 2004; VOGLAR; LEŠTAN, 2011).

A técnica de S/E implica na conversão de um contaminante em espécies menos móveis e menos tóxicas (estabilização) e a produção de um produto sólido de propriedades físicas melhoradas (solidificação) (ZHANG *et al.*, 2014). O cimento Portland é frequentemente utilizado em processos de S/E devido à sua capacidade de encapsular as partículas de resíduos com um revestimento impermeável e de fixar quimicamente contaminantes tóxicos por solidificação, reduzindo sua toxicidade (KOGBARA; AL-TABBAA; STEGEMANN, 2012).

Assim, o risco de contaminação ambiental por metais pesados de materiais cimentícios contendo o Ecat pode ser uma preocupação, se a imobilização pela técnica de solidificação/estabilização (S/E) não for eficaz o suficiente para produzir um material que esteja em conformidade com os regulamentos ambientais. Além disso, os teores de elementos tóxicos no Ecat, como Fe, Ni, Sb e V, podem variar dependendo das condições do processo de cada refinaria.

O ferro é um elemento essencial a vida, mas é tóxico para as células, quando em quantidades excessivas, e é um indutor de estresse oxidativo conhecido que pode causar graves danos ambientais (EGOROVA; ANANIKOV, 2017; GARRABRANTS; SANCHEZ; KOSSON, 2004; GURZAU, E.; NEAGU; GURZAU, A., 2003; LIU *et al.*, 2019a). Os efeitos tóxicos do V e do Ni são semelhantes, mas a toxicidade do V está relacionada aos seus maiores estados de oxidação, uma vez que o V(V) é o mais solúvel, estável e predominante no ambiente aquático (KAMIKA; MOMBA, 2014). O Ni(II) é a forma predominante de níquel em fontes aquáticas, mas a existência de outros compostos de níquel depende do pH e dos parceiros de ligação orgânicos ou inorgânicos (DENKHAUS; SALNIKOW, 2002). A poluição por Sb está se tornando um problema global e este vem sendo caracterizado como poluente prioritário pelos Estados Unidos e pela União Europeia (WANG *et al.*, 2018).

A mobilização de metais para o meio aquático é um problema crescente, principalmente quando o concreto produzido com cimentos contendo resíduos ou rejeitos é utilizado para a construção de instalações próximas ou em ambientes aquáticos. Assim, a S/E de Fe, Ni, V e Sb em pastas de cimento contendo Ecat são aqui relatados, para avaliar o risco de contaminação da água doce e da água do mar.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizado o cimento Portland tipo Especial (CPE), fornecido pela Poty®. Esse tipo de cimento, composto basicamente por clínquer e gesso, é comumente utilizado na região nordeste do Brasil em cimentação de poços de petróleo e atende às especificações da ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020). As características deste cimento são semelhantes às do cimento Portland tipo G.

O Ecat estudado foi o mesmo utilizado nos estudos anteriores, descritos nos Capítulos 4 e 5. Dessa forma, já foi caracterizado e os resultados estão descritos no Capítulo 4. Foi utilizado também um aditivo antiespumante FP-12LB, comumente empregado para melhorar a trabalhabilidade de pastas de cimento e evitar a formação de bolhas tanto na preparação como no seu posterior bombeio na cimentação de poços de petróleo.

6.2.1 Caracterização do cimento Portland Especial

Após recebido, o cimento foi armazenado em embalagens plásticas, hermeticamente fechadas para evitar o contato e a contaminação de agentes atmosféricos. Foi caracterizado a fim de investigar sua composição elementar e propriedades físicas e químicas.

Foram realizadas: análises térmicas TG/DTG e DTA em um aparelho DTG 60H (Shimadzu) TG/DTA simultâneo, utilizando ~15 mg de cimento e atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), até $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$; difratometria de raios X (DRX), usando um difratômetro de pó de raios X (Bruker-D8) com radiação monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) e tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura com $2\theta = (5 \text{ a } 60^\circ)$ e a uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$. A identificação das fases foi realizada com auxílio do software *X'Pert HighScore™* com os dados de referência da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*); microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um Microscópio Eletrônico de Varredura S-3400N (Hitachi); espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro FRX S8 - Tiger (Bruker), de acordo com o método quantitativo padrão ASTM D7085-04 (2018); análise granulométrica e massa específica por picnometria a gás hélio, em um picnômetro *Micromeritics AccuPyc II 1340*.

6.2.2 Preparação das pastas

As pastas de cimento contendo 15% de Ecat (15Ecat) e uma pasta de referência (REF) foram preparadas de acordo com as orientações da *American Petroleum Institute* (API), na cláusula 5 da API RP 10B-2 (API, 2013), seguindo a metodologia empregada nos estudos preliminares no Capítulo 5. A Tabela 16 apresenta a formulação de mistura das pastas de cimento, usando 0,03% de aditivo antiespumante. Duas amostras semelhantes foram preparadas sem aditivo, 15Ecat-SA e REF-SA, para avaliar o efeito deste produto nas características de lixiviação das pastas de cimento.

Tabela 16 – Formulação da mistura de 600 mL de pasta de cimento CPE

Amostra	Materiais							
	Cimento		Água		Ecat		Aditivo	
	Massa (g)	Volume (mL)	Massa (g)	Volume (mL)	Massa (g)	Volume (mL)	Massa (g)	Volume (mL)
REF	761,0	238,1	358,9	359,7	-	-	1,78	1,8
15Ecat	667,3	208,8	352,4	353,2	100,1	36,2	1,78	1,8
REF-SA	761,0	238,1	358,9	359,7	-	-	-	-
15Ecat-SA	667,3	208,8	352,4	353,2	100,1	36,2	-	-

As pastas foram caracterizadas e sua composição química foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro FRX S8 - Tiger (Bruker), de acordo com o método quantitativo padrão ASTM D7085-04 (2018). A composição mineralógica foi determinada usando um difratômetro de pó de raios-X Bruker-D8 com CuK α (40 kV, 40 mA), com varredura $2\theta = (5 \text{ a } 60^\circ)$ e a uma velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. O refinamento Rietveld dos dados de DRX foi realizado usando o software GSAS II e os arquivos foram obtidos dos bancos de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *Crystallography Open Database* (COD). O grau de cristalinidade foi utilizado para corrigir a quantificação das fases, determinando a fase amorfa e a fase cristalina não identificada (ACn) nas amostras, conforme descrito por Mittemeijer e Scardi (2013). Imagens de MEV foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura S-3400N (Hitachi).

6.2.3 Lixiviação de Fe, Ni, Sb e V das pastas contendo Ecat

As pastas foram avaliadas nos ensaios de lixiviação após 91 dias de idade. Os experimentos de lixiviação foram realizados de acordo com o TCLP 1311 - *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (USEPA, 1992). Resumidamente, 10 g das amostras em pó (apresentando 45,4% das partículas retidas em uma peneira de 60 mesh – 0,250 mm) foram colocadas em contato com 200 mL da solução extratora de ácido acético glacial (pH 2,9) em frascos Erlenmeyer de 250 mL. O pH das suspensões das pastas de cimento atingiu rapidamente o pH 12-13. Nenhum ajuste de pH foi feito antes dos testes de lixiviação. As misturas foram agitadas mecanicamente em um *shaker* (Marconi, MA 420), com rotação de 230 ± 2 rpm e temperatura de 25 ± 2 °C, por 22 ± 2 h. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Após o período de agitação, os lixiviados foram obtidos por filtração simples. As concentrações lixiviadas de Ni, V, Fe e Sb foram medidas usando um espectrômetro de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Série 9800, Shimadzu), nas condições anteriormente otimizadas.

A influência do tempo de lixiviação na S/E nas pastas de cimento foi investigada utilizando a solução de lixiviação TCLP 1311, seguindo os mesmos parâmetros do ensaio padrão, porém por um período de 28 dias. E o efeito do ambiente de lixiviação sobre a concentração de lixiviação de Fe, Ni, Sb e V também foi estudado. Foram utilizadas água doce, AD, (pH = 6,55) e água do mar natural, AM, (pH = 8,86). As amostras de água foram as mesmas utilizadas no estudo anterior que avaliou a lixiviação do Ecat puro (Capítulo 4).

Os métodos propostos para a análise espectrométrica utilizada (ICP OES) foram validados segundo normas estabelecidas pela IUPAC (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002) e a metodologia aplicada está descrita no Apêndice A.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Caracterização do cimento Portland Especial

A composição química do CPE está descrita na Tabela 17. O CPE é composto principalmente por CaO (65%) e SiO₂ (18%). Também foram encontrados em menores

quantidades Fe_2O_3 (4%), Ni (80 ppm) e Cr_2O_3 (71 ppm), que podem ser provenientes das escórias utilizadas no processo de produção do cimento, o que também foi observado no cimento G, no Capítulo 5.

Tabela 17 – Composição química do cimento CPE

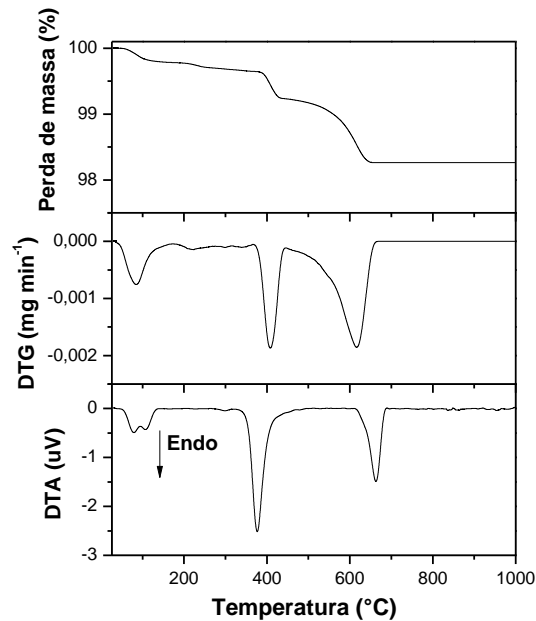
Componentes	Concentração (wt%)
SiO_2	18,50
Al_2O_3	3,55
TiO_2	0,28
P_2O_5	0,14
Na_2O	0,24
Fe_2O_3	4,01
MgO	2,86
CaO	64,97
K_2O	0,88
SO_3	4,20
Cr_2O_3^*	70,63
Ni*	80
Densidade (g cm^{-3})	3,195
Diâmetro médio da partícula (μm)	26,18

*Concentração em ppm.

Os cimentos apresentaram massa específica muito semelhantes, $3,195 \text{ g cm}^{-3}$ para o CPE e $3,140 \text{ g cm}^{-3}$ para o CPG (Capítulo 5). Porém apresentaram distribuições granulométricas diferentes. O CPE possui cerca de 90% de suas partículas com diâmetro inferior a $67,45 \mu\text{m}$, enquanto o CPG com diâmetro inferior a $42,07 \mu\text{m}$. E o diâmetro médio do CPE é $26,18 \mu\text{m}$ enquanto o diâmetro médio das partículas do CPG foi de $14,80 \mu\text{m}$.

O resultado da análise termogravimétrica do CPE (Figura 14) mostrou que o material tem boa estabilidade térmica, apresentando uma perda de massa total de aproximadamente 2%. As perdas de massa foram identificadas com auxílio da curva DTG sendo observadas três regiões de perda de massa. Na região de 25 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ tem-se perda de água livre e desidratação de gesso, etringita, silicato de cálcio hidratado e aluminatos; Entre 350 e $450 \text{ }^\circ\text{C}$, há perda atribuída à desidroxilação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e entre 450 e $650 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre perda devido à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) (DWECK; PINTO; BÜCHLER, 2008; TAYLOR, 1997). Cada um dos eventos observados através da TG e DTG correspondem a eventos de natureza endotérmica, confirmados na curva DTA. Esse resultado está em sintonia com o observado para o CPG (Capítulo 5).

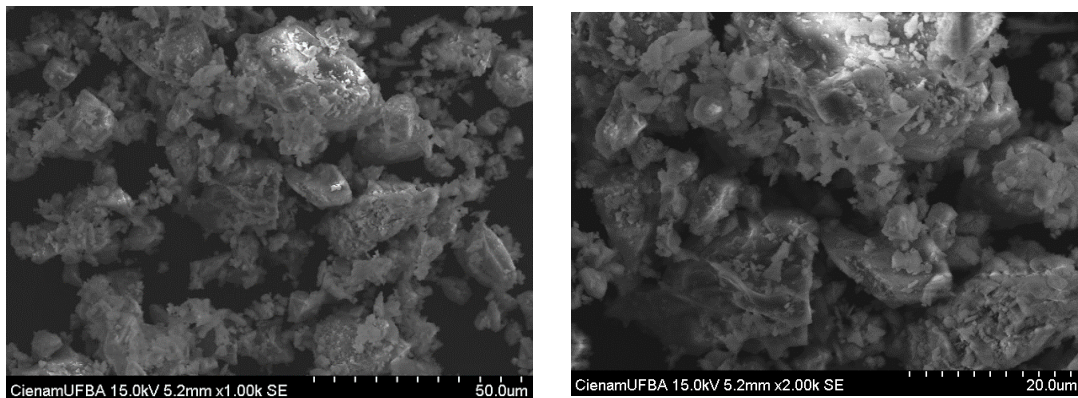
Figura 14 – Curvas TG, DTA e DTG do CPE em atmosfera de N₂



Fonte: A autora.

A análise morfológica do CPE foi realizada por MEV e as micrografias (Figuras 15a e b) mostraram que o CPE apresenta partículas irregulares de tamanho micrométrico conforme foi observado na análise granulométrica.

Figura 15 – Micrografias da amostra de cimento CPE. (a) (1,00 k), (b) (2,00 k)



(a)

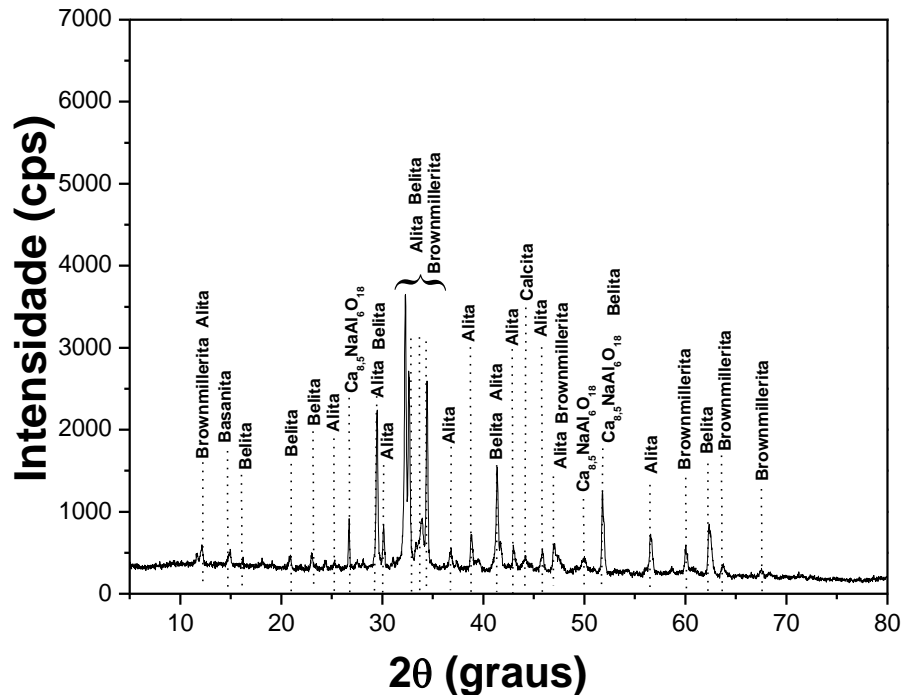
(b)

Fonte: A autora.

A Figura 16 mostra o difratograma do cimento e as fases identificadas a partir do uso do software *X'Pert HighScore™*. No difratograma do CPE anidro foi observada a predominância dos picos correspondentes a fases que compõem o cimento

Portland: alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (PDF# 01-085-1378) e belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (PDF# 01-086-0398 e PDF# 01-086-0399).

Figura 16 – Difratoograma da amostra de cimento CPE



Fonte: A autora.

Outras fases também foram identificadas: Basanita ($\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF # 01-081-1848), brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) (PDF # 01-071-0667), calcita (CaCO_3) (PDF # 01-083-0577), gipsita (PDF # 01-070-0982), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) (PDF # 01-070-0859 e PDF # 01-070-0839), óxido de cálcio (CaO) (PDF # 00-043-1001), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF # 00-004-0733), periclásio (MgO) (PDF # 00-045-0946), quartzo (SiO_2) (PDF # 00-033-1161) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (PDF # 01-075-1761).

6.3.2 Resultados dos ensaios de lixiviação de Fe, Ni, Sb e V das pastas contendo Ecat

As concentrações lixiviadas de V, Fe, Ni e Sb das pastas cimentícias contendo Ecat não puderam ser quantificadas por ICP-OES, por estarem abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado. As concentrações lixiviadas de Fe, Ni, Sb e V ficaram abaixo de 0,003; 0,003; 0,100 e 0,006 mg L^{-1} , respectivamente. Em vez disso, a eficiência da S/E dos elementos tóxicos pelo cimento foi avaliada como a

Taxa de Retenção (Ri%) do elemento "i" na pasta após a lixiviação, após análise por Fluorescência de raios-X, e a partir da Equação 12:

$$\text{Taxa de Retenção (R\%)} = \frac{\text{Concentração final do elemento}}{\text{Concentração inicial do elemento}} \times 100 \quad (12)$$

Os resultados da Tabela 18 indicam que o uso do aditivo antiespumante não desempenha nenhum papel significativo nas características de lixiviação (<5%). Dessa forma, os próximos experimentos foram realizados utilizando as amostras preparadas com aditivo, ou seja, as amostras REF e 15Ecat.

Tabela 18 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V nas pastas de cimento contendo 15% de Ecat após procedimento de TCLP 1311

Amostra	Fe (%)	Ni (%)	Sb (%)	V (%)
REF	91,8	91,0	ND	ND
15Ecat	94,3	90,8	73,6	95,5
REF-SA	91,7	89,0	ND	ND
15Ecat-SA	96,0	94,2	79,3	92,5

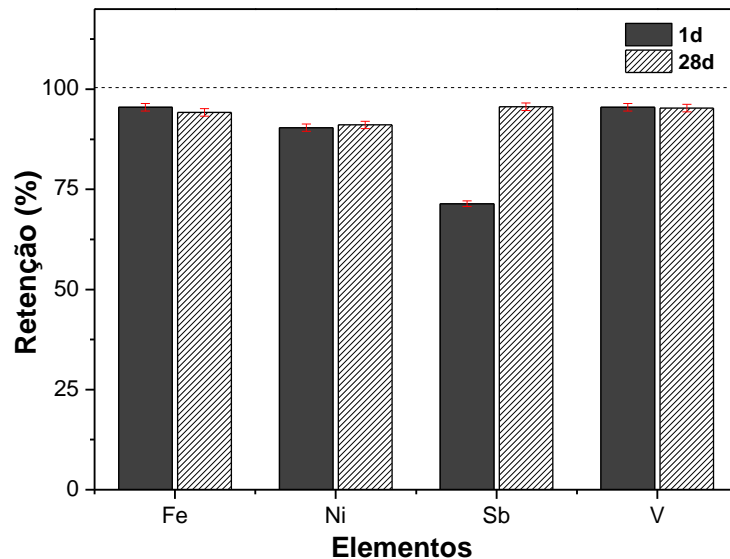
ND: não detectado.

Vários estudos têm mostrado que metais pesados podem ser fixados em estruturas cristalizadas como fases hidratadas de metal, hidróxidos de metal e compostos de metal de cálcio, ou ser imobilizados por aprisionamento físico na fase de cimento, silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (CHAABANE; MOUSSACEB; AÏT-MOKHTAR, 2017; GIERGICZNY; KRÓL, 2008). Os resultados aqui apresentados mostram que, em média, a porcentagem de retenção de Fe e Ni correspondeu a 94% e 91%, respectivamente, enquanto as quantidades retidas de V e Sb atingiram 96% e 74%. Esses valores indicam que a maior parte dos elementos tóxicos ficou retida na pasta de cimento.

A Figura 17 mostra a taxa de retenção (R%) dos elementos investigados da amostra 15Ecat, após lixiviação por 1 e 28 dias, nas condições da TCLP. Os resultados indicam que Fe, Ni e V foram solidificados/estabilizados após lixiviação de 1 dia. Ao contrário, a quantidade de Sb retida na pasta de cimento aumentou após 28 dias de lixiviação, sugerindo que algum mecanismo de estabilização de longo prazo poderia ter ocorrido por interações de espécies de Sb lixiviadas, principalmente como

o ânion antimoniato pentavalente ($[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$) com as fases hidratadas do cimento CPE. Esta suposição foi corroborada com a discussão anterior do efeito do pH na lixiviação de Sb do Ecat (Figura 9 no capítulo 4).

Figura 17 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V da pasta 15Ecat depois de 1 e 28 dias de lixiviação



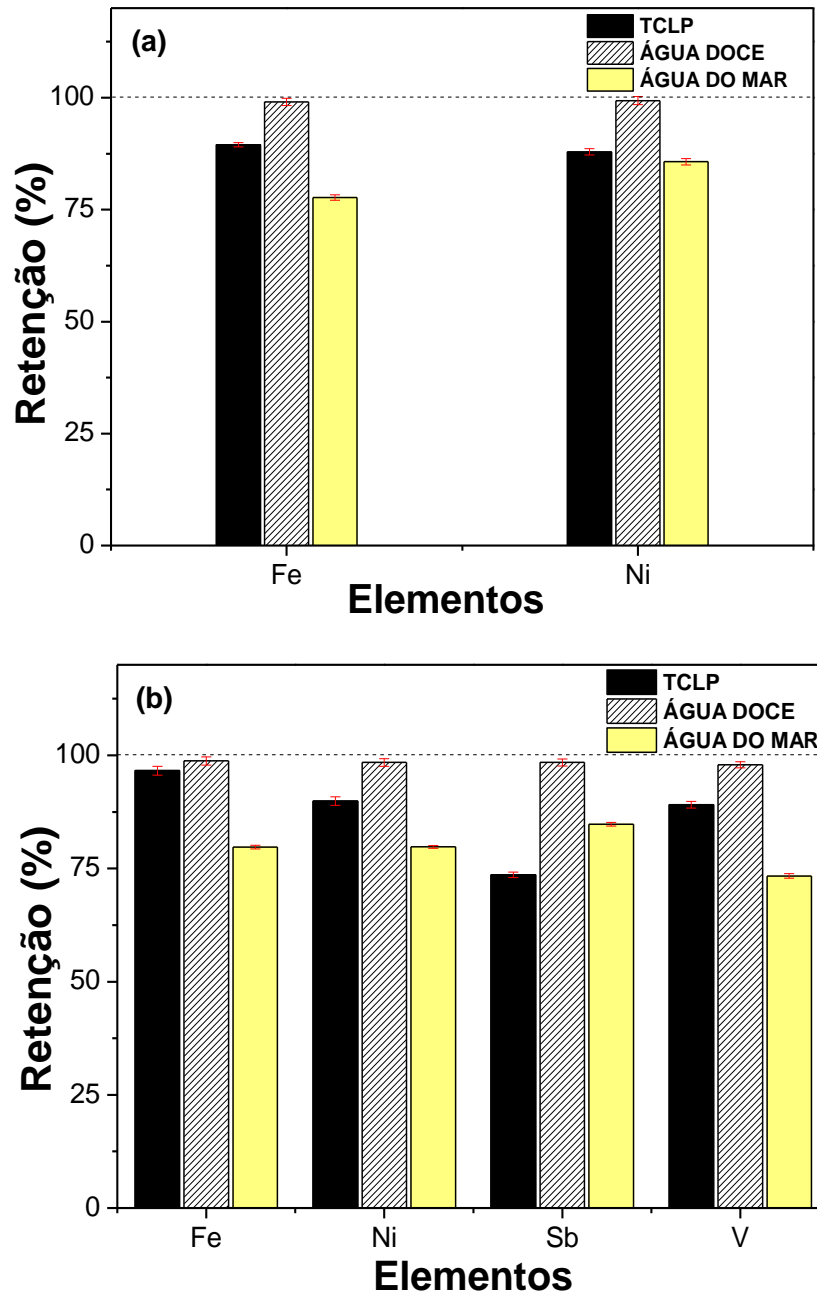
Fonte: A autora.

Em um estudo detalhado sobre os mecanismos de lixiviação de ânions antimoniato em pastas de cimento Portland hidratadas, Cornelis *et al.* (2012) relataram que em pastas hidratadas contendo baixa concentração total de Sb (<300 ppm), a lixiviação é controlada por uma combinação de formação de solução sólida com muitos minerais, como portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), minerais de aluminato de cálcio hidratado (AFm) e adsorção em silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Consequentemente, altos valores de pH e altas concentrações de cálcio são necessárias para permitir uma efetiva S/E. Por outro lado, a lixiviação do Sb é aumentada pela carbonatação, reação que reduz a disponibilidade de cálcio e que afeta diretamente as propriedades das pastas de cimento hidratadas (ENGELSEN *et al.*, 2009).

A lixiviação de metais em materiais residuais está intimamente relacionada ao ambiente de lixiviação (LU *et al.*, 2016), de modo que a taxa de retenção (R%) de metais em diferentes soluções de lixiviação é uma indicação alternativa da eficácia da solidificação/estabilização (S/E) dos elementos tóxicos do Ecat nas pastas de cimento.

Assim, R% dos elementos investigados nas pastas de cimento são apresentados nas Figuras 18a e b após a lixiviação em água do mar e água doce, e são comparados com o método TCLP.

Figura 18 – Taxa de retenção (R%) de Fe, Ni, Sb e V nas amostras: REF (a) e 15Ecat (b) em água doce (AD) e em água do mar (AM), em comparação com o experimento TCLP 1311



Fonte: A autora.

A taxa de retenção dos elementos investigados foi maior em água doce do que em água do mar ou em condições de TCLP, seja para a pasta de referência (REF) ou

para a pasta contendo 15% de Ecat (15Ecat), podendo estar relacionada ao pH do ambiente de lixiviação. Em ambientes ácidos e levemente ácidos, os óxidos básicos do cimento, como CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, reagem rapidamente, neutralizando a solução e elevando o pH.

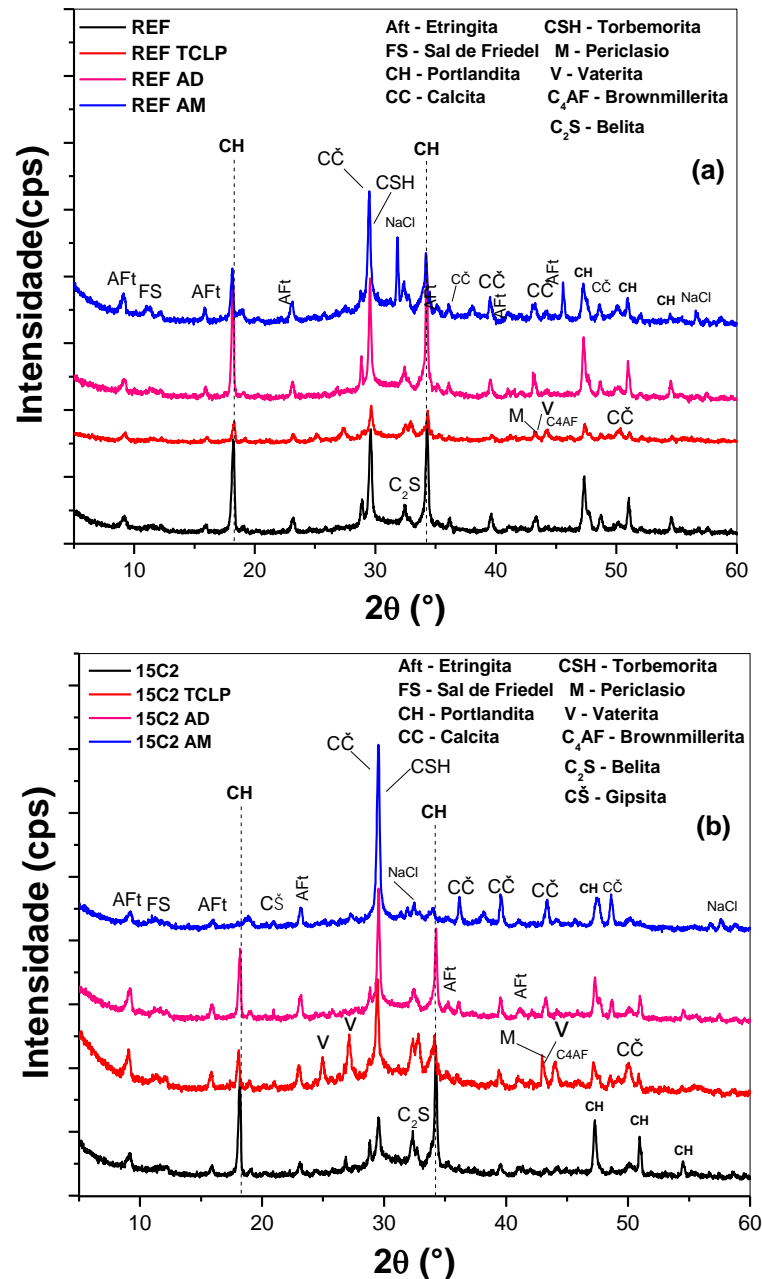
Du *et al.* (2014) relataram que o efeito do pH na faixa de 4-7 é menor, de modo que a característica básica do cimento impedia a lixiviação dos metais da pasta de cimento, mas a lixiviação é significativamente aumentada em pH = 2,0. Assim, a lixiviação de um metal em uma pasta de cimento pode estar relacionada ao pH do ambiente de lixiviação, mas também depende da estabilidade dos produtos formados com as fases de hidratação do cimento.

As interações pronunciadas das espécies [Sb(OH)₆]⁻ com fases de aluminato de cálcio hidratado formam soluções sólidas, como o chamado antimonato-AFm (Ca₄Al₂[Sb(OH)₆]₂(OH)₁₂.3H₂O) (CORNELIS *et al.*, 2012). Vanádio, como [VO₄]³⁻, pode substituir ânions de sulfato em etringita ou pode ser adsorvido por fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como uma variedade de oxiânions em pH alcalino (ĐUROKOVIĆ; MATKOVIC-CALOGOVIĆ; JANOTKA, 2019; VOLLPRACHT; BRAMESHUBER, 2016). O níquel está presente principalmente como hidróxidos em ambiente fortemente alcalino, e eles se tornam imobilizados ou misturados com as fases silicato de cálcio hidratado (DAI *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2016; ROY; STEGEMANN, 2017).

Dentre os elementos investigados, apenas Fe e Ni foram observados na amostra de referência (REF), uma vez que o cimento CPE não continha V e Sb. Os resultados de R% também indicam que a S/E foi menos eficaz na água do mar devido ao ataque das pastas de cimento por sais como NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂ e KCl, geralmente presentes na água do mar. Esses dados são importante para a construção de instalações no mar, como pontes e poços de petróleo.

Para investigar como a lixiviação em diferentes ambientes afetou a estrutura e composição mineralógica das pastas de cimento, os padrões de DRX das amostras antes e depois da lixiviação são apresentados nas Figuras 19a e b e as fases mineralógicas observadas são detalhadas na Tabela 19.

Figura 19 – Difratogramas de pastas de cimento CPE antes e depois da lixiviação em água doce (AD) e em água do mar (AM), em comparação com o experimento TCLP 1311. (a) REF (b) 15Ecat



Fonte: A autora.

Os resultados da Figura 19 e da Tabela 19 indicam que as pastas são compostas principalmente por fases de hidratação do cimento, como hidróxido de cálcio (Portlandita) e silicato de cálcio hidratado (Tobermorita – C-S-H), além de fases anidras não reagidas, como a belita ou silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) e polimorfos. Também é evidente que a composição mineralógica das pastas de cimento mudou após a lixiviação em diferentes ambientes. Por exemplo, conforme mostrado na Figura

19, a intensidade do pico de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) diminuiu significativamente após a lixiviação em solução ácida (TCLP) e na água do mar, mas diminuiu apenas ligeiramente em água doce. A Figura 19 e a Tabela 19 mostram que o principal produto da decomposição da Portlandita em pastas imersas em água doce foi a calcita (CČ). Por outro lado, a lixiviação com água do mar e solução de TCLP resultou em novas fases cristalinas.

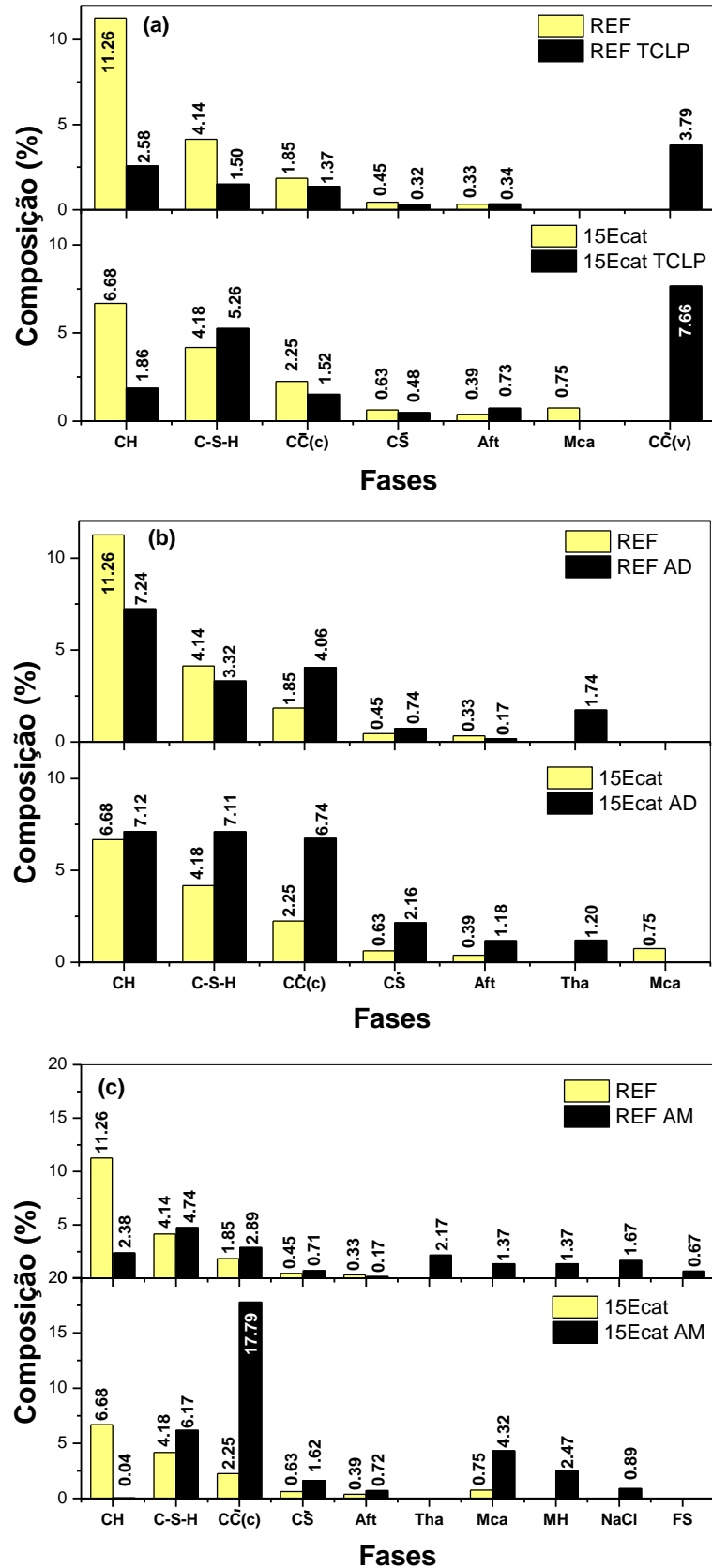
Tabela 19 – Fases mineralógicas das pastas REF e 15Ecat dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 19

Fase	Estrutura	#ICSD
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	15471
Tobermorita (C-S-H)	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	87698
Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	154399 251756
Monosulfoaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot [\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	165511
Thaumasita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	31247
Monocarbuoaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{CO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	59327
Calcita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	79673
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	151692
Periclasio	MgO	9863
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	31335
Alita	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	94742
Belita α	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	81097
Belita β	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	79550
Brownmillerita	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_4$	9197
Katoita	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{7.6}(\text{SiO}_4)_{1.1}$	202316
Vaterita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	27827
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	31053
Halita	NaCl	*
Sal de Friedel	$(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaCl}_2)(\text{H}_2\text{O})_{10}$	88617

*COD:1000041

Para melhor avaliar isso, a quantificação das fases mineralógicas foi realizada usando o refinamento Rietveld dos difratogramas. Os resultados apresentados na Figura 20 foram corrigidos usando a quantidade de fases amorfas (ACn) (MITTEMEIJER; SCARDI, 2003). Os valores de GOF (*goodness of fit*), o difratograma calculado, o resíduo e o background são apresentados no Apêndice B. χ^2 é a soma dos desvios quadrados entre os valores observados e calculados em cada ponto do difratograma e, segundo Abu *et al.* (2004), o refinamento é aceitável se $1,0 < \chi^2 < 2,0$, conforme foi observado neste estudo.

Figura 20 – Composição mineralógica das pastas de cimento antes e depois da lixiviação: (a) na solução TCLP, (b) em água doce e (c) na água do mar. Portlandita (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), calcita (CC(c)), gipsita (CS), etringita (Aft), taumasita (Tha), monocarboaluminato (Mca), brucita (MH), halita (NaCl), sal de Friedel (FS) e vaterita (CC(v))



A erosão das pastas de cimento foi muito menos significativa em água doce (AD) do que em solução ácida (solução TCLP) ou em água do mar (AM), corroborando com os resultados de R%. Entretanto, o aumento da quantidade de gipsita, taumasita, etringita e calcita indicou a degradação das pastas de cimento após a lixiviação em água doce. O aumento inesperado dos conteúdos de Portlandita e C-S-H em 15Ecat após a lixiviação em AM foi interpretado como uma hidratação tardia da amostra contendo Ecat, após a moagem da pasta (SHAH *et al.*, 2018). Além disso, o conteúdo aumentado de calcita em 15Ecat foi atribuído à carbonatação das fases aluminossilicato de cálcio hidratado e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) não cristalinas formadas a partir de Ecat.

O efeito da solução de lixiviação de TCLP na microestrutura foi semelhante para ambas as pastas, REF e 15Ecat, mas o teor de tobermorita aumentou em 15Ecat, conforme observado após a lixiviação em água doce. A principal característica das amostras após a lixiviação de TCLP foi a presença de vaterita (V) um polimorfo de carbonato de cálcio menos estável, geralmente formado a partir do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) com menores razões Ca/Si e dos íons acetato (CH_3COO^-) da solução de lixiviação TCLP.

Um consumo mais significativo das fases hidratadas do cimento, como Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), foi observado nas amostras lixiviadas em água do mar, além da presença das novas fases, halita e sal de Friedel. Uma variedade de íons de água do mar potencialmente agressivos, como os íons $[\text{SO}_4]^{2-}$, Cl^- , Mg^{2+} e $[\text{CO}_3]^{2-}$, competem entre si para reagir com produtos de hidratação do cimento, como o hidróxido de cálcio, formando fases como etringita, calcita, gipsita e brucita (DE WEERDT; LOTHENBACH; GEIKER, 2019). Além disso, as reações de carbonatação foram potencializadas devido ao CO_2 absorvido na água do mar, aumentando os teores de calcita e monocarboaluminato na pasta lixiviada.

A Brucita foi observada, tanto para a amostra REF ou amostra 15Ecat, e um aumento do teor de Mg foi confirmado por FRX nas amostras expostas na água do mar (Tabela 20). Os íons de cloreto podem ser incorporados em hidratos de cloroaluminato de cálcio, como o sal de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou sais de Kuzel ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot [\text{Cl}_{0.50}(\text{SO}_4)_{0.25} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$) (DE WEERDT; JUSTNES; GEIKER, 2014). Em amostras lixiviadas em água do mar, as fases de halita (NaCl) e sal de Friedel foram observadas, mas nenhum sal de Kuzel foi observado.

Tabela 20 – Quantificação dos macroelementos nas pastas REF e 15Ecat antes e depois da lixiviação em diferentes ambientes

Componente (%)	REF				15Ecat			
	Antes	TCLP	AD	AM	Antes	TCLP	AD	AM
Al ₂ O ₃	3,19	3,77	3,41	2,45	6,01	6,33	6,03	4,53
CaO	66,2	61,39	65,77	49,51	61,08	58,31	60,48	47,2
Fe ₂ O ₃	4,01	3,58	3,99	3,38	3,73	3,65	3,72	3,20
MgO	2,29	2,97	2,55	13,3	2,37	2,49	2,53	12,59
SiO ₂	19,41	23,26	20,24	15,36	21,72	23,83	22,39	17,13
SO ₃	3,04	3,43	3,15	4,41	3,01	3,12	3,00	4,50

*(Óxidos)

Por outro lado, alterações na composição mineralógica mais significativas após exposição aos diferentes ambientes aquosos foram observadas na pasta 15Ecat, e foram relacionadas à presença do Ecat na amostra. Geralmente, as concentrações de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) diminuíram significativamente e as de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e calcita aumentaram. A concentração das fases amorfas diminuiu, em oposição à tendência observada para as pastas REF, e isso pode ser devido às reações tardias das fases do cimento anidro com a sílica contida no Ecat.

A presença de halita e sal de Friedel também confirmou a erosão química do cimento na água do mar, mas a quantidade dessas fases foi muito menor na pasta contendo Ecat do que na pasta de referência REF, sugerindo que Ecat forneceu alguma resistência aos sais presentes na água do mar (LIU *et al.*, 2012; SANTHANAM, 2011). Apesar dos maiores teores das fases calcita, gesso e monocarboaluminato, a taumasita não foi observada no 15Ecat após a lixiviação da água do mar, e sabe-se que a taumasita tem um efeito mais prejudicial do que a etringita, diminuindo a resistência do concreto endurecido ou argamassa (COLLEPARDI, 1999).

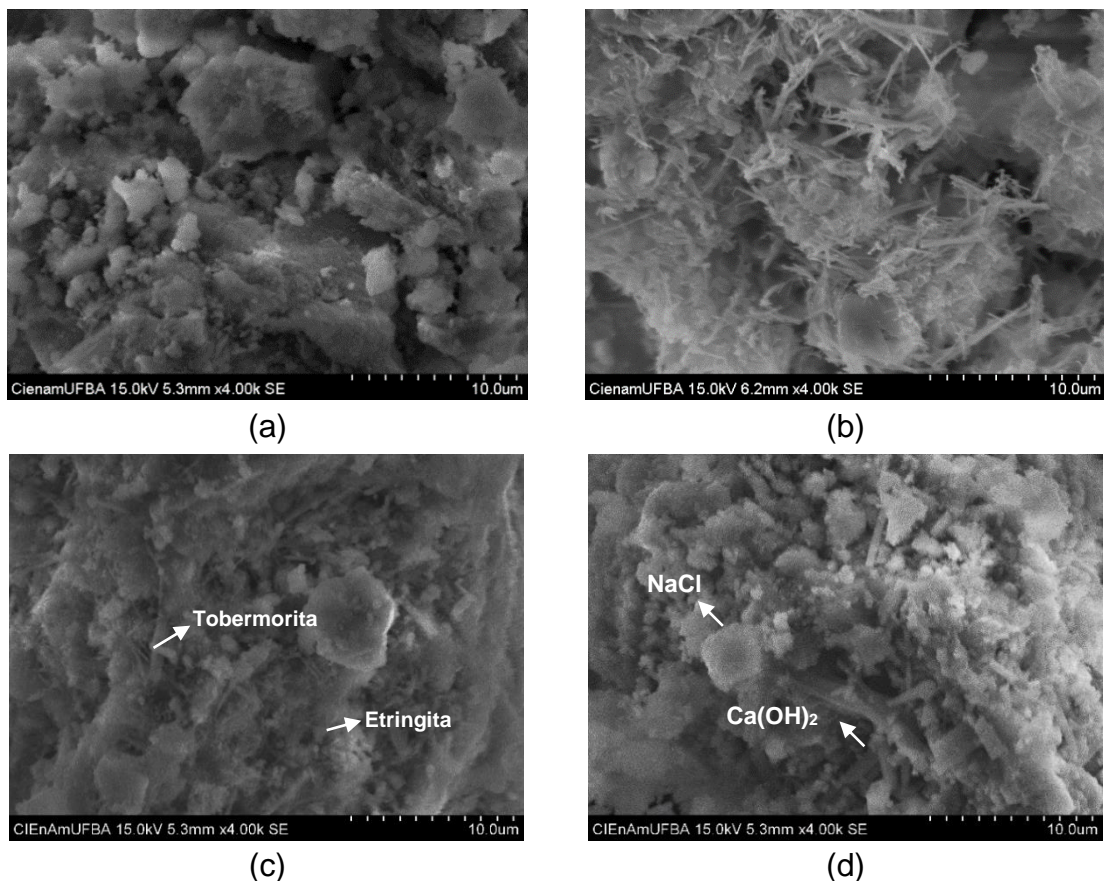
A quantidade excessiva de calcita na pasta 15Ecat após a lixiviação em água do mar (~18%) foi maior do que a quantidade estequiométrica calculada para a conversão total de Portlandita (8,8%). Portanto, a formação adicional de calcita e de outras fases, como aluminato de cálcio hidratado, alumínio silicato de cálcio hidratado e silicato de cálcio hidratado não cristalino, deve ter ocorrido, antes ou durante o processo de lixiviação. Esta suposição foi confirmada pela quantificação dos principais elementos nas pastas de cimento, antes e depois da lixiviação, conforme mostrado na Tabela 20. Apesar do teor de Portlandita muito mais baixo e do teor de calcita muito

mais alto em 15Ecat do que em REF após a lixiviação em água do mar, a diminuição dos teores de Ca foi em torno de 21% para o 15Ecat e 25% para a REF (Tabela 20). Esse fato indica ainda que o hidróxido de cálcio foi mais convertido em outras fases do que lixiviado da amostra 15Ecat.

Assim, a S/E de Fe, Ni, V e Sb na pasta de cimento contendo Ecat foi influenciada pelas diferentes propriedades químicas, estabilidade dos produtos formados com as fases de hidratação do cimento antes e durante o processo de lixiviação e pela erosão da pasta exposta aos ambientes de lixiviação. Os resultados sugeriram que o Ecat proporcionou diferentes mudanças mineralógicas e mecanismos que contribuíram para limitar a erosão pelos sais da água do mar. Por outro lado, o cimento CPE proporcionou mecanismos de S/E eficientes para fixar os elementos tóxicos do Ecat, consequentemente limitando os riscos ambientais causados pela lixiviação de Fe, Ni, V e Sb do Ecat.

Foram obtidas imagens, por MEV, da pasta 15Ecat antes e depois da lixiviação nos diferentes ambientes, as micrografias são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Micrografias das amostras antes e após lixiviação em diferentes ambientes (a) 15Ecat antes; (b) 15Ecat TCLP 1311; (c) 15Ecat AD; (d) 15Ecat AM



A micrografia da amostra após lixiviação em água doce (Figura 21c) mostra alguns cristais que podem ser atribuídos à fase etringita e também de tobermorita. Além disso, é possível observar uma semelhança com a amostra antes da lixiviação, confirmando um ataque menos agressivo comparado os outros ambientes. Após a lixiviação em água do mar, no entanto, grandes hastas cristalinas, que podem ser atribuídas a placas de hidróxido de cálcio, foram observadas, além de aglomerados brancos que podem ser atribuídos a cristalização de NaCl na pasta (BROWN; DOERR, 2000; LU *et al.*, 2016). Após a lixiviação TCLP 1311 foi observado o aparecimento de fibras, essa morfologia é característica da fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e etringita (MEHTA; MONTEIRO, 2014; LIU *et al.*, 2018).

6.4 CONCLUSÃO

As concentrações lixiviadas de V, Fe, Ni e Sb da pasta de cimento contendo 15% de Ecat não puderam ser quantificadas, pois estão abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado, mas esses valores estão bem abaixo dos limites estabelecidos pelos critérios da TCLP 1311 (USEPA, 1992) e pela resolução do CONAMA n° 396 de 2008 (BRASIL, 2008).

A quantidade retida desses elementos foi de 74, 91, 94 e 95%, para Sb, Ni, V e Fe, respectivamente. Além disso, os teores de Fe, Ni e V foram imobilizados na pasta de cimento após a lixiviação de 1 dia, enquanto o conteúdo de Sb na pasta de cimento aumentou após a lixiviação de 28 dias, sugerindo que algum mecanismo de estabilização de longo prazo ocorreu devido às interações de espécies de Sb lixiviadas com as fases hidratadas do cimento CPE.

Os mecanismos de Solidificação/Estabilização (S/E) foram menos eficazes em água do mar do que em água doce ou em condições de TCLP. Esse comportamento foi atribuído ao ataque à pasta de cimento, por sais como NaCl, MgCl₂, CaCl₂ e KCl, geralmente presentes na água do mar. Apesar disso, as taxas de retenção de Fe, Ni, V e Sb variaram entre 73 e 85% após a lixiviação na água do mar. Os resultados também indicam que o Ecat proporciona diferentes reações com os produtos de hidratação do cimento e com os íons da água do mar, que podem melhorar as propriedades da pasta de cimento.

Os resultados indicaram que o S/E de Ecat na pasta de cimento foi eficiente o suficiente para evitar a lixiviação excessiva dos elementos perigosos de Ecat em solução ácida (TCLP), água doce e água do mar natural. Indicando ainda, que essas pastas de cimento podem ser utilizadas sem causar danos ao meio aquático.

CAPÍTULO 7 – LIXIVIAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE PASTAS DE CIMENTO

7.1 INTRODUÇÃO

O consumo de cimento pode ser considerado um indicador do aquecimento da economia de um país. O cimento Portland é o principal material de construção e os mercados emergentes, especialmente China, Índia e Brasil, representam cerca de 90% do mercado mundial de cimento. No Brasil, a capacidade instalada calculada já ultrapassava os 102 milhões de toneladas por ano, mas em 2019 as vendas de cimento alcançaram 54,3 milhões de toneladas, ou seja, uma ociosidade de 47,2%, devido à crise econômica (SNIC, 2019).

Por outro lado, as questões da sustentabilidade se tornam cada vez mais definidoras da economia e da sociedade, de modo que a geração e destinação de resíduos passaram a constituir um dos maiores desafios atuais. O coprocessamento de resíduos na indústria cimenteira é uma alternativa vantajosa tanto em relação ao aproveitamento energético, quanto à substituição de matérias primas. E vem sendo utilizado há várias décadas nos países desenvolvidos (LU *et al.*, 2016). O processo de solidificação/estabilização (S/E) imobiliza contaminantes de diversos tipos de resíduos e o cimento é amplamente utilizado nessa técnica por ser um ligante econômico, (PARIA; YUET, 2006; WANG *et al.*, 2018).

A indústria brasileira de cimento, desde o final dos anos 90, coloca seus fornos à disposição de diversos setores para a eliminação de resíduos industriais. Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland, os fornos de cimento coprocessam resíduos de diversas indústrias, principalmente dos setores químico, petroquímico, metalúrgico, alumínio, pneumático, automobilístico e de papel e celulose. Durante o coprocessamento de resíduos perigosos em fornos de cimento, metais presentes nos resíduos podem ser agregados ao produto final. Trezza e Scian (2007) observaram que, com base no balanço de massa de metais, durante a queima do cimento no forno, a maioria dos metais nos resíduos pode ser transportada para o clínquer no cimento.

Entre os elementos contaminantes encontrados em cimentos e compostos de cimento, o cromo é o mais estudado (BODAGHPOUR; BIGLARI; AHMADI, 2012; EŠTOKOVÁ *et al.*, 2012; ISIKLI *et al.*, 2003; MATOS; NÓBREGA, 2009; ŠČANČAR *et al.*, 2005; SINYOUNG *et al.*, 2011; YAMAGUCHI *et al.*, 2006). O cromo é um

oligoelemento não volátil, indelével das matérias primas utilizadas na produção de clínquer de cimento, tais como argila, calcário e aditivos de ferro em particular.

No entanto, a mobilização de metais contidos nos resíduos para o solo e corpos d'água é um problema crescente, principalmente quando o concreto produzido com estes cimentos é utilizado para a construção de instalações cada vez mais comuns e necessárias à vida moderna, como pontes, portos e poços (STAFFORD *et al.*, 2015).

O cromo existe em vários estados de oxidação (por exemplo, di, tri, penta e hexavalente), sendo os estados metálico (Cr^0), trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI) os estados mais comuns e, portanto, os mais prevalentes encontrados no ambiente e em ambientes industriais (ZHITKOVICH, 2011). O Cr(III) de ocorrência natural não é inicialmente prejudicial, pois é quimicamente estável. Somente em altas temperaturas encontradas em fornos rotativos de cimento, o cromo trivalente inerte oxida para formar cromo hexavalente reativo (ROSKOVIC *et al.*, 2011). O Cr(VI) foi classificado como carcinógeno humano pela Agência de Proteção Ambiental norte americana (USEPA, 1998).

A Norma Brasileira e a Norma Norte Americana não definem limites para a presença do cromo no cimento. Porém, há uma Diretiva Europeia 2003/53/EC que limita o uso de cimento e produtos de cimento que contêm mais de 2 mg kg^{-1} de Cr(VI) solúvel, quando hidratado. Por outro lado, a toxicidade desta espécie e a crescente prática do coprocessamento de resíduos em fornos de cimento, chamam atenção para a importância da existência de normas que definam um limite da presença deste e de outros contaminantes no cimento produzido.

A imobilização de Cr, Ni e Fe em um cimento Portland foi investigada nesta etapa do trabalho, visando avaliar o potencial risco de contaminação de corpos de água doce e água salina. Atentando para o potencial tóxico do Cr(VI) , a especiação do Cr lixiviado foi estimada.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O cimento Portland especial (CPE) foi utilizado para os estudos deste capítulo. As caracterizações térmicas, estrutural e morfológica deste cimento já foram apresentadas no Capítulo 6 e, por esta razão, não serão reapresentados aqui.

7.2.1 Determinação de cromo total nas amostras de cimento anidro

A análise de Fluorescência de Raios X foi utilizada para a determinação de cromo total na amostra de cimento CPE anidro. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 40 °C, por 24 horas. Após secagem e arrefecimento em dessecador, pastilhas foram moldadas, com auxílio de uma prensa hidráulica aplicando tensão de 1,5Mpa. Para cada pastilha, foram utilizados 4,00 g de cimento anidro. A análise foi feita em quadruplicata.

Foi utilizada uma curva analítica, construída com os óxidos majoritários que compõem o cimento (CaO 65% e SiO₂ 18%), para que a composição dos padrões pudesse se aproximar ao máximo da composição global da amostra e evitar a interferência de matriz (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Para a preparação da curva foram utilizados cadinhos de porcelana, previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% (v/v).

Nos cadinhos, com auxílio de uma balança analítica, foram pesados 2,34 g hidróxido de cálcio (CRQ), 0,66 g de óxido de silício (AEROSIL®), à essa mistura seca foram adicionados volumes diferentes de uma solução padrão de cromo (1000 ppm) (Specsol). Utilizou-se 2 mL de água ultrapura para a formação de uma pasta homogênea, que em seguida foi seca em uma mufla à 180 °C por 30 minutos, para retirada de toda água. Após secagem e arrefecimento em dessecador, foram moldadas pastilhas, com auxílio de uma prensa hidráulica aplicando tensão de 1,5Mpa, de cada ponto da curva analítica. A faixa de concentração utilizada foi de 0 a 120 ppm de Cr e o $R^2 = 0,9912$.

7.2.2 Especificação e determinação de Cr(VI) em amostras de cimento anidro

As medidas espectroscópicas de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) baseiam-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro. A região do ultravioleta é considerada entre 200 – 400 nm e a região do visível entre 400 – 800 nm. A técnica consiste em passar luz pela amostra e medir a fração de luz que é absorvida, que é descrita pela lei de Lambert-Beer. A lei afirma que a absorbância é dependente do percurso da luz

através da amostra (caminho óptico), da absorvidade molar do material e da concentração das espécies absorventes (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O Cr(VI) pode ser determinado por essa técnica, utilizando o método da difenilcarbazida, com limite de detecção de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. O método baseia-se na reação do reagente difenilcarbazida em meio ácido, produzindo uma coloração violeta muito forte, levando a uma alta sensibilidade do método. A reação é rápida, seletiva e o ligante, sob condições ácidas, reage pouco com outros metais (MATOS; NOBREGA, 2009; SANCHEZ-HACHAIR; HOFMANN, 2018; WRÓBEL *et al.*, 1997).

Um espectrofotômetro UV-Visível, modelo UVmini-1240, (Shimadzu, Japão) equipado com cubeta de vidro borossilicato com 10 mm de caminho ótico, foi utilizado para as determinações de Cr(VI) a partir das medidas de absorbância. O comprimento de onda empregado nas determinações foi de 540 nm. Para quantificar Cr(VI) em solução foi utilizado o método colorimétrico com o complexo 1,5-difenilcarbazida, que é um método padrão de determinação de Cr(VI) (ASTM, 2017).

Curvas analíticas foram preparadas a partir de diluições sucessivas de uma solução estoque padrão de 1000 ppm de Cr(VI). A solução estoque padrão foi preparada a partir da dissolução de dicromato de potássio p.a. (Vetec), previamente seco em estufa, em água ultra pura (SANCHEZ-HACHAIR; HOFMANN, 2018). Para cada ponto da curva, o pH foi ajustado para 1 com solução de ácido sulfúrico 10% e para a reação colorimétrica foi adicionada uma solução ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) de 1,5-difenilcarbazida (Carlos Erba) em acetona (Neon) e ácido sulfúrico 10% (Neon).

Para a extração do Cr(VI) nas amostras de cimento, 200 mg de cimento foram pesados em cadinhos de porcelana, com auxílio de uma balança analítica, e então foram adicionados 10 mL de solução extratora $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Anidrol). A mistura foi tampada e mantida por 10 minutos sob ebulição em banho de areia, resfriada à temperatura ambiente e transferida para um tubo Falcon® de 50 mL (MATOS; NOBREGA, 2009; PANICHEV; MANDIWANA; FOUKARIDIS, 2003; POTGIETER *et al.*, 2003). A mistura foi centrifugada por 5 minutos. Em seguida, uma alíquota de 5 mL da fração líquida foi retirada e transferida para outro tubo Falcon® de 50 mL. O pH foi ajustado para $\text{pH} = 1$, com solução de ácido sulfúrico 10%, e 1 mL de solução de 1,5-difenilcarbazida ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado para a reação colorimétrica. A amostra foi diluída para um volume final de 11 mL. O experimento foi realizado em triplicata.

7.2.3 Especificação e determinação de Cr(VI) em pasta de cimento segundo o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10

Para a determinação de Cr(VI) solúvel em água foi utilizado o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10 – *Methods of testing cement - Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement* (EN, 2016).

Foi levada a agitação mecânica, uma mistura da mesma quantidade da pasta REF e de água ultrapura (5 g de pasta pulverizada e 5 mL de água ultrapura), durante 15 minutos em temperatura ambiente. Após agitação a fração líquida foi separada por filtração a vácuo, utilizando-se papel de filtro quantitativo (UNIFIL). O filtrado obtido teve seu pH ajustado para pH = 1, com solução de ácido sulfúrico 10%, e o volume ajustado para 11 mL. A determinação do cromo (VI) foi baseada na reação do cromo hexavalente com difenilcarbazida. O experimento foi realizado em triplicata.

7.2.4 Estudo de lixiviação em diferentes ambientes

A pasta de cimento REF, curada por 91 dias, cuja preparação foi descrita no item 6.1.1 do Capítulo 6, foi tomada como referência para os estudos de lixiviação, por sua vez realizados conforme descrito no Capítulo 5, item 5.2.2 desta tese. Os estudos foram inicialmente conduzidos em água doce, água do mar natural e nas condições estabelecidas pela TCLP 1311 (USEPA, 1992), tomados como referência para os estudos de contaminação ambiental.

7.2.5 Procedimento de determinação de Cr total e especificação de Cr(VI) no lixiviado utilizando o método da difenilcarbazida

Após os ensaios de lixiviação, já descritos anteriormente no Tópico 5, item 5.2.2 desta tese, alíquotas do lixiviado da pasta REF, obtidas utilizando a norma TCLP 1311 (USEPA, 1992), água potável e água do mar, foram recolhidas para a determinação de Cr total utilizando um procedimento de oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

Em 20 mL de cada amostra foram adicionadas 5 gotas de uma solução de permanganato de potássio (4% m/v). A solução foi levada a ebulição por 2 minutos. O excesso de KMnO_4 foi reduzido pela adição de 1 mL de azida de sódio (0,5% m/v). A

solução continuou a ebulir suavemente por mais 1 minuto. Após o resfriamento, o pH foi medido e ajustado para o pH = 1, com uma solução de ácido sulfúrico (0,1 mol L⁻¹). À uma alíquota de 10 mL da amostra foi adicionado 1 mL da solução de difenilcarbazida e o sistema foi deixado em repouso por 5 min para o desenvolvimento total da cor (MONTEIRO *et al.*, 2001). Uma porção apropriada foi coletada e a absorvância foi medida a 540 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível, modelo UVmini-1240, (Shimadzu, Japão) equipado com cubeta de vidro borossilicato com 10 mm de caminho ótico. O experimento foi realizado em triplicata.

Foi determinada a concentração de Cr(VI) no lixiviado da pasta REF obtido utilizando a norma TCLP 1311 (USEPA, 1992), água potável e água do mar. Uma alíquota do lixiviado teve seu pH ajustado para pH = 1, com solução de ácido sulfúrico 10%, e a determinação do Cr(VI) foi baseada na reação do cromo hexavalente com difenilcarbazida. A absorvância foi medida a 540 nm, utilizando-se UV-Visível, modelo UVmini-1240, (Shimadzu, Japão) equipado com cubeta de vidro borossilicato com 10 mm de caminho ótico. O experimento foi realizado em triplicata.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Análise de Cr total e especiação de Cr(VI) em amostra de cimento

A partir da análise de FRX foi possível obter a concentração de Cr total na amostra de cimento utilizada. A concentração de Cr total no cimento CPE foi de 48,70±4,40 mg kg⁻¹. Os resultados foram obtidos com intervalo de confiança de 95%. A Norma Brasileira ABNT NBR 9831 – Cimento Portland para poços petrolíferos — Requisitos e métodos de ensaio (ABNT, 2018) e a norma norte americana API RP 10A – *Specification for Cements and Materials for Well Cementing* não definem limites para a presença deste elemento no cimento (API, 2009).

Matos e Nóbrega (2006) encontraram em amostras de cimento Portland comum quantidades de Cr total que variam de 68,7 a 94,8 mg kg⁻¹. Yu *et al.* (2005) avaliaram dois tipos de cimento e quantificaram 60 mg kg⁻¹ de Cr total em um cimento Portland tipo B comercial (que utiliza escória de alto forno) e 80 mg kg⁻¹ de Cr total em um cimento Portland comum. Concentrações muito maiores de Cr total foram encontradas

por Ešťoková *et al.* (2012) nos quatro tipos de cimento que avaliaram. As concentrações quantificadas variaram de 178,5 a 257,3 mg kg⁻¹.

Uma explicação para a presença do cromo no cimento, além do coprocessamento de resíduos na sua produção, é a utilização de muitas fontes de óxidos de cálcio, alumínio, silício e ferro na produção do clínquer. O cromo pode estar presente nestas cargas. Em média, 16 mg kg⁻¹ de Cr são encontrados em calcário e 100 mg kg⁻¹ em argila. Cerca de 80 ppm de Cr são encontrados em carvão e 50 ppm em óleos, que são os combustíveis usados em fornos rotativos de cimento. O uso de bauxita como fonte de alumina também pode aumentar a quantidade de cromo no produto final (BODAGHPOUR; BIGLARI JOOB; AHMADIB, 2012).

Nesse processo de produção, cerca de 93% do cromo total fornecido ao forno é transferido para o clínquer, que pode ser incorporado como óxido de cromo (III) (Cr₂O₃) e pode ser distribuído em belita ((CaO)₂SiO₂), ferrita ((CaO)₄Al₂O₃Fe₂O₃), alita ((CaO)₃SiO₂) e no aluminato de cálcio ((CaO)₃Al₂O₃) (BARROS; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). Isso ratifica a importância das resoluções ambientais definirem uma concentração máxima permitida deste elemento nos cimentos.

Baseando-se na literatura, a quantidade de Cr total encontrado em amostras de cimento varia muito, porém o cimento utilizado neste estudo apresentou menos Cr total quando comparado a estudos feitos por outros autores. O tipo de cimento utilizado no estudo pode explicar isso. Na produção do CPE, segundo a ABNT NBR 9831:2020, a única adição permitida durante a moagem do clínquer é a de sulfato de cálcio (ABNT, 2020).

Após a quantificação do Cr total na amostra de cimento utilizada neste estudo, foi realizado o procedimento de extração e especiação de Cr(VI). A concentração de Cr(VI) quantificada no CPE anidro foi 9,60±1,70 mg kg⁻¹. Os resultados foram obtidos com intervalo de confiança de 95%. Estes valores correspondem a uma razão Cr(VI)/Cr(total) = 0,197, ou seja 19,7%.

Analisando cimentos Portland comuns, Matos e Nóbrega (2006) quantificaram concentrações de Cr(VI) que variaram de 6,1 a 12,7 mg kg⁻¹. Estudando outro tipo de cimento, Erdem, Güngörmüş e Kiliñarslan (2016) quantificaram 17,19 mg kg⁻¹ de Cr(VI). O cimento utilizado no estudo foi o cimento Portland do tipo EN 197-1 CEM I 42,5R, que tem grande quantidade de clínquer em comparação a outros tipos de cimentos. Esse tipo de cimento é geralmente usado para concreto que requer alta resistência.

O limite máximo de Cr(VI) presente nos cimentos também não é definido nas Normas Brasileira e Norte Americana, o que reitera a lacuna nas resoluções, tendo em vista que o uso de escórias na produção do cimento é uma prática bem estabelecida em muitos países e o uso das mesmas pode acarretar a contaminação por Cr(VI) nos cimentos, trazendo riscos à saúde humana. Por outro lado, existe uma Diretiva Europeia 2003/53/EC que limita o uso de cimento e produtos de cimento que contêm mais de 2 mg kg^{-1} de Cr(VI) solúvel, quando hidratado. Essa Diretiva tem sido aplicada pelos Estados-Membros da União Europeia desde Janeiro de 2005 (DIRECTIVA, 2003).

7.3.2 Determinação de Cr(VI) em pasta de cimento segundo o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10

Seguindo o procedimento padrão da norma EN 196-10 (EN, 2016), que utiliza água ultrapura em contato com a pasta macerada, foi determinada a quantidade de Cr(VI) solúvel em água, do cimento utilizado. A concentração de Cr(VI) quantificado foi $1,70 \pm 0,30 \text{ mg kg}^{-1}$, abaixo de 2 mg kg^{-1} , valor limitado pela Diretiva Europeia 2003/53/EC.

A partir do resultado obtido com a aplicação desse procedimento, a razão Cr(VI)/Cr(total) observada foi de 3,49%. Os resultados obtidos por Estoková *et al.* (2012), demonstraram razões Cr(VI)/Cr(total) que variaram de 0,1-1,8%, demonstrando que apenas uma pequena quantidade de Cr(VI) foi extraído do Cr total contido nas amostras analisadas pelos autores.

Hedberg, Wei e Moncada (2020), utilizando o mesmo procedimento, quantificaram a concentração de Cr(VI), solúvel em água, de cinco diferentes amostras de cimento Portland comum. As concentrações variaram de 5,3 a $8,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Outros autores quantificaram, em amostras de cimento Portland comum, concentrações de Cr(VI) solúvel em água que variaram de 0,2 a $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (EŠTOKOVÁ; PALASCAKOVÁ; KANUCHOVA, 2018) e $9,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (YAMAGUCHI *et al.*, 2006).

Diversos autores estudaram a ocorrência de Cr(VI) em cimentos Portland e foi observado, em todos os casos, que a lixiviação do cromo depende de vários fatores, porém está fortemente relacionada à composição química do clínquer do cimento (LO

et al., 2000; EŠTOKOVÁ *et al.*, 2012; OGUNBILEJE *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012; EŠTOKOVÁ; PALASCAKOVA; KANUCHOVA, 2018).

Ogunbileje *et al.* (2013) analisaram amostras de cimento da Nigéria e dos Estados Unidos, o teor de Cr total e Cr (VI) foram significativamente maiores na amostra de cimento dos Estados Unidos. O teor de Cr(VI) no forno de cimento foi inferior a 30% do cromo total. Porém, quando o clínquer é moído com esferas de liga de cromo, o teor de Cr(VI) do cimento pode aumentar para mais do que o dobro do presente no clínquer original.

Outro estudo, realizado por Sinyoung *et al.* (2011), confirmou que o cromo poderia ser incorporado nas fases de clínquer ou formar uma nova fase cristalina durante uma reação em altas temperaturas com vários estados de oxidação. Além de observar que algumas espécies de cromo (Cr^{3+} de $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ e Cr^{6+} de CaCr_2O_7 , $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$) foram lixiviados, enquanto outras espécies permaneceram na argamassa produzida pelos autores deste estudo.

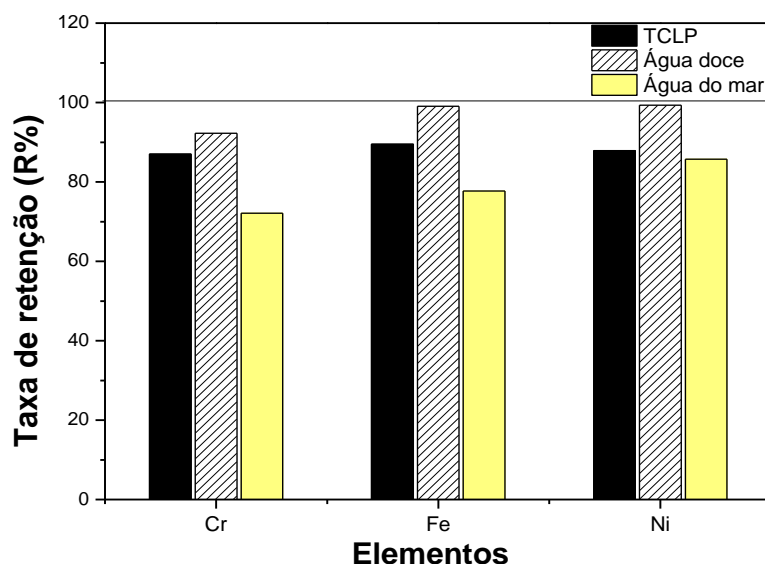
Chen *et al.* (2012) estudaram cimentos Portland comuns, cujo o clínquer foi produzido em atmosfera oxidante ou redutora. Foi observado que os clínqueres produzidos sob a atmosfera oxidante tinham altas concentrações de lixiviação de cromo. Em contraste, a atmosfera redutora foi eficaz em diminuir a lixiviação de Cr. No processo de fabricação de cimento atual tem sido utilizado a adição de agentes redutores (sais solúveis de Fe(II) e sulfetos de escória) aos cimentos, que reduzem Cr(VI) a Cr(III), no intuito de diminuir a quantidade de Cr(VI) solúvel (EŠTOKOVÁ; PALASCAKOVA; KANUCHOVA, 2018).

7.3.3 Estudo de lixiviação em diferentes ambientes

A estabilização/solidificação dos metais na pasta de cimento foi medida como a taxa de retenção dos elementos Cr, Fe e Ni na pasta de cimento após a lixiviação nos diferentes ambientes (Figura 22). Em relação ao Cr, a água do mar foi o ambiente que provocou a maior lixiviação, resultando em uma taxa de retenção de 72%. A solução ácida lixivante da TCLP 1311 resultou em uma menor lixiviação de Cr, apresentando uma maior taxa de retenção (87%), quando comparada à água do mar. O emprego de água doce resultou num processo de lixiviação mais brando, resultando na maior taxa de retenção deste elemento (92%). O comportamento dos elementos

Fe e Ni foi similar ao observado no Cr. Em água doce, por exemplo o percentual de retenção do Fe e do Ni foi de 99%, enquanto que em água do mar foi observado 77% para o Fe e 85% para o Ni.

Figura 22 – Taxa de retenção (R%)* de Cr, Fe e Ni na pasta REF em diferentes ambientes



*Determinado por FRX das pastas antes e depois da lixiviação
Fonte: A autora.

Outros autores observaram resultados semelhantes na lixiviação destes elementos em água do mar, analisando tanto resíduos solidificados em pastas de cimento ou pastas de cimento puras. Os resultados obtidos em água do mar foram superiores para os mesmos elementos estudados (LU *et al.*, 2016; SERJUN *et al.*, 2015).

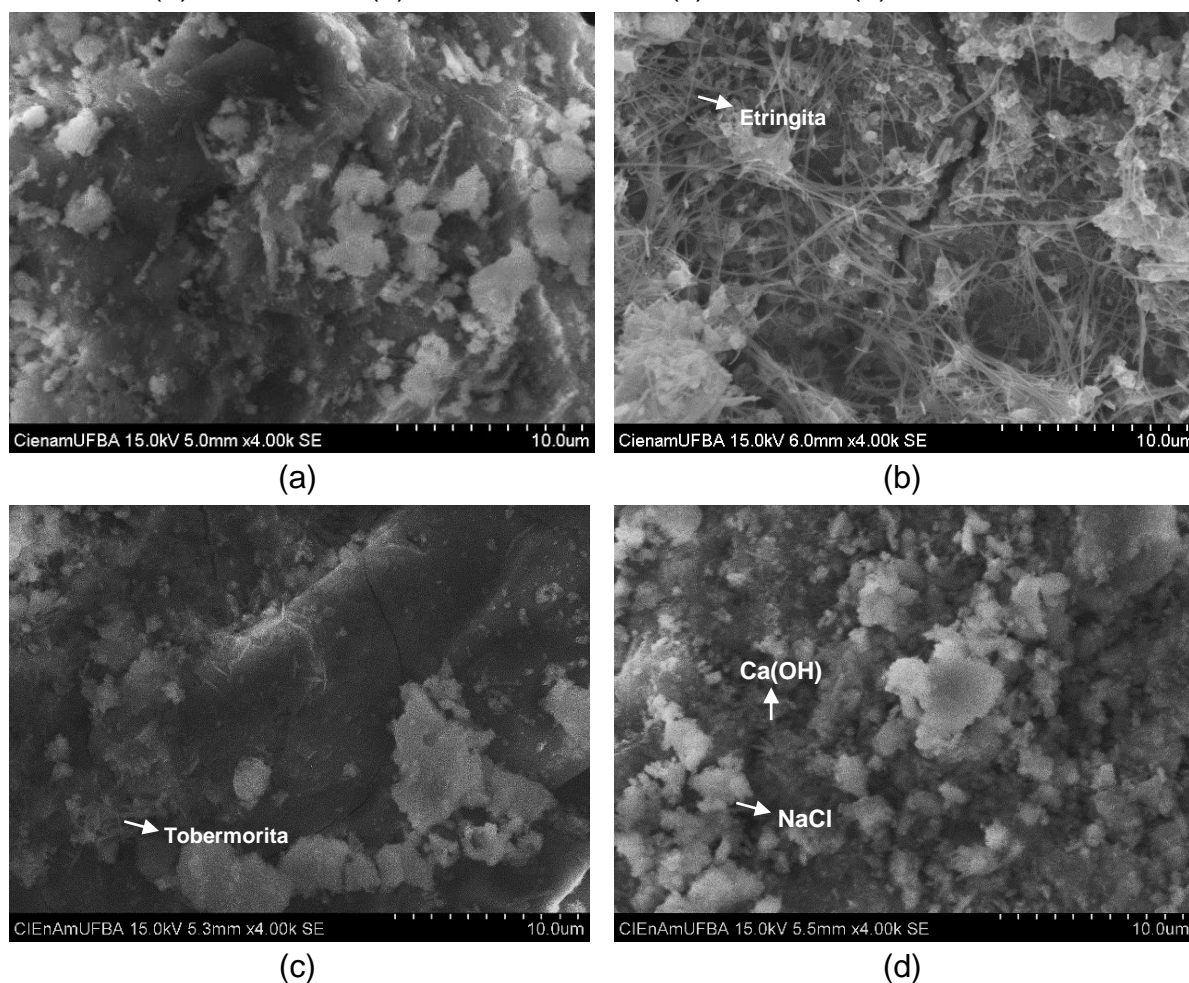
A ação química da água do mar no concreto deve-se principalmente à presença dos sais dissolvidos. A interação do concreto com cloretos e sulfatos na água do mar leva à modificação das propriedades da pasta. E particularmente, o contato com os sulfatos constitui um grande risco de agressão química para o concreto, causando expansão destrutiva e perda de resistência (GRUYAERT *et al.*, 2012; RAGAB *et al.*, 2016; SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2006).

O impacto do meio lixiviante foi avaliado no estudo anterior, descrito no capítulo 6, tópico 6.3.2, através de difratogramas de raios X. Foi observado que a composição mineralógica da pasta de cimento foi modificada após a lixiviação em diferentes ambientes. O principal produto da decomposição da Portlandita (Ca(OH)_2) em pastas

imersas em água potável foi a calcita. Por outro lado, a lixiviação com água do mar ou solução de TCLP resultou em novas fases cristalinas. Após a lixiviação nos diferentes ambientes, a fração de fases amorfas aumentou na seguinte ordem $TCLP > AM > AD$.

Foram obtidas imagens por MEV da pasta REF antes e depois da lixiviação nos diferentes ambientes, e as micrografias estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Micrografias da amostra REF antes e após lixiviação em diferentes ambientes (a) REF antes; (b) REF TCLP 1311; (c) REF AD; (d) REF AM



Fonte: A autora.

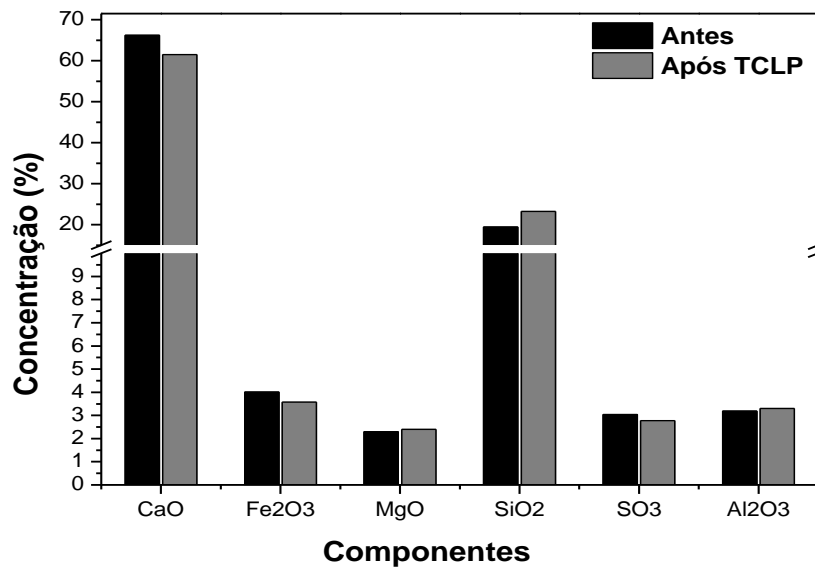
Através das imagens obtidas foi possível observar mudanças na superfície das pastas após o processo de lixiviação, o que é naturalmente associado à degradação ocasionada pelo ataque da solução lixiviante. No caso do emprego da solução TCLP 1311 (Figura 23b), observa-se o aparecimento de partículas muito finas e em forma de agulha que parecem crescer juntas na mesma direção ou geminadas crescendo separadamente. Esses cristais são atribuídos à presença da fase etringita e também

de tobermorita, que possuem esta morfologia (LIU *et al.*, 2018; MEHTA; MONTEIRO, 2014; RAGAB *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2016).

A micrografia da amostra após lixiviação em água doce (Figura 21c) mostra semelhança com a amostra antes da lixiviação, confirmando um ataque menos agressivo. Além disso, é possível observar também alguns cristais da fase tobermorita. No caso da micrografia da amostra exposta a água do mar (Figura 21d) observa-se a presença de aglomerados brancos que podem ser atribuídos a cristalização de NaCl na pasta (BROWN; DOERR, 2000) além de alguns bastonetes cristalinos que são atribuídos a hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado amorfo (LU *et al.*, 2016).

A partir da análise elementar por FRX também foi possível quantificar os macroelementos presentes na pasta e qual seu comportamento após o ensaio de lixiviação segundo a TCLP 1311 (Figura 24).

Figura 24 – Concentração dos macroelementos na pasta REF antes e após lixiviação TCLP 1311



Fonte: A autora.

A concentração de cálcio diminuiu mostrando que esse elemento foi lixiviado pela solução ácida utilizada. Esse comportamento pode ser confirmado com o resultado da análise de DRX, descrito no Capítulo 6, tópico 6.3.2, onde fases que contêm cálcio, como calcita, etringita e tobermorita foram consumidas. O Fe

apresentou o mesmo comportamento. A diminuição da concentração dos elementos evidencia a liberação destes na solução de lixiviação.

7.3.4 Determinação de Cr total e Cr(VI) no lixiviado utilizando o método da difenilcarbazida

A partir dos lixiviados obtidos da pasta REF submetida aos procedimentos da TCLP 1311 (USEPA, 1992), da água do mar e da água potável, as concentrações de Cr total foram quantificadas e estão descritas na Tabela 21.

Tabela 21 – Concentração média de Cr total lixiviada da pasta REF

Ambiente	Concentração de Cr total (mg L⁻¹)	Concentração de Cr total (mg kg⁻¹)
Água do mar	1,336±0,360	26,720±1,724
Água potável	0,115±0,020	2,301±1,300
TCLP	0,140±0,100	2,792±1,202

Em sintonia com o resultado observado nas taxas de lixiviação do Cr, a concentração de Cr total em água do mar, determinada utilizando o método da difenilcarbazida, foi a maior quando comparados aos outros ambientes investigados. Em água doce a concentração de Cr total quantificada foi a menor (0,115±0,020 mg L⁻¹), confirmando que este é o ambiente de exposição que proporcionou a lixiviação mais branda.

Foram quantificadas também, as concentrações de Cr(VI) nos diferentes ambientes, utilizando o método da difenilcarbazida, os valores estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22 – Concentração média de Cr(VI) lixiviada na pasta REF

Ambiente	Concentração de Cr(VI) (mg L⁻¹)	Concentração de Cr(VI) (mg kg⁻¹)	Razão Cr(VI)/Cr total (%)
Água do mar	1,232±0,172	23,876±3,440	89,4
Água potável	0,059±0,040	1,178±0,989	51,2
TCLP	0,089±0,021	1,881±0,424	67,4

No lixiviado da TCLP a concentração de Cr(VI) quantificada foi $1,881 \pm 0,424 \text{ mg kg}^{-1}$ e está abaixo do limite permitido pela Diretriz Europeia 2003/53/EC (2 mg kg^{-1}), assim como a concentração de Cr(VI) lixiviada na água potável ($1,178 \pm 0,989 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém em água do mar a concentração de Cr(VI) foi de $23,88 \pm 3,44 \text{ mg kg}^{-1}$, muito acima do limite permitido pela Diretriz Europeia 2003/53/EC. Estes resultados também estão em sintonia com o observado no percentual de retenção do Cr no estudo de lixiviação em diferentes ambientes. Os percentuais de retenção dos elementos em água do mar foram os menores quando comparados aos outros ambientes estudados. O Cr(VI) é altamente solúvel em água, dessa forma os resultados refletem a sua solubilidade (ŠČANČAR; MILAČIČ, 2014).

Os resultados da Tabela 22 mostraram que a razão Cr(VI)/Cr(total) é maior no lixiviado em água do mar (89%) do que no lixiviado da TCLP (67%) ou em água doce (51,2%). Esse comportamento mais agressivo de ataque da água do mar na pasta de cimento solidificada foi observado para todos os elementos investigados. Quando comparamos as razões Cr(VI)/Cr(total) no lixiviado com a obtida no cimento anidro (19,7%), observamos que em solução os valores são muito maiores. O Cr(VI) possui alta solubilidade e mobilidade em água para todos os valores de pH, e com a exposição a diferentes ambientes de lixiviação, é razoável esperar que Cr(VI) solubilize (BAKSHI; SARRAFI; RAMEZANIANPOUR, 2019; HALIM *et al.*, 2004; OMOTOSO; IVEY; MIKULA, 1998; RASHID; TAKEMURA; FAROOQI, 2011).

O modo exato de interação do Cr com o cimento não é claro, porém estudos realizados por Fowler *et al.* (1997) observaram a formação de um precipitado de Cr solúvel em água no cimento. Eles descobriram, também que SiO_4^{4-} na matriz do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) pode ser substituído pelo íon cromato (CrO_4^{2-}). Omotoso, Ivey e Mikula (1998) relataram a formação de $\text{Ca}_2\text{CrO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durante o processo de hidratação do cimento e a maioria dos íons Cr(VI) foram precipitados como esse composto.

A presença de compostos Cr(VI) em cimentos representa um risco ambiental devido à solubilidade e possível lixiviação de Cr(VI), em conexão com o uso de cimento em estruturas de concreto, como tanques e poços artesianos, que podem levar à contaminação da água potável ou acúmulo de cromo no meio ambiente (SAZAKLI *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2014). Por outro lado, a indústria de cimento já utiliza agentes redutores de Cr(VI) como alternativa para esse problema. Os mais empregados são o sulfato estano, as formas hepta e monohidratada do sulfato

ferroso, compostos contendo enxofre, como ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Porém, são também discutidas as desvantagens do emprego destes compostos, como o aumento da demanda de água, aumento do tempo de pega, alto custo, entre outras (ERDEM, GÜNGÖRMÜŞ; KILINÇARSLAN, 2016). Dessa maneira, os resultados obtidos nesse estudo refletem a importância da avaliação dos cimentos produzidos, devido à gravidade dos impactos negativos do cromo na saúde humana e no meio ambiente.

7.4 CONCLUSÃO

O cimento Portland tipo especial é utilizado em cimentação de poços de petróleo na região nordeste do Brasil. A única adição permitida durante a moagem do clínquer deste cimento é a de sulfato de cálcio, porém foi encontrada, no cimento anidro, uma concentração de Cr total igual a $48,70 \pm 4,40 \text{ mg kg}^{-1}$ e de Cr(VI) igual a $9,60 \pm 1,70 \text{ mg kg}^{-1}$. Não há norma nacional ou internacional que defina um limite para presença deste elemento no cimento produzido. Baseando-se na literatura, a quantidade de Cr total encontrado em amostras de cimento varia muito, porém o cimento utilizado neste estudo apresentou menos Cr total quando comparados a estudos feitos por outros autores.

Seguindo o procedimento padrão da União Europeia EN 196-10 (EN, 2016), a concentração de Cr(VI) quantificado foi $1,70 \pm 0,30 \text{ mg kg}^{-1}$, abaixo de 2 mg kg^{-1} , valor limitado pela Diretiva Europeia 2003/53/EC. No lixiviado da TCLP a concentração de Cr(VI) quantificada foi $1,881 \pm 0,424 \text{ mg kg}^{-1}$ e em água doce ($1,178 \pm 0,989 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém em água do mar a concentração de Cr(VI) foi de $23,88 \pm 3,44 \text{ mg kg}^{-1}$, muito acima do limite permitido. Estes resultados estão em sintonia com o observado no percentual de retenção do Cr no estudo de lixiviação em diferentes ambientes, onde em água do mar o percentual de retenção deste elemento foi o menor.

Os resultados observados são de grande importância, tendo em vista a toxicidade deste metal e a não regulamentação da presença dele nos cimentos comercializados no Brasil. O cimento Portland especial é destinado a cimentação de poços de petróleo e baseando-se nos resultados obtidos não deve ser utilizado na construção de tanques ou equipamentos para armazenamento de água potável, por exemplo. A questão discutida neste ponto deve chamar a atenção para a importância

da elaboração de regulamentações sobre os contaminantes oriundos da produção do cimento, material largamente utilizado.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Ecat estudado apresentou em sua composição consideráveis concentrações de V, Ni e Sb (3055, 4182 e 260 ppm, respectivamente). Estes elementos são potencialmente tóxicos e podem trazer riscos à saúde e ao meio ambiente. O Fe também foi encontrado, porém em menor concentração. Os resultados obtidos a partir da lixiviação TCLP 1311 mostraram que concentrações de Ni, V e Sb lixiviadas pelo Ecat ($0,069 \pm 0,010 \text{ mg L}^{-1}$, $6,070 \pm 0,060 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,053 \pm 0,038 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) estavam todas acima dos limites estabelecidos pelas normas nacional e internacionais consultadas.

Em todas as condições avaliadas (água doce, água do mar natural e diferentes pH) as concentrações lixiviadas do Ecat também foram muito acima dos limites estabelecidos pelas normas, ratificando a periculosidade do descarte deste resíduo, sem tratamento, no ambiente. Utilizando água do mar, como solução lixiviante, as concentrações quantificadas foram maiores que as lixiviadas em água potável.

O descarte do Ecat sem um pré-tratamento adequado não é tolerável e o emprego da técnica de solidificação/estabilização deste resíduo em pastas de cimento foi avaliada. Com base nos resultados preliminares, a concentração de Ecat utilizada na preparação de pastas, sem prejuízo para as suas características, foi de 15%. Os resultados mostraram, em sua totalidade, que o cimento Portland especial (CPE) foi eficiente na imobilização dos elementos avaliados (Fe, Ni, Sb e V). As concentrações destes elementos no lixiviado das pastas 15Ecat, em todos os ambientes avaliados (TCLP 1311, água doce, água do mar e diferentes pH) foram abaixo dos limites de quantificação do método espectrofotométrico empregado.

Foram calculados os percentuais de retenção dos elementos na pasta. Para o Fe e o Ni foram obtidos 94% e 91%, respectivamente, enquanto as quantidades retidas de V e Sb atingiram 90% e 74%. Esses valores indicaram que a maior parte dos elementos tóxicos ficou retida na pasta de cimento e estavam de acordo com os resultados apresentados no estudo anterior com o Ecat puro, de modo que as maiores concentrações médias lixiviadas foram do V ($1,987 \pm 0,007 \text{ mg L}^{-1}$) e do Sb ($0,763 \pm 0,050 \text{ mg L}^{-1}$), correspondendo às menores porcentagens de retenção na pasta.

Foi observado que a taxa de retenção dos elementos foi maior em água doce do que em água do mar ou em condições de TCLP, seja para a pasta REF ou para a

pasta 15Ecat. Esse comportamento foi atribuído ao ataque à pasta de cimento pelos sais presentes na água do mar. Apesar disso, as taxas de retenção de Fe, Ni, V e Sb variaram entre 73 e 85%, após a lixiviação na água do mar. Os resultados também indicaram que o Ecat proporciona diferentes reações com os produtos de hidratação do cimento e com os íons da água do mar, o que pode melhorar as propriedades da pasta de cimento.

Frente a problemática do uso de escórias na produção de cimento, foi avaliado o teor de Fe, Ni e Cr na pasta sem Ecat (REF). Em relação ao Cr, a água do mar foi o ambiente que provocou a maior lixiviação, resultando em uma taxa de retenção de 72%, seguido pela TCLP, (87%) e pela água doce (92%). O comportamento dos elementos Fe e Ni foi similar ao observado no Cr. Em água doce, por exemplo o percentual de retenção do Fe e do Ni foi de 99%, enquanto que em água do mar foi observado 77% para o Fe e 85% para o Ni.

O cimento CPE anidro apresentou em sua composição $48,70 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cr total, valor abaixo do relatado na literatura para outros tipos de cimentos. Entretanto, a especiação de Cr mostrou que a pasta produzida com o CPE lixiviou, na solução da TCLP 1311, $1,881 \pm 0,424 \text{ mg kg}^{-1}$ e em água doce, $1,178 \pm 0,989 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cr(VI). Em água do mar a concentração de Cr(VI) foi $23,88 \pm 3,44 \text{ mg kg}^{-1}$, muito acima do limite permitido pela Diretriz Europeia 2003/53/EC. Estes resultados reproduziram o comportamento observado no percentual de retenção do Cr no estudo de lixiviação em diferentes ambientes, onde em água do mar, o percentual de retenção deste elemento foi o menor.

O estudo mostrou a importância da correta destinação do Ecat, largamente produzido pela indústria de petróleo no mundo e apresentou a técnica de Solidificação/Estabilização como uma possibilidade de tratamento de baixo custo e ambientalmente amigável. Foi possível inferir que a técnica de S/E é eficiente na imobilização dos elementos tóxicos avaliados. Quanto à avaliação do cimento utilizado, os estudos realizados confirmaram a presença de Cr e Cr(VI). A toxicidade desta espécie e a crescente prática do coprocessamento de resíduos em fornos de cimento, chamam atenção para a importância de regulamentações que definam um limite da presença deste e de outros contaminantes no cimento produzido.

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES, DISEASE REGISTRY. **ATSDR: Toxicological Profile for vanadium**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services; 2012. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2020.
- AKCIL, A.; VEGLIÓ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, M. D.; TUNCUK, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste management**, v. 45, p. 420-433, 2015.
- ALINA, M., AZRINA, A.; MOHD YUNUS, A.S.; MOHD ZAKI UDDIN, S.; MOHD IZUAN EFFENDI, H.; MUHAMMAD RIZAL, R. Heavy metals (mercury, arsenic, cadmium, plumbum) in selected marine fish and shellfish along the Straits of Malacca. **International Food Research Journal**, 19(1), 2012.
- AL-JABRI, K.; BAAWAIN, M.; TAHA, R.; AL-KAMYANI, Z.S.; AL-SHAMSI, K.; ISHTIEH, A. Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 77-81, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3987-12**: Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C150-02a**: Standard specification for Portland cement: annual book of ASTM standards. Philadelphia, ASTM, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1687-17**: Standard Test Methods for Chromium in Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D7085-04**: Standard Guide for Determination of Chemical Elements in Fluid Catalytic Cracking Catalysts by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- ANDERSEN, M.D.; JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J. Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 7, p. 2280-2287, 2003.
- ANDRIOLO, F. R. **Construções de concreto: manual de práticas para controle e execução**. São Paulo: Pini, 1984.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **APHA**: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington, D.C., 2012.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 10A**: Specification for Cements and Materials for Well Cementing (Twenty-fourth edition), American Petroleum Institute. 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 10B-2**: Recommended Practice for Testing Well Cements (second edition), American Petroleum Institute. 2013.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL COLLABORATION. **AOAC INTERNATIONAL**. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. AOAC Official Methods of Analysis. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. ABNT, Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9831**: Cimento Portland para poços petrolíferos — Requisitos e métodos de ensaio. ABNT, Rio de Janeiro, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10005**: Lixiviação de Resíduos – procedimento. Rio de Janeiro, ABNT, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10007**: Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11768-1**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **ABCP**: Guia básico de utilização do cimento Portland. 7.ed. São Paulo, 2002.

AKYILDIZ, A.; KÖSE, E. T.; YILDIZ, A. Compressive strength and heavy metal leaching of concrete containing medical waste incineration ash. **Construction and Building Materials**, v. 138, p. 326-332, 2017.

BAKHSHI, N.; SARRAFI, A.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Immobilization of hexavalent chromium in cement mortar: leaching properties and microstructures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 20, p. 20829-20838, 2019.

BANSAL, O. P. Heavy metal pollution of soils and plants due to sewage irrigation. **Indian Journal of Environmental Health**, v. 40, n. 1, p. 51-57, 1998.

BHARADWAJ, A.; TING, Y.P. Bioleaching of spent hydrotreating catalyst by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*: Leaching mechanism and effect of decoking. **Bioresource technology**, v. 130, p. 673-680, 2013.

BARROS, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. Effect of Cr₂O₃ and NiO additions on the phase transformations at high temperature in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 10, p. 1795-1801, 2004.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste management**, v. 26, n. 7, p. 689-698, 2006.

BAYRAKTAR, O. **Effect of Pretreatment on the Performance of Metal Contaminated Commercial FCC Catalyst**. 2001. Tese (Doutorado em Filosofia em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia e Recursos Minerais, West Virginia University, Morgantown, 2001.

BAYRAKTAR, O.; KUGLER, E. L. Visualization of the equilibrium FCC catalyst surface by AFM and SEM-EDS. **Catalysis Letters**, v. 90, n. 3-4, p. 155-160, 2003.

BAYRAKTAR, O. Bioleaching of nickel from equilibrium fluid catalytic cracking catalysts. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 21, n. 5, p. 661-665, 2005.

BENSTED, J.; BARNES, P. **Structure and Performance of Cements**. 2 Ed. CRC Press, 2002.

BERARDI, R.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. Matrix stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals. **Waste Management**, v. 17, n. 8, p. 535-540, 1998.

BERRA, M.; IPPOLITO, N.M.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E.; PIGA, L. Leaching test procedure for assessing the compliance of the chemical and environmental requirements of hardened woody biomass fly ash cement mixtures. **Waste Management**, v. 90, p. 10-16, 2019.

BESALATPOUR, A.; HAJABBASI, M.A.; KHOSHGOFTARMANESH, A.H.; DOROSTKAR, V. Landfarming process effects on biochemical properties of petroleum-contaminated soils. **Soil and sediment contamination**, v. 20, n. 2, p. 234-248, 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA **Resolução nº 307 de 5 de julho de 2002**. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos de construção civil. Publicada no DOU nº 136, de 17 de julho de 2002, Seção 1, páginas 95-96. Brasília, 2002. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/_arquivos/36_09102008030504.pdf. Acesso em: 03 nov. 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA **Resolução N° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 053 de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58 a 63. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 27 nov. 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução N° 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64 a 68. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: 27 nov. 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional de Resíduos Sólidos. PNRs. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicada no D.O.U de 03 de agosto de 2010, pág. nº 2, Brasília, DF, v. 3, 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 03 nov. 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Publicada no DOU nº 226, de 22 de novembro de 2002, Seção 1, páginas 85-91. Brasília, 2002. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao/residuos/CONAMA3132002.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2020.

BREHM, F. A. KULAKOWSKI, M. P.; EVALDT, D. C.; MORAES, C. A. M.; PAMPANELLI, A.B. Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 15-27, abr./jun. 2013.

BOOCK, L. T.; PETTI, T. F.; RUDESILL, J. A. Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid **Catalytic Cracking Catalysts**. V. 634, p. 171-183, 1996.

BODAGHPOUR, S.; BIGLARI, J. N.; AHMADI, S. A review on the existence of chrome in cement and environmental remedies to control its effects. **International Journal of Geology**, v. 2, n. 6, p. 62-67, 2012.

BOUDINAR, M.; ADJDIR, M.; BENDRAOUSA, A.; HADJEL, M.; BENDEDDOUCHE, C.K.; CHELLALI, R.; BENHAOUA, H.; MARITA, H.; WEIDLER, P. Solidification and stabilization of heavy metal recovered from hydrometallurgical industry waste in the MCM-41 nanomaterial framework synthesized from raw Bentonite. **Environmental nanotechnology, monitoring & management**, v. 8, p. 268-272, 2017.

BRITISH STANDARD EUROPEAN NORM. **BS EN 12457-3**: Characterisation of Waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. British Standard Institutions, UK, 2002.

BRITISH STANDARD EUROPEAN NORM. **BS EN 196-10**: Methods of testing cement. Part 10: Determination of the watersoluble chromium (VI) content of cement. British Standard Institutions, UK, 2016.

BROWN, P. W.; DOERR, A. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 3, p. 411-418, 2000.

BUSCA, G.; RIANI, P.; GARBARINO, G.; ZIEMACKI, G.; GAMBINO, L.; MONTANARI, E.; MILLINI, R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176-186, 2014.

BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 74, n. 3, p. 931-942, 2003.

CASTRO, T. M. **Solidificação/Estabilização de Lodo Gerado no Tratamento de Efluente de Lavanderia Industrial Têxtil em Blocos Cerâmicos Acústicos e Seu Desempenho em Câmara Reverberante**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Escola de Engenharia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

CAUDURO, F. **Avaliação Experimental de Procedimentos de Lixiviação de Resíduos**. 2003. Tese. (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CERQUEIRA, H. S.; AYRAULT, P.; DATKA, J.; MAGNOUX, P.; GUISET, M. m-Xylene transformation over a USHY zeolite at 523 and 723 K: Influence of coke deposits on activity, acidity, and porosity. **Journal of Catalysis**, v. 196, n. 1, p. 149-157, 2000.

CHAABANE, L., MOUSSACEB, K., AÏT-MOKHTAR, A. Factors affecting the leaching of heavy metals (Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3}) contained in sludge waste stabilization/solidification by hydraulic benders, Part I: water/cement and waste/cement ratio in S/S mortars. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. 36 (1), 93-103, 2017.

CHAMIE, S. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matrizes de cimento**. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

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

CHEN, Q. Y.; TYLER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 390-403, 2009.

CHEN, Y.-L.; CHANG, J.-E.; LAI, Y.-C.; KO, M.-S. Effects of sintering atmosphere on cement clinkers produced from chromium-bearing sludge. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 62, n. 5, p. 587-593, 2012.

CHIRANJEEVI, T. GUPTA, R.P.S.; GOKAK, D.T.; BHARGAVA, V. Minimization of waste spent catalyst in refineries. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 610-617, 2016.

CHIU, A. C. F.; AKESSEH, R.; MOUMOUNI, I. M.; XIAO, Y. Laboratory assessment of rice husk ash (RHA) in the solidification/stabilization of heavy metal contaminated slurry. **Journal of hazardous materials**, v. 371, p. 62-71, 2019.

CHO, S. I.; JUNG, K. S.; WOO, S. I. Regeneration of spent RFCC catalyst irreversibly deactivated by Ni, Fe, and V contained in heavy oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, n. 3, p. 249-261, 2001.

CIMENTO, no Brasil. Cimento.org: o mundo do cimento. Brasília. 2013. Disponível em: <https://cimento.org/cimento-no-brasil/>. Acesso em: 20 nov. 2020.

CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 363-387, 2007.

CLOUGH, M., POPE, J.C., LIN, L.T.X., KOMVOKIS, V., PAN, S.S., YILMAZ, B. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 45-58, 2017.

COLLEPARDI, M. Thaumaside formation and deterioration in historic buildings. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 2, p. 147-154, 1999.

CONNER, J. R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY(USA), 1990.

COPAT, C., ARENA, G., FIORE, M., LEDDA, C., FALLICO, R., SCIACCA, S.; FERRANTE, M. Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. **Food and chemical toxicology**, 53, p. 33-37, 2013.

CORDEIRO, J. F. S. **Estabilização química e solidificação do resíduo oleoso gerado nas atividades de E e P de petróleo, com solo para o uso em camadas de bases e/ou sub-bases de pavimentos rodoviários**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Pós-graduação em engenharia civil e ambiental. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – Pb, 2007.

CORNELIS, G.; VAN GERVEN, T.; VANDECASTEELE, C. Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1284-1292, 2006.

CORNELIS, G.; SAIKIA, N.; VAN GERVEN, T.; VANDECASTEELE, C. Leaching of antimony and molybdenum from municipal solid waste incinerator residues. In: **WASCON2006, Science and engineering of recycling for environmental protection, Location: Belgrade, Serbia**. p. 205-215. 2006.

CORNELIS, G.; ETSCHMANN, B.; VAN GERVEN, T.; VANDECASTEELE, C. Mechanisms and modelling of antimonate leaching in hydrated cement paste suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1307-1316, 2012.

CORTÉS-TORRES, R.; NOLASCO-TERRÓN, E. Y.; OLEA-MEJIA, O.; VARELA-GUERRERO, V.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; CUEVAS-YAÑEZ, E. Solvent mediated impurity removal process for a spent hydroprocessing catalyst and its use in alcohol oxidations. **Catalysis Today**, v. 305, p. 126-132, 2018.

COSTA, C.; MARQUES, P. Low-carbon cement with waste oil-cracking catalyst incorporation. In: **2012 IEEE-IAS/PCA 54th Cement Industry Technical Conference**. IEEE, 2012. p. 1-9.

COSTA, C.; RIBEIRO, M. S.; BRITO, N. Effect of waste oil-cracking catalyst incorporation on durability of mortars. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, n. 13, p. 905, 2014.

CUNHA, A. L. C. **Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico**. 2012. Tese. (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio De Janeiro, 2012.

DAI, Z.; WANG, L.; TANG, H.; SUN, Z.; LIU, W.; SUN, Y.; SU, S.; SONG, H.; WANG, Y.; XU, K.; LIU, L.; LING, P.; XIANG, J. Speciation analysis and leaching behaviors of selected trace elements in spent SCR catalyst. **Chemosphere**, v. 207, p. 440-448, 2018.

DENKHAUS, E., SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. **Critical reviews in oncology/hematology**. 42(1), 35-56, 2002.

DE WEERDT, K.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.R. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. **Cement and Concrete Composites**, v. 47, p. 53-63, 2014.

DE WEERDT, K.; LOTHENBACH, B.; GEIKER, M. R. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 80-89, 2019.

DIRECTIVA DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. **DIRECTIVA 2003/53/CE, de 18 de junho de 2003**. Dispõe sobre a limitação da colocação no

mercado e da utilização de certas substâncias e preparações perigosas (nonilfenol, etoxilado de nonilfenol e cimento). Publicada no Jornal Oficial da União Europeia, de 17 de julho de 2003. Páginas 24-27. Luxemburgo, 2003.

Disponível em: [https://eur-](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:178:0024:0027:PT:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:178:0024:0027:PT:PDF](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:178:0024:0027:PT:PDF).

Acesso em: 03 nov. 2020.

DONG, X. Q.; HUANG, X.E.; BAI, X.H.; LV KANG, Y. Experimental study on the unconfined compression strength of cemented soil contaminated by municipal sewage. *In: Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd. p. 2754-2758, 2012.

DU, Y.J.; WEI, M.L.; REDDY, K.R.; LIU, Z.P.; JIN, F. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 131-140, 2014.

ĐUROKOVIĆ, M.; MATKOVIC-CALOGOVIĆ, D.; JANOTKA, I. Mobility of Trace Elements in Pore Solutions of Portland Cement Pastes Exposed to Leaching. **Croatica Chemica Acta**, v. 92, n. 1, p. 103-115, 2019.

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

EGOROVA, K. S.; ANANIKOV, V. P. Toxicity of metal compounds: knowledge and myths. **Organometallics**, v. 36, n. 21, p. 4071-4090, 2017.

EL-ESWED, B. I.; ALDAGAG, O. M.; KHALILI, F. I. Efficiency and mechanism of stabilization/solidification of Pb (II), Cd (II), Cu (II), Th (IV) and U (VI) in metakaolin based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 148-156, 2017.

ENGELSEN, C. J., VAN DER SLOOT, H. A., WIBETOE, G., PETKOVIC, G., STOLTENBERG-HANSSON, E.; LUND, W. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 446-459, 2009.

ERDEM, E.; GÜNGÖRMÜŞ, H.; KILINÇARSLAN, R. The investigation of some properties of cement and removal of water soluble toxic chromium (VI) ion in cement by means of different reducing agents. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 626-630, 2016.

ESCOBAR, A. S.; PEREIRA, M. M.; CERQUEIRA, H. S. Effect of iron and calcium over USY coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 61-67, 2008.

ETIM, U.J., XU, B., BAI, P., ULLAH, R., SUBHAN, F., YAN, Z. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 667-676, 2016.

EŠTOKOVÁ, A.; PALASCAKOVÁ, L.; SINGOVSKÁ, E.; HOLUB, M. Analysis of the chromium concentrations in cement materials. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 123-130, 2012.

EŠTOKOVÁ, A.; PALASCAKOVÁ, L.; KANUCHOVA, M. Study on Cr (VI) leaching from cement and cement composites. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 4, p. 824, 2018.

EUROPEAN UNION RISK ASSESSMENT REPORT. **EURAS**. Nickel and Nickel compounds, 2008. Disponível em: https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2019/07/Classifications_by_cancer_site.pdf. Acesso em: 13 nov. 2020.

FANG, L.; LI, W.; CHEN, H.; XIAO, F.; HUANG, L.; HOLM, P.E.; HANSEN, H.C.B.; WANG, D. Synergistic effect of humic and fulvic acids on Ni removal by the calcined Mg/Al layered double hydroxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 24, p. 18866-18874, 2015.

FENG, R.; LIU, S.; BAI, P.; QIAO, K.; WANG, Y.; AL-MEGREN, A.H.; ROODS, J.M.; YAN, Z. Preparation and characterization of γ -Al₂O₃ with rich Brønsted acid sites and its application in the fluid catalytic cracking process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 12, p. 6226-6234, 2014.

FENG, R.; YAN, X.; HU, X.; QIAO, K.; ROOD, M.J. High performance of H₃BO₃ modified USY and equilibrium catalyst with tailored acid sites in catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 319-330, 2017.

FERELLA, F.; OGNJANOVA, A.; DE MICHELIS, I.; TAGLIERI, G.; VEGLIÒ, F. Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 176-185, 2011.

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

FERELLA, F., D'ADAMO, I., LEONE, S., INNOCENZI, V., DE MICHELIS, I., & VEGLIÒ, F. Spent FCC E-Cat: towards a circular approach in the oil refining industry. **Sustainability**, v. 11, n. 1, p. 113, 2019.

FÉRON, B.; GALLETZOT, J.; BOURGOGNE, M. Hydrothermal Aging of Cracking Catalysts: V. Vanadium Passivation by Rare-Earth Compounds Soluble in the Feedstock. **Journal of Catalysis**, v. 134, n.2, p. 469-478, 1992.

FIGUEREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FILELLA, M.; WILLIAMS, P. A.; BELZILE, N. Antimony in the environment: knowns and unknowns. **Environmental Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 95-105, 2009.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis today**, v. 52, n. 2-3, p. 165-181, 1999.

FOWLER, G. D.; ASAVAPISIT, S.; CHEESEMAN, C.R.; PERRY, R. A study of the chemical effects of metal hydroxides upon cement hydration reactions. *In: International congress on waste solidification-stabilisation processes*, France, 1997.

FROMENT, G. F. The modeling of catalyst deactivation by coke formation. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, p. 53-83, 1991.

FRUERGAARD, T.; CHRISTENSEN, T. H.; ASTRUP, T. Energy recovery from waste incineration: Assessing the importance of district heating networks. **Waste Management**, v. 30, n. 7, p. 1264-1272, 2010.

FURIMSKY, E. Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. **Catalysis Today**, v. 30, n. 4, p. 223-286, 1996.

GARRABRANTS, A.C., SANCHEZ, F., KOSSON, D.S. Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation. **Waste Management**, 24 (1), 19-36, 2004.

GARRABRANTS, A. C.; KOSSON, D. S. Leaching processes and evaluation tests for inorganic constituent release from cement-based matrices, *In: SPENCE, R.D.; SHI, C. (Eds.). Stabilization/Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 229–280, 2005.

GARFORTH, A. A.; ALI S.; MARTÍNEZ, H.J.; AKAH, A. Feedstock recycling of polymer wastes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 6, p. 419-425, 2004.

GIERGICZNY, Z.; KRÓL, A. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2-3, p. 247-255, 2008.

GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 151-170, 1997.

GOMES, A. C. P. **Caracterização e classificação de resíduos sólidos das indústrias de cerâmicas artísticas de Porto Ferreira**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GOUGAR, M. L. D.; SCHEETZ, B. E.; ROY, D. M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. **Waste management**, v. 16, n. 4, p. 295-303, 1996.

GURZAU, E.S.; NEAGU, C.; GURZAU, A.E. Essential metals-case study on iron. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56, 190-200, 2003

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.

GRUYAERT, E.; VAN DEN HEEDE, P.; MAES, M.; DE BELIE, N. Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 173-185, 2012.

GUILHERMINO, R. L. **Estudo de laboratório de um resíduo catalisador de equilíbrio para utilização em alvenaria na construção civil**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – COPPE-UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

HALIM, C. E.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; LOW, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb (II), Cd (II), As (V), and Cr (VI) on the leaching of metals. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 7, p. 1093-1102, 2004.

HAMMEL, W.; DEBUS, R.; STEUBING, L. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. **Chemosphere**, v. 41, n. 11, p. 1791-1798, 2000.

HAMZAH, Z.; ROSLI, T. N. T. M.; SAAT, A.; WOOD, A. K. An assessment of natural radionuclides in water of Langat River estuary, Selangor. In: **AIP Conference Proceedings**. American Institute of Physics, 2014. p. 228-234.

HEDBERG, Y. S.; WEI, Z.; MONCADA, F. Release of hexavalent chromium from cement collected in Honduras and Sweden. **Contact Dermatitis**, v. 83, n. 2, p. 122-124, 2020.

HESBACH, P. A.; KIM, A.G.; ABEL, A.S.P.; LAMEY, S.C. Serial batch leaching procedure for characterization of coal fly ash. **Environmental monitoring and assessment**, v. 168, n. 1-4, p. 523-545, 2010.

HOHBERG, I.; DE GROOT, G.J.; VAN DER VEEN, A.M.H.; WASSING, W. Development of leaching protocol for concrete. **Waste Management**. v. 20, p. 177-184. 2000.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

HUBER, L. **Validation of Analytical Methods: Review and Strategy**. LC/GC Magazine. 1998.

INNOCENZI, V., FERELLA F., DE MICHELIS, I., VEGLIÒ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 92-97, 2015.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, disponível em:
<https://icsd.fizkarlsruhe.de>

- ISIKLI, B.; DEMIR, T.A.; ÜRER, S.M.; BERBER, A.; AKAR, T.; KALYOUNCU, C. Effects of chromium exposure from a cement factory. **Environmental Research**, v. 91, n. 2, p. 113-118, 2003.
- JAMIL, M.; ZEB, S.; ANEES, M.; ROOHI, A.; AHMED, I.; UR REHMAN, R.; RHA, E.S. Role of *Bacillus licheniformis* in phytoremediation of nickel contaminated soil cultivated with rice. **International journal of phytoremediation**, v. 16, n. 6, p. 554-571, 2014.
- JHO, E. H.; RYU, H., SHIN, D., KIM, Y. J., CHOI, Y. J., & NAM, K. Prediction of landfarming period using degradation kinetics of petroleum hydrocarbons: test with artificially contaminated and field-aged soils and commercially available bacterial cultures. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 1, p. 138-145, 2014.
- JI, Y.; YANG, H.; YAN, W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review. **Catalysts**, v. 7, n. 12, p. 367, 2017.
- KAEWSARN, P.; YU, Q. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 209-213, 2001.
- KAMIKA, I.; MOMBA, M. N. B. Effect of vanadium toxicity at its different oxidation states on selected bacterial and protozoan isolates in wastewater systems. **Environmental Technology**, v. 35, n. 16, p. 2075-2085, 2014.
- KHALID, S. SHAHID, M., NIAZI, N. K., MURTAZA, B., BIBI, I., & DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 182, p. 247-268, 2017.
- KIVENTERÄ, J.; PIEKKARI, K.; ISTERI, V.; OHENOJA, K.; TRANSKANEN, P.; ILLIKAINEN, M. Solidification/stabilization of gold mine tailings using calcium sulfoaluminate-belite cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 239, p. 118008, 2019.
- KOGBARA, B.K., AL-TABBAA, A., YI, Y., STEGEMANN, J.A. pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 9, p. 1630-1638, 2012.
- KOSSON, D. S.; VAN DER SLOOT, H. A.; SANCHEZ, F.; GARRABRANTS, A. C An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. **Environmental Engineering Science**, v. 19, n. 3, p. 159-204, 2002.
- KOMONWEERAKET, K.; CETIN, B.; AYDILEK, A. H.; BENSON, C. H.; EDIL, T. B. Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils. **Fuel**, v. 140, p. 788-802, 2015.
- KNOP, A. **Encapsulamento de solos contaminados por hidrocarbonetos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

KULIK, D. A.; KERSTEN, M. Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 12, p. 3017-3026, 2001.

KUMAR, K.A.; ACHYUTHAN, H. Heavy metal accumulation in certain marine animals along the East Coast of Chennai, Tamil Nadu, India. **Journal of Environmental Biology**, 28(3), p. 637-643, 2007.

KUMARATHASAN, P.; McCARTHY, G.J.; HASSETT, D.J.; PFLUGHOEFT-HASSETT, D.F. Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization; and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 178, 1989.

KWAN, S.; LAROSA-THOMPSON, J.; GRUTZECK, M. W. Structures and Phase Relations of Aluminum-Substituted Calcium Silicate Hydrate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 967-971, 1996.

LAI, Y. D.; LIU, J. C. Leaching behaviors of Ni and V from spent catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 53, n. 1-3, p. 213-224, 1997.

LARSSON, M. A.; BAKEN, S.; GUSTAFSSON, J. P.; HADIALHEJAZI, G.; SMOLDERS, E. Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plants. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 32, n. 10, p. 2266-2273, 2013.

LE, T., LI, X., RAVINDRA, A. V., WANG, Q., PENG, J., JU, S. Leaching behavior of contaminant metals from spent FCC catalyst under microwave irradiation. **Materials Research Express**, v. 6, n. 3, p. 035509, 2018.

LEDESMA, E. F.; LOZANO-LUNAR, A.; AYUSO, J.; GALVÍN, A. P.; FERNÁNDEZ, J. M.; JIMÉNEZ, J. R. The role of pH on leaching of heavy metals and chlorides from electric arc furnace dust in cement-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 365-375, 2018.

LE-PHUC, N.; PHAM, Y.T.H.; BUI, P.N.V.; LUONG, T.N.; VO, P.N.X.; NGO, P.T.; TRAN, T.V.; NGUYEN, D.A.; WENZEL, M.; GLOE, K.; WEIGAND, J.J. Towards efficient extraction of La (III) from spent FCC catalysts by alkaline pre-treatment. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 1-5, 2018.

LIU, J. C. Toxic leached from spent hydroprocessing catalysts during land treatment, **Research Report of the National Science Council**, ROC. 1995.

LIU, F.; LIU, J.; YU, Q.; JIN, Y.; NIE, Y. Leaching characteristics of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, n. 10, p. 1975-1985, 2005.

LIU, Z.; DENG, D.; DE SCHUTTER, G.; YU, Z. Chemical sulfate attack performance of partially exposed cement and cement+ fly ash paste. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 230-237, 2012.

LIU, Z.; ZHANG, Z., LIU, P. ZHAI, J. YANG, C. Iron Contamination Mechanism and Reaction Performance Research on FCC Catalyst. **Journal of Nanotechnology**. v. p. 1-6, 2015.

LIU, J.; ZHA, F.; XU, L.; YANG, C.; CHU, C.; TAN, X. Effect of chloride attack on strength and leaching properties of solidified/stabilized heavy metal contaminated soils. **Engineering Geology**, v. 246, p. 28-35, 2018.

LIU, L.; WANG, L.; SU, S.; YANG, T.; DAI, Z.; QING, M.; XU, K.; HU, S.; WANG, Y.; XIANG, J. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent. **Fuel**, v. 243, p. 406-412, 2019a.

LIU, J. ZHA, F.; XU, L.; KANG, B.; TAN, X.; DENG, Y.; YANG, C. Mechanism of stabilized/solidified heavy metal contaminated soils with cement-fly ash based on electrical resistivity measurements. **Measurement**, v. 141, p. 85-94, 2019b.

LO, I. M.C. ; TANG, C.I. ; LI, X.D. ; POON, C.S. Leaching and microstructural analysis of cement-based solidified wastes. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 23, p. 5038-5042, 2000.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

LÓPEZ-DELGADO, A.; LÓPEZ, F. A.; ALGUACIL, F. J.; PADILLA, I.; GUERRERO, A. A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part I: Characterization of Materials. **Revista de metalurgia**, v. 48, n. 1, p. 45, 2012.

LU, H.; WEI, F.; TANG, J.; GIESY, J.P. Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 319-327, 2016.

LU, C.; HSU, M.H.; LIN, Y. Evaluation of heavy metal leachability of incinerating recycled aggregate and solidification/stabilization products for construction reuse using TCLP, multi-final pH and EDTA-mediated TCLP leaching tests. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, p. 336-344, 2019.

LU, GUOJIAN; LU, XINYU; LIU, PEI. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using hydrogen peroxide as a reductant. **Minerals Engineering**, v. 145, p. 106104, 2020.

LUO, X.; YU, L.; WANG, C.; YIN, X.; MOSA, A.; LV, J.; SUN, H. Sorption of vanadium (V) onto natural soil colloids under various solution pH and ionic strength conditions. **Chemosphere**, v. 169, p. 609-617, 2017.

MA, W.; CHEN, D.; PAN, M.; GU, T.; ZHONG, L.; CHEN, G.; YAN, B.; CHENG, Z. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on

heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study. **Journal of environmental Management**, v. 247, p. 169-177, 2019.

MAGNOUX, P.; CARTRAUD, P.; MIGNARD, S.; GUISET, M. Coking, aging, and regeneration of zeolites: III. Comparison of the deactivation modes of H-mordenite, HZSM-5, and HY during n-heptane cracking. **Journal of Catalysis**, v. 106, n. 1, p. 242-250, 1987.

MAHEDI, M.; CETIN, B. Leaching of elements from cement activated fly ash and slag amended soils. **Chemosphere**, v. 235, p. 565-574, 2019.

MAHEDI, M.; CETIN, B.; DAYIOGLU, A. Y. Effect of cement incorporation on the leaching characteristics of elements from fly ash and slag treated soils. **Journal of Environmental Management**, v. 253, p. 109720, 2020.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 2, p. 123-132, 2003.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent catalyst waste management: A review: Part I— Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 6, p. 859-873, 2008.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A.; FURIMSKY, E. **Handbook of spent hydroprocessing catalysts**. Elsevier, 2017.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2094-2097, 2009.

MD YUNUS, S.; HAMZAH, Z.; WOOD, A.H.; AHMAD, A.K. Assessment of heavy metals in seawater and fish tissues at Pulau Indah, Selangor, Malaysia. *In: AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2015. p. 050007.

MCCARTHY, G. J.; HASSETT, D. J.; BENDER, J. A. Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material with potential applications in hazardous waste immobilization. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 245, 1992.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. McGraw-Hill Education, 2014.

MEIMA, J. A.; COMANS, R. N. J. Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash by addition of sorbent minerals. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, n. 1-3, p. 299-304, 1998.

MELO, A. S. Q. **Métodos analíticos para avaliação e controle de vanádio e cobre em água do mar e efluentes de refinaria de petróleo**. 2003. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. (Ed.). **Diffraction analysis of the microstructure of materials**. Springer Science & Business Media, 2013.

MOMBELLI, D. MAPELLI, C.; BARELLA, S.; DI CECCA, C.; LE SAOUT, G.; GARCIA-DIAZ, E. The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching test. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 1, p. 1050-1060, 2016.

MOREIRA, F. S. **Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados**. Rio de Janeiro: URFJ/EQ, 2006.

MONTEIRO, J. H. P. **Manual do gerenciamento integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MONTEIRO, M. I. C.; FRAGA, I.C.S.; YALLOUZ, A.V.; DE OLIVEIRA, N.M.M.; RIBEIRO, S.H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 629-633, 2002.

NAPIA, C.; SINSIRI, T.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder. **Waste management**, v. 32, n. 7, p. 1459-1467, 2012.

NAVARRO, R.; GUZMAN, J.; SAUCEDO, I.; REVILLA, J.; GUIBAL, E. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. **Waste Management**, v. 27, n. 3, p. 425-438, 2007.

NELSON, E.; GUILLOT, D. **Well cementing**. Schlumberger Educational Services, Sugar Land, TX, 2006.

NETHERLANDS NORMALIZATION INSTITUTE. **NEN 7345**: Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials: determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The tank test. Delft, the Netherlands, 2004.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto - 5ª Edição**. Bookman Editora, 2015.

NIU, M.; LI, G.; WANG, Y.; LI, Q.; HAN, L.; SONG, Z. Comparative study of immobilization and mechanical properties of sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with different heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 193, p. 332-343, 2018.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. **Handbook on the Toxicology of Metals**. Academic press, 2014.

OGUNBILEJE, J. O.; SADAGOPARAMANUJAM, V.M.; ANETOR, J.I.; FAROMBI, E.O.; AKINOSUN, O.M.; OKORODUDU, A.O. Lead, mercury, cadmium, chromium, nickel, copper, zinc, calcium, iron, manganese and chromium (VI) levels in Nigeria and United States of America cement dust. **Chemosphere**, v. 90, n. 11, p. 2743-2749, 2013.

OCHS, M.; LOTHENBACH, B.; GIFFAUT, E. Uptake of oxo-anions by cements through solid-solution formation: experimental evidence and modelling. **Radiochimica Acta**, v. 90, n. 9-11, p. 639-646, 2002.

OKADA, K.; SHIMAI, A.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, J.D.K. Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 2, p. 289-296, 1998.

OLIVEIRA, T. V. da S. **Estudo de testes de lixiviação aplicados aos resíduos perigosos solidificados/estabilizados com cimento.** 2002. Dissertação. (Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2002.

OMOTOSO, O. E.; IVEY, D. G.; MIKULA, R. Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 60, n. 1, p. 1-28, 1998.

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

PACEWSKA, B., NOWACKA, M., WILIŃSKA, I., KUBISSA, W., ANTONOVICH, V. Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminat cements at ambient temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 105(1), p. 129-140, 2011.

PALOMO, A.; PALACIOS, M. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes Part II. Stabilization of chromium and lead. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 2, p.289-295, feb. 2003.

PAN, S.; GARCIA, A.; GALLOGLY, R.; SHACKLEFORD, A. Capturing Maximum Values for Processing Tight Oil through Optimization of FCC Catalyst Technology. *In: AFPM Annual Meeting.* 2014.

PANICHEV, N.; MANDIWANA, K.; FOUKARIDIS, G. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr (VI) in soil after leaching of Cr (VI) species with carbon dioxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 491, n. 1, p. 81-89, 2003.

PARIA, S.; YUET, P. K. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. **Environmental Reviews**, v. 14, n. 4, p. 217-255, 2006.

PATHAK, A.; SRICHANDAN, H.; KIM, D.J. Fractionation behavior of metals (Al, Ni, V, and Mo) during bioleaching and chemical leaching of spent petroleum refinery catalyst. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 3, p. 1-10, 2014.

PAVLAS, M.; TOUŠ, M.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P. Waste to energy an evaluation of the environmental impact. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 16, p. 2326-2332, 2010.

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

PAYÁ, J., BORRACHERO, M.V., MONZÓ, J., SORIANO, L. Studies on the behaviour of different spent fluidized-bed catalytic cracking catalysts on Portland cement. **Materiales de Construcción**, v. 59, n. 296, p. 37-52, 2009.

PECCORINI, I.; BALDI, F.; BACCHI, D.; CARNEVALE, E.A.; CORTI, A. Leaching behaviour of hazardous waste under the impact of different ambient conditions. **Waste Management**, v. 63, p. 96-106, 2017.

PERKINS, R. B.; PALMER, C. D. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 13-14, p. 1969-1980, 1999.

PITCHEL, J. **Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial**, 2 ed. CRC Press, 2014.

PINHEIRO, B.C.A.; HOLANDA, J.N.F. Reuse of solid petroleum waste in the manufacture of porcelain stoneware tile. **Journal of Environmental Management**, v.118, p. 205-210, 2013.

PIETROBON, C. L. D. R. ; ANDRADE, C. M. G.; COLANZI, J.; DE BARROS, I. B.; BERGAMASCO, R.; PIETROBON, C. E. Lixiviação de contaminantes de compostos de lodo cimento. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 1, p. 45-52. 2004.

PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização Por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

POON, C. S.; QIAO, X. C.; LIN, Z. S. Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 10, p. 1907-1918, 2004.

PORTERFIELD, W. W. **Inorganic chemistry: A Unified Approach**. 2nd Edition Academic press, 2013.

POTY, uma fábrica no Nordeste. **Memória Votorantin**. São Paulo. 2017. Disponível em: <https://www.memoriavotorantim.com/blog/historia/poty-uma-fabrica-no-nordeste/> Acesso em: 09 nov. 2020.

POTGIETER, S. S.; PANICHEV, N.; POTGIETER, J.H; PANICHEVA, S. Determination of hexavalent chromium in South African cements and cement-related materials with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1589-1593, 2003.

QI, C.; WU, F.; DENG, Q.; LIU, G.; MO, C.; LIU, B.; ZHU, J. Distribution and accumulation of antimony in plants in the super-large Sb deposit areas, China. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 1, p. 44-51, 2011.

RAGAB, A. M.; ELGAMMAL, M. A.; HODHOD, O. A.; AHMED, T. E. Evaluation of field concrete deterioration under real conditions of seawater attack. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 130-144, 2016.

RAMEZANI, A.; EMAMI, S. M.; NEMAT, S. Reuse of spent FCC catalyst, waste serpentine and kiln rollers waste for synthesis of cordierite and cordierite-mullite ceramics. **Journal of hazardous materials**, v. 338, p. 177-185, 2017.

RANDALL, P. M. Arsenic encapsulation using Portland cement with ferrous sulfate/lime and Terra-Bond™ technologies — Microcharacterization and leaching studies. **Science of the Total Environment**. v. 420. 300–312, 2012.

RASHID, H.; TAKEMURA, J.; FAROOQI, A. M. Soil Explorations and Groundwater Monitoring to Evaluate Subsurface Contamination Due to Chromium in District Kasur, Pakistan. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 5, n. 7, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROY, A.; STEGEMANN, J. A. Nickel speciation in cement-stabilized/solidified metal treatment filtercakes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 353-361, 2017.

RONCOLATTO, R. E.; LAM, Y. L. Effect of vanadium on the deactivation of fcc catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 2, 1998.

ROSKOVIC, R.; OSLAKOVIC, I.S.; RADIC, J.; SERDAR, M. Effects of chromium (VI) reducing agents in cement on corrosion of reinforcing steel. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 10, p. 1020-1025, 2011.

ROZUMOVÁ, L.; MOTYKA, O.; CABANOVÁ, K.; SEIDLEROVÁ, J. Stabilization of waste bottom ash generated from hazardous waste incinerators. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2015.

ROQUEROL, F. R. J. S.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications. **Academic Press, London**, v. 54, p. 15893-15899, 1999.

RUHL, L.; VENGOSH, A.; DWYER, G. S.; HSU-KIM, H.; DEONARINE, A. Environmental impacts of the coal ash spill in Kingston, Tennessee: an 18-month survey. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 24, p. 9272-9278, 2010.

RUIZ-MARTÍNEZ, J.; BEALE, A. M.; DEKA, U.; O'BRIEN, M. G.; QUINN, P.; MOSSELMANS, J. F. W.; WECKHUYSSEN, B. M. Correlating Metal Poisoning with Zeolite Deactivation in an Individual Catalyst Particle by Chemical and Phase-Sensitive X-ray Microscopy. **Angewandte Chemie**. v. 52, p. 5983-5987, 2013.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units**. Elsevier, 2012.

SAIKIA, N.; BORAH, R. R.; KONWAR, K.; VANDECASTELEE, C. pH dependent leachings of some trace metals and metalloid species from lead smelter slag and their fate in natural geochemical environment. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, p. 348-358, 2018.

SALGADO, P.; MELIN, V.; CONTRERAS, D.; MORENO, Y.; MANSILLA, H.D. Fenton reaction driven by iron ligands. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 2096-2101, 2013.

SALT, D.E.; KATO, N.; KRAMER, U.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. The role of root exudates in nickel hyperaccumulation and tolerance in accumulator and non-accumulator species of *Thlaspi*. *In: Phytoremediation of contaminated soil and water*. CRC Press, 1999. p. 191-202.

SAMAIN, L.; JAWORSKI, A.; EDÉN, M.; LADD, D.M; SEO, D.K.; GARCIA, G.F.J; HÄUSSERMANN, U. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1-8, 2014.

SANCHÉS, F.; BARNA, R.; GARRABRANTS, A.; KOSSON, D. S.; MOSZKOWICZ, P. Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead. **Chemical Engineering Science**. v. 55, p. 113-128, 2000.

SANTHANAM, M. Effect of solution concentration on the attack of concrete by combined sulphate and chloride solutions. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 15, n. 7, p. 1003-1015, 2011.

SANTHANAM, M.; COHEN, M.; OLEK, J. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 12, p. 2132-2137, 2006.

SANTOLERI, J. J.; THEODORE, L.; REYNOLDS, J. **Introduction to hazardous waste incineration**. 2 Ed. John Wiley & Sons, 2000.

SANCHEZ-HACHAIR, A.; HOFMANN, A. Hexavalent chromium quantification in solution: comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 9, p. 890-896, 2018.

SAZAKLI, E.; VILLANUEVA, C.M.; KOGEVINAS, M.; MALTEZIS, K.; MOUZAKI, A.; LEOTSINIDIS, M. Chromium in drinking water: association with biomarkers of exposure and effect. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 10, p. 10125-10145, 2014.

ŠČANČAR, J.; MILACIC, R.; SÉBY, F.; DONARD, O.F.X. Determination of hexavalent chromium in cement by the use of HPLC-ICP-MS, FPLC-ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 9, p. 871-875, 2005.

ŠČANČAR, J.; MILAČIČ, R. A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 3, p. 427-443, 2014.

SCHMITT, R. FCC catalyst finds three safe reuse outlets in Europe. **Oil and Gas Journal**, v. 89, n. 46, p. 101-102, 1991.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SERJUN, V. Z.; MLADENOVIC, A.; MIRTIC, B.; MENDEN, A.; SCANCAR, J.; MILACIC, R. Recycling of ladle slag in cement composites: environmental impacts. **Waste management**, v. 43, p. 376-385, 2015.

SHAH, V.; SCRIVENER, K.; BHATTACHARJEE, B.; BISHNOI, S. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184-197, 2018.

SHAHZAD, B. TANVEER, M.; REHMAN, A.; CHEEMA, S. A.; FAHAD, S.; REHMAN, S.; SHARMA, A. Nickel: whether toxic or essential for plants and environment-A review. **Plant physiology and biochemistry**, v. 132, p. 641-651, 2018.

SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 391-417, 2004.

SHI, P.; XIAO, J.; WANG, Y.; CHEN, L. Assessment of ecological and human health risks of heavy metal contamination in agriculture soils disturbed by pipeline construction. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 3, p. 2504-2520, 2014.

SHTANGEEVA, I.; BALI, R.; HARRIS, A. Bioavailability and toxicity of antimony. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 110, n. 1, p. 40-45, 2011.

SILVA, J. **Estudo teórico do comportamento químico de alguns radionuclídeos no produto cimentado**. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

SILVA, M. A. do R. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais: estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, F.G.S., JUNIOR, R.A.F., DA SILVA, J.S., DE BRITO, C.M.S., ANDRADE, H.M.C., GONÇALVES, J.P. Consumption of calcium hydroxide and formation of C–S–H in cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 1, p. 287-293, 2014.

SILVA, J., DE JESUS, R.M., FIUZA-JR., R., GONÇALVES, J.P., MASCARENHAS, A.J., ANDRADE, H.M.C. Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 1-12, 2016.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa**. 2011. Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. SNIC. **Relatório anual 2019**. São Paulo, 2019. Disponível em: http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2019.pdf. Acesso em: 10 nov. 2020.

SINHA, S.; MESHAM, P.; PANDEY, B. D. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources — A review. **Hydrometallurgy**, v. 160, p. 47-59, 2016.

SINYOUNG, S.; SONGSIRIRITTHIGUL, P.; ASAVAPISIT, S.; KAJITVICHYANUKUL, P. Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study. **Journal of Hazardous Materials**, v.191, p. 296–305, 2011.

SINGH, T. S.; PANT, K. K. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 29-36, 2006.

SONG, F.; GU, L.; ZHU, N.; YUAN, H. Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders. **Chemosphere**, v. 92. p. 344–350, jan. 2013.

SOUTO, G. D. B., POVINELLI, J. Resíduos sólidos. *In*: ASHBY, M.F. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p.565-588

SOUZA, N.L.A., PANIAGO, R., ARDISSON, J.D., MORGADO JR, E., KRAMBROCK, K. Iron contamination of FCC catalysts: Quantification of different crystalline phases and valence states. **Applied Catalysis A: General**, v. 569, p. 57-65, 2019.

STAFFORD, F. N. ; VIQUEZ, M.D. ; LABRINCHA, J. ; HOTZA, D. Advances and challenges for the co-processing in Latin American cement industry. **Procedia Material Science**. v. 9, p. 571-577, 2015.

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

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

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2 ed. London: Thomas Telford, 1997.

TCHOBANOGLIOUS, G. KREITH, F. **Handbook of Solid Waste Management**. 2 ed. New York: MacGraw – Hill; 2002.

TELFORD, K.; MAHER, W.; KRIKOWA, F.; FOSTER, S.; ELLWOOD, M.; ASHLEY, P.M.; LOCKWOOD, P. V.; WILSON, S.C. Bioaccumulation of antimony and arsenic in a highly contaminated stream adjacent to the Hillgrove Mine, NSW, Australia. **Environmental Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 133-143, 2009.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro: Petrobrás, 2001.

THOMÉ, A.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I.; COLLA, L. M. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and diesel oil. **Journal of Environmental Engineering**, v. 140, n. 11, p. 06014005, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F. R.; JEAN ROUQUEROL, J.; SING K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

THORNELOE, S. A.; KOSSON, D. S.; SANCHEZ, F.; GARRABRANTS, A. C.; HELMS, G. Evaluating the fate of metals in air pollution control residues from coal-fired power plants. **Environmental Science and Technology**, v. 44, 7351–7356, 2010.

TOWNSEND, T.; JANG, Y. C.; TOLAYMAT, T.; JAMBECK, J. Leaching tests for evaluating risk in solid waste management decision making. **Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. Report**, n. 03-01, 2003.

TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 188-196, 2007.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**. Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants. USEPA, Washington, DC, USA. 1979.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA. Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**. Revision 0, 1992.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**. Revisão toxicológica do cromo hexavalente (CAS No. 18540-29-9). USEPA, Washington, DC, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**: Water quality criteria, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**. The National Biennial RCRA Hazardous Waste Report. Office of Resource Conservation and Recovery. 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**. DC EPA/630/P-03 F. Guidelines for carcinogen risk assessment. *In*: **Risk Assessment Forum US Environmental Protection Agency**, Washington, 2005.

NATIONAL ARCHIVES AND RECORDS ADMINISTRATION. **U.S. NARA**: Title 40 Protection of Environment Hazardous waste characteristics. Code of Federal Regulations, 40 CFR, Part 261, Identification and Listing of Hazardous Waste. 2011. Disponível em: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2011-title40-vol26/pdf/CFR-2011-title40-vol.26.pdf>. Acesso em: 14 out. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA**: Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation. EPA/600/R-09/148, Cincinnati, OH, 2009.

VAN DER SLOOT, H.A. Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. **Waste Management**, v.22, n. 2, p 181-186, 2002.

VALLS, S.; VASQUEZ, E. Leaching properties of stabilized/solidifies cement-admixtures-sewage sludges systems. **Waste Management**. v. 22. p. 37-45, 2002.

VASIREDDY, S.; CAMPOS, A.; MIAMEE, E.; ADEYINGA, A.; ARMSTRONG, R.; ALLISON, J.D.; SPIVEY, J.J. Study of attrition of Fe-based catalyst supported over spent FCC catalysts and their Fischer–Tropsch activity in a fixed bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 184-190, 2010.

VIEHLAND, D.; LI, J.-F.; YUAN, L.-J.; XU, Z. Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1731-1744, 1996.

VILLAR, A.; ARRIBAS, J. J.; PARRONDO, J.; Waste-to-energy technologies in continuous process industries. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 14, n. 1, p. 29-39, 2012.

VÍTKOVÁ, M.; ETTLER, V.; SEBEK, O.; MIHALJEVIC, M.; GRYGAR, T.; ROHOVEC, J. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 427-433, 2009.

VOGLAR, G. E.; LEŠTAN, D. Efficiency modeling of solidification/stabilization of multi-metal contaminated industrial soil using cement and additives. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 2, p. 753-762, 2011.

VOGLAR, G. E.; LESTAN, D. Equilibrium leaching of toxic elements from cement stabilized soil. **Journal of Hazardous Materials**. v. 246–247. p. 18–25, 2013.

VOGT, E. T. C.; WECKHUUSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.

VOLLPRACHT, A.; BRAMESHUBER, W. Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 76-92, 2016.

WALLENSTEIN, D.; HARDINGA, R. H.; NEE J. R. D.; BOOCK, L. T. Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 1, p. 89-106, 2000.

WANG, T.; XUE, Y.; ZHOU, M.; LV, Y.; CHEN, Y.; WU, S.; HOU, H. Hydration kinetics, freeze-thaw resistance, leaching behavior of blended cement containing co-combustion ash of sewage sludge and rice husk. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 361–370, 2017a.

WANG, J., XU, Y., WANG, L., ZHAO, L., WANG, Q., CUI, D., LONG, Z., HUANG, X. Recovery of rare earths and aluminum from FCC catalysts manufacturing slag by stepwise leaching and selective precipitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3711-3718, 2017b.

WANG, N.; WANG, A.; KONG, L.; HE, M. Calculation and application of Sb toxicity coefficient for potential ecological risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 610, p. 167-174, 2018.

WANG, Y.; HAN, F.; MU, J. Solidification/stabilization mechanism of Pb (II), Cd (II), Mn (II) and Cr (III) in fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 818-827, 2018.

WENZEL, M; SCHNAARS, K; KELLY, N.; GÖTZKES, L.; ROBLES, M.; KRETSCHMER, K.; PHUC N. L.; DANG T. T.; NGUYEN H. L.; NGUYEN A. D.; DANG V. S.; GLOE, K.; WEIGAND, J. J. Hydrometallurgical recovery of rare earth metals from spent FCC catalysts. *In: Rare Metal Technology 2016*. Springer, Cham, p. 37-45, 2016.

WU, J.H.; WU, W.L.; HSU, K.C. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 2, p. 245-253, 2003.

WU, T.L. CUI, X.D.; CUI, P.X.; ATA-UL-KARIM, S.T.; SUN, Q.; LIU, C.; FAN, T.T.; GONG, H.; ZHOU, D.M.; WANG, Y.J. Speciation and location of arsenic and

antimony in rice samples around antimony mining area. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 1439-1447, 2019.

WRÓBEL, Katarzyza; WRÓBEL, Kazimierz; LÓPEZ-DE-ALBA, P.L.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, L. Enhanced spectrophotometric determination of chromium (VI) with diphenylcarbazide using internal standard and derivative spectrophotometry. **Talanta**, v. 44, n. 11, p. 2129-2136, 1997.

YAKUBU, Y.; ZHOU, J. PING, D.; SHU, Z.; CHEN, Y. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. **Journal of environmental management**, v. 207, p. 243-248, 2018.

YAMAGUCHI, O.; IDA, M.; UCHIYAMA, Y.; HANEHARA, S. A method for the determination of total Cr (VI) in cement. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4-5, p. 785-790, 2006.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, v.78. p. 243 – 249, 2001.

YAN, D-H.; KARSTENSEN, H.K.; HUANG, Q.-F.; WANG, Q.; CAI, M.-L. Coprocessing of industrial and hazardous wastes in cement kilns: a review of current status and future needs in China. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 1, p. 37-45, 2010.

YEN, D.S.; WU, W.L.; WU, J.H.; HSU, K.C. Subproductos del fraccionamiento catalítico del petróleo: características, actividad puzolánica y su efecto en las propiedades del mortero. **Cemento Hormigón**, n. 850, p. 18-25, 2003.

YILDIZ, A.; AKYILDIZ, A.; KOSE, E.T. Recycling of red mud as a building material via a stabilization/solidification method. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 266-270, 2013.

YU, Q.; NAGATAKI, S.; JINMEI, L.; SAEKI, T.; HISADA, M. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1056-1063, 2005.

YU, H.; XIAO, H.; WANG, D. Effects of soil properties and biosurfactant on the behavior of PAHs in soil-water systems. **Environmental Systems Research**, v. 3, n. 1, p. 6, 2014.

ZHANG, M.; REARDON, E. J. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. **Environmental science & Technology**, v. 37, n. 13, p. 2947-2952, 2003.

ZHANG, J.; LIU, J.; LI, C.; JIN, Y.; NIE, Y.; LI, J. Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 1179-1185, 2009.

ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; ZHONG, Z.; SONG, M.; PAN, Q.; HE, G. Catalytic fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed with fresh and spent fluidized catalytic cracking (FCC) catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 12, p. 6199-6206, 2009.

ZHANG, M.; YANG, C.; ZHAO, M.; YU, L.; YANG, K.; ZHU, X.; JIANG, X. Immobilization of Cr (VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 242-251, 2018.

ZHANG, P.; ZHANG, X.; LI, Y.; HAN, L. Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122850, 2020.

ZHANG, W. J.; LIN, M. F. Influence of redox potential on leaching behavior of a solidified chromium contaminated soil. **Science of The Total Environment**, p. 139410, 2020.

ZHAO, Z., QIU, Z., YANG, J., LU, S., CAO, L., ZHANG, W., XU, Y. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 183-188, 2017.

ZHAO, L.; DAI, S.; FINKELMAN, R.B.; FRENCH, D.; GRAHAM, I. T.; YANG, Y.; LI, J.; YANG, P. Leaching behavior of trace elements from fly ashes of five Chinese coal power plants. **International Journal of Coal Geology**, v. 219, p. 103381, 2020.

ZHITKOVICH, A. Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, n. 10, p. 1617-1629, 2011.

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

APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS DE ANÁLISE

Os métodos propostos para a análise espectrométrica utilizada (ICP OES) foram validados segundo normas estabelecidas pela IUPAC (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). Utilizando a técnica de calibração externa foram obtidos os parâmetros analíticos, limite de detecção (LD) ($3\sigma/s$) e limite de quantificação (LQ) ($10\sigma/s$), determinados através da leitura de 10 brancos. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de LD e LQ para os métodos propostos

Elementos	TCLP 1311		Água potável		Água do mar	
	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Cr	0,001	0,003	0,0002	0,001	0,0002	0,001
Fe	0,001	0,003	0,017	0,060	0,0060	0,020
Ni	0,001	0,003	0,001	0,003	0,0010	0,002
Sb	0,036	0,100	0,003	0,010	0,0040	0,010
V	0,002	0,006	0,001	0,002	0,0002	0,001

A precisão foi estimada como desvio padrão relativo (RSD%), obtida através de dez determinações repetitivas de uma amostra. Utilizando a Equação 13:

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (13)$$

onde: s é o desvio padrão

\bar{x} é a média das repetições.

Para obtenção dos valores de RSD (%) dos métodos propostos para a análise do lixiviado utilizando a TCLP 1311, água potável e água do mar, foram feitas dez determinações repetitivas da amostra 15Ecat para TCLP, água doce e água do mar. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores de RSD para os métodos propostos

Elementos	TCLP 1311	Água doce	Água do mar
	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)
Cr	8,04	0,49	2,77
Fe	1,61	0,49	1,30
Ni	0,33	5,92	7,88
Sb	1,27	8,55	8,31
V	2,27	0,73	2,48

Todos os valores de RSD (%) estão abaixo de 10%. Em métodos de análise de traços, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (RIBANI, 2004; HUBER, 1998).

Na ausência de materiais de referência, a exatidão do método foi avaliada através de um estudo de recuperação de analito, que constituiu na adição de diferentes concentrações conhecidas dos elementos nas amostras. As medições de recuperação são expressas em termos de porcentagem da quantidade medida do analito em relação à quantidade adicionada na matriz, em um determinado número de ensaios. A recuperação é calculada segundo a Equação 14 (AOAC, 2012):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (14)$$

Onde: C1 é a concentração do analito na amostra com adição; C2 é a concentração do analito na amostra sem adição; e C3 é concentração de analito adicionado à amostra de teste.

Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$ (AOAC, 2012; RIBANI, 2004).

Os valores de recuperação para todos os elementos nas amostras lixiviadas segundo a norma TCLP 1311 estão descritos na Tabela 25, e os valores variaram de 81,9% para o Ni na amostra 15Ecat-SA a 103,4% para o Cr na amostra REF-SA.

Tabela 25 – Valores de adição e recuperação para elementos em estudo no lixiviado segundo a TCLP 1311

Amostra	Adicionado (mg L⁻¹)	Quantificado (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
Cr			
REF-SA	0,40	0,41	103,4
15Ecat-SA	0,40	0,38	95,6
REF	0,40	0,40	100,9
15Ecat	0,40	0,39	96,8
Fe			
REF-SA	0,40	0,38	95,1
15Ecat-SA	0,40	0,41	103,1
REF	0,40	0,36	90,3
15Ecat	0,40	0,37	96,4
Ni			
REF-SA	0,30	0,26	86,1
15Ecat-SA	0,30	0,25	81,9
REF	0,30	0,25	83,8
15Ecat	0,30	0,25	82,1
Sb			
REF-SA	0,30	0,36	96,8
15Ecat-SA	0,30	0,34	89,5
REF	0,30	0,35	94,4
15Ecat	0,30	0,35	92,1
V			
REF-SA	0,30	0,31	102,4
15Ecat-SA	0,30	0,29	97,8
REF	0,30	0,30	100,4
15Ecat	0,30	0,30	99,6

Para as amostras lixiviadas em água doce, os valores de recuperação variaram de 100,4% para o Fe na amostra REF-SA a 117% para o Sb na amostra REF (Tabela 26).

Tabela 26 – Valores de adição/recuperação para elementos em estudo no lixiviado utilizando água doce

Amostra	Adicionado (mg L⁻¹)	Quantificado (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
Cr			
REF-SA	0,30	0,36	106,2
15Ecat-SA	0,30	0,36	111,7
REF	0,30	0,37	111,8
15Ecat	0,30	0,35	109,4
Fe			
REF-SA	0,30	0,30	100,4
15Ecat-SA	0,30	0,32	105,6
REF	0,30	0,32	106,0
15Ecat	0,30	0,30	100,7
Ni			
REF-SA	0,30	0,30	100,9
15Ecat-SA	0,30	0,32	107,2
REF	0,30	0,33	108,3
15Ecat	0,30	0,32	105,6
Sb			
REF-SA	0,30	0,33	109,0
15Ecat-SA	0,30	0,34	114,8
REF	0,30	0,35	117,4
15Ecat	0,30	0,34	113,3
V			
REF-SA	0,30	0,31	103,4
15Ecat-SA	0,30	0,34	112,8
REF	0,30	0,34	114,4
15Ecat	0,30	0,33	110,9

Para as amostras lixiviadas em água do mar, os valores de recuperação para todos os elementos estão descritos na Tabela 27, onde pode ser visto que os valores de recuperação variaram de 87% para o Ni a 100% para o Sb.

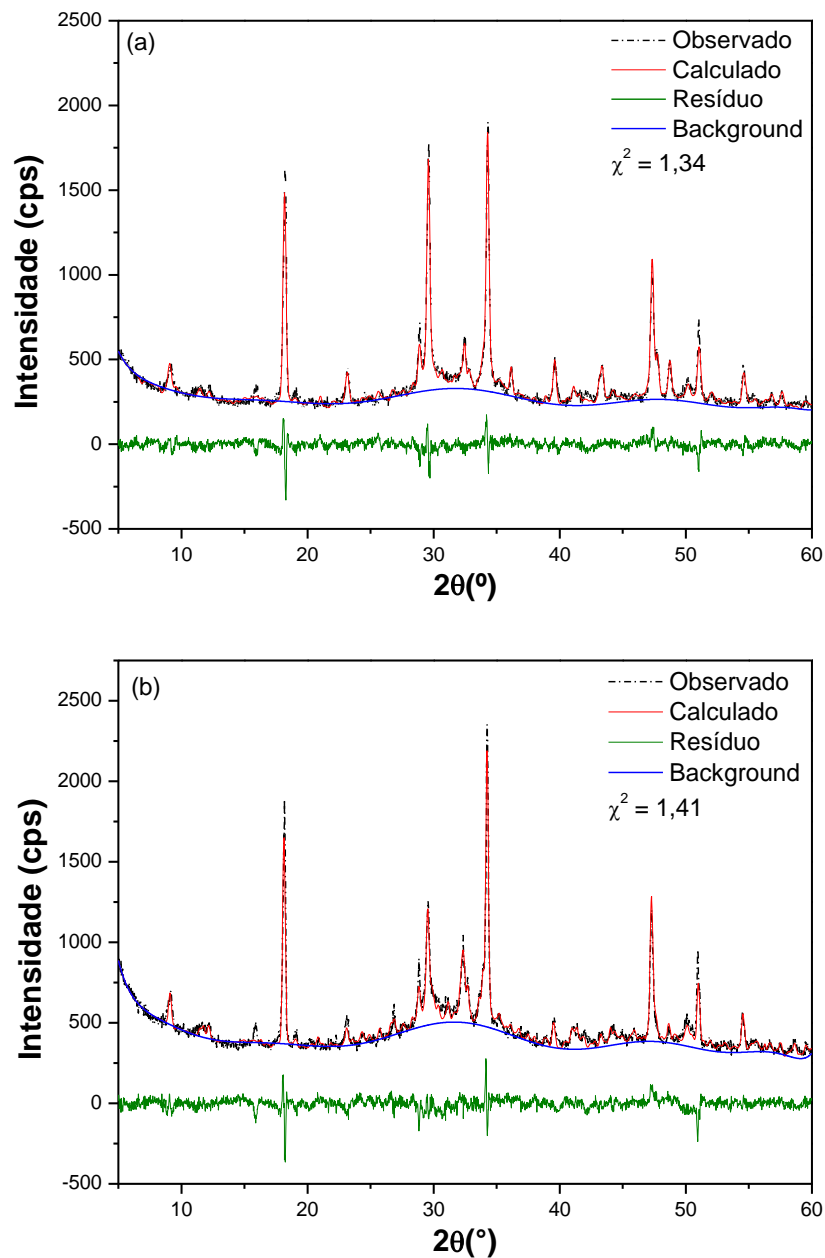
Tabela 27 – Valores de adição/recuperação para elementos em estudo no lixiviado utilizando água do mar

Amostra	Adicionado (mg L⁻¹)	Quantificado (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
Cr			
REF-SA	0,100	0,097	97,33
15Ecat-SA	0,100	0,095	94,90
REF	0,100	0,095	95,47
15Ecat	0,100	0,095	95,40
Fe			
REF-SA	0,100	0,091	91,00
15Ecat-SA	0,100	0,092	91,63
REF	0,100	0,090	89,83
15Ecat	0,100	0,091	90,70
Ni			
REF-SA	0,100	0,088	87,93
15Ecat-SA	0,100	0,088	87,63
REF	0,100	0,087	87,43
15Ecat	0,100	0,087	87,60
Sb			
REF-SA	0,100	0,101	100,60
15Ecat-SA	0,100	0,101	100,67
REF	0,100	0,100	99,67
15Ecat	0,100	0,100	99,63
V			
REF-SA	0,100	0,097	96,80
15Ecat-SA	0,100	0,096	96,27
REF	0,100	0,096	96,00
15Ecat	0,100	0,096	96,33

APÊNDICE B – DADOS OBTIDOS APÓS REFINAMENTO *RIETVELD*

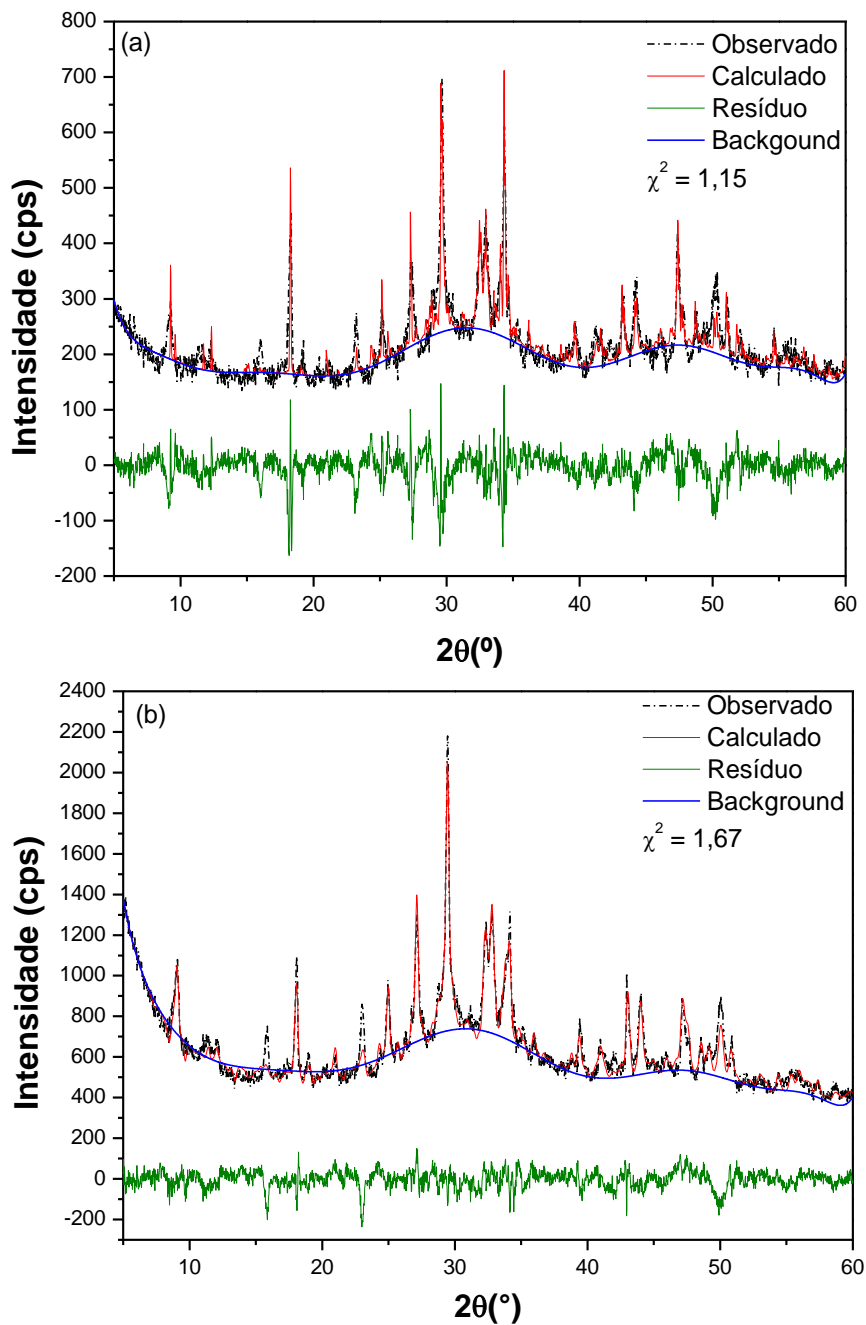
O refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras REF e 15Ecat foi realizado para melhor avaliar a quantificação das fases mineralógicas. Os valores de GOF (*goodness of fit*), o difratograma calculado, o resíduo e o background são apresentados nas Figuras 25 (a e b), para as amostras REF e 15Ecat antes da lixiviação.

Figura 25 – Difratogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) antes da lixiviação e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld



Os dados obtidos no refinamento das amostras REF e 15Ecat após lixiviação segundo a TCLP 1311 são apresentados nas Figuras 26 (a e b).

Figura 26 – Difratomogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação TCLP 1311 e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld



Os valores de GOF (*goodness of fit*), o difratograma calculado, o resíduo e o background são apresentados nas Figuras 27 e 28, para as amostras REF e 15Ecat lixiviação em água doce e em água do mar, respectivamente.

Figura 27 – Difratogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação em água doce e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld

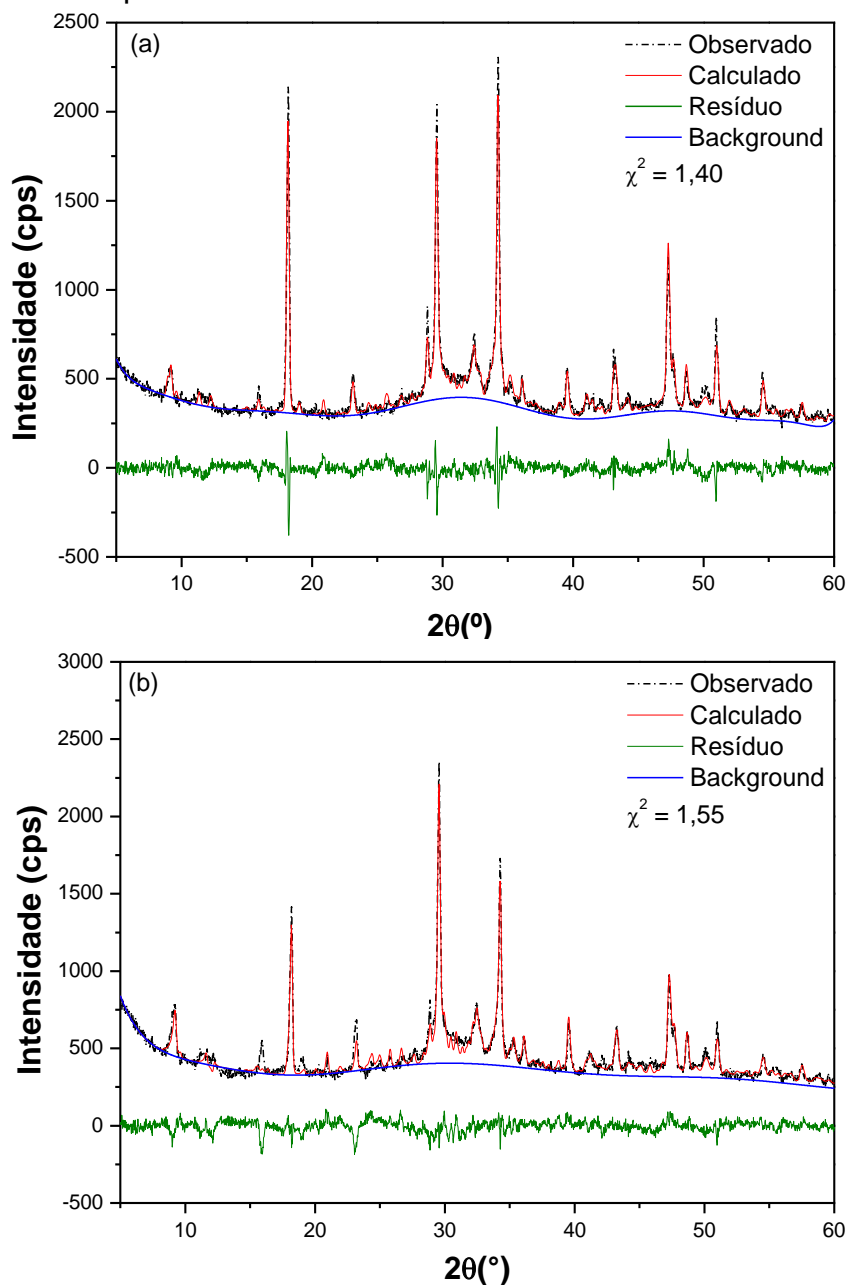


Figura 28 – Difratogramas da amostra REF (a) e 15Ecat (b) após lixiviação em água do mar e χ^2 obtidos a partir do refinamento Rietveld

