

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MOAGEM DO RESÍDUO DE FCC NA HIDRATAÇÃO INICIAL DO CIMENTO POR CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108115

OLIVEIRA; JOSINORMA SILVA DE[1]; ANDRADE; HELOYSA MARTINS CARVALHO[1], GONÇALVES; JARDEL PEREIRA[1]
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE.
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: JOSINORMA.ESA@GMAIL.COM

RESUMO: Este trabalho avalia a influência da moagem em moinho de bolas planetário em diferentes tempos, nas propriedades físicas, química e minerológicas de um resíduo oriundo do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). As pastas foram preparadas, substituindo 15% a massa de cimento pelo resíduo. A relação água/sólidos foi de 0,5. O processo de hidratação foi avaliado por calorimetria isotérmica durante os primeiros três dias de hidratação. A caracterização das pastas também foi avaliada por TG/DTG. Os resultados mostraram que a moagem do resíduo melhora sua reatividade nas pastas cimentícias, favorecendo não só a atividade pozolânica, como também a ação nucleante.

PALAVRAS-CHAVES: Moagem, Ecat, hidratação, calorimetria, análise térmica.

ABSTRACT: This work evaluates the influence of milling in a planetary ball mill at different times, on the physical, chemical and mineralological properties of a residue from the Fluidized Catalytic Cracking (FCC) process. The pastes were prepared, replacing 15% of the cement mass with the residue. The water/solids ratio was 0.5. The hydration process was evaluated by isothermal calorimetry during the first three days of hydration. Paste characterization was also evaluated by TG/DTG. The results showed that the milling of the residue improves its reactivity in cementitious pastes, favoring not only pozzolanic activity, but also nucleating action.

KEYWORDS: Milling, Ecat, hydratation, calorimetry, thermal analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Durante o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), as refinarias de petróleo utilizam catalisadores zeolíticos com elevado teor de sílica e alumina com a finalidade de produzir derivados de maior valor agregado, como a gasolina. Com o uso contínuo, esses catalisadores diminuem sua eficiência sendo parcialmente substituídos por novos, gerando assim um rejeito, comumente denominado catalisador de equilíbrio (Ecat). Com a crescente demanda pelos subprodutos do petróleo, cresce também a geração deste resíduo [1].

Os trabalhos com uso do resíduo de FCC em pastas de cimento tem sido desenvolvidos com o Ecat original não moído[2–5]. Nestas aplicações a ação pozolânica é favorecida quando o aditivo tem faixa de tamanhos de partículas próxima à do cimento,

o que permite uma melhor mistura e maior contato com os produtos de hidratação [6]. Estudos envolvendo a influência do tamanho das partículas de outros materiais pozolânicos foram realizados por Zhao et al. [7], em que avaliaram a influência da moagem em diferentes períodos nas características pozolânicas das cinzas volantes de leito fluidizado circulante (CFA) e perceberam que a atividade de reação pozolânica do CFA moído foi aprimorada com o aumento do tempo de moagem a partir dos resultados experimentais do calor de hidratação.

Neste contexto, o presente estudo tem o propósito de verificar a influência do tamanho das partículas do Ecat, após ser moído por tempos diferentes, nas etapas iniciais de hidratação de um cimento Portland classe especial para poços de petróleo, através das técnicas de calorimetria isotérmica e termogravimetria (TG e DTG). A estratégia de utilizar este tipo de cimento, se deve ao fato, deste ser composto basicamente por clínquer e gipsita, permitindo o estudo da influência de sua substituição pelo Ecat, sem que haja interferência de outros materiais agregados.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo (Ecat) foi proveniente de uma refinaria de petróleo brasileira. Foi utilizado o Cimento Portland para Poços de Petróleo (CPP), regulamentado pela NBR 9831/08[8]. Foi realizado um estudo de moagem, para definir os melhores parâmetros (frequência de rotação, diâmetro das esferas, teor de dispersante e tempo de moagem), em um moinho de bolas planetário (*PM 100*). As moagens foram realizadas a seco em frasco de 500 mL, o volume de amostra fixado em 75 mL, deixando livre um terço do volume do frasco, conforme recomendações do fabricante [9].

O cimento (CPP) e todas as amostras de Ecat tiveram a granulometria determinada através de um difratômetro a laser (*Mastersizer 3000*). A massa específica foi medida através de um picnômetro (*Micromeritics AccuPyc II 1340*). A composição química foi determinada por fluorescência de raio-X (*S8-Tiger da Bruker*). As fases cristalinas por difração de raios X, em um difratômetro (*Bruker -radiação CuKα*). As análises térmicas por TG/DTG (*STD Q600 - TA Instruments*) foram realizadas utilizando o nitrogênio como gás de purga com vazão de 100 ml.min^{-1} com isoterma à 35ºC e taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-}1 até 1000ºC [10].

Para avaliar a influência da moagem do resíduo, na hidratação das pastas, o teor de substituição foi mantido em 15% e a relação água/sólidos de 0,5. As pastas foram preparadas, utilizando as amostras do Ecat original e moído em diferentes tempos, e uma de referência, contendo apenas cimento e água, sendo então denominadas respectivamente por E0, E1, E3, E5 e E10 e Ref.

A análise das reações iniciais das pastas, foi realizada por calorimetria isotérmica durante as primeiras 72h de hidratação, em temperatura constante à 30ºC. Os ensaios foram realizados em um calorímetro isotérmico (*TAM Air -TA instruments).* A referência inerte utilizada foi uma areia quartzosa seca [11]. Para as análises térmicas, as pastas foram preparadas nas mesmas condições e idade da calorimetria, sendo mantidas em sacos de polietileno selados desde sua preparação até análise. Para quantificação das perdas de massa de cada fase por meio das curvas TG, utilizou-se o método proposto por Dweck *et al.* [10], com base à massa calcinada.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo dos parâmetros de moagem

Os parâmetros de moagem foram avaliados baseado nos seguintes princípios: *i)* otimização na redução do tamanho das partículas do resíduo; *ii)* baixo consumo de energia e *iii)* menor consumo de aditivos. A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição granulométricas de cada parâmetro, as curvas destacadas em vermelho, foram as consideradas melhores condições. No estudo da frequência de rotação (Figura 1-a), verificou-se que, o aumento da velocidade de 200 para 300 rpm ocasionou um aumento significativo no rendimento da moagem. Por outro lado, quando elevado para 400 rpm, o aumento no rendimento não foi proporcional. A partir destes resultados, a frequência de rotação foi determinada em 300 rpm. Na (Figura 1-b) os resultados mostram que, utilizando as esferas de 5 mm obteve melhor rendimento. A Figura 1-c, mostra que o uso de diferentes teores de dispersante (propilenoglicol), não acarretou mudanças significativas, sendo desnecessária a sua utilização.



Figura 1- Curvas de distribuição granulométricas dos parâmetros avaliados no estudo de moagem

3.2 Caracterização dos materiais e influência da moagem

A Figura 2 apresenta as curvas de distribuição granulométrica do Cimento (CPP), e das amostras do resíduo nomeados de acordo com o tempo de moagem, respectivamente por Ecat-0, Ecat-1, Ecat-3, Ecat-5 e Ecat-10. É possível notar nitidamente a diferença do tamanho das partículas entre o resíduo não moído (Ecat-0) e o cimento (CPP), pelo afastamento, a esquerda, da curva de frequência acumulada. Observa-se que a moagem acima de 3 minutos, reduziu a granulometria, de maneira tal, que 100% das partículas do Ecat tornaram-se inferiores às do cimento. As curvas de frequência (Figura 2) mostram como as partículas estão distribuídas. Nota-se que o Ecat-0 apresenta uma curva mais estreita, com os diâmetros variando em menor intervalo, indicando maior uniformidade de tamanhos da amostra. Já para as amostras moídas a partir de 3 minutos, bem como a do cimento, observa-se o aumento do intervalo de variação dos diâmetros, o que favorece o melhor empacotamento das partículas [6].

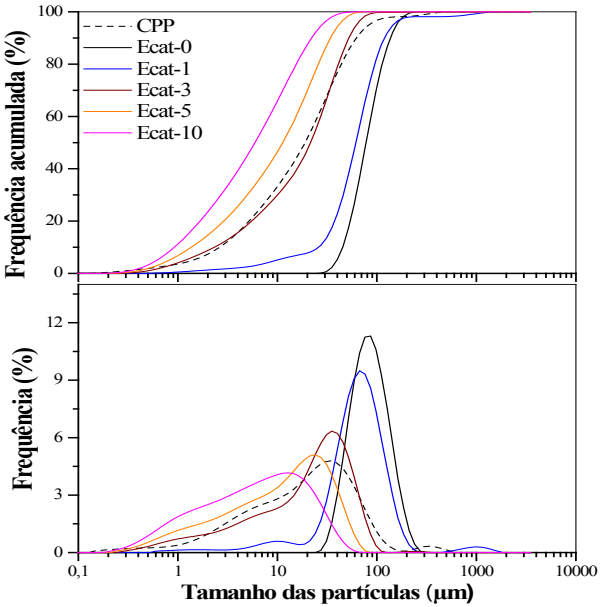


Figura 2- Curvas de distribuição granulométricas dos materiais

A Tabela 1 apresenta a composição química em óxidos do Cimento (CPP), residuo não moído (Ecat-0) e o resíduo moido por maior tempo (Ecat-10). Estes foram corrigidos com a perda ao fogo (P.F), obtida a partir das análises térmicas. O CPP apresentou estabilidade térmica com perda de apenas 1.47%, e constituído basicamente pelo óxidos do clínquer e da gipsita, composição que favorece o estudo da influência de sua substituição por Ecat sem que haja interferência de outros materiais agregados. As amostras Ecat-0 e Ecat-10 tem respectivamente 89.28% e 89.17% de sua composição formada por SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, atendendo quimicamente as exigências para materiais pozolânicos [12]. Os resultados também evidenciam que a moagem não acarretou mudanças significativas na sua composição.

	CaO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	SO_3 (%)	MgO (%)	La_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	NiO (%)	V_2O_5 (%)	K_2O (%)	Out (%)	*P.F (%)
CPP	60.38	20.59	3.83	4.66	3.29	-	3.48	-	-	1.18	1.12	1.47
Ecat-0	0.10	44.91	43.45	0.14	-	3.15	0.92	0.69	0.57	0.10	2.37	3.61
Ecat-10	0.10	43.74	44.52	0.12	-	3.12	0.91	0.65	0.57	0.09	2.23	3.96

*P.F = Perda ao Fogo – Obtida por TG

Tabela 1: Composição química do cimento, Ecat-0 e Ecat-10

Na Figura 3 é apresentada a composição minerológica do Cimento, Ecat-0,

Ecat-3 e Ecat-10. Os difratogramas das amostras do resíduo mostram que, o tempo de moagem não acarretou mudanças nas fases cristalinas do resíduo, fato observado pela sobreposição dos difratogramas, com os picos encontrados nos mesmos valores de 2θ. Para todas as amostras, as principais fases cristalinas identificadas foram o silicato de alumínio (SiA) e o óxido de alumínio (AlO). Observa-se também que o Ecat é um material razoavelmente amorfo, visto apresentar um baixo e largo halo nos respetivos difratogramas. No difratograma do CPP (Figura 3), foram identificadas as principais fases do cimento Portland: C_3A, C_2S, C_3S e C_4AF [13]. Dentre essas, verifica-se uma predominância nas fases C_3S e C_2S. Além dessas fases, foi identificada a presença da gipsita (G), adicionada ao cimento no momento da moagem.

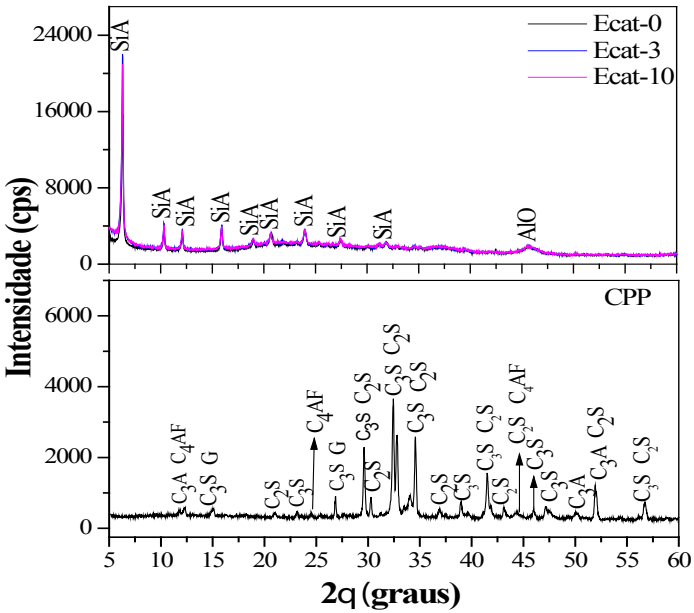


Figura 3: Difratogramas do cimento (CPP) e das amostras Ecat-0, Ecat-3 e Ecat-10

3.3 Influência do tamanho de partículas no calor de hidratação

A Figura 4 mostra a evolução das curvas de fluxo de calor das pastas, normalizadas pela massa de cimento, obtidas por calorimetria isotérmica, das pastas contendo Ecat com diferentes tempos de moagem e da pasta de referência.

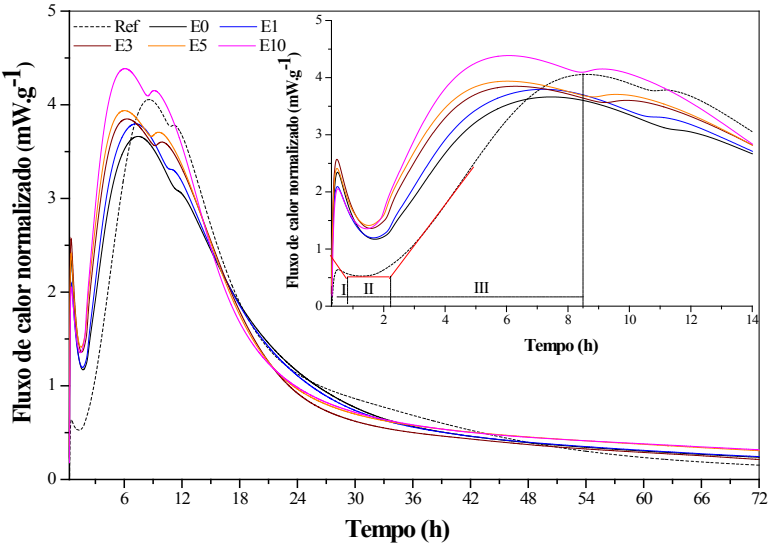


Figura 4 - Curvas da evolução do fluxo de calor das pastas

Para melhor visualização dos períodos iniciais do processo de hidratação de cada amostra, são mostradas também as primeiras 14 horas, exemplificando, na curva de referência, como o período de indução (II) foi determinado, e consequentemente, o tempo de pré-indução (I) e o tempo do período de aceleração (III). O primeiro evento térmico observado corresponde ao período de pré-indução (I) que tem como característica a dissolução e dissociação de espécies iônicas na fase líquida e formação de fases hidratadas como a etringita e uma pequena fração da tobermorita [14]. Nota-se que, as amostras contendo o resíduo tiveram esse período estendido quando comparado a amostra de referência, e maior liberação calor. Esse fato indica maior formação de etringita, que pode ter sido causado por uma ação nucleante do Ecat, que quanto mais fino gera mais núcleos de precipitação das fases que se formam [15].

Na sequência, ocorre o período de indução (II), onde a etringita formada na etapa anterior recobre as partículas de cimento não hidratadas diminuindo a taxa de hidratação e em consequência, o fluxo de calor resultante[14]. Nas pastas contendo Ecat, um menor teor de cimento, contribui para que se reduza esse período. Ao fim do período de indução, a concentração crítica de íons leva à retomada das reações de hidratação ocasionando um aumento na taxa de liberação de calor, ocorrendo o período de aceleração (III). Neste período, ocorre majoritariamente a hidratação do silicato tricálcico (C_3S) formando hidróxido de cálcio e tobermorita, que confere rigidez ao cimento hidratado [6,14].

Analisando Figura 4, percebe-se que a presença do Ecat, para todos os casos, reduz o período de aceleração quando comparado com a amostra de referência, e que quanto menores as partículas do resíduo, mais rápido é atingido o pico máximo da reação. Para a amostra E10 além de atingir o pico máximo cerca de 2.55 horas antes da

amostra de referência, também apresentou maior fluxo de calor. Esses fatos, em uma primeira análise, podem ser decorrentes do efeito nucleante das partículas do Ecat, que aumenta com o grau de moagem, como da reação pozolânica de Ecat com o hidróxido de cálcio formado [14].

3.4 Influência da moagem do Ecat na hidratação das pastas

A Figura 5 mostra as curvas TG e DTG na base da massa inicial de cimento. A pasta de referência apresentou uma massa calcinada em 1000ºC de 98.54%, sendo a mesma obtida no cimento anidro (CPP), pois a pasta hidratada composta apenas por cimento e água, ao final da análise térmica tem a mesma composição química da massa calcinada do cimento, quando ambos são analisados nas mesmas condições de operação [10]. A massa calcinada das pastas contendo Ecat foi de 115.9% da massa inicial de cimento (>98.54%) para todos casos, pois como o grau de substituição do cimento foi o mesmo, nessa massa calcinada estão, em base à massa inicial de cimento, mesma quantidade de óxidos correspondentes à fração de Ecat (17.36%) e os óxidos de cimento (98.54%). A conversão para a base de massa inicial de cimento permite uma comparação correta usando base de mesma composição, e evita erros de cálculo inerentes a variações nas proporções [10].

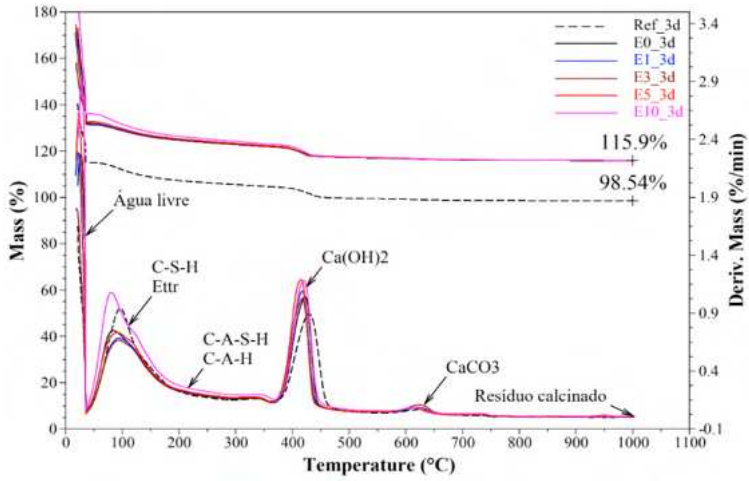
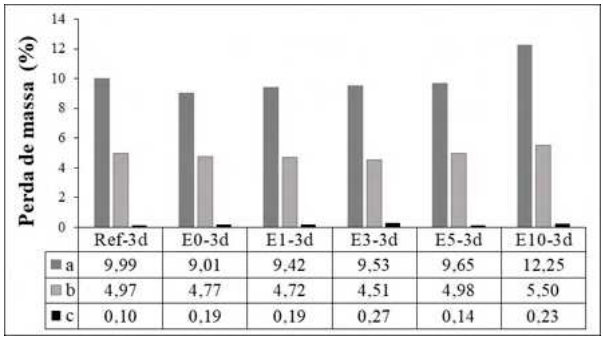


Figura 5 -Curvas de TG e DTG das pastas com 3 dias, em base a massa inicial de cimento

A partir das curvas DTG (Figura 5) é possível avaliar as reações de decomposição ocorridas durante a análise térmica, bem como as faixas de temperatura de sua ocorrência. A isoterma em 35°C, promoveu a evaporação da água livre, permitindo a quantificação separada da liberação da água combinada das fases hidratadas durante o aquecimento subsequente. Na faixa de temperatura entre 35 e 200°C observa-se o primeiro pico, associado à desidratação do CSH e etringita [10,16]. A continuidade da perda de massa até 350ºC está relacionada com a desidratação de aluminatos (CASH e CAH), entre 350°C e 500ºC ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), e entre 500 e 700ºC, tem-se a decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) [14,17].

A quantificação das perdas de massa em base à massa inicial de cimento é mostrada na Figura 6. Analisando a perda de massa referente à desidratação das fases CSH, etringita, CASH e CAH ***(a)*** nas pastas contendo o resíduo, nota-se que houve ligeiro aumento gradativo de seu teor conforme a finura do Ecat, embora apenas a pasta E10-3d com 12.25% de perda, foi superior à de referência com 9.99%. A presença do Ecat-10, com diâmetro médio menor que a do cimento, acelerou o processo de hidratação, favorecendo o aumento destas fases hidratadas.

Os resultados apontam que, a substituição do cimento pelo resíduo, quando este apresenta granulometria maior ou igual do cimento, promove redução da água liberada pela desidroxilação do $Ca(OH)_2$ ***(b)***, visto que, a redução ocorreu até a pasta E3-3d. Nestas condições, as partículas do Ecat tem efeito pozolânico, demonstrado pelo consumo de CH, quando se compara com a pasta de referência. Por outro lado, quando o resíduo apresenta granulometria inferior à do cimento, observa-se aumento nos teores da água combinada liberada, o que favorece a hipótese de maior ação nucleante do Ecat mais moído do que sua ação pozolânica nos três primeiros dias de hidratação. Estes resultados corroboram com os resultados por calorimetria isotérmica, em que as pastas contendo o resíduo mais fino tiveram maior aumento na liberação de calor, associado a um maior grau de hidratação do cimento. O baixo teor de $CaCO_3$ ***(c)*** mostra que a carbonatação das pastas foi insignificante.



	Ref-3d	E0-3d	E1-3d	E3-3d	E5-3d	E10-3d
a	9,99	9,01	9,42	9,53	9,65	12,25
b	4,97	4,77	4,72	4,51	4,98	5,50
c	0,10	0,19	0,19	0,27	0,14	0,23

Figura 6- Quantificação das perdas de massa das principais fases das pastas com 3 dias

4 | CONCLUSÕES

A moagem do Ecat em moinhos de bolas do tipo planetário, mostrou-se eficiente na redução do tamanho de suas partículas em curtos tempos de moagem, sem provocar alterações significativas em sua composição química e minerológica. As curvas de calorimetria isotérmica mostraram que, a presença do Ecat, para todos os casos, acelera o processo de hidratação quando comparado com a amostra de referência, e quanto menores as partículas do resíduo, mais rapidamente é atingida a taxa máxima de reação, e maior é o calor gerado das reações que ocorrem nos primeiros 3 dias. Os resultados indicam que a moagem do Ecat melhora sua reatividade nas pastas cimentícias, favorecendo não só sua atividade pozolânica, como também sua ação nucleante acelerando a formação de produtos de hidratação.

REFERÊNCIAS

1. Ferella F, Innocenzi V, Maggiore F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. Resour Conserv Recycl. 2016;108:10–20.

2. Pinto CA, Büchler PM, Dweck J. Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration : Evaluation by thermal analysis. J Therm Anal Calorim. 2007;87:715–20.

3. Dweck J, Pinto CA, Büchler PM. Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. J Therm Anal Calorim. 2008;92:121–7.

4. Antonovič V, Sikarskas D, Malaiškienė J, Boris R, Stonys R. Effect of pozzolanic waste materials on hydration peculiarities of Portland cement and granulated expanded glass-based plaster. J Therm Anal Calorim. 2019;138:4127–37.

5. Velázquez S, Monzó J, Borrachero M V., Soriano L, Payá J. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. Thermochim Acta. Elsevier B.V.; 2016;632:29–36.

6. Cunha ALC da, Lemos MS, Meth S, Gonçalves JP, Dweck J. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. J Therm Anal Calorim. 2011;106:805–9.

7. Zhao J, Li D, Liao S, Wang D, Wang H, Yan P. Influence of mechanical grinding on pozzolanic characteristics of circulating fluidized bed fly ash (CFA) and resulting consequences on hydration and hardening properties of blended cement. J Therm Anal Calorim. 2018;132:1459–70.

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos. Rio de Janeiro; 2008.

9. Retsch GmbH, editor. Manual Planetary Ball Mill PM100 / / PM200. Germany; 2017.

10. Dweck J, Cunha ALC da, Pinto CA, Gonçalves JP, Büchler PM. Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. J Therm Anal Calorim. 2009;97:85–9.

11. Wadsö L. Choosing a proper reference sample for a heat conduction calorimeter. Build Mater Lund Univ. Sweden; 2002;1–2.

12. ABNT. NBR 12653: Materiais Pozolânicos- Requisitos. Rio de Janeiro; 2015.

13. TAYLOR HFW. Cement Chemistry. London 2nd ed., editor. Thomas Telford TETTENHORST, R.; HOFMANN, A. Crystal chemistry of boehmite. Clays and Clays Minerals; 1997.

14. Lemos MS, Cunha ALC da, Dweck J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional differential thermal analysis. J Therm Anal Calorim. 2017;130:573–84.

15. Payá J, Monzó J, Borrachero M V., Velázquez S, Bonilla M. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. Cem Concr Res. 2003;33:1085–91.

16. Dweck J, Melchert MBM, Viana MM, Cartledge FK, Büchler PM. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. J Therm Anal Calorim. 2013;113:1481–90.

17. Silva FGS, Junior RAF, Da Silva JS, Pinto KW, Andrade HMC, Dweck J, et al. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system: Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. J Therm Anal Calorim. 2015;120:1089–98.