

## RIESGO AMBIENTAL Y USO DE CATALIZADOR GASTADO DE FCC EN MEZCLAS DE MORTEROS

ADELITZA STRUBINGER <sup>1</sup>, FERNANDO MORALES <sup>1</sup>, KEYSLER APONTE <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Procesos y Sistemas. Universidad Simón Bolívar. Email: strubingera@usb.ve  
fmoral@usb.ve

<sup>2</sup> Laboratorio de Procesos de Manufactura. Universidad Simón Bolívar. Email: kaponte@usb.ve

Recibido: febrero 2012

Recibido en forma final revisado: julio 2014

### RESUMEN

El catalizador gastado de los procesos de craqueo catalítico representa un serio problema ambiental debido a la presencia de metales pesados propios de su formulación y a su contaminación con Ni, V y/o hidrocarburos poliaromáticos. En el presente trabajo se evaluaron las propiedades puzolánicas y el riesgo ambiental debido a la incorporación de este residuo en morteros. Para tiempos de curado de 28 días, se evidenció la actividad puzolánica por el consumo de hasta 70% de Portlandita en la hidratación del cemento y fue posible asegurar un índice puzolánico > 75% para una sustitución del cemento de hasta 20%. El uso del catalizador gastado evaluado para este propósito no representa un riesgo ambiental significativo. Los resultados obtenidos muestran que no se exceden los límites en lixiviados del Anexo D del Decreto 2635 y la concentración de los 16 HAPs prioritarios de la USEPA se encontró por debajo del límite de detección de 0,01 mg/kg. La concentración total de Cr y V en la muestra de catalizador gastado de FCC, excede en aproximadamente 10% los límites del Anexo C del Decreto 2635. Sin embargo, el aporte máximo del material en los morteros es de 4% en masa, por lo cual las concentraciones de los metales en dicho mortero, estarían siempre, por debajo de lo establecido en el anexo así como de los niveles específicos de evaluación de riesgos de la USEPA (1996) y del Estado de Sao Paulo, Brasil (2005). En síntesis, el uso de este catalizador gastado como sustituto parcial del cemento es viable técnicamente, no representa un riesgo significativo y en Venezuela reviste importancia al permitir la valorización de un residuo industrial que implicaría un menor consumo de cemento, así como contribuir a la protección del ambiente.

*Palabras clave:* Catalizador, FCC, Desecho, Residuo, Puzolana, Cemento, Ambiente, Mortero.

### ENVIRONMENTAL RISK AND USE OF FCC SPENT CATALYST IN MORTARS MIXTURES

#### ABSTRACT

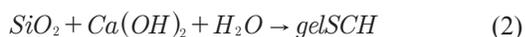
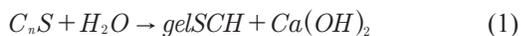
The spent catalyst of catalytic cracking process is a serious environmental problem due to the presence of heavy metals in their own formulation and contamination with Ni, V and / or polyaromatic hydrocarbons. In this paper the pozzolanic properties and environmental risk due the incorporation of this residue in mortars were evaluated. To curing times of 28 days, the pozzolanic activity was evidenced by the consumption of up to 70% of Portlandite in hydration cement and a pozzolanic index > 75% was ensured for cement replacement for up to 20%. The use of spent catalyst assessed for this purpose does not represent a significant environmental risk. Results show that regulations are not exceeded in leachate to Annex D of Decree 2635 and the 16 USEPA concentration of priority PAHs were found below the detection limit of 0.01 mg/kg. The total concentration of Cr and V in the sample of spent FCC catalyst exceeds by 10% the regulations of Annex C of Decree 2635. However, the maximum contribution of the material in mortars is 4% mass, so the metals concentrations in that mortar would always be under the established in this Annex, as well as specific levels of risk assessment of USEPA (1996) and the State of Sao Paulo, Brazil (2005). In summary, the use of this spent catalyst as a partial replacement of cement is technically feasible and does not represents a significant risk. This fact is very important in Venezuela because it allows the recovery of industrial waste since it would reduce the consumption of cement as well as helps protect the environment important because it allows the recovery of industrial waste as it would reduce the consumption of cement as well as help protect the environment

*Keywords:* Catalyst, FCC, Waste, Residue, Pozzolanic, Cement, Environment, Mortar.

## INTRODUCCIÓN

El incremento de la producción de residuos asociados con catalizadores gastados empleados en diferentes operaciones unitarias, constituye un importante problema ambiental de la industria petrolera. El riesgo ambiental vinculado con estos residuos sólidos se debe, principalmente, a la presencia de metales pesados propios de su formulación (La, Ti, Mo, entre otros) y a la contaminación con Ni, V y/o hidrocarburos poliaromáticos provenientes de las corrientes de los procesos. Una alternativa de uso o disposición de estos residuos consiste en su empleo como aditivos minerales en el concreto (Al-Jabri *et al.* 2013; Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010; Trochez *et al.* 2010; Frías *et al.* 2008; Tseng *et al.* 2005; Chen *et al.* 2004; Monzó *et al.* 2004). Desde el punto de vista económico, es posible reducir costos y consumo de energía asociada con la producción del cemento debido a la sustitución parcial del mismo. Por otra parte, en relación con el ambiente se reduce el impacto por disposición al no ser considerados desechos; también se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la manufactura del cemento al requerirse menor cantidad del mismo en las formulaciones de concreto. En cualquiera de los casos, la incorporación de un residuo en el concreto debe mantener y en algunos casos puede mejorar sus propiedades tales como resistencia a la compresión y la durabilidad del material resultante (Tseng *et al.* 2005; Chen *et al.* 2004; Payá *et al.* 1999).

El humo de sílice, cenizas volantes y escorias son algunos ejemplos exitosos de desechos industriales mezclados con el concreto (Nochaiya *et al.* 2010; Wongkeo *et al.* 2012). El requisito previo de la utilización de estos residuos como aditivos del cemento, es que deben tener propiedades cementantes o Puzolánicas. Una puzolana es un material esencialmente silíceo o alumino-silíceo que finamente dividido no posee ninguna capacidad hidráulica. Durante la reacción primaria de hidratación de compuestos sílico-calcáreos (Ecuación 1) se genera el hidróxido de calcio o Portlandita, Ca(OH)<sub>2</sub>. Cuando una puzolana es incorporada en el cemento tiene la capacidad de formar productos de hidratación a través de una reacción secundaria (Ecuación 2) donde se combina con la Portlandita, resultando compuestos sílico-calcáreos-hidratados (SCH) (Becker, 2001)



Es de importancia destacar que la puzolana por sí sola posee un valor cementante muy pequeño o nulo. Sin embargo,

finamente molida y en presencia de humedad reacciona con el hidróxido de calcio (activador) a temperatura ambiente, dando lugar a la formación de nuevos compuestos estables, poco solubles en agua y que poseen características cementantes; es decir, son capaces de desarrollar resistencia por endurecimiento hidráulico (Bye, 1999; Taylor, 1997)

Los catalizadores gastados del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC por sus siglas del inglés: *Fluid Catalytic Cracking*) usados en la mayoría de la industria de refinación de petróleo, también se han considerado como posibles aditivos para el concreto, ya que se componen principalmente de sílice y alúmina y presentan actividad puzolánica (Pacewska *et al.* 2000; Pacewska *et al.* 2002). Algunos artículos indican que estos catalizadores usados pueden sustituir parcialmente al cemento o agregado fino sin sacrificar la calidad del concreto (Wu *et al.* 2003, Su *et al.* 2001; Su *et al.* 2000; Tseng *et al.* 2005).

Este catalizador es un material formado por zeolita-Y, que es silico-aluminato cristalino y microporoso, constituido por tetraedros de [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> y [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> que se encuentran coordinados a través de puentes de oxígeno no lineales (Pertuz *et al.* 2006). El catalizador del proceso de craqueo catalítico (FCC) se desactiva por depósitos de material carbonáceo y metales sobre su superficie, materiales inherentes a la naturaleza de la carga de hidrocarburo que procesan. Adicionalmente, experimenta tratamientos que modifican su comportamiento, puesto que el vapor de agua a altas temperaturas desplaza el aluminato de la estructura de la zeolita-Y, destruyendo consecuentemente su microporosidad. Una vez que se destruye dicha estructura, se genera un material amorfo que no tiene actividad catalítica, convirtiéndose en lo que se conoce como catalizador gastado (Furimsky & Massoth, 1999). En las unidades de FCC se generan dos residuos, el catalizador gastado o de equilibrio (CATQ) que es retirado para su sustitución y los finos del catalizador provenientes del precipitador electrostático (CATPE). En general se observa que la cantidad de CATQ generado anualmente es mucho mayor que la de CATPE; en total se genera entre 300-600 ton/año en cada unidad de FCC (Al-Jabri *et al.* 2013; Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010; Trochez *et al.* 2010).

Históricamente, los catalizadores gastados se envían a sitios de disposición final de residuos sólidos, de manera que cumplan con los requisitos de la normativa legal vigente, tal como el Decreto 2635 (1998) para el control y manejo de materiales peligrosos, debido a la presencia de metales pesados de su formulación o por contaminación durante su uso (por ejemplo, La, Ti, Mo, Ni y V, entre otros) y/o presencia de hidrocarburos poliaromáticos provenientes de

las corrientes de los procesos. Aunque cada vez son más abundantes las tecnologías para el reciclaje y regeneración de catalizadores, las necesidades de catalizador fresco no disminuirán debido al incremento en su utilización. En Venezuela la mayoría de las refinerías disponen del proceso de craqueo catalítico para la producción de las gasolinas, en las cuales las cantidades generadas de catalizador gastado representan una problemática ambiental que requiere solución.

Han sido numerosos los trabajos que evalúan las propiedades puzolánicas de los catalizadores gastados de FCC para su adición al cemento, considerando que contaminantes como V, Ni y materia orgánica, pueden afectar las reacciones de hidratación (Feenstra *et al.* 2003; Pollard *et al.* 1991; Jones, 1990). Pacewska *et al.* (2002; 2000) han estudiado la naturaleza puzolánica del catalizador gastado de FCC usando técnicas espectroscópicas y térmicas, demostrando que su capacidad para reaccionar con hidróxido de calcio es similar a la del microsílíce. Paya *et al.* (1999) han demostrado que es posible elevar la actividad del catalizador gastado aplicando una molienda previa. Su *et al.* (2001; 2000) y Payá *et al.* (2001) llevaron a cabo estudios de viabilidad para la utilización de este tipo de residuo y sus resultados indican que puede sustituir de 15 a 20 % del peso de cemento ó 10% del peso del agregado fino para morteros y concreto sin sacrificar la calidad de los mismos. Para este caso, se definen los morteros como una mezcla conjunta de cemento, agregado fino y agua de humectación, mientras que el concreto incluye agregado grueso y su principal aplicación es de tipo estructural.

En ninguno de estos estudios se evalúa el riesgo de los bloques de concreto obtenidos y su capacidad de retención de los contaminantes mencionados anteriormente. El riesgo ambiental se caracteriza por la coexistencia de una fuente de peligro, una ruta de exposición y un receptor. En el presente caso la fuente de peligro se relaciona con las características del catalizador gastado. Universalmente y en el Decreto 2635 (1998) las características de peligrosidad son la inflamabilidad, corrosividad, reactividad y toxicidad. Por los procesos que originan el catalizador gastado, las tres primeras se descartan, considerándose únicamente la toxicidad para caracterizar la peligrosidad del material. Para evaluar la potencial peligrosidad de los morteros se determinó los metales e hidrocarburos poliaromáticos considerados peligrosos en el Decreto 2635 (1998), tanto su contenido total en el catalizador gastado de FCC, como su concentración en los lixiviados. En su Anexo D se presentan las concentraciones máximas permisibles en los lixiviados; mientras que en el Anexo C las cantidades críticas de sustancias peligrosas que representan un riesgo

en la manipulación del material y que guardan relación con otras rutas de exposición, tales como la inhalación.

Finalmente, si bien es fundamental asegurar a través de las pruebas correspondientes la calidad del concreto, debe analizarse el riesgo asociado a su aplicación en el área de la construcción. En todo caso, en lugar de construir bloques de concreto de máxima calidad para la construcción, los cuales estarían en contacto directo con las personas, se pueden usar las mezclas de catalizador con cemento para aplicaciones de menor riesgo (por ejemplo, elaboración de aceras, brocales, entre otros). De cualquier manera es importante asegurar que los contaminantes (metales pesados e hidrocarburos poliaromáticos) no estén disponibles al ambiente debido a la meteorización del concreto. Bajo este contexto se estableció como objetivo de la presente investigación, la evaluación del uso del catalizador gastado de FCC procedente de la refinería de Puerto la Cruz, como sustituto parcial del peso de cemento en mezclas de morteros. Para ello se estudiaron sus propiedades puzolánicas en combinación con materiales convencionales, evaluando el efecto del tamaño de partícula y los efectos de la calcinación del catalizador en la ganancia de resistencia mecánica en compresión (RMC). Finalmente se evaluó el riesgo ambiental debido al uso del residuo en la elaboración de morteros, a través de la determinación contenido de contaminantes en el lixiviado y del análisis de riesgo por la exposición al material particulado.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En la evaluación de las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y riesgo ambiental de los morteros elaborados con catalizador gastado de FCC, se elaboraron tres ensayos empleando la muestra sin ningún tratamiento preliminar, activada por molienda de 20 min y empleando solo la fracción de finos (< 0,075 mm). A continuación se describen los materiales y metodologías empleadas en las diferentes etapas de investigación.

### **Caracterización del catalizador gastado de FCC y preparación de morteros**

**Catalizador gastado.** Se utilizó una muestra de catalizador gastado del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de la refinería de petróleo de Puerto la Cruz. La muestra de 200 kg que fue suministrada por DAU Metal Venezuela C.A., proviene de un muestreo puntual de la corriente de producción. Este catalizador está constituido por una mezcla de catalizador proveniente de los precipitadores electrostáticos y mayormente catalizador sustituido por desactivación. Una sub-muestra representativa de 4 kg del total de catalizador gastado

suministrado, fue preparada a través de un procedimiento de homogeneización y cuarteo sucesivo, empleando el método descrito en la Norma Venezolana COVENIN 270 (1998).

**Arena Lavada de Rio.** Se empleó arena convencional a la cual se aplicó un pre-tratamiento de secado a  $110 \pm 10^\circ\text{C}$  en una estufa de circulación de aire por 48 horas. Posteriormente se aplicó un proceso de cernido grueso a través de un cedazo de 2 mm (tamiz N°10) con la finalidad de eliminar cualquier aglomerado y/o material contaminante presente en la misma. A este material se le realizó un análisis granulométrico, contenido de humedad y materia orgánica presente.

**Cemento tipo Portland con adición mineral 2 (CPCA2),** Este producto es fabricado mediante la molienda conjunta de Clinker, yeso y con adición de un contenido de caliza u otro material calcáreo  $>15\%$  y  $\leq 30\%$  del peso total, cumpliendo con los requisitos de la Norma COVENIN 3134 (2004).

**Granulometría.** Para la determinación de la composición granulométrica se aplicó la normativa COVENIN 255 (1998). En este análisis se utilizó una cernidora mecánica ANALISSETE 3 PRO y tamices requeridos según la normativa COVENIN 254 (1998). La prueba fue realizada sobre una porción de 100g de muestra secada a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$ . En todos los casos los ensayos fueron ejecutados por triplicado.

**Contenido de Humedad y Materia Orgánica por Análisis Termogravimétrico.** Para esta determinación se empleó un equipo TA Instruments Q500 con porta-muestra de platino. Los perfiles termogravimétricos fueron adquiridos en atmósfera de aire a 60 ml/min según el siguiente procedimiento: una porción de aproximadamente 10 mg de muestra homogeneizada se calentó desde temperatura ambiente hasta alcanzar  $100^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , manteniendo una isoterma por 60 min. Posteriormente, se continuó el calentamiento a la misma velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $950^\circ\text{C}$  y se mantuvo una isoterma por 60 min. De las curvas de pérdida de masa se obtuvieron los valores de contenido de humedad (pérdidas a  $100^\circ\text{C}$ ) y materia orgánica (pérdidas a  $950^\circ\text{C}$ ). Los resultados obtenidos son el promedio de tres corridas en condiciones de reproducibilidad.

**Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y fluorescencia de rayos X.** Se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL-EO, modelo JSM-6390, equipado con un microanalizador químico por EDX (por

sus siglas del inglés *Energy-dispersive X-ray*) marca Oxford Instruments modelo INCA PentaFET-x3. Las muestras fueron recubiertas en oro para facilitar su conductividad eléctrica. El análisis semicuantitativo se realizó por la técnica de fluorescencia de rayos X en reflexión total (TXRF, por sus siglas del inglés Total reflection X-ray fluorescence) en un equipo S2 PICOFOX de marca BRUKER AXS.

**Molienda y calcinación del catalizador.** Se empleó cuerpos molidores esféricos dentro de un molino de bolas tipo Alsing, ocupando aproximadamente el 50% del volumen total. Se añadió el catalizador gastado de FCC, de manera que ocupara un 25% del volumen del molino, manteniendo el 25% restante del volumen con aire. Un proceso de molienda prolongado de 8 horas fue aplicado para incrementar la fracción de finos ( $< 0,075\text{mm}$ ); mientras que la activación del mismo se realizó a través de un calcinado a  $550^\circ\text{C}$  por 24 horas y molienda por 20 min, según lo reportado en la literatura (Trochez *et al.* 2010). Finalmente, en ambos casos se realizó un análisis granulométrico según lo establecido en la norma COVENIN 255 (1998).

**Elaboración de morteros con diferentes proporciones de catalizador.** Para el seguimiento del proceso de hidratación se elaboraron morteros de cemento Portland (blancos) y con adiciones de catalizador gastado de 10, 20 y 30 % del peso de cemento, con una relación agua/cementante de 0,85. Las proporciones de las mezclas fueron seleccionadas de resultados reportados en la literatura (Pacewska *et al.* 2002; Su *et al.* 2001; Payá *et al.* 1999, 2001). La relación de agua/cementante fue obtenida aplicando el procedimiento de determinación de flujo de la normativa COVENIN 484 (1993), hasta obtener un flujo de  $100 \pm 5\%$ .

Con las proporciones de cada uno de los componentes del mortero se procedió a su mezclado iniciando con la adición del agua sobre la cual se coloca el cemento, aplicando un proceso de mezclado lento ( $140 \pm 5 \text{ rev}/\text{min}$ ) durante 30s. Transcurrido este periodo se agregó toda la cantidad de arena lentamente en un periodo de 30s, después del cual se incrementó la velocidad ( $285 \pm 10 \text{ rev}/\text{min}$ ) y se mezcló durante 30 segundos. Finalmente, se detuvo la mezcladora y se dejó reposar el mortero durante  $1 \frac{1}{2}$  minutos.

El llenado de los moldes se realizó en un tiempo no mayor a los 2 minutos y 30 segundos de haber finalizado la mezcla. Dicho llenado se ejecutó en dos etapas, según lo indicado en la normativa COVENIN 484 (1993). Las probetas vaciadas se dejaron en sus moldes por un periodo inicial de 24 h a  $23 \pm 3^\circ\text{C}$ , para su fraguado inicial, luego se procedió a su desmoldeado. Posteriormente las probetas de ensayo fueron curadas a las edades de 3, 7, 14 y 28 días a una temperatura

de 25°C, sumergidas en agua con cal disuelta. En la Figura 1 se muestra el aspecto de las diferentes probetas luego del proceso de curado.



**Figura 1.** Probetas de morteros endurecidos retirados de la piscina de curado

Una vez alcanzados los tiempos de curado, los morteros fueron sometidos a la evaluación de su resistencia a la compresión y una porción del mortero fue molida y sometida a un proceso de congelamiento con acetona, con el fin de detener su proceso de hidratación y hacer seguimiento a la reacción de consumo de la Portlandita (hidróxido de calcio) por el análisis termogravimétrico.

Se elaboraron probetas por triplicado para todas las condiciones estudiadas correspondientes a variables como: relación de proporción catalizador/cemento, granulometría y activación del catalizador, así como las pruebas de lixiviación.

#### **Caracterización del proceso de fraguado de los morteros.**

**Ensayo de resistencia mecánica a la compresión.** El esfuerzo de compresión de cada mortero fue realizado en una prensa hidráulica con Capacidad 2000 KN siguiendo lo establecido en la normativa COVENIN 484 (1993), equivalente a la normativa ASTM C311 (2011). Cada uno de los cubos fue retirado de la piscina de curado justo previo al ensayo y secados con un paño para remover alguna partícula de arena o incrustaciones. Posteriormente se controló que cada una de las caras fuese completamente plana. Se apreció cada lado de los mismos con un Vernier y, con las fuerzas determinadas por la máquina de compresión, se realizó un promedio de la cantidad de fuerza por unidad de área que soportaban los cubos expresando la misma en valores de kgf/cm<sup>2</sup>.

**Determinación de Reacción de la Portlandita por Análisis Termogravimétrico.** El seguimiento y evaluación del proceso de hidratación se realizó aplicando la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas del inglés *ThermoGravimetric Analysis*), determinándose el consumo de Portlandita, Ca(OH)<sub>2</sub>. De esta manera se determinó la reactividad del catalizador gastado de FCC en las diferentes proporciones de mezcla y tiempo de curado empleados. En todos los casos las pruebas fueron realizadas por triplicado empleando el equipo TA Instruments Q500.

#### **Caracterización de los riesgos por el uso de catalizador gastado de FCC.**

En la presente investigación se evaluó el contenido de los contaminantes establecidos en los Anexos C y D del Decreto 2635 (1998) que pueden estar presentes en los morteros debido al catalizador gastado de FCC. El análisis incluyó la determinación del contenido total de hidrocarburos, metales pesados y 16 aromáticos policíclicos (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo-antraceno, Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k) fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Benzo(g,h,i)perileno y Dibenzo(a,h)antraceno), estos últimos considerados prioritarios por la USEPA (por sus siglas del inglés *US Environmental Protection Agency*) (Yan *et al.* 2004). Se determinó también el contenido de metales en lixiviados. Todos los análisis se hicieron utilizando procedimientos normalizados por la USEPA y publicados en el SW-846 “*Test Methods for Evaluating Solid Waste*” (USEPA, 1986).

El contenido total de hidrocarburos y las fracciones correspondientes a los aromáticos policíclicos, fueron determinados con la aplicación del procedimiento de extracción por microondas EPA 3546 y análisis por el EPA 8270D (Corma *et al.* 2007) en un Cromatógrafo HP6890 con detector de masas HP5973 dotado de una columna capilar de sílica fundida HP5 de 30 m x 0,25 mm (Resteck Corp.)

En la determinación del contenido de metales pesados totales en la muestra se aplicó tratamiento ácido por microondas empleando un equipo CEM modelo Mars Xpress según se establece en el método EPA 3052 (1996). La cuantificación de los elementos de interés, tanto en las soluciones de metales totales como lixiviados se realizó usando un espectrofotómetro de emisión óptica, Integra XL marca GBC Scientific Equipment y la normativa EPA 6010C (2007).

Los lixiviados para la determinación de metales se obtuvieron por el método TCLP (por sus siglas del inglés *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) EPA 1311 (1992), ensayo que simula la toxicidad hacia las personas debido a la ruta de exposición relacionada con la contaminación del agua y su consumo.

Para estimar los riesgos por otras rutas de exposición propias del uso del catalizador gastado, tal como la inhalación de material particulado, se comparó la concentración de los contaminantes en el material y en el mortero con valores preliminares en base al riesgo de la USEPA (SSLs, por sus siglas del inglés *Soil Screening Levels*) y otros utilizados internacionalmente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del catalizador gastado de FCC y preparación de morteros

El fraguado de los morteros puede verse influenciado por la granulometría de su componentes. En la Tabla 1 se presenta la granulometría de la arena lavada empleada en los ensayos; se observa que el 75% es retenido en un cedazo de 0,21 mm (tamiz N° 70) y el 90% en 0,125 mm (tamiz N° 120), lo cual evidencia una mayor proporción de granos finos que la establecida en la normativa COVENIN 2503 (1990). También se aprecia una mayor cantidad de granos mayores al cedazo de 0,60 mm (tamiz N° 30), 11%, en comparación con el 4% de retención especificado en la normativa. Sin embargo, el módulo de finura o también llamado módulo granulométrico estimado según la normativa ASTM C125 (2013) fue de 2,7, valor que se encuentra entre 2.3 y 3.1 tal como es requerido por la normativa ASTM C33 (2011a) para elaboración de morteros.

**Tabla 1.** Análisis Granulométrico de la Arena Lavada

Cedazos			% RA	
N°	mm	% R <sup>1</sup>	Obtenido	COVENIN 2503 (N°)
16	1,19	1,3 ± 0,8	1,3	0 (16)
20	0,85	10,0 ± 0,8	11,3	0-4 (30)
35	0,50	21,3 ± 0,9	32,6	25-35 (40)
60	0,25	30,8 ± 1,7	63,4	70-80 (50)
70	0,21	12,0 ± 2,5	75,0	----
120	0,125	14,8 ± 1,7	89,8	96-100 (100)
---	Base	10,2 ± 0,3	100,0	----

<sup>1</sup> El error reportado corresponde al intervalo de confianza de las determinaciones para  $\alpha = 0,05$ . %R: porcentaje retenido, %RA: porcentaje retenido acumulado

Por otra parte, los catalizadores gastados de FCC poseen un tamaño promedio de partícula cuatro veces superior al cemento. Debido a esto último, algunos autores (Trochez *et al.* 2010) recomiendan someter el material a un proceso de molienda, tal que permita obtener un tamaño de partícula similar al cemento, y de esta manera mejorar el proceso de fraguado del mismo. En relación con la granulometría del catalizador gastado de FCC, se puede observar en la Tabla 2 que un 45% de los granos son retenidos en el cedazo de 0,075 mm (tamiz N° 200), mientras que el 91% en 0,025 mm (tamiz N° 500). Sin embargo, la aplicación del procedimiento de molienda prolongada (Tabla 2) incrementó a 88% los granos retenidos en 0,075 mm, por tanto este procedimiento favorece la formación de aglomerados en la muestra de catalizador gastado, en lugar de incrementar el porcentaje de finos.

**Tabla 2.** Análisis granulométrico del catalizador gastado de FCC con y sin el proceso de molienda

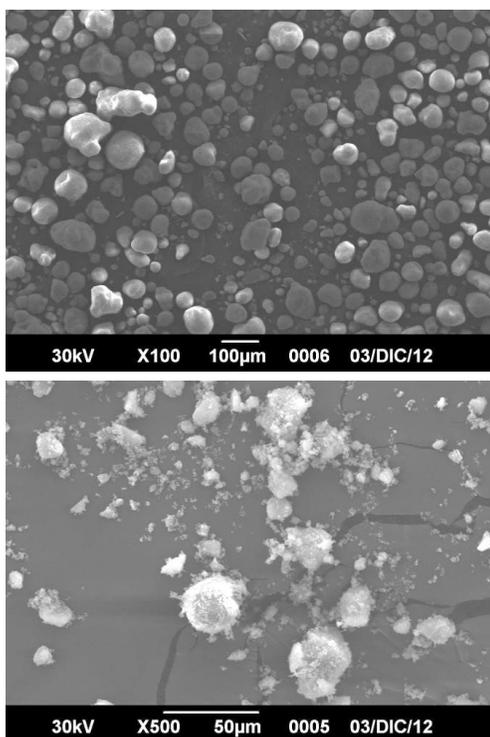
Cedazo	Sin molienda		Molienda por 8 horas	
	N°	mm	% R <sup>1</sup>	% RA
60	0,25	1,3 ± 1,7	1,3	3,1 ± 1,3
70	0,21	0,25 ± 0,87	1,6	16 ± 6
120	0,125	5,0 ± 1,5	6,5	14 ± 5
200	0,075	39 ± 1	44,7	54 ± 2
500	0,025	47 ± 6	90,7	11 ± 5
---	Base	9,5 ± 5,9	100,0	1,4 ± 0,6

<sup>1</sup> El error reportado corresponde al intervalo de confianza de las determinaciones para  $\alpha = 0,05$ . %R: porcentaje retenido, %RA: porcentaje retenido acumulado

En la Figura 2(A) se presenta la imagen por microscopía electrónica de barrido (MEB) del catalizador gastado de FCC sin ningún tratamiento preliminar; se aprecia que el material está conformado principalmente por algunas partículas esféricas y algunas otras de forma irregular. En contraste, la Figura 2(B) presenta la imagen correspondiente a la misma muestra sometida al proceso prolongado de molienda. Se puede observar que parte de las esferas son reducidas a partículas irregulares de menor tamaño, sin embargo muchas de éstas se observan formando conglomerados. Con la finalidad de evaluar el efecto del tamaño de partícula del catalizador gastado de FCC se elaboraron morteros con el catalizador sin procedimientos de tratamiento previo y de la fracción que pasa a través de un cedazo de 0,075 mm.

Por otra parte, autores como Trochez *et al.* (2010) también han reportado que la actividad del catalizador mejora notablemente cuando se somete a un proceso de molienda de unos pocos minutos. Mientras Tseng *et al.* (2005) reportan

que la calcinación previa puede favorecer la activación del catalizador gastado como material puzolánico. Es por esto que se incluyó un tercer ensayo calcinando el catalizador gastado de FCC a 550 °C y realizando una molienda de 20 min, aunque la misma solo fue evaluada para un periodo de curado de 28 días.



**Figura 2.** Partículas de catalizador gastado de FCC sin moler (A) y molido por 8 horas (B)

En relación con la caracterización de la muestra de catalizador gastado de FCC, en la Tabla 3 se presenta la composición química de los elementos mayoritarios obtenida del análisis semi-cuantitativo por TXRF. Estos corresponden principalmente a sílice y alúmina, en aproximadamente un 90-93 %, seguido de una 1-3 % de óxidos de hierro, titanio y lantano. El contenido restante corresponde a componentes de concentraciones < 0,5%, asociados con los óxidos de sodio, magnesio, calcio, potasio vanadio, azufre y tierras raras ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).

**Tabla 3.** Composición química de componentes mayoritarios del catalizador gastado de FCC

	% m/m1
$\text{SiO}_2$	47 ± 4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	45 ± 4
$\text{TiO}_2$	1,3 ± 0,3
$\text{La}_2\text{O}_3$	1,1 ± 0,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,68 ± 0,25

<sup>1</sup> El error reportado corresponde al intervalo de confianza de las determinaciones para  $\alpha = 0,05$

El lantano se emplea en catalizadores comerciales de FCC para prevenir la pérdida de aluminio y aumentar la actividad dentro de la estructura zeolítica. Aunque las normativas actuales no establecen límites permitidos de este contaminante en agua y suelos, sí existe una clara preocupación de su efecto en el ambiente. Algunos estudios de ecotoxicidad en medio acuático (Zhang *et al.* 2010; Xu *et al.* 2012) han reportado efectos adversos significativos sobre el crecimiento y reproducción de organismos de prueba a concentraciones desde 10 mmol L<sup>-1</sup>, valor que puede ser tomado como una referencia al evaluar la concentración de este elemento en los lixiviados.

En relación con el contenido de humedad y materia orgánica presente en la muestra de catalizador gastado y arena lavada, se encontró que la arena presenta un 0,099 ± 0,040% de humedad y 3,21 ± 0,35% de materia orgánica. Mientras que en el catalizador gastado de FCC fue de 0,79 ± 0,07% y 1,04 ± 0,15%, respectivamente. En cualquiera de los casos, el porcentaje de humedad por debajo del 1 % permitió elaborar los diferentes morteros de los ensayos sin requerir del secado de estos materiales. Adicionalmente se descartó que los aglomerados observados en el proceso de molienda prolongada fueran una consecuencia de la presencia de humedad.

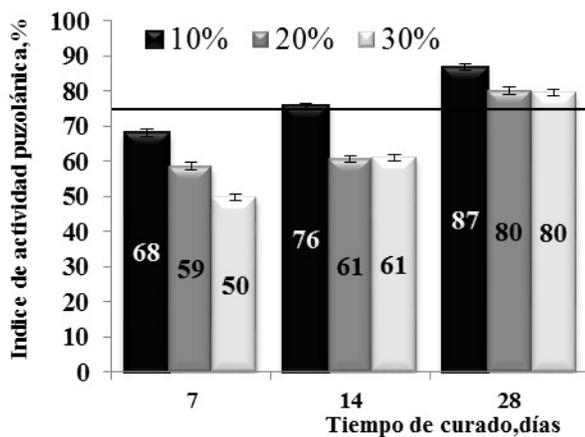
En relación con la materia orgánica que se presenta en los finos de la arena lavada, al encontrarse en grandes cantidades pueden alterar negativamente el desarrollo del proceso de fraguado de los morteros incidiendo directamente en la resistencia mecánica y por consiguiente de su durabilidad. Sin embargo, con la finalidad de evaluar la viabilidad ambiental de la utilización del residuo de catalizador de FCC como sustituto parcial del cemento Portland, es de mayor interés estudiar condiciones de menor calidad de los morteros lo cual los hace más susceptibles a deterioro y que potencialmente facilitan la lixiviación de los componentes presentes, como metales y compuestos orgánicos tóxicos característicos.

### Caracterización del proceso de fraguado de los morteros.

En la incorporación de los residuos de catalizador en la mezcla cementante se deben considerar dos aspectos fundamentales; en primer lugar que presente características puzolánicas y no afecten las propiedades del mortero o concreto y en segundo lugar que se reduzca el riesgo de disponibilidad de los contaminantes presentes en los catalizadores gastados debido principalmente a la presencia de metales pesados propios de su formulación (La, Ti, Mo, entre otros) y a la contaminación con Ni, V y/o hidrocarburos poliaromáticos provenientes de las corrientes

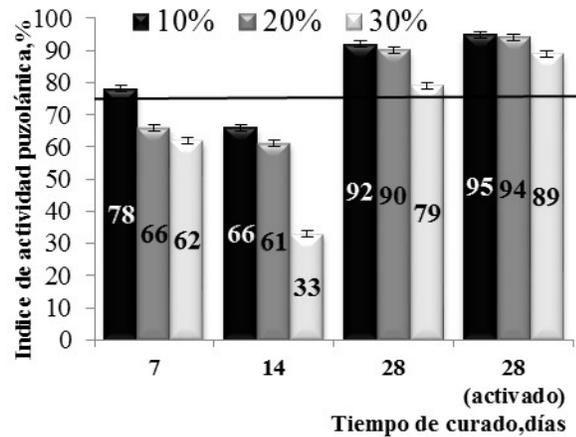
de los procesos.

En relación con el primer punto, la evaluación del Índice de Actividad Puzolánica (IAP) es uno de los parámetros mayormente reportado. Este se define como el cociente entre la resistencia del mortero con puzolana (catalizador gastado de FCC) y un mortero control expresado en porcentaje. En las Figuras 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos para los IAP en diferentes tiempos de curado. El error representado en cada barra corresponde a la desviación estándar de los replicados de los morteros, mientras que la línea horizontal a un IAP de 75% señala el valor mínimo que debe alcanzar un material en un tiempo de curado no mayor a 28 días para ser considerado como puzolana, según la normativa ASTM C618 (Agredo *et al.* 2012a).



**Figura 3.** Índice de Actividad Puzolánica para distintos porcentajes de la fracción de catalizador gastado que pasa por 0,075 mm en función del tiempo de curado (La línea horizontal es el valor mínimo especificado por la ASTM C618 (Agredo *et al.* 2012a) para ser considerada una puzolana)

En la Figura 3 se presentan los resultados correspondientes a los morteros elaborados con la fracción menor de 0,075 mm del catalizador gastado, mientras que en la Figura 4 se presentan los IAP obtenidos para el catalizador gastado sin tratamiento previo y el activado. En cualquiera de los casos se puede observar que para tiempos de curado menores de 28 días (3,7 y 14 días), solo se alcanza el valor mínimo de IAP de 75% para una proporción de 10% de catalizador gastado sin tratamiento preliminar (7 días) y su fracción menor de 0,075 mm (14 días). Esto evidencia que el incremento de la proporción de catalizador gastado en la mezcla cementante, afecta el proceso de fraguado y de esta manera su resistencia a la compresión mecánica (empleada en el cálculo de IAP).



**Figura 4.** Índice de Actividad Puzolánica para los distintos porcentajes de catalizador gastado sin moler y calcinado, en función de los tiempos de curado (La línea horizontal es el valor mínimo especificado por la ASTM C618 (Agredo *et al.* 2012a) para ser considerada una puzolana)

Por otra parte, los IAP para los morteros curados a 28 días se encontraron entre 80-95%, independientemente de las proporciones de catalizador gastado en la mezcla cementante (10, 20 o 30%), de su activación y del uso de solo la fracción menor a 0,075 mm. Estos resultados son comparables con los reportados por otros autores (Agredo *et al.* 2012b; Payá *et al.* 2001; Tseng *et al.* 2005; Chen *et al.* 2004) para residuos de catalizador de FCC en mezcla cementantes, los cuales se encuentran entre un 85-125%. Sin embargo, si son comparados los IAP a 28 días de curado entre las diferentes presentaciones del catalizador gastado, se observa una reducción del IAP estadísticamente significativa para la mezcla que emplea la fracción fina (80-87%) en relación con las del catalizador gastado activado o no (80-95%). Estos resultados evidencian que no es requerida la molienda para incrementar la fracción de particulado finos del catalizador gastado para incrementar el IAP.

En relación con el procedimiento de activación del catalizador gastado de FCC, se observó que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los IAP del catalizador gastado sin y con activación para las proporciones de 10 y 20%; aunque para proporciones mayores, como la de 30%, la activación puede favorecer el incremento en el IAP. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 4, existe una tendencia en la disminución del IAP para la proporción de 30% de catalizador gastado en la mezcla cementante. Este último resultado es refrendado por diferentes investigaciones (Al-Jabri *et al.* 2013; Agredo *et al.* 2012a; Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010;

Trochez *et al.* 2010; Payá *et al.* 2009; Corma *et al.* 2007; Pertuz *et al.* 2006; Tseng *et al.* 2005), en las cuales la máxima proporción empleada es 20%. De los resultados obtenidos se puede concluir que proporciones de hasta 20% del catalizador gastado sin ningún tratamiento preliminar (molienda o activación) permitirá alcanzar un IAP de 75% en un tiempo de curado no mayor a 28 días, y según la normativa ASTM C618 se puede considerar este material como puzolana.

Por otra parte, el análisis térmico de los morteros también permite estudiar la actividad puzolánica del catalizador gastado de FCC, a través del consumo de hidróxido de calcio o portlandita, debido a que alrededor de los 400-450 °C ocurre su deshidroxilación (Ecuación 3), este es uno de los productos de hidratación del cemento que da lugar a la reacción con los silico-aluminatos provenientes del FCC.



En la Figura 5 se muestra los termogramas característicos de la deshidroxilación en los morteros de control y las diferentes proporciones de catalizador gastado para un tiempo de curado de 28 días. Mientras que en la Figura 6 se presenta la derivada de la masa en función de la temperatura para cada una de las muestras. En general, se observa a todas las edades de curado que el porcentaje de pérdida de masa del hidróxido de calcio se reduce con el incremento de la proporción del catalizador gastado de FCC en la mezcla cementante; lo cual indica una menor concentración de Portlandita disponible. Con estos resultados se calculó el porcentaje de cal que fijó el catalizador gastado de FCC (Tabla 4) debido a la reacción puzolánica (Trochez *et al.* 2010), según la ecuación:

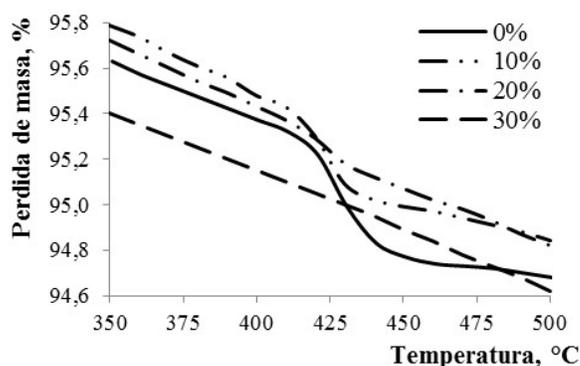
$$\%Cal \text{ Fijada} = \frac{(CH)_0 - (CH)_p}{(CH)_p} \times 100 \quad (4)$$

Donde, para una edad determinada, los símbolos representan:  $(CH)_0$  → cantidad inicial de  $Ca(OH)_2$  equivalente al mortero de control;  $(CH)_p$  → cantidad de  $Ca(OH)_2$  del mortero con la proporción de puzolana, todos para el mismo tiempo de curado.

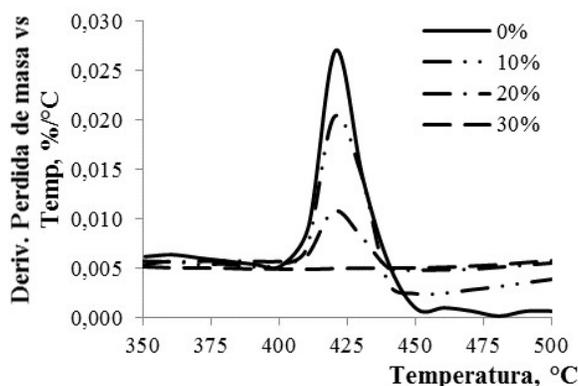
**Tabla 4.** Porcentaje de cal fijada por el catalizador gastado de FCC

Porcentajes de cal fijada <sup>1</sup> , %			
Cantidad de FCC	7 días	14 días	28 días
10%	21 ± 2	51 ± 4	37 ± 2
20%	17,9 ± 0,3	59 ± 7	71 ± 9
30%	90 ± 6	93	90

<sup>1</sup> El error reportado corresponde al intervalo de confianza de las determinaciones para  $\alpha = 0,05$



**Figura 5.** Termogramas característicos de los morteros con diferentes proporciones de catalizador gastado de FCC para 28 días de curado



**Figura 6.** Derivada de la masa en función de la temperatura para los Termogramas característicos de los morteros con diferentes proporciones de catalizador gastado de FCC para 28 días de curado

La tendencia observada indica que para la mezcla de 30% de catalizador gastado en la fracción cementante, el porcentaje de cal fijada en todos los casos está sobre 90%, debido a que la reacción puzolánica es favorecida por la mayor concentración de silicas y aluminas, reduciendo en su totalidad la Portlandita generada en la hidratación del cemento. Mientras que en las proporciones de 10 y 20 %, en los diferentes tiempos de curado, se obtiene un consumo

de Portlandita entre 17 y 70%, respectivamente. Esto es equivalente a lo reportado por otros investigadores (Al-Jabri *et al.* 2013; Agredo *et al.* 2012a; Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010; Trochez *et al.* 2010; Payá *et al.* 2009; Corma *et al.* 2007; Pertuz *et al.* 2006; Tseng *et al.* 2005). En cuanto a los morteros adicionados con un 20%, se observa un aumento del consumo de cal (hidróxido de calcio) con el tiempo de curado, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Pacewska, Wilinska y Kubissa (Pacewska *et al.* 2000). Estos resultados evidencian la actividad puzolánica del catalizador gastado de FCC.

Finalmente, la Tabla 5 presenta los resultados del esfuerzo de compresión para las distintas proporciones de catalizador gastado en función del tiempo de curado. Como se puede observar, esta no logra superar los 94 kgf/cm<sup>2</sup>, incluso para tiempos de curado de 7 y 28 días donde según las especificaciones de la normativa COVENIN 3134 (2004) deben ser >150 y >250 kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Esto es atribuido a la baja calidad de la arena lavada empleada en las pruebas y principalmente a la elevada relación agua: cementante ( $\alpha=0,85$ ). En general se emplean relaciones de agua: cementante entre 0,3 y máximo 0,6 (Al-Jabri *et al.* 2013; Agredo *et al.* 2012a; Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010; Trochez *et al.* 2010; Payá *et al.* 2009; Corma *et al.* 2007; Pertuz *et al.* 2006, Tseng *et al.* 2005; Chen *et al.* 2004; Monzó *et al.* 2004). Por otra parte, el cemento CPCA2 empleado presenta un contenido de caliza u otro material calcáreo que puede afectar el desempeño de las pruebas de resistencias a la compresión.

**Tabla 5.** Esfuerzos de compresión para morteros con distintos tiempos de curado

	Días	Esfuerzo ( $\sigma \pm ds^1$ ) kgf/cm <sup>2</sup> por días de curado			
		0%	10%	20%	30%
< 0,075 mm	7	63 ± 3	43,2 ± 0,3	37 ± 2	32 ± 2
	14	85 ± 3	64 ± 2	51 ± 2	52 ± 1
	28	84 ± 2	73 ± 3	75 ± 2	75 ± 1
Original	7	42,6 ± 0,8	37 ± 1	28 ± 1	26,0 ± 0,8
	14	80 ± 2	52 ± 6	49 ± 2	26,1 ± 0,2
	28	81 ± 2	74 ± 1	73 ± 3	64 ± 4
Activado	28	79 ± 1	74 ± 1	73 ± 1	69 ± 3

<sup>1</sup> El error reportado corresponde a la desviación estándar de los replicados

Aunque la resistencia a la compresión no alcanzó los requerimientos mínimos especificados en la normativa, para el estudio de la viabilidad ambiental de usar los residuos de catalizador de FCC como sustituto parcial del cemento Portland, es de mayor interés estas condiciones de menor resistencia de los morteros que los hace más susceptibles

a deterioro que facilite la lixiviación de los contaminantes ambientales presentes.

### Caracterización de los riesgos por el uso de catalizador gastado de FCC

El contenido de hidrocarburos totales del catalizador gastado de FCC fue de  $0,045 \pm 0,002$  %m/m. Aún cuando los hidrocarburos totales no se utilizan para evaluar el riesgo, su concentración permite estimar los valores máximos de hidrocarburos individuales. Según el artículo 5 del Decreto 2635, un material es peligroso si contiene sustancias del Anexo C, consideradas altamente tóxicas o peligrosas, a concentración  $\geq 50$  ppm o cualquiera de las sustancias de dicho anexo a concentraciones  $\geq 1000$  ppm. Obviamente ningún hidrocarburo en el catalizador gastado puede estar por arriba de 1000 ppm. Por otra parte, de los hidrocarburos analizados solo el naftaleno se encuentra en el Anexo C, pero su concentración en el catalizador gastado está por debajo del límite de detección del método analítico.

Adicionalmente, en la determinación de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) prioritarios por la USEPA, los cuales incluyen el naftaleno, se obtuvo en todos los casos concentraciones <0,01 mg/kg. Debido a que no hay valores de referencia en Venezuela para los demás HAPs, los resultados obtenidos se compararon con los niveles específicos de evaluación de riesgos en suelos (SSLs) de la USEPA (1996) que considera la ruta de exposición por inhalación y la del Estado de Sao Paulo, Brasil (2005) que incluye la ruta de exposición por ingestión. En ambos casos las concentraciones obtenidas están por debajo de los límites a partir de los cuales se considera el riesgo.

En relación con contaminantes como metales pesados, el contenido total en el catalizador gastado de FCC y su concentración en los lixiviados fueron comparados con los Anexos C y D del Decreto 2635, respectivamente, así como con los niveles específicos de evaluación de riesgos de la USEPA (1996) y la del Estado de Sao Paulo, Brasil (2005). Se utilizó como ruta de exposición la inhalación de particulado por considerarse la más significativa en función del uso del catalizador en una posible formulación de concreto. En casos en los cuales no se reportan límites para inhalación, se utilizaron los correspondientes a ingestión. Cabe destacar que estos límites consideran condiciones críticas de exposición, entre otras el tiempo de contacto equivalente a la expectativa de vida para el caso de uso residencial y disponibilidad en forma de partículas del material.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de contaminantes

en lixiviados, así como las concentraciones máximas permisibles del Anexo D del Decreto 2635. Tanto para los morteros, como en la muestra de catalizador gastado de FCC, la concentración de los metales se encuentra por debajo de los límites permisibles del Anexo D. Mientras que para elementos como Sb, V, La, Ni, Ti y Zn que no están incluidos en el Anexo D y pueden estar presentes en el catalizador gastado, las concentraciones se encontraron por debajo del límite de detección estimado para el método (<0,05 mg/L). La excepción la constituye el V, cuyo contenido en el lixiviado de los morteros evaluados fue de 0,17 mg/L. Cabe destacar que no se encuentran límites para el V en lixiviados en las normas venezolanas ni en las internacionales que fueron consultadas (EEUU y Canadá). A manera de referencia, la concentración de V en las aguas superficiales se puede encontrar entre 0,04 µg/L y 0,22 mg/L (US Public Health Service, 1992), siendo este último valor superior al V en los lixiviados del mortero. Los resultados obtenidos demuestran que el catalizador gastado de FCC evaluado, no excede ninguno de los límites máximos en lixiviados.

**Tabla 6.** Metales en Lixiviados del catalizador gastado de FCC y del mortero curado por 28 días y 20% de sustitución de cemento por catalizador gastado

	Catalizador gastado <sup>1</sup>	Morteros <sup>1</sup>	Límites Anexo D <sup>2</sup>
<b>As</b>	< 0,01	< 0,01	5
<b>Ba</b>	0,18	0,06	100
<b>Cd</b>	< 0,01	< 0,01	1
<b>Cr</b>	< 0,05	< 0,05	5
<b>Ag</b>	< 0,05	< 0,05	5
<b>Pb</b>	< 0,05	< 0,05	5
<b>Se</b>	< 0,01	< 0,01	1
<b>Sb</b>	ND	< 0,05	NR
<b>V</b>	ND	0,17	NR
<b>La</b>	ND	< 0,05	NR
<b>Ni</b>	0,09	< 0,05	NR
<b>Ti</b>	ND	< 0,05	NR
<b>Zn</b>	ND	< 0,05	NR
<b>Hg</b>	< 0,001	< 0,001	0,2

<sup>1</sup> El error de los replicados de las determinaciones fue en todos los casos < 5% de coeficiente de variación. <sup>2</sup> Decreto 2635 (1998). NR: no regulado. ND: no determinado

En relación con la determinación del contenido total de metales en el catalizador gastado de FCC, la Tabla 7 presenta la comparación de los resultados obtenidos con los límites del Anexo C que se utilizan para considerar peligroso a un material o desecho. Se aprecia que únicamente el V y Cr exceden en aproximadamente 10% los límites. De igual

manera el V excede los valores guía o límites sobre la base del riesgo por inhalación y contacto directo de la EPA y en el caso de los valores de referencia de Sao Paulo, se exceden el V, Ni y Mo. Sin embargo al tratarse del contenido total, la concentración de los metales es una función del porcentaje de catalizador en el mortero. Considerando que el contenido de catalizador gastado que se recomienda incluir en la mezcla con cemento corresponde a un máximo de 20% y que la misma es a su vez un 20% de la masa total del mortero, la contribución del catalizador gastado en la mezcla final corresponde solo a un 4%. En otras palabras, la concentración de cada contaminante en el mortero, debido a la inclusión del catalizador gastado, sería la siguiente: Cr, 2 mg/kg; Ni, 8 mg/kg; V, 46 mg/kg y Mo, 15 mg/kg. Como se puede apreciar, estos valores están holgadamente por debajo de cualquiera de los límites considerados.

**Tabla 7.** Metales Totales en el catalizador gastado de FCC

	Catalizador gastado <sup>1</sup>	Límites Anexo C <sup>2</sup>	Riesgos	
			Guía EPA <sup>3</sup>	Sao Paulo <sup>5</sup>
<b>As</b>	< 1	50	750	15
<b>Ba</b>	46	NR	6,9 x 10 <sup>5</sup>	150
<b>Cd</b>	< 1	50	1800	1,3
<b>Cr</b>	<b>61</b>	<b>50</b>	270	75
<b>Ag</b>	< 2	NR	NL	2
<b>Pb</b>	< 5	1000	400 <sup>4</sup>	72
<b>Ni</b>	190	1000	13000	30
<b>Se</b>	< 1	1000	390 <sup>4</sup>	5
<b>V</b>	<b>1141</b>	<b>1000</b>	<b>550<sup>4</sup></b>	<b>275<sup>6</sup></b>
<b>Mo</b>	376	NR	NL	<b>30</b>
<b>Hg</b>	< 0,1	50	10	0,5

<sup>1</sup> El error de los replicados de las determinaciones fue en todos los casos < 5% de coeficiente de variación. <sup>2</sup> Decreto 2635 (1998). <sup>3</sup> Ruta de exposición por inhalación. <sup>4</sup> Ruta de exposición por ingestión (no se reportan por inhalación). <sup>5</sup> valores de "prevención". <sup>6</sup> valores de referencia de "calidad" (no se reportan valores de precaución). NR: no regulado. NL: no hay límite

Finalmente, la manipulación, carga y transporte del catalizador gastado, deberá realizarse de manera de minimizar la dispersión del material, por ejemplo manteniéndolo húmedo. Se deberá evitar el contacto directo (inhalación, ingestión) del material que se encuentre específicamente en forma de polvo. Las personas que manipulen o puedan estar en contacto con el material deberán utilizar vestimenta adecuada y respiradores para polvos. Es recomendable generar un procedimiento para el manejo integral de este residuo, incluyendo su uso como reemplazo parcial del cemento en mezclas de morteros o concreto.

## CONCLUSIONES

El catalizador gastado de craqueo catalítico evaluado presenta una alta actividad puzolánica, la cual fue comprobada a través del consumo del hidróxido de calcio o Portlandita proveniente de la hidratación del cemento. Se reportaron valores hasta del 70% de consumo a una edad de curado de 28 días para una adición equivalente a la sustitución del 20% del cemento. Adicionalmente, en todas las adiciones de 30% el porcentaje de cal fijada está sobre 90%, lo cual puede representar el límite de adición de esta puzolana en el cemento.

Para un aprovechamiento adecuado del catalizador gastado de FCC como puzolana se recomienda la sustitución de cemento en un 10-20%, ya que en esta proporción se mantiene un índice puzolánico (> 75%) que cumple con la norma COVENIN 3134 para tiempo de curado de 28 días.

En relación con la resistencia a la compresión en los morteros y con la finalidad de alcanzar los valores establecidos en la normativa COVENIN 3134, es recomendable reducir la relación agua: cementante, emplear un cemento Portland sin adición mineral inactiva y ajustar las condiciones de calidad de la arena.

El uso del catalizador gastado sustituyendo hasta el 20% del cemento en morteros y mezclas de concreto no representa un riesgo ambiental significativo. Los resultados obtenidos muestran que no se exceden los límites en lixiviados del Anexo D del Decreto 2635. Así mismo, la concentración de los 16 HAPs prioritarios de la USEPA se encontró por debajo del límite de detección de 0,01 mg/kg.

La concentración total de Cr y V en la muestra de catalizador gastado de FCC, excede en aproximadamente 10% los límites del Anexo C del Decreto 2635. Sin embargo, el aporte máximo del material en los morteros es de 4% en masa, por lo cual las concentraciones de todos los metales en dicho mortero, estarían siempre, muy por debajo de lo establecido en dicho anexo así como de los niveles específicos de evaluación de riesgos de la USEPA (1996) y del Estado de Sao Paulo, Brasil (2005).

Se puede concluir que para una granulometría característica de un catalizador gastado de FCC, el potencial de utilización de este material en una proporción de 10-20% de adición al cemento Portland para la producción de morteros y concretos es viable técnicamente. En Venezuela esta aplicación reviste importancia al permitir la valorización de un residuo industrial que implicaría un menor consumo de cemento, así como contribuir a la protección del ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

A la empresa DAU Metal de Venezuela, C.A. por el financiamiento del proyecto. A las estudiantes de Ing. Química Génesis Fajardo y Daviana Merino, así como a los Laboratorios de Carbón y Residuales del Petróleo, Física Nuclear, Desechos Tóxicos y Laboratorio "E" Sección de Procesos Cerámicos de la Universidad Simón Bolívar, por facilitar la instrumentación y metodologías requeridas en el proyecto.

## REFERENCIAS

- AGREDO, J. T., GARCÍA, S. I., SERNA, J. T., DE GUTIÉRREZ, R. M. (2012a). Estudio comparativo de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC), y metacaolin (MK) *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 22(1), 7-17.
- AGREDO, J. T., SERNA, J. J. T., DE GUTIERREZ, R. M. (2012b). Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland. *Ingeniería y Ciencia*, 8(15).
- AL-JABRI, K., BAAWAIN, M., TAHA, R., AL-KAMYANI, Z. S., AL-SHAMSI, K., ISHTIEH, A. (2013). Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. *Construction and Building Materials*, 39(0), 77-81.
- ASTM C125 (2013). Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. en *Annual Book of ASTM Standards Volume 04.02*, ASTM International.
- ASTM C33/C33M (2011). Standard Specification for Concrete Aggregates. en *Annual Book of ASTM Standards Volume 04.02*, ASTM International.
- ASTM C311 (2011). Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. en *Annual Book of ASTM Standards Volume 04.02*, ASTM International.
- BECKER, E. (2001). *Cemento Pórtland Puzolánico - Características y Recomendaciones de Uso -Asesoría Técnica - Publicación de LOMA NEGRA CIASA*, disponible en <http://www.construirnoa.com.ar/images/uploads/cpp-cemento-portland-puzolanico.pdf> (Consultada en Febrero 2013).
- BYE, G. C. (1999). *Portland Cement: Composition, Production And Properties*. Thomas Telford.

- CETESB (2005). Ambiental Decisão da Diretoria N° 195/2005. Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo.
- CHEN, H.-L., TSENG, Y.-S., HSU, K.-C. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and Concrete Composites*, 26(6), 657-664.
- CORMA, A., HUBER, G., SAUVANAUD, L., OCONNOR, P. (2007). Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, 247(2), 307-327.
- COVENIN 2503 (1990). Arena Normalizada para Ensayos de Cemento. Requisitos. FONDONORMA.
- COVENIN 254 (1998). Cedazos de Ensayo (2da Revisión). FONDONORMA.
- COVENIN 255 (1998). Agregados. Determinación de la composición granulo métrica. FONDONORMA.
- COVENIN 270 (1998). Agregados. Extracción de muestras para morteros y concretos. FONDONORMA.
- COVENIN 3134 (2004) Cemento Portland con Adiciones. FONDONORMA.
- COVENIN 484 (1993) Cemento Portland. Determinación de la resistencia a la compresión de morteros en probetas cubicas de 50,8 mm de lado. FONDONORMA.
- DECRETO 2635 (1998) Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de desechos peligrosos. Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.245, publicada el 3 de agosto de 1998.
- EPA METHOD 1311 (1992). Toxicity characteristic leaching procedure. US Environmental Protection Agency.
- EPA METHOD 3052 (1996). Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. en SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, US Environmental Protection Agency.
- EPA METHOD 6010C (2007). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. en SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, US Environmental Protection Agency.
- FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., RODRÍGUEZ LARGO, O. (2008). Novedades en el reciclado de materiales en el sector de la construcción: Adiciones puzolánicas, II Jornadas de investigación en Construcción. ISBN 978-84-7292-367-6. Madrid, 2008. Disponible en <http://digital.csic.es/handle/10261/6305>, (Consultada en Febrero 2013).
- FURIMSKY, E. & MASSOTH, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381-495.
- FEENESTRA, L., BROUWER, J. P., FRENAY, J., BOS, S. (2003). Re-use of contaminated dredging sludge in a cement bound road base: full-scale demonstration project. In Proceedings of the 5TH International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Wascon, p 593.
- JONES, L. (1990). Interference mechanisms in waste stabilization/solidification processes. *Journal of hazardous materials*, 24(1), 83-88.
- MONZÓ, J., PAYÁ, J., BORRACHERO, M. V., VELÁZQUEZ, S., SORIANO, L., SERNA, P., RIGUEIRA, J. (2004). Reusing of spent FCC catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes In Proceedings of PRO 40: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures (Volume 2) (Vázquez, E., Hendriks, C. F., and Janssen, G. M. T. eds). RILEM.
- NOCHAIYA, T., WONGKEO, W., CHAIPANICH, A. (2010) Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement–fly ash–silica fume concrete. *Fuel*, 89(3), 768-774.
- PACEWSKA, B., BUKOWSKA, M., WILIŃSKA, I., SWAT, M. (2002). Modification of the properties of concrete by a new pozzolan—a waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 145-152.
- PACEWSKA, B., WILIŃSKA, I., BUKOWSKA, M. (2000) Hydration of Cement Slurry in The Presence of Spent Cracking Catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60(1), 71-78.
- PAYÁ, J., BORRACHERO, M. V., MONZÓ, J., SORIANO, L. (2009). Estudio del comportamiento de diversos residuos de

- catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland. *Materiales de Construcción*, 59(296), 37-52.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V. (1999). Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1773-1779.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V. (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31(1), 57-61.
- PERTUZ, Y. Y. A., AGUIAR, L. A. O., URIBE, U. N., CENTENO, M. A., ODRIÓZOLA, J. A. (2006). Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, 30(115), 271-278.
- POLLARD, S. J. T., MONTGOMERY, D. M., SOLLARS, C. J., PERRY, R. (1991). Organic compounds in the cement-based stabilisation/ solidification of hazardous mixed wastes - Mechanistic and process considerations. *Journal of hazardous materials*, 28(3), 313-327.
- SU, N., CHEN, Z.-H., FANG, H.-Y. (2001). Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, 23(1), 111-118.
- SU, N., FANG, H.-Y., CHEN, Z.-H., LIU, F.-S. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1773-1783.
- TAYLOR, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, Second Edition. Thomas Telford.
- TORRES CASTELLANOS, N. & TORRES AGREDO, J. (2010). Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica - revisión. *Ingeniería e Investigación*, 30, 35-42.
- TROCHEZ, J. J., TORRES AGREDO, J., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. (2010). Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 26-34.
- TSENG, Y.-S., HUANG, C.-L., HSU, K.-C. (2005) The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 35(4), 782-787.
- USEPA (1986). *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. US Environmental Protection Agency Disponible en línea <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm> (Consultada en Enero 2014).
- USEPA (1996). *Soil Screening Guidance: Quick Reference Fact Sheet, EPA/540/F-95/041*. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, Disponible en línea [http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/fact\\_sht.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/fact_sht.pdf) (Consultada en Enero 2014).
- US PUBLIC HEALTH SERVICE. (1992). *Toxicological profile for vanadium and compounds*. Agency for Toxic Substances and disease Registry, Disponible en línea <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/> (Consultada en Enero 2014).
- WONGKEO, W., THONGSANITGARN, P., CHAIPANICH, A. (2012). Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars. *Materials & Design*, 36(0), 655-662.
- WU, J.-H., WU, W.-L., HSU, K.-C. (2003). The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 33(2), 245-253.
- XU, Q., FU, Y., MIN, H., CAI, S., SHA, S., CHENG, G. (2012). Laboratory assessment of uptake and toxicity of lanthanum (La) in the leaves of *Hydrocharis dubia* (Bl.) Backer. *Environ Sci Pollut Res*, 19(9), 3950-3958.
- YAN, J., WANG, L., FU, P.P., YU, H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 557(1), 99-108.
- ZHANG, H., HE, X., BAI, W., GUO, X., ZHANG, Z., CHAI, Z., ZHAO, Y. (2010). Ecotoxicological assessment of lanthanum with *Caenorhabditis elegans* in liquid medium. *Metallomics*, 2(12), 806-810.