



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**INFLUÊNCIA DA SEGREGAÇÃO NO DESEMPENHO DE CINZAS DE CASCA DE  
ARROZ COMO POZOLANAS E MATERIAL ADSORVENTE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AMANDA GONÇALVES KIELING

SÃO LEOPOLDO  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS

**INFLUÊNCIA DA SEGREGAÇÃO NO DESEMPENHO DE CINZAS DE CASCA DE  
ARROZ COMO POZOLANAS E MATERIAL ADSORVENTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

AMANDA GONÇALVES KIELING  
Engenheira de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes  
Co-orientador: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

SÃO LEOPOLDO  
2009

**AMANDA GONÇALVES KIELING**

**INFLUÊNCIA DA SEGREGAÇÃO NO DESEMPENHO DE CINZAS DE CASCA DE  
ARROZ COMO POZOLANAS E MATERIAL ADSORVENTE**

Este trabalho foi julgado para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil do programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Unisinos pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Co-orientador: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Janaíde Rocha  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Leandro Dalla Zen  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Profa. Dra. Marlova Piva Kulakowski  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Prof. Dr. Cláudio de Souza Kazmierczak  
Coordenador do PPGEC

*Aos meus pais Butiá e Tuquinha, por primarem durante suas vidas pela minha educação e de meus irmãos, mesmo em tempos difíceis.*

*Ao meu irmão Léo e minha irmã Laís, anjos que Deus colocou na minha vida.*

*Ao meu marido Pitágoras, pelo amor e carinho durante todos estes anos.*

*A minha filha Luíza, por sempre me esperar com um sorriso no rosto, depois de um dia cheio.*

*Aos meus avós Flávio e Dica, pessoas simples, mas que preservam aquilo que temos de mais precioso: a família.*

## **AGRADECIMENTOS**

Seria impossível a concretização deste trabalho se não eu não contasse com o apoio incondicional de pessoas maravilhosas. Portanto, cabem agora os meus sinceros agradecimentos:

Ao professor Carlos Moraes, pela orientação constante deste trabalho, pelas nossas discussões valiosas e pela amizade construída durante este período;

À professora Feliciane, pela orientação, pela amizade e, principalmente, por ter me incentivado, ainda na graduação, a prosseguir na vida acadêmica;

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação, em especial à professora Marlova e ao professor Claudio, cujos ensinamentos foram fundamentais para que eu desenvolvesse parte do programa experimental deste trabalho;

Aos funcionários e bolsistas do Núcleo de Caracterização de Materiais, em particular à Daiane e à Rosângela pela ajuda nos ensaios de caracterização;

Aos funcionários e bolsistas do Laboratório de Materiais de Construção Civil, pelo constante apoio durante as disciplinas e durante o programa experimental realizado;

Aos funcionários do Laboratório de Química, em especial à amiga e colega Cristiane, por toda ajuda dispensada;

A todo pessoal dos laboratórios que prestaram serviços para realização deste trabalho, pelo excelente atendimento;

Aos colegas de mestrado, pelo convívio, pela amizade e pelas trocas de experiências;

A CAPES pela bolsa de estudos;

Por fim, a todos meus familiares e amigos, pelo carinho e por sempre acreditarem na realização deste trabalho.

*“O futuro pertence àqueles que acreditam  
na beleza de seus sonhos”*

Eleanor Roosevelt

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1	JUSTIFICATIVAS	18
1.2	OBJETIVOS	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>22</b>
2.1	CASCA DE ARROZ (CA)	22
2.1.1	Características da Casca de Arroz	23
2.1.2	Aplicação da Casca de Arroz	25
2.2	CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)	27
2.2.1	Características da Cinza de Casca de Arroz	29
2.2.2	Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Químico	32
2.2.3	Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Térmico	33
2.2.4	Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Físico	34
2.3	APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NA CONSTRUÇÃO CIVIL	38
2.3.1	Atividade Pozolânica da CCA	40
2.3.2	Métodos de Verificação da Atividade Pozolânica	43
2.4	APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE	45
2.4.1	Processo de Adsorção	46
2.4.2	Adsorção de Metais Pesados com CCA	47
2.4.3	Cromo Hexavalente	50
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>51</b>
3.1	CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA)	52
3.2	SEGREGAÇÃO DA CCA	54
3.3	MOAGEM	55
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS CCA E DAS FRAÇÕES SEGREGADAS	57
3.4.1	Perda ao Fogo	61
3.4.2	Análise Química	61
3.4.3	Difração de Raio-X	63

3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
3.4.5	Massa Específica.....	64
3.4.6	Área Superficial Específica.....	65
3.4.7	Distribuição Granulométrica.....	65
3.5	ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	65
3.5.1	Pozolanicidade com Cimento.....	66
3.5.2	Condutividade Elétrica.....	71
3.6	ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE.....	72
3.6.1	Materiais Adsorventes.....	73
3.6.2	Solução de Cromo.....	74
3.6.3	Ensaio de Adsorção.....	74
3.6.4	Determinação de Cromo Hexavalente.....	75
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>78</b>
4.1	SEGREGAÇÃO DA CCA.....	78
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CCA E DAS FRAÇÕES SEGREGADAS.....	81
4.2.1	Perda ao Fogo.....	81
4.2.2	Análise Química.....	83
4.2.3	Difração de Raio-X.....	87
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	91
4.2.5	Massa Específica.....	98
4.2.6	Área Superficial específica.....	99
4.2.7	Distribuição Granulométrica.....	100
4.3	ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	103
4.3.1	Pozolanicidade com Cimento.....	103
4.3.2	Condutividade Elétrica.....	106
4.4	ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE.....	110
4.4.1	Influência do pH.....	110
4.4.2	Influência do Tipo de Adsorvente e do Tempo de Contato.....	111
4.4.3	Influência da Granulometria do Adsorvente.....	113
4.4.4	Ensaio em Dois Tempos.....	115
4.5	MELHORES CONDIÇÕES DAS AMOSTRAS PARA RECICLAGEM.....	117

<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	119
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	120
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>122</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Constituição do grão de arroz.....	<b>23</b>
<b>Figura 2</b> - Micrografia da casca de arroz.....	<b>24</b>
<b>Figura 3</b> - Influência do tempo de moagem e da temperatura na superfície específica de cinzas de casca de arroz.....	<b>35</b>
<b>Figura 4</b> - Aproveitamento da cinza de casca de arroz no concreto.....	<b>40</b>
<b>Figura 5</b> - Fluxograma das etapas desenvolvidas na metodologia.....	<b>52</b>
<b>Figura 6</b> - Cinzas de casca de arroz.....	<b>53</b>
<b>Figura 7</b> - Distribuição granulométrica das cinzas.....	<b>54</b>
<b>Figura 8</b> - Fluxograma dos ensaios de caracterização da CCA <sub>1</sub> e Frações.....	<b>59</b>
<b>Figura 9</b> - Fluxograma dos ensaios de caracterização da CCA <sub>2</sub> e Frações.....	<b>60</b>
<b>Figura 10</b> - Distribuição granulométrica da areia.....	<b>67</b>
<b>Figura 11</b> – Etapas empregadas nos ensaios de adsorção.....	<b>73</b>
<b>Figura 12</b> - Curva de calibração dos ensaios de adsorção.....	<b>77</b>
<b>Figura 13</b> - Frações resultantes da segregação da CCA <sub>1</sub> .....	<b>78</b>
<b>Figura 14</b> - Materiais presentes na CCA <sub>1</sub> observados via lupa.....	<b>79</b>
<b>Figura 15</b> - Frações resultantes da segregação da CCA <sub>2</sub> .....	<b>80</b>
<b>Figura 16</b> - Difratoograma da amostra CCA <sub>1</sub> .....	<b>87</b>
<b>Figura 17</b> - Difratoograma da Fração 1-C.....	<b>88</b>
<b>Figura 18</b> - Difratoograma da amostra CCA <sub>2</sub> .....	<b>89</b>
<b>Figura 19</b> - Difratoograma da Fração 2-A.....	<b>89</b>
<b>Figura 20</b> - Difratoograma da Fração 2-B.....	<b>90</b>
<b>Figura 21</b> - Difratoograma da Fração 2-C.....	<b>90</b>
<b>Figura 22</b> - Micrografia CCA <sub>1</sub> (aumento de 360X).....	<b>91</b>
<b>Figura 23</b> - Micrografia CCA <sub>2</sub> (aumento de 360X).....	<b>91</b>
<b>Figura 24</b> - Micrografia CCA <sub>1</sub> (aumento 80x).....	<b>93</b>
<b>Figura 25</b> - Micrografia CCA <sub>1</sub> (aumento 400x).....	<b>93</b>
<b>Figura 26</b> - Micrografia das partículas brancas presentes na Fração 2-A (aumento 80x).....	<b>94</b>
<b>Figura 27</b> - Micrografia das partículas pretas presentes na Fração 2-A (aumento 80x).....	<b>94</b>
<b>Figura 28</b> - Micrografia da Fração 2-B (aumento 80x).....	<b>94</b>
<b>Figura 29</b> - Micrografia da Fração 2-C (aumento 80x).....	<b>94</b>
<b>Figura 30</b> - Micrografia da CCA <sub>1</sub> moída (aumento 1600x).....	<b>95</b>

<b>Figura 31</b> - Micrografia da Fração 1-C moída (aumento 1600x).....	<b>95</b>
<b>Figura 32</b> - Micrografia da CCA <sub>1</sub> moída (aumento 4000x).....	<b>96</b>
<b>Figura 33</b> - Micrografia da Fração 1-C moída (aumento 4000x).....	<b>96</b>
<b>Figura 34</b> - Micrografia da CCA <sub>2</sub> moída (aumento 1600x).....	<b>97</b>
<b>Figura 35</b> - Micrografia da Fração 2-A moída (aumento 1600x).....	<b>97</b>
<b>Figura 36</b> - Micrografia da Fração 2-B moída (aumento 1600x).....	<b>97</b>
<b>Figura 37</b> - Micrografia da Fração 2-C moída (aumento 1600x).....	<b>97</b>
<b>Figura 38</b> - Relação entre IAP X Sílica X Área Superficial X Diâmetro Médio.....	<b>105</b>
<b>Figura 39</b> – Relação entre $\Delta$ Condutividade Elétrica X Área Superficial X Sílica.....	<b>108</b>
<b>Figura 40</b> - Influência do pH na remoção de Cr(VI) para amostra CCA <sub>1</sub> .....	<b>110</b>
<b>Figura 41</b> - Influência do pH na remoção de Cr(VI) para amostra CCA <sub>2</sub> .....	<b>110</b>
<b>Figura 42</b> - Influência do tempo de contato na remoção de Cr (VI) para amostras sem moagem.....	<b>112</b>
<b>Figura 43</b> - Influência do tempo de contato na remoção de Cr (VI) para amostras após moagem.....	<b>113</b>
<b>Figura 44</b> - Relação entre Área Superficial X Teor de Si X Remoção de Cr(VI).....	<b>114</b>
<b>Figura 45</b> - Remoção de Cr (VI) para amostras sem moagem em ensaio de dois tempos.....	<b>115</b>
<b>Figura 46</b> - Remoção de Cr (VI) para amostras com moagem em ensaio de dois tempos.....	<b>116</b>
<b>Figura 47</b> - Alternativas de Reciclagem para CCA <sub>2</sub> .....	<b>117</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características da Casca de Arroz.....	<b>24</b>
<b>Tabela 2</b> - Potencial de Produção de Cinza de Casca de Arroz.....	<b>28</b>
<b>Tabela 3</b> - Composição Química de Diferentes Cinzas de Casca de Arroz.....	<b>30</b>
<b>Tabela 4</b> - Influência do Tempo de Moagem na Superfície Específica e no IAP de CCA.....	<b>36</b>
<b>Tabela 5</b> - Distribuição Granulométrica das Amostras de Cinzas.....	<b>54</b>
<b>Tabela 6</b> - Nomenclatura das Frações Retidas nas Peneiras.....	<b>56</b>
<b>Tabela 7</b> - Identificação das Análises de Caracterização.....	<b>58</b>
<b>Tabela 8</b> - Preparação de Amostras para as Análises de Caracterização.....	<b>58</b>
<b>Tabela 9</b> – Métodos Aplicados na Análise Química Quantitativa.....	<b>62</b>
<b>Tabela 10</b> - Caracterização Química do Cimento.....	<b>67</b>
<b>Tabela 11</b> - Caracterização Física do Cimento.....	<b>68</b>
<b>Tabela 12</b> - Caracterização Química da Sílica Ativa.....	<b>68</b>
<b>Tabela 13</b> - Caracterização Física da Sílica Ativa.....	<b>69</b>
<b>Tabela 14</b> - Caracterização Química da Cinza Volante.....	<b>69</b>
<b>Tabela 15</b> - Caracterização Física da Cinza Volante.....	<b>69</b>
<b>Tabela 16</b> - Dosagem das Argamassas.....	<b>70</b>
<b>Tabela 17</b> - Características do Carvão Ativo.....	<b>71</b>
<b>Tabela 18</b> - Classificação Granulométrica Obtida no Processo de Segregação para Amostra CCA <sub>1</sub> .....	<b>74</b>
<b>Tabela 19</b> - Classificação Granulométrica Obtida no Processo de Segregação para Amostra CCA <sub>2</sub> .....	<b>78</b>
<b>Tabela 20</b> - Perda ao Fogo.....	<b>79</b>
<b>Tabela 21</b> - Análise Química Qualitativa.....	<b>81</b>
<b>Tabela 22</b> - Análise Química Quantitativa.....	<b>85</b>
<b>Tabela 23</b> - Teor de Sílica x Perda ao Fogo.....	<b>86</b>
<b>Tabela 24</b> - EDS para CCA <sub>1</sub> e CCA <sub>2</sub> .....	<b>92</b>
<b>Tabela 25</b> – EDS para CCA <sub>1</sub> e Fração 1-C após Moagem.....	<b>96</b>
<b>Tabela 26</b> - Massa Específica.....	<b>98</b>
<b>Tabela 27</b> - Área Superficial Específica.....	<b>99</b>
<b>Tabela 28</b> - Distribuição Granulométrica.....	<b>101</b>
<b>Tabela 29</b> - Índice de Atividade Pozolânica (IAP).....	<b>103</b>
<b>Tabela 30</b> - Ensaios de Condutividade Elétrica.....	<b>107</b>
<b>Tabela 31</b> - IAP (NBR 5752/1992) x Condutividade Elétrica (LUXÀN, 1989).....	<b>107</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuário e Abastecimento

CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

GEE – gases de efeito estufa

CH<sub>4</sub> - metano

CA – Casca de Arroz

FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

CONAB – Companhia Nacional do Abastecimento

CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia

MDL – Mecanismos de Desenvolvimento Limpo

CCA – Cinza de Casca de Arroz

C - carbono

K<sub>2</sub>O – óxido de potássio

Na<sub>2</sub>O – óxido de sódio

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – óxido fosfórico

CaO – óxido de cálcio

SiO<sub>2</sub> – óxido de silício

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – óxido de alumínio

MnO – óxido de manganês

MgO – óxido de magnésio

SO<sub>3</sub> – trióxido de enxofre

TiO<sub>2</sub> – óxido de titânio

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – óxido férrico

HCl – ácido clorídrico

IAP – Índice de Atividade Pozolânica

Ca(OH)<sub>2</sub> – hidróxido de cálcio

CaO.SiO<sub>2</sub>. (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>

Cd – cádmio

Zn - zinco

Ni - níquel

Pb - chumbo

Cr - cromo

HNO<sub>3</sub> – ácido nítrico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ácido sulfúrico

Cr(VI) – cromo hexavalente

PF – perda ao fogo

DG – distribuição granulométrica

ME – massa específica

MEV – microscopia eletrônica de varredura

AQ – análise química

DRX – difração de raio-X

FRX - fluorescência de raio-X

## RESUMO

Com o objetivo de reduzir a geração de resíduos nos processos industriais e agrícolas, bem como melhor reaproveitá-los, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido em pesquisas para a transformação destes, até então considerados apenas resíduos industriais, em produtos de interesse comercial. Neste sentido, as cascas residuais oriundas do processo de beneficiamento de arroz vêm sendo utilizadas como combustível, visando ao aproveitamento energético. Mediante a queima da casca de arroz é gerada a cinza de casca de arroz composta basicamente de sílica, potencializando o uso deste resíduo em diferentes segmentos industriais. Muitos trabalhos aplicam a cinza de casca de arroz na construção civil, visto que grande parte dessas cinzas apresenta características pozolânicas decorrente da alta concentração de sílica amorfa presente no material. Pesquisas têm demonstrado que estas cinzas também apresentam potencialidade de aplicação como material adsorvente. No entanto, a cinza de casca de arroz apresenta-se, muitas vezes, como um material heterogêneo tanto na sua composição granulométrica quanto na sua composição química. Estas características podem interferir nas aplicações limitando seu aproveitamento. A segregação dos resíduos é uma técnica amplamente aplicada no gerenciamento de resíduos sólidos industriais e pode oportunizar a reciclagem dos materiais segregados. Neste contexto, este trabalho tem como proposta principal contribuir para a valorização do resíduo cinza de casca de arroz como co-produto através da etapa de segregação. Foi estudada a influência da segregação da cinza da casca de arroz nas características físico-químicas, bem como no seu desempenho como material pozolânico e adsorvente. As amostras e as frações segregadas foram caracterizadas através de parâmetros físicos (perda ao fogo, massa específica, área superficial, distribuição granulométrica) parâmetros químicos (análise química, difração de raio-X) e parâmetros microestruturais (microscopia eletrônica de varredura com espectro de dispersão de energia-EDS). A atividade pozolânica foi determinada após moagem das amostras e das frações através de ensaios de Pozolanicidade com o cimento e Condutividade Elétrica. Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções de Cr(VI). O cromo residual foi quantificado pelo método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida. Resultados obtidos demonstraram que a segregação configura-se numa etapa importante, pois remove impurezas e contaminantes presentes na amostra, bem como origina frações diferentes, evidenciadas nos ensaios de caracterização. Nos ensaios de atividade pozolânica, observou-se que a influência da segregação relaciona-se com o tipo de processo de combustão aplicado para a obtenção da cinza. Nos ensaios de adsorção, observou-se que a segregação influenciou na remoção de cromo hexavalente. O estudo demonstrou, nas condições testadas, a viabilidade do uso de cinza de casca de arroz na adsorção do metal quando ajustados os parâmetros do processo que favoreçam a remoção dos íons de cromo.

**Palavras-chave:** cinza de casca de arroz, reciclagem, atividade pozolânica, adsorção de cromo hexavalente.

## ABSTRACT

The main objective for the industry is to reduce the generation of wastes, or to find better uses to them, such as in the own productive process or as raw material in the elaboration of other materials. Also, a great amount of funds has been invested in researches for the transformation of such wastes, in by-products of commercial interest. In this way, the rice husk from the rice processing have been used as combustible, for producing energy. Rice husk ashes are generated from the rice husk burning, which presents a potential to be used as raw material in the production of several products in different industry sectors. Most of the works apply the rice husk ash in civil construction, because a great part of those ashes present pozzolanic characteristics as a result of their amorphous chemical structure and the high silica content. In fact, between other factors, the pozzolanicity of rice husk ash depends on the thermal process applied to the rice husk during burning. Researches have been demonstrating that the ashes also may be potentiality applied as adsorbent. However, the rice husk ash comes, many times, as a heterogeneous material so much in your particle size distribution as in your chemical composition. These characteristics can interfere in the applications limiting your use. The segregation of the wastes is thoroughly a technique applied in the administration of industrial solid waste and it can guarantee the recycle of the segregated materials. This work has as main objective to contribute for the valorization of the waste rice husk ash as co-product through the segregation stage. It was studied the influence of the segregation of the rice husk ash, in physical-chemical characteristics, as well as your acting as pozzolanic and adsorbent. The samples and segregated fractions were characterized via physical (fire loss, specific gravity, specific surface area, particle size distribution), chemical (chemical analysis, X Ray diffraction) and microstructural parameters (scanning electronic microscopy with energy dispersion spectroscopy – EDS). The pozzolanic activity was determined after grinding the samples and the fractions via Cement pozzolanic and Electric Conductivity Methods. The adsorption rehearsals were accomplished with Cr(VI) solutions, that was quantified by the colorimeter method using 1,5-difenilcarbazida. Results demonstrated that the segregation became an important step, because removes impurities and contaminants from the samples and also originates fractions with different characteristics. It was observed, in pozzolanic activity, that the influence of the segregation links with the type of applied combustion process for the obtaining of the ash. It was observed, in adsorption rehearsals, that the segregation influenced in the removal of chromium (VI). Adsorption results showed, considering the experimental conditions in this work, the viability of the use of rice husk ash in the adsorption of chromium (VI) when adjusted the process's parameters that guarantee the removal of chromium.

**Key-words:** rice husk ash, recycle, pozzolanic activity, Cr(VI) adsorption

## 1 INTRODUÇÃO

O agronegócio brasileiro apresenta-se atualmente como uma grande oportunidade de investimento, uma vez que é responsável por 33% do Produto Interno Bruto, por 42 % das exportações totais e por 37% dos empregos brasileiros (MAPA, 2008). No entanto, determinados produtos agrícolas acabam gerando uma elevada quantidade de resíduos tanto no campo como nas unidades industriais.

O aproveitamento integral destes resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna, devido à crise energética mundial que leva à busca de fontes alternativas de energia renovável, além da crescente escassez de recursos naturais não renováveis, e a necessidade de preservação e recuperação do meio ambiente. Desta forma, estes resíduos configuram-se como uma atrativa fonte de biomassa que pode ser utilizada na geração de energia, sendo uma alternativa para substituir o abastecimento limitado dos combustíveis fósseis.

Do ponto de vista energético, biomassa é toda matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. Portanto, os materiais lignocelulósicos representam a maior reserva natural renovável de carbono na natureza, armazenada nas plantas ou nas árvores na forma de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (GOODMAN e WALTER, 1991).

A biomassa é reconhecida como uma importante fonte de energia, principalmente em países desenvolvidos, onde ela pode ser utilizada para reduzir a dependência de fontes energéticas importadas e conservar o abastecimento limitado dos combustíveis fósseis (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000). Em termos nacionais, a biomassa é ainda um termo pouco conhecido fora dos campos da energia e da ecologia, mas já faz parte do cotidiano brasileiro. Para se ter uma idéia da participação na matriz energética brasileira, a biomassa responde por um quarto da energia consumida no país (BUBU, 2005).

A utilização de biomassa como combustível em termelétricas substitui a geração de eletricidade a partir de gás natural ou carvão mineral. Tal aplicação contribui para a diversificação da matriz energética nacional e diminui as emissões de compostos poluentes, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), conseqüentemente, mitiga a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Do mesmo

modo, a combustão controlada de resíduos agroindustriais faz com que esses não sejam depositados em aterros, evitando a emissão de metano ( $\text{CH}_4$ ), que assim como o dióxido de carbono é causador do efeito estufa (MAYER et al., 2006).

O Brasil é um país extremamente rico nas diversas formas de biomassa apresentando excelentes potencialidades de expansão neste segmento industrial. Da mesma forma, o Estado do Rio Grande do Sul é assim considerado por suas extensões territoriais e vocação agrícola.

Uma forma de biomassa bastante abundante no Estado do Rio Grande do Sul são os resíduos agroindustriais, resultantes da colheita e do processamento de alguns vegetais, compreendendo basicamente resíduos de culturas que sobram no campo depois da colheita e resíduos do beneficiamento de cereais. Dentre eles destacam-se aqueles resultantes da cadeia produtiva do arroz, cuja produção na safra de 2008 foi superior a 7 milhões de toneladas de arroz em casca (IBGE, 2008).

Do processo de beneficiamento do arroz tem-se como resíduo a casca de arroz, que, por apresentar poder calorífico compatível para combustão estável e custo praticamente nulo, vem cada vez mais substituindo a lenha empregada na geração de calor e de vapor. Esta geração pode ser utilizada nos processos de secagem e parboilização dos grãos na indústria do arroz. Além disto, a casca de arroz pode ser destinada a outros segmentos industriais para geração de energia.

Após a combustão da matéria orgânica contida na casca de arroz, sobra a cinza de difícil degradação e com poucos nutrientes para o solo, contendo um alto teor de sílica. Considerando que a redução da geração deste tipo de resíduo é tecnicamente bastante limitada, a reciclagem apresenta-se como a melhor alternativa para destinar este material.

A cinza de casca de arroz apresenta características isentas de qualquer periculosidade, que torna potencialmente segura a sua reciclagem como co-produto. Por ser composta basicamente de sílica, apresenta potencial para ser utilizada como matéria-prima na elaboração de diversos materiais, em diferentes segmentos industriais, tais como o da construção civil, cerâmica, química, vidros e siderurgia.

Foletto (2005) apresenta algumas alternativas tecnológicas para o aproveitamento destas cinzas: Produção de carvão de silício; Produção de sílica pura; Utilização da cinza como carga em polímeros; Produção de cimento e uso em

concreto; Uso de cinzas como adsorventes; Uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos; Síntese de zeólitas; Produção de diferentes tipos de silicatos.

No Brasil destacam-se as pesquisas no Setor da Construção Civil, visto que grande parte dessas cinzas apresenta características pozolânicas decorrente da alta concentração de sílica amorfa presente. Soma-se a este fato, o crescente interesse do setor em incorporar resíduos em seus materiais e processos construtivos com o intuito de minimizar os impactos ambientais gerados pelas atividades do setor.

## **1.1 JUSTIFICATIVAS**

Aproveitar e transformar resíduos em co-produtos de interesse comercial é um dos grandes desafios da atualidade. Em função da quantidade gerada de casca de arroz no estado do Rio Grande do Sul, sua primeira aplicação está na sua capacidade de geração de energia durante sua combustão, com uma série de plantas já utilizando este resíduo. Porém, o uso energético acarreta a geração de uma cinza, ainda em grande volume.

Embora classificada como um resíduo não-perigoso, as cinzas representam um problema para as empresas que as geram, principalmente quanto a sua disposição final. Percebe-se a necessidade de incorporação de sistemas de gestão voltados para um desenvolvimento ambiental sustentável fazendo com que a empresa passe a considerar seu resíduo como um co-produto.

É importante salientar que o aproveitamento adequado de resíduos como matéria-prima secundária, independentemente da aplicação, deve envolver um completo conhecimento dos processos que os originam, das unidades de geração dos resíduos e da caracterização completa dos resíduos. Além disto, é necessário que se faça a identificação do potencial de aproveitamento, apontando as características limitantes do uso e da aplicação (ROCHA e CHERIAF, 2003).

A metodologia utilizada para viabilizar a reciclagem de um determinado resíduo considera que a segregação dos resíduos na fonte geradora apresenta-se como um aspecto extremamente importante, junto com o desenvolvimento de técnicas de caracterização, elevando a sua potencialidade de reaproveitamento. Além disso, as

etapas de segregação e caracterização podem contribuir para o aumento da qualidade dos resíduos que possam ser recuperados ou reciclados.

A segregação dos resíduos é uma técnica amplamente aplicada no gerenciamento de resíduos sólidos industriais. Ela tem como finalidade evitar a mistura de materiais. Esta mistura pode provocar desde incêndios ao aumento da periculosidade do resíduo, onde pequenas quantidades de um determinado resíduo sólido considerado perigoso pela NBR 10004 (ABNT, 2004) misturado a grandes quantidades de um resíduo considerado inerte ou não-inerte pode transformá-lo em perigoso. Além disso, e talvez o mais importante, a necessidade da segregação está no fato de possibilitar a oportunidade de os resíduos segregados total ou parcialmente serem reciclados internamente ou externamente à empresa geradora.

Neste contexto, observa-se que os estudos realizados com cinza de casca de arroz preocupam-se em avaliar os resultados das aplicações, caracterizando o resíduo utilizado. Porém, sem, na sua maioria, realizar uma segregação, como etapa prévia a sua aplicação. Ou se a fazem não especificam na sua metodologia.

Por outro lado, em trabalhos que estudam a reciclagem de resíduos industriais como escórias e areia de fundição, a etapa de segregação faz parte da transformação destes resíduos em co-produto. Estes trabalhos consideram dentro de suas metodologias, na etapa de segregação, a operação de processamento magnético e peneiramento para classificação granulométrica, seja com enfoque tanto de reciclagem interna como de externa.

Desta forma, este trabalho apresenta a segregação como uma etapa fundamental e decisiva na metodologia de beneficiamento de cinzas de casca de arroz do presente trabalho, com vistas a verificar a importância desta etapa no desempenho deste possível co-produto quando utilizado como pozolana e material adsorvente de baixo custo.

Salienta-se que a escolha destas aplicações baseou-se em dados bibliográficos. Observa-se um grande número de trabalhos que estudam o desempenho da cinza de casca de arroz em produtos do cimento. Por outro lado, percebe-se também o surgimento de pesquisas que estudam adsorventes de baixo custo na remoção de metais pesados, grandes contaminantes de efluentes industriais.

Destaca-se também, que o presente trabalho utilizará duas amostras de cinzas geradas por processos de queima distintos. A primeira corresponde a uma cinza obtida via leito fluidizado, produzida em laboratório. Já a segunda amostra representa uma situação real da geração do resíduo, pois são cinzas obtidas no processo de combustão em grelha deslizante de casca de arroz empregado por uma empresa no Rio Grande do Sul. Atualmente a empresa gera cerca de 20 toneladas/dia de cinza de casca de arroz, sendo este resíduo destinado para compostagem, podendo significar um alto custo de disposição para a empresa.

Tendo em vista que os sistemas de produção devem levar em consideração a sustentabilidade, o estudo de um resíduo industrial obtido em uma situação real é extremamente importante, pois seus resultados podem auxiliar na otimização do processo com vistas a melhorar as características do resíduo gerado. Isto evita que o mesmo tenha que receber pré-tratamentos adicionais para adquirir as propriedades desejadas que, por sua vez, acabam gerando impactos ambientais e econômicos.

Neste sentido, este trabalho contribuirá para o estudo da viabilidade técnica de reciclagem de um resíduo industrial, objetivando transformá-lo num co-produto para a empresa geradora. Desta forma, importa, tanto quanto possível, valorizar os materiais contidos nas cinzas produzidas, diminuindo os custos de disposição final, além de promover a preservação dos recursos naturais e proteção do meio ambiente.

Numa visão mais abrangente, ressalta-se ainda que o presente estudo é mais uma contribuição visando ampliar o uso da cinza de casca de arroz, através da agregação de valor e importância estratégica ao resíduo de uma cadeia produtiva, já estabelecida no Estado, numa conjuntura de desenvolvimento regional.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para a valorização do resíduo cinza de casca de arroz, a partir da inclusão da segregação como etapa fundamental e decisiva na transformação deste resíduo como co-produto.

Como objetivos específicos têm-se:

- Avaliar a influência da segregação nas características físico-químicas das cinzas e das frações obtidas.
- Avaliar a influência da segregação na atividade pozolânica das cinzas.
- Avaliar a influência da segregação no desempenho das cinzas como material adsorvente.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A revisão bibliográfica foi focada na caracterização e beneficiamento tanto da casca como da cinza de casca de arroz, no sentido de mostrar de forma atualizada como está sendo efetuada a geração destes resíduos. A revisão também tem como foco as duas aplicações onde foi estudado no presente trabalho a influencia da segregação.

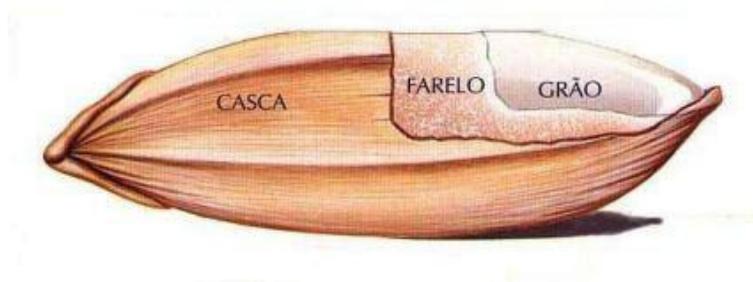
### **2.1 CASCA DE ARROZ (CA)**

O arroz está entre os cereais mais importantes do mundo. De acordo com dados divulgados em 2008, pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), entre os continentes, a Ásia é o maior produtor mundial (90,5%), seguido das Américas (5,9%), África (3,0%), Europa (0,5%) e Oceania (0,1%).

A produção mundial de arroz em casca no ano de 2007 foi de 650 milhões de toneladas, sendo a maior produtora mundial a China, seguida pela Índia, Indonésia e Bangladesh (FAO, 2008). O Brasil com uma produção de 12 milhões de toneladas na Safra 2007/2008 é o nono produtor mundial de arroz e o primeiro fora do continente asiático. O estado brasileiro que se destaca é o Rio Grande do Sul, responsável por mais de 60% da referida safra (IBGE, 2008).

No terceiro levantamento de grãos realizado pela Companhia Nacional do Abastecimento (CONAB), em dezembro de 2008, foi estimado um aumento na produção nacional de arroz em casca de 1,6% e de 3,1% para produção no Rio Grande do Sul para safra de 2009 (CONAB, 2008).

Durante o crescimento do arroz, há a formação da casca de arroz como revestimento ou capa protetora dos grãos, conforme observado na Figura 1 que apresenta a estrutura do grão de arroz.



**Figura 1** - Constituição do grão de arroz.  
FONTE: JOSAPAR (2008).

Removidas durante o beneficiamento do arroz, estas cascas representam 23% do grão (AMICK, 1982). Desta forma, a casca de arroz é considerada um resíduo agroindustrial produzida como subproduto da indústria do arroz (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000).

### **2.1.1 Características da Casca de Arroz**

Hounston (1972) define a casca de arroz como uma dura capa lenhosa, com elevado teor de sílica, composta aproximadamente por 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos inorgânicos. O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98%, em massa, de sílica, na forma amorfa hidratada, perfazendo de 13 a 29% do total de sílica na casca.

Materiais lignocelulósicos, como a casca de arroz, são compostos por biopolímeros constituídos por vários tipos de células e as paredes celulares são constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. Estes três componentes indispensáveis formam uma rede tridimensional com uma sofisticada arquitetura constituída de micro e microfibrilas e camadas de paredes (MEIR e FAIX, 1999).

A composição da casca de arroz depende da safra, ou seja, da variedade plantada, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica (FERNANDES, 2006). A título de complementação a Tabela 1 apresenta algumas características gerais da casca de arroz.

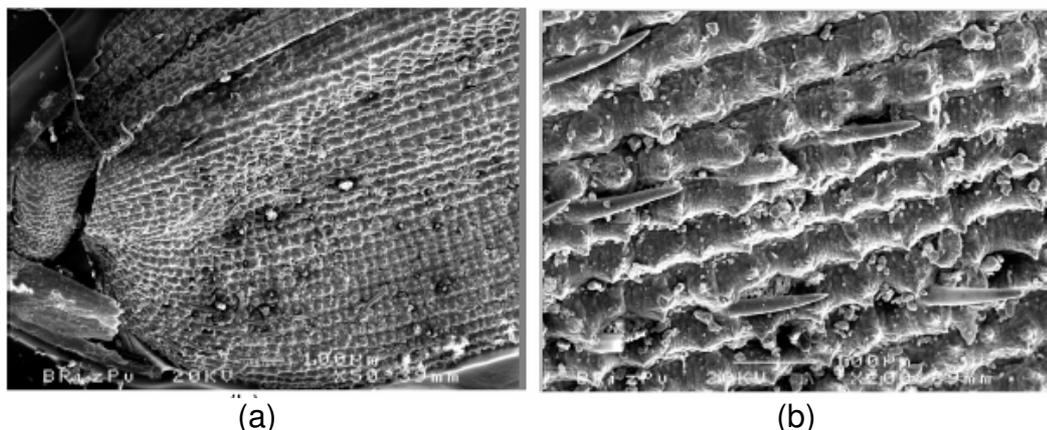
**Tabela 1 - Características da Casca de Arroz**

<b>Propriedades(%)</b>	<b>Composição Elementar(%)</b>	<b>Componentes Presentes (%)</b>	<b>Composição Nutricional(%)</b>
<i>Voláteis: 59,5</i>	<i>Carbono: 44,6</i>	<i>Celulose: 34,4</i>	<i>Proteína: 2,3 –3,2</i>
<i>Umidade: 7,9</i>	<i>Hidrogênio: 5,6</i>	<i>Hemicelulose: 29,3</i>	<i>Lipídeos: 0,4 –0,7</i>
<i>Cinzas: 15,3 – 24,4</i>	<i>Oxigênio: 49,3</i>	<i>Lignina: 19,2</i>	<i>Amido: 1,8</i>
			<i>Fibra dietética: 77,3</i>

FONTE: GUO et al. (2002); MARSHALL e WADSWORTH (1994).

Quanto a sua morfologia, a casca de arroz é composta por quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa e 4) epiderme interna (HOUNSTON, 1972).

Analisando a casca de arroz através de microscopia eletrônica de varredura, Stroeven et al. (1999) e Jaubertie et al. (2000) observaram que a sílica se concentra na parte mais externa da casca, fundamentando a hipótese de que uma forma solúvel de sílica é transportada do solo através da planta. Devido à evaporação, a sílica se concentra na parte mais externa da casca e do caule polimerizando-se numa membrana sílico-celulósica (STROEVEN et al., 2000). Na Figura 2 são apresentadas micrografias de casca de arroz.



(a)

(b)

**Figura 2 - Micrografia da casca de arroz.**

(a) aumento de 50x (b) aumento de 200x.

FONTE: JAUBERTIE et al. (2000).

### 2.1.2 Aplicação da Casca de Arroz

O uso da casca de arroz na alimentação animal não é aconselhado, pois apresenta baixo valor nutritivo (exceto pelo conteúdo de fibras), difícil digestibilidade e ação irritante sobre a mucosa intestinal. Também, como adubo, não fornece bons resultados pela sua pobreza em elementos fertilizantes (FONSECA et al., 1983; MARSHALL e WADSWORTH, 1994). Esforços visando à utilização direta da casca têm encontrado sucesso limitado por ser um material altamente abrasivo, com alta resistência à degradação, baixa densidade ( $0,12 \text{ g/cm}^3$ ) e alto teor de cinzas (SOUZA e BATISTA, 2000).

Devido à intensa produção de arroz, o volume de casca produzido é bastante elevado. O destino primário a ser considerado para este resíduo agroindustrial é a compostagem, reduzindo sua carga orgânica. Este método é empregado pela maioria dos produtores de arroz, já que grande parte da casca gerada é depositada no solo. Um problema deste tratamento é o tempo que a casca de arroz leva para se decompor, aproximadamente 5 anos, outro é o grande volume de metano ( $\text{CH}_4$ ) liberado. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, em torno de  $130 \text{ kg/m}^3$ , resultando num grande volume a ser disposto (MAYER et al., 2006).

De acordo com estudo desenvolvido por Rucatti e Kaiser (2004), 60% do total gerado de cascas de arroz no Rio Grande do Sul não tinham utilização e estavam sendo depositadas em aterros. Segundo Sun et al. (2000), o acúmulo de grandes quantidades de casca de arroz no solo pode causar mudanças no ecossistema.

Outro destino dado à casca de arroz é a queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (MAYER et al., 2006). A prática de queimadas durante um longo período como forma de eliminação pode provocar ataques de asma, não somente em crianças, mas também em adultos (JACOBS, et al., 1997). Além disto, a queima descontrolada causa problemas ambientais significativos (ARMESTO et al., 2002).

A casca de arroz por apresentar um alto poder calorífico (aproximadamente  $16,3 \text{ MJ/kg}$ ) e um alto conteúdo de materiais voláteis pode ser utilizada como combustível (ARMESTO et al., 2002). A queima controlada da casca de arroz pode ser utilizada diretamente na secagem do arroz em casca, através da utilização de

gases quentes. Outra alternativa, é na produção de vapor para utilização na parboilização do arroz (MAYER et al., 2007).

Além desta utilização, o vapor produzido pode ser empregado na geração de eletricidade, com tecnologia padrão de geração termelétrica, resumida da seguinte forma: queima ou combustão do resíduo, geração de vapor em alta pressão, liberação do vapor para movimentação das turbinas e geração de eletricidade (HOFFMANN et al., 2002).

Desta forma, a geração de energia através da combustão da CA é uma alternativa tecnológica viável, do ponto de vista econômico, e ético, do ponto de vista ecológico. Isto ocorre uma vez que existe tecnologia para a conversão, e a matéria-prima é abundante na região Sul e todo o CO<sub>2</sub> produzido na queima volta para o ciclo da biosfera terrestre (FOLLETO, 2005).

Um destaque sobre o suprimento é que um produto sazonal - o arroz - gera um insumo energético - a casca - de forma praticamente homogênea no curso do ano. Isso se deve ao fato do arroz em casca ser a melhor maneira de armazenar o produto que é beneficiado durante o ano inteiro (AMATO, 2002).

Neste contexto, surgem os projetos de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL) que apresentam como uma de suas propostas a produção de energia através de fontes renováveis. O estudo de viabilidade para adoção de MDL através da geração de energia a partir de resíduos de casca de arroz justifica-se pela redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), bem como pelo seu potencial em atender a critérios de desenvolvimento sustentável.

Atualmente, existem empresas no Rio Grande do Sul que negociam seus créditos de carbono com projetos de MDL baseados no uso da casca de arroz, o que tem incentivado o uso do resíduo no estado. Recentemente, a Braskem<sup>1</sup> realizou o seminário “Biomassa para Geração de Energia”<sup>2</sup>, objetivando divulgar a viabilidade de projetos de geração de energia a partir de biomassa, bem como demonstrar o interesse da Braskem em utilizar a casca de arroz em suas necessidades energéticas.

---

<sup>1</sup> Empresa brasileira da área petroquímica

<sup>2</sup> Seminário realizado no dia 1º de setembro de 2008 em Porto Alegre.

O interesse da iniciativa privada em utilizar a casca de arroz em projetos de MDL irá contribuir para o melhor aproveitamento do resíduo, diminuindo as queimadas a céu aberto, bem como a disposição inadequada no meio ambiente. No entanto, estas empresas devem estar cientes de que após empregar a casca de arroz na geração de energia, estarão produzindo o resíduo cinza de casca de arroz, cujo destino final também deveria estar previsto no projeto.

## **2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)**

No processo de combustão da casca de arroz, a matéria orgânica (lignina e celulose) é perdida e cerca de 20% da casca é convertido em cinza. A cinza apresenta uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica e grande quantidade de sílica (85 a 95%) (REGO, 2001).

Além do alto teor de sílica, essas cinzas geralmente contêm C (carbono),  $K_2O$  (óxido de potássio),  $P_2O_5$  (óxido fosfórico), CaO (óxido de cálcio) e pequenas quantidades de Mg (magnésio), Fe (ferro) e Na (sódio) (ARMESTO et al., 2002). Segundo Prudêncio e Santos (1996), as principais impurezas presentes nas cinzas são os álcalis,  $K_2O$  (óxido de potássio) e  $Na_2O$  (óxido de sódio). Estes álcalis podem reagir com alguns minerais presentes em agregados. Esta reação é conhecida como reação álcali-agregado e provocam a deterioração do concreto (SILVEIRA, 2007).

O teor de  $K_2O$  encontra-se entre 1 e 5%, dependendo da quantidade de fertilizante usado na plantação de arroz, visto que o arroz exporta do solo maiores quantidades de nitrogênio e de fósforo do que de potássio. Assim, quando o solo é carente em nitrogênio e fósforo, devem ser fornecidos por adubações, para permitir a produção normal dos grãos e evitar o excesso de potássio (RIBEIRO, 2001).

Prudêncio et al. (2003) salientam que as empresas de beneficiamento de arroz são as principais consumidoras da CA como combustível para a secagem e parboilização do cereal. Como se trata, geralmente, de empresas de pequeno porte, não possuem processos para aproveitamento e descartes adequados das cinzas produzidas, que são geralmente depositadas em terrenos baldios ou lançadas em cursos d'água, ocasionando poluição e contaminação de mananciais.

Posteriormente, no trabalho de Rego (2004), o autor já chama a atenção para o incentivo à utilização de biomassa como combustível em usinas termoelétricas,

principalmente no sul do país, sendo esta uma forma alternativa e eficiente de geração de energia elétrica.

As vantagens de utilizar a casca de arroz fazem com que, atualmente, várias indústrias no Rio Grande do Sul tenham pequenas centrais termoelétricas que utilizam o resíduo como combustível para geração de vapor e energia. Além disto, percebe-se que outras empresas já estão desenvolvendo seus projetos de MDL baseados na utilização da casca de arroz. Tal fato contribuirá para um grande aumento da produção de cinza de casca de arroz cujo potencial de geração é apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2 - Potencial de Produção Anual de Cinza de Casca de Arroz**

<b>Produção de Arroz em casca no RS<sup>1</sup> (toneladas)</b>	7,2 milhões
<b>Geração de casca de arroz no beneficiamento<sup>2</sup> (toneladas)</b>	1,65 milhão
<b>Geração de cinza de casca de arroz na queima de casca<sup>3</sup> (toneladas)</b>	332 mil

FONTES: 1 – IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2008).

2 – AMICK (1982): as cascas representam 23% do grão.

3 – REGO (2001): na combustão 20% da casca é convertido em cinza

Se toda essa cinza for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, será fechado o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que farelo, quirera e outras partes já têm seu destino no mercado. Por outro lado, se essa cinza for descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta uma quantidade de carbono residual, o que pode ser um poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental (HOFFMANN et al., 2002).

Recentemente Pouey (2006) fez um levantamento sobre a obtenção de CCA na cidade de Pelotas. A autora constatou que no município não são os engenhos os responsáveis pela maior quantidade de casca queimada e sim a indústria de alimentos, demonstrando a tendência do aproveitamento energético pelo uso de biomassa. Além disto, o sistema mais utilizado para a queima é o processo de grelhas que representa 71%. Das cinzas geradas, 53% são escoadas por via úmida.

Quanto ao destino final, 75% das cinzas que corresponde a 26 mil toneladas por ano são destinadas a aterros.

Diante do exposto, o não-aproveitamento desse material não pode mais ser aceito pela sociedade. A necessidade de agregar valor a este resíduo tem motivado vários pesquisadores a viabilizar o emprego de cinza de casca de arroz em diferentes segmentos industriais.

### **2.2.1 Características da Cinza de Casca de Arroz**

Conforme Della (2001), a CCA pode ser obtida por processos de queima que se classificam como sistema artesanal, semi-industrializado e industrializado. No processo artesanal, a casca é queimada sem controle de temperatura em grelhas dispostas paralelamente. No processo semi-industrializado, o ar é injetado através de dutos metálicos para o interior de um cilindro onde a casca cai e já é incinerada. Já na forma automatizada, não existe controle de temperatura de queima, mas sim da pressão de vapor gerada em função da temperatura.

O processo de queima não apresenta grande influência na composição qualitativa da cinza. Ao apresentar a composição química da cinza de casca de arroz, utilizada por diferentes autores e produzidas sob diferentes condições de queima, em diversas regiões do mundo, Silveira (1996) concluiu que os resultados são bastante semelhantes, havendo uma variação no teor de sílica entre 90 e 95%. Álcalis, como  $K_2O$  e  $Na_2O$ , são as principais impurezas presentes e os teores de  $CaO$  e  $MgO$  não ultrapassam 1%. Estes resultados foram recentemente complementados por Pouey (2006) conforme a Tabela 3.

Pouey (2006) salienta que a sílica é o maior constituinte variando de 72,1 a 94,7%. Além disto, os baixos teores de sílica (72, 1% e 78,6%) encontrados em algumas cinzas se refletem no elevado percentual de perda ao fogo (24,3% e 11,8%, respectivamente) e não num acréscimo das impurezas. Isto indica que são cascas mal queimadas com grande quantidade de carbono residual, que podem ser segregadas.

**Tabela 3 - Composição Química de Diferentes Cinzas de Casca de Arroz**

Autor	Temp. (°C)	Composição Química (% em massa)											
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF
<b>COOK (1976)</b>	450	93,1	0,41	0,20	0,41	na	0,45	na	0,08	2,31	na	na	2,77
<b>SALAS (1986)</b>	1000	91,3	0,94	0,37	2,15	na	0,88	na	na	na	na	na	na
<b>CINCOTT O (1988)</b>	500–600	94,7	0,09	1,46	0,99	na	0,95	0,21	0,04	1,75	na	na	7,29
<b>GUEDERT (1989)</b>	sem controle	93,1	0,92	0,40	0,52	na	0,85	na	0,12	1,12	na	na	na
<b>FARIAS (1990)</b>	ni	91,8	0,60	0,34	0,50	na	0,52	0,02	0,11	1,30	na	na	na
<b>SUGITA et al.(1992)</b>	600	90,0	0,1	0,40	0,40	na	0,30	na	0,06	2,41	na	na	4,2
<b>ISAIA (1995)</b>	50%sem controle + 50% a 650	78,6	2,30	2,30	1,00	na	0,80	0,04	0,01	0,56	na	na	11,8
<b>FONSECA (1999)</b>	ni	83,6	0,17	0,17	1,03	0,66	na	na	na	3,65	na	1,34	8,54
<b>DELLA (2001)</b>	ni	72,1	0,3	0,15	0,43	0,15	0,70	na	0,5	0,72	0,05	0,6	24,3
<b>QUINGGE (2005)</b>	ni	92,4	0,3	0,40	0,70	0,11	0,30	na	0,07	2,54	na	0,11	2,31

PF = Perda ao Fogo na = não analisado ni = não informado

FONTE: POUHEY (2006)

Por outro lado, algumas propriedades da CCA dependem fortemente das condições de combustão responsáveis pelas modificações ocorridas na casca. A temperatura vai afetar as características físicas e químicas da cinza tanto pela sua magnitude quanto pelo tempo de exposição a que a amostra é submetida.

Santos (2006) salienta que as mudanças de cor da cinza de casca de arroz estão associadas à presença de impurezas, ao processo de combustão e às transformações estruturais ocorridas no material, decorrentes da variação da temperatura de queima. Neste sentido, Krishnarao et al. (2001) descrevem que a coloração das cinzas pode variar de cinzenta a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes.

Queimada parcialmente, a casca de arroz gera uma cinza com certo teor de carbono e, por isso, possui cor preta. Quando inteiramente queimada, resulta numa cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longo tempo de residência, com a formação de sílica cristalina (REGO, 2001).

Nas aplicações com cimento Portland, a quantidade de carbono na cinza tem grande influência na absorção de água já que as moléculas de carbono são extremamente finas gerando um aumento na absorção de água (TASHIMA, 2006). Valores maiores do que 15% podem prejudicar a reatividade da cinza (REGO, 2001). Além disto, segundo Santos (1997), a densidade da cinza é variável e depende do aumento ou da diminuição da temperatura de queima.

Tashima (2006) salienta que a influência do tempo e da temperatura de queima está mais relacionada com a morfologia da sílica presente no material, visto que independentemente do tipo de processo de queima a quantidade de sílica varia de 74 a 97%. Desta forma, a temperatura e o tempo de queima são importantes fatores que também definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina presente na cinza (DELLA et al., 2005).

Estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia mostram que, quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa e o tempo de exposição à alta temperatura é pequeno, a sílica contida na cinza é amorfa (PRUDÊNCIO et al., 2003). Quanto à temperatura máxima de queima para obtenção de uma cinza amorfa, diferentes valores são sugeridos, conforme destacado na seqüência.

Para Isaia (1995), cinzas originadas de queima controlada entre 400 e 600 °C geram sílica amorfa abundante. Já cinzas queimadas por longo tempo, em temperaturas mais elevadas (800 a 1.000 °C), apresentam compostos cristalinos, como cristobalita e quartzo.

Hasparik (1999) recomenda uma temperatura entre 550 e 700 °C para produzir uma sílica amorfa, corroborado por Oda (2003) que afirma que para obter uma cinza amorfa é necessário que o processo de combustão da casca ocorra numa temperatura máxima de 700 °C. Payá (2001) sugere que, quando a temperatura de queima é superior a 600 °C, já é obtida uma cinza parcialmente cristalina. Enquanto

Hasparik (1999) salienta que temperaturas acima de 900°C levam à formação das formas cristalinas.

Cordeiro et al. (2004) estudaram os efeitos de diferentes tratamentos térmicos na reatividade de CCA. Os autores empregaram temperaturas de queima de 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C, taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, e tempos de residência de 3 e 6h. Seus resultados permitiram concluir que, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, temperatura de queima de 600°C e tempo de residência de 3h foi possível obter uma cinza com estrutura amorfa.

Além de influenciar no grau de cristalinidade, as condições de queima também afetam o tamanho e a área superficial específica da cinza de casca de arroz através da diminuição da microporosidade superficial das partículas (AL-KHALAF e YOSIF, 1996).

Conforme alguns autores abordados em Rodrigues (2004), a área superficial específica depende da morfologia da sílica presente na cinza de casca de arroz em diferentes temperaturas. Considerando o mesmo tempo de queima, em temperaturas mais baixas (400 – 600°C), onde predomina a fase amorfa, o diâmetro médio permanece constante com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial específica aumenta devido à destruição do silanol (uma das formas de ligação da sílica). Após esta temperatura (600 - 900°C), observa-se que o diâmetro médio aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial específica diminui devido ao colapso da microporosidade superficial das partículas de CCA e da coalescência destas irregularidades formando a rede de poros. Acima de 900°C, com a formação da cristobalita, o decréscimo marcante da área superficial ocorre em função do aumento dos cristais. Além disto, os autores colocam que a área superficial específica também está relacionada com a quantidade de carbono presente na amostra que por serem partículas finas contribuem para o aumento da área superficial.

### **2.2.2 Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Químico**

Conforme abordado no item anterior, cinza de casca de arroz com sílica predominantemente amorfa obtida a partir da queima direta da casca de arroz, comumente apresentará uma coloração mais escura devido à presença de carbono.

Para alguns autores (DAFICO, 2001; SANTOS, 2006; TASHIMA, 2006), esta coloração é um dos fatores que tem limitado o uso da cinza em produtos de cimento e, principalmente, o seu uso em escala industrial.

De acordo com Krishnarao et al. (2001), o potássio, considerado a principal impureza, é responsável pela fixação do carbono na cinza de casca de arroz. O carbono por sua vez, quando presente em grande quantidade na CCA pode diminuir a reatividade do material. Neste sentido o autor coloca que a remoção do carbono através de uma nova calcinação do material a 700 °C acarretaria na cristalização da sílica. Por outro lado, conforme o autor, a oxidação do carbono não é possível, visto que este se encontra fixado nas partículas de CCA.

A partir destas características, alguns trabalhos, como o proposto por Krishnarao et al. (2001), apresentam metodologias para obtenção de cinza sem carbono. Isto é possível a partir do tratamento químico da própria cinza de casca de arroz ou da casca de arroz antes da queima com ácido clorídrico (HCl), resultando em cinzas de coloração clara e estrutura amorfa.

Recentemente, Santos (2006) criticou os autores que utilizam esta técnica, pois apesar dos resultados satisfatórios, dentro da linha do tratamento químico da casca antes da queima para produção de sílica pura, o processo gera outros resíduos como os ácidos, que são altamente perigosos e poluentes. A autora ainda salienta que provavelmente seja este o motivo pelo qual a indústria não tenha se interessado pela produção em grande escala de CCA com baixo teor de carbono a partir dessa técnica. Além disso, o processo não se apresenta muito prático pelas várias fases de lavagem e secagem do material, somada ao tempo que isso exige, tornando-o inviável economicamente para escala industrial.

### **2.2.3 Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Térmico**

Na busca de obter uma cinza com baixo teor de carbono e, conseqüentemente, de coloração clara sem tratamento químico e apenas com controle de queima, pesquisas foram desenvolvidas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Dafico (2001) e Weber (2001) desenvolveram processos de combustão da casca de arroz, misturada à cinza de casca de arroz residual (gerada sem controle de temperatura do processo). Os sistemas foram capazes de gerar

uma cinza de coloração cinza clara o que resolveria, a princípio, o problema do mercado com relação à cor do concreto gerado com uso dessa adição.

No entanto, Santos (2006) coloca que esses processos ainda não estão funcionando em escala comercial, pela heterogeneidade do material obtido e pelo longo tempo necessário para que o clareamento do material fosse alcançado. Weber (2001), em seu forno piloto, chegou a levar 24 horas para requeimar 1 m<sup>3</sup> do material.

Santos (2006) propôs o desenvolvimento de um forno rotativo semelhante àqueles utilizados para a produção do cimento Portland, capaz de colocar todo o material a ser queimado em contato com o ar e, assim, produzir uma cinza homogênea, com baixo teor de carbono. Como resultado, a autora obteve uma cinza de coloração clara com boas propriedades pozolânicas a partir da requeima de cinza de casca de arroz, durante no máximo 80 minutos.

Silva C. (2004) e Tashima (2006) estudaram cinzas claras obtidas através de queima em um forno desenvolvido no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Neste processo, as cinzas adquiriram as características desejadas após 36 horas de permanência no forno.

Embora estes autores tenham obtido cinzas de coloração clara, salienta-se que os referidos fornos ainda em escalas laboratoriais consomem energia, distanciando-se da realidade encontrada na maioria das empresas que têm como objetivo principal a obtenção de energia a partir da queima da casca de arroz. Além disto, em alguns casos o tempo de permanência do material no forno é extremamente elevado, o que poderia inviabilizar a produção em grande escala para fins comerciais. Desta forma, observa-se uma carência de pesquisas que avaliem os processos reais de geração de cinza de casca de arroz com vistas a gerar um resíduo de maior qualidade.

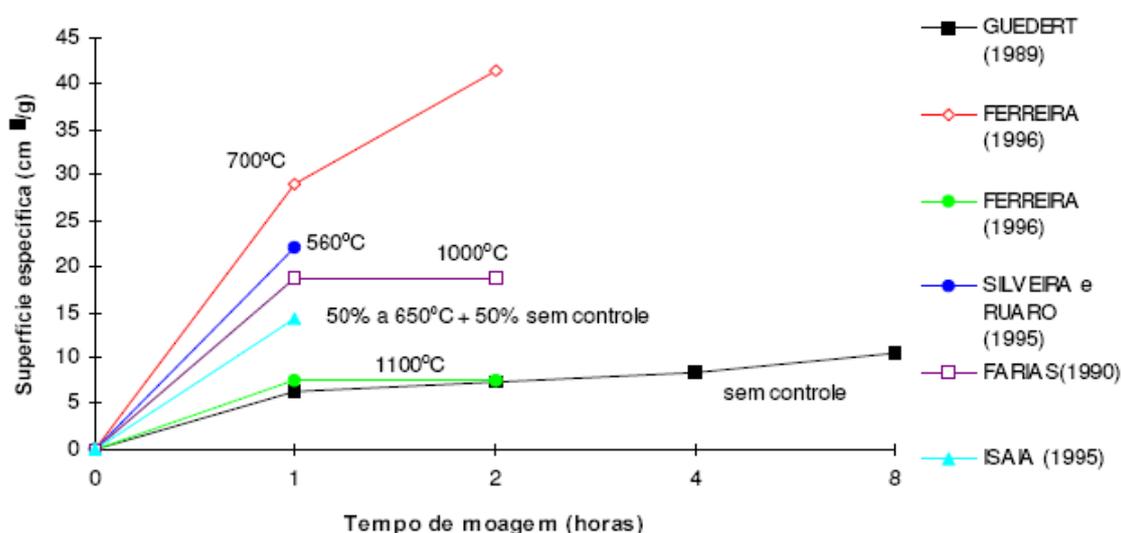
#### **2.2.4 Beneficiamento da CCA por meio de Tratamento Físico**

Após a queima, a cinza de casca de arroz é composta por partículas extremamente porosas, visto que a celulose é consumida da rede sílica-celulose original da casca de arroz (STROEVEN et al., 2000). Por este motivo, a mesma deve

ser moída, por exemplo, em moinho de bolas, para atender a finura apropriada para uso como adição (REGO, 2001).

Em termos de características físicas influenciadas pelo processo de moagem, as mais importantes estão relacionadas com a finura, já que frações granulométricas diferentes se comportam de maneira diferente. O grau de moagem depende do tipo de moinho utilizado e da temperatura de queima (SANTOS, 1997).

Considerando esta característica, Silveira (1996) faz uma comparação entre estudos de alguns pesquisadores, conforme apresentado na Figura 3.



**Figura 3** - Influência do tempo de moagem e da temperatura na superfície específica de cinzas de casca de arroz.  
FONTE: SILVEIRA (1996).

Silveira (1996) coloca que as cinzas obtidas em temperaturas mais baixas (560°C e 700°C) apresentaram teores de carbono de 12% e 1,3%, respectivamente. Desta forma, Silveira (1996) observou que existe uma tendência do crescimento da superfície específica com o aumento do tempo de moagem e a diminuição da temperatura.

Prudêncio e Santos (1996), tendo em vista o uso de cinza de casca de arroz como adição em argamassas e concretos, pesquisaram a influência do grau de

moagem na superfície específica e no IAP<sup>3</sup> de uma CCA obtida por queima industrializada. A moagem da cinza foi executada a seco em moinho de bolas, com tempos de moagem estabelecidos em 15 e 30 min, 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 20 horas. Na Tabela 4 são apresentados os resultados do trabalho.

**Tabela 4 - Influência do Tempo de Moagem na Superfície Específica e no IAP de CCA**

<b>Tempo de moagem</b>	15min	30min	1h	2h	4h	6h	8h	10h	20h
<b>Superfície específica Blaine (m<sup>2</sup>/kg)</b>	827	1087	1376	1604	1614	1772	2275	2589	2899
<b>IAP (%)</b>	62	83	106	113	126	123	119	118	115

FONTE: PRUDÊNCIO e SANTOS (1996).

Os autores concluíram que o IAP da cinza de casca de arroz aumentou com o tempo até o limite de 4 horas. Após 4 horas de moagem observaram um decréscimo no índice, apesar da superfície específica continuar aumentando. Os autores atribuíram este resultado ao fato de que o aumento da superfície específica dificulta a dispersão da cinza na argamassa. As partículas da cinza acabam se agrupando, formando grumos, e não reagem na sua totalidade com o hidróxido de cálcio liberado no processo de hidratação do cimento.

Considerando que em alguns casos o tempo de moagem para o maior IAP pode ser elevado e que este tempo de moagem está associado a custos energéticos, Santos (1997) chama a atenção da necessidade de caracterização de cada material para estabelecer um tempo de moagem que resulte num material eficiente no seu desempenho e econômico na sua obtenção.

Como visto anteriormente, a moagem já foi abordada em muitos estudos que verificam o uso deste material como adição pozolânica. Neste aspecto, a cinza de casca de arroz apresenta desvantagem de uso quando comparada com outras pozolanas como a cinza volante e a sílica ativa, pois estes materiais já são obtidos numa granulometria eficiente para a aplicação.

<sup>3</sup> Índice de Atividade Pozolânica do material pozolânico com o cimento Portland, estabelecido conforme a NBR 5752 (ABNT, 1992).

Pouey (2006) fez um amplo estudo sobre o beneficiamento de cinzas de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento. A autora apresentou a associação de tratamentos físicos, térmicos e químicos na viabilidade técnica do emprego de cinzas de casca de arroz. Em função dos resultados obtidos, a autora concluiu que as cinzas para serem utilizadas devem ser beneficiadas, sendo pelo menos submetidas a tratamento físico para redução da granulometria.

Salienta-se que o tratamento físico apresentado por Pouey (2006) aborda um amplo estudo de moagem. Desta forma, observa-se que a moagem é a única etapa apresentada nas metodologias quanto ao beneficiamento da cinza de casca de arroz através de operações unitárias de natureza física.

Alves e Goulart (1981) citado em Rego (2001) sugerem que um peneiramento da CCA antes da moagem torna-se importante para eliminar casca que não tiver sido bem queimada. Alves (1984) em sua Patente Industrial nº 8403170, que propõe a criação do Cimento de cinza de casca de arroz e cal para alvenaria, sugere para o referido invento o uso de cinzas obtidas laboratorialmente passando na peneira 0,6mm.

Neste sentido, verifica-se que a cinza de casca de arroz por ser definida muitas vezes como um material heterogêneo, seja em tamanho de partículas, seja em coloração em decorrência dos processos geradores necessita de segregação. Este tipo de beneficiamento por sua vez, é pouco discutido na literatura.

Para Moraes et al. (2008), a segregação e a caracterização de resíduos sólidos industriais não são somente etapas para reduzir o impacto ambiental de um resíduo considerando seu gerenciamento de fim de tubo, ou seja, disposição em aterro industrial. Estas etapas crescem em importância do ponto de vista de otimização do processo, minimização na geração do resíduo e na sua valorização como co-produto, onde uma etapa é dependente da outra.

Morselli et al. (2000) realizaram um estudo de caracterização de resíduos de uma planta de incineração. O estudo foi conduzido com escórias e cinzas com o objetivo de determinar a reciclagem adequada para estes resíduos. Aplicando o processo de segregação os autores conseguiram reduzir a 30% a quantidade de material destinado a tratamento de descontaminação, visto que a maior parte da carga poluente das escórias estudadas foi encontrada em suas frações finas. Desta

forma, a descontaminação das escórias foi realizada simplesmente através da separação física por granulometria, sendo as frações com diâmetros maiores que 9,5 mm, utilizadas como material inerte sem nenhum tratamento avançado.

Panazollo (2007) ao estudar a areia de fundição, cuja caracterização objetivou o seu emprego como agregado em blocos de concreto para pavimentação, passou por dois processos de segregação diferentes. No primeiro, o material passou por um peneiramento manual em peneira de abertura de 1,68 mm, através da qual foram retidos diversos tipos de materiais presentes na amostra. No segundo processo, depois da amostra ter sido peneirada, devido a grande quantidade de materiais metálicos ainda presentes na amostra, fez-se necessário a remoção do mesmo através de separação magnética. Esta separação foi necessária, pois o material metálico é considerado um contaminante na produção de concreto para blocos de pavimentação, pois este material pode oxidar no interior do bloco, origina manchas. Como este óxido é expansivo, pode causar a desagregação das peças levando à degradação prematura das mesmas. Além disso, outros materiais segregados da areia também podem ser contaminantes para este emprego.

A importância que a segregação apresenta no gerenciamento de resíduos industriais e na valorização de materiais como areias, metais, escórias somada, em especial, à carência de estudos de aplicação desta técnica com o resíduo industrial cinza de casca de arroz motivaram o estudo desta etapa neste trabalho.

### **2.3 APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Considerando o potencial de geração da cinza de casca de arroz e as suas características como material pozolânico, um dos setores industriais que teria capacidade para absorver o volume produzido seria a Indústria da Construção Civil na produção de cimento e de concreto (SANTOS, 2006).

As adições minerais sob a forma de pozolanas vêm sendo utilizadas há muito tempo com o intuito de melhorar as qualidades do concreto. Esta substituição é justificada pela melhoria de propriedades mecânicas e de durabilidade associada à economia de custos e a redução de impactos ambientais (SILVEIRA e DAL MOLIN 1995). Tiboni (2007) coloca que a vantagem econômica provém da redução do

consumo de clínquer, que é a parte do cimento que mais necessita de energia para ser produzido (1450 °C).

Pelo lado ecológico, o uso de menores teores de clínquer no cimento significa redução da emissão de CO<sub>2</sub>, o que melhora a qualidade do ar e, conseqüentemente, minimiza os problemas sociais decorrentes de atividades industriais poluidoras (SANTOS, 2006).

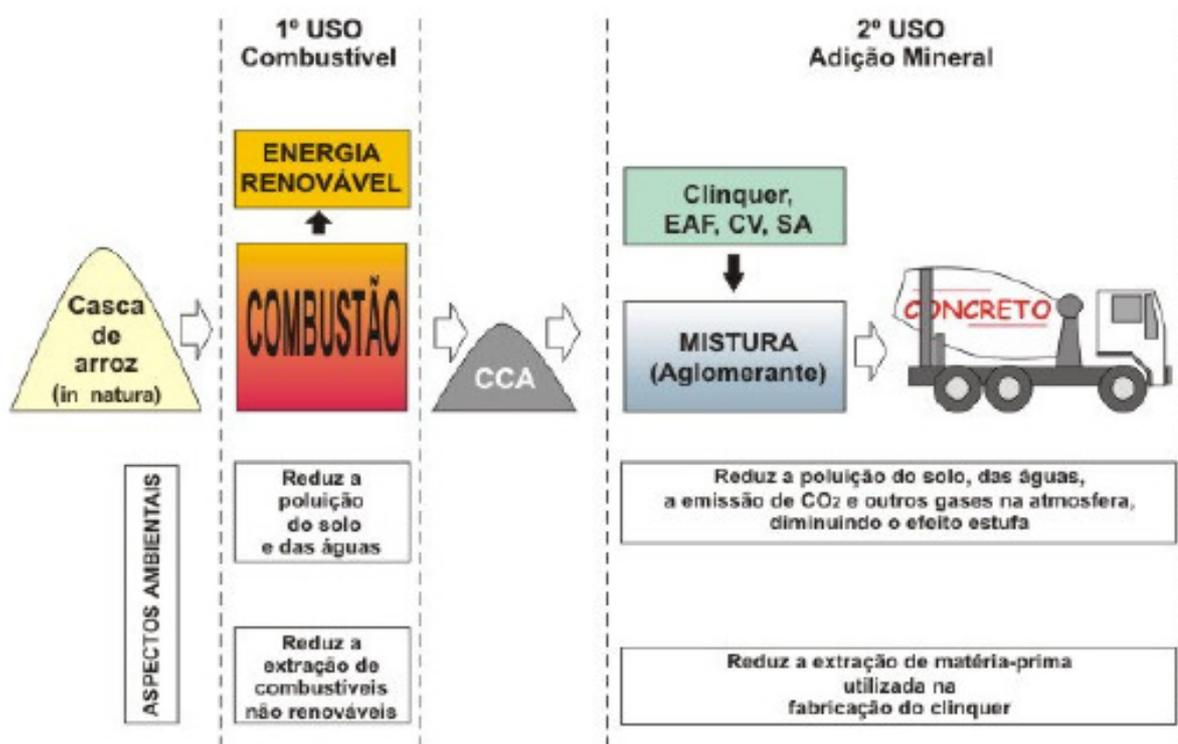
Caetano et al. (2008) colocam que, embora a reciclagem de resíduos pela indústria da Construção Civil seja uma prática importante para a sustentabilidade, verifica-se uma maior preocupação com os aspectos tecnológicos. Neste contexto, os autores aplicaram a metodologia de Análise de Ciclo Vida <sup>4</sup> para comparar o desempenho ambiental de argamassa de revestimento com CCA. Os resultados potencializam o uso de CCA, tanto em questões técnicas quanto nas questões ambientais, pois ao se reduzir o consumo de cimento, menor são os impactos significativos relacionados às atividades de fabricação do material.

Saciloto (2005) salienta que a casca de arroz, quando empregada de forma correta, pode se tornar uma importante aliada na busca do desenvolvimento sustentável, uma vez que pode ser utilizada como fonte alternativa e renovável de energia. Além disto, as cinzas geradas no processo de combustão podem ser incorporadas ao concreto, como pozolana, em substituição parcial do cimento.

A Figura 4 resume o aproveitamento dos principais resíduos da cadeia produtiva do arroz, contemplando a minimização dos principais impactos ambientais.

---

<sup>4</sup> Procedimento para avaliar os impactos dos recursos, do ambiente e da saúde de um sistema, normatizado pela ISO 14.040 (ABNT, 2001).



EAF: escória de alto forno; CV: cinza volante; SA: sílica ativa.

**Figura 4** - Aproveitamento da cinza de casca de arroz no concreto.  
FONTE: SACILOTO (2005).

### 2.3.1 Atividade Pozolânica da CCA

O efeito pozolânico das cinzas de casca de arroz é dado pelo baixo estado de cristalinidade do material e pela quantidade de sílica constante do mesmo (SILVEIRA e DAL MOLIN 1995). Mehta e Monteiro (1994) classificam a microssílica e a cinza de casca de arroz como pozolanas altamente reativas e a cinza volante como uma pozolana comum.

A NBR 12653 (ABNT, 1992) define pozolana como um material que possui pouca atividade aglomerante, porém quando finamente dividido e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. No que se referem a sua origem, as pozolanas são classificadas como naturais e artificiais. As pozolanas naturais por serem de origem vulcânica acabam causando impacto ambiental negativo devido à exploração destes materiais. Desta forma, tem sido estudada a substituição das pozolanas naturais

pelas pozolanas artificiais que são resíduos ou subprodutos agroindustriais provenientes de diferentes processos.

Ao serem adicionadas ao cimento, ou substituindo parte dele, as cinzas de casca de arroz, tal como outras pozolanas, modificam a microestrutura da pasta de cimento através de dois mecanismos (ALMEIDA e SICHIERI, 2006):

1) Microfíler - As partículas de sílica amorfa presentes nas cinzas preenchem a curva granulométrica na faixa inferior à granulometria do cimento, pois consistem em partículas cujo diâmetro médio, após processo de moagem, é aproximadamente cem vezes inferior ao diâmetro das partículas de cimento. Este mecanismo reduz os vazios existentes, resultando no aumento de coesão e compacidade da argamassa, reduzindo a porosidade.

2) Pozolânico – Capacidade de reação química da pozolana com o hidróxido de cálcio tanto pela quantidade de hidróxido de cálcio que a sílica presente na cinza consegue fixar quanto pela rapidez de fixação. A sílica reage com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) da pasta do cimento para a formação de silicato de cálcio hidratado ( $\text{CaO.SiO}_2.(H_2O)_5$ ), responsável pela resistência da pasta de cimento hidratado.

Neste sentido, muitos trabalhos utilizando cinza de casca de arroz foram desenvolvidos em matrizes de cimento Portland para verificar o desempenho tecnológico dos produtos obtidos. Segundo Ferreira et al. (1997), a adição da cinza da casca de arroz influencia muitos aspectos do concreto. Alguns são favorecidos pelos efeitos físicos associados com o tamanho das partículas, e outros pelas reações pozolânicas cuja reatividade é elevada devido ao alto teor de sílica associado à superfície específica da cinza. Este efeito beneficia tanto os aspectos relacionados com a resistência mecânica quanto aqueles relacionados com a durabilidade.

Santos (1997), estudando a influência do processo de queima no índice de atividade pozolânica (IAP) de cinzas de casca de arroz residuais com o cimento, verificou IAP superiores aos exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 1992). A autora obteve melhores resultados com aqueles processos onde o material foi recolhido via seca, superando os valores obtidos para a CCA produzida em forno de leito

---

<sup>5</sup> A Engenharia Civil possui uma nomenclatura própria para os compostos do cimento. Onde CH corresponde ao  $\text{Ca(OH)}_2$  e C-S-H corresponde ao  $\text{CaO.SiO}_2.(H_2O)_4$ .

fluidizado. Na mesma pesquisa, os diferentes tempos de moagem da CCA levaram a diferentes valores de área superficial específica do material e influenciaram de forma significativa na atividade pozolânica. A autora concluiu que cada CCA produzida por um processo de queima possui seu tempo de moagem ótimo para atingir a sua atividade pozolânica máxima.

Prudêncio e Santos (1998) verificaram que a cinza de casca de arroz apresentou atividade pozolânica superior à cinza volante, independente do grau de moagem e dos teores de adições, resultando em argamassas mais resistentes.

Rego (2001) constatou que a CCA residual queimada sem controle de temperatura apresentou o valor de Índice de atividade pozolânica com cimento de aproximadamente 85%, considerado já como material pozolânico tendo em vista que a NBR 12653 (ABNT, 1992) estipula o valor de 75% para a qualificação do material como pozolana, caracterizando a viabilidade da utilização desse tipo de CCA como adição mineral ao cimento.

No entanto, Santos (2006) ao apresentar benefícios obtidos em pesquisas diversas com CCA conclui que, embora nas últimas décadas o material tenha sido amplamente testado e os benefícios oriundos do seu uso como adição aos componentes à base de cimento Portland tenham sido comprovados, o uso do material ainda não se tornou comercial no Brasil.

Para Prudêncio et al. (2003), a coloração escura apresentada pela cinza de casca de arroz tem limitado seu uso comercial pelo fato do mercado não ver com bons olhos um concreto produzido com uma cinza que provoca uma coloração preta ao material.

Porém, Pouey (2006) salienta que cor escura não é um problema de ordem técnica, mas de estética e de aceitação no mercado. Para a autora, a falta de uniformidade do material, que interfere nas propriedades relacionadas com reatividade, é um fator limitante do seu uso.

Para Gava (1999), as normas existentes para seleção e classificação de materiais pozolânicos apresentam certas exigências químicas e físicas que inibem o interesse pelo uso de pozolanas com a CCA. Além disto, as metodologias existentes para avaliar o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) não consideram diversos fatores que influenciam nas reações pozolânicas do material em estudo.

### 2.3.2 Métodos de Verificação da Atividade Pozolânica

Os métodos existentes para verificar a atividade pozolânica de materiais fazem alusão tanto à avaliação da própria pozolana quanto a misturas de pozolana com cimento e/ou cal. Os métodos químicos baseiam-se, essencialmente, na quantidade de hidróxido de cálcio que o material consegue fixar. Como exemplos destes métodos têm-se: Método de Fratini conforme NBR 5753 (ABNT, 1980), Método de Chapelle e Luxàn (1989). Há também, os métodos baseados na medida de resistência mecânica de agregado miúdo, cimento, cal e pozolana, como os métodos descritos pelas NBR 5752 (ABNT, 1992) e NBR 5751 (ABNT, 1977) (SANTOS, 1997; REGO, 2004).

Rego (2004) coloca que esta variedade de métodos de ensaio demonstra a dificuldade de encontrar uma metodologia que sirva para todos os tipos de pozolanas, que seja rápida e precisa e que seus resultados possam ser relacionados com as características do material. Desta forma, a atividade pozolânica deve ser vista e avaliada num sentido mais amplo, levando-se em consideração as características químicas, morfológicas, e físicas do material, e a resistência mecânica dos produtos da reação da pozolana com a cal ou com o cimento.

No trabalho de Santos (1997), a CCA que apresentou maior IAP com o cimento (NBR 5257/1992) não apresentou o melhor desempenho na argamassa. Isso foi atribuído à forma com que é realizado o ensaio de atividade pozolânica, que compara o desempenho de pozolanas permitindo a variação da relação água/aglomerante. As pozolanas mais finas por necessitarem de uma maior quantidade de água para atingir determinada consistência fixada pela norma apresentam elevada relação água/aglomerante e baixos índices de atividade pozolânica. Além disso, estas pozolanas podem formar grumos e, para desenvolver todo o seu potencial, exigem agentes dispersantes nas argamassas e concretos.

Gava (1999) ao analisar diferentes pozolanas sob a ótica dos diferentes métodos de avaliação da reatividade do material constatou que cada ensaio apresentou índices diferentes para um mesmo material. A autora ainda afirma que os resultados não apresentam concordância com o real desempenho das pozolanas em argamassas. A cinza de casca de arroz empregada no trabalho apresentou reatividade superior à cinza volante e à sílica ativa, em todas as metodologias estudadas.

Para Weber (2001), ensaios como o proposto pela NBR 5257 (ABNT, 1992), que se baseiam em ensaios de consistência, em que a relação água aglomerante não é mantida constante, podem levar a resultados distorcidos, pois a resistência da pasta de cimento endurecida depende da porosidade e esta é influenciada pela relação água/cimento. Além disto, este ensaio também é influenciado pelo tipo de cimento empregado.

Pouey (2006) analisou o IAP de diferentes tipos de cinzas de casca de arroz submetidas a diferentes tratamentos (físicos, químicos e térmicos) alterando o método proposto pela NBR 5257 (ABNT, 1992). Ela adotou a mesma relação água/aglomerante da argamassa de referência e empregou o uso de aditivos superplastificantes nas argamassas adicionadas com 35% de pozolanas para manter a mesma consistência. Comparando os resultados obtidos nas duas metodologias, NBR 5257 (ABNT, 1992) e NBR 5257 (ABNT, 1992) "Alterada" (assim denominada pela autora), os IAP encontrados pelo método normatizado apresentaram-se muitas vezes abaixo do limite mínimo de 75% estabelecido, sendo sempre inferiores aos encontrados pelo método alterado, onde todos os resultados superaram os limites.

Nesta mesma linha de alteração, Santos (2006) também fixou a relação água/aglomerante, mantendo a mesma consistência através de aditivos. No entanto, o teor de substituição utilizado foi de 15% em relação ao volume absoluto do cimento ao invés dos 35% estabelecidos na NBR 5257 (ABNT, 1992).

Já para Dafico (2001), os ensaios de Índice de Atividade Pozolânica com o cimento servem como medida de quanto se pode substituir o cimento por pozolana para a fabricação de cimentos com adição. O autor propôs o emprego do método de Luxàn para uma avaliação mais adequada da pozolanicidade, pois mede a atividade química do material. Por esta razão, este método seria menos influenciado pelo grau de moagem do material do que pelo método com cimento.

No entanto, Rodrigues (2004) salienta que, embora a composição química e mineralógica das pozolanas seja da maior importância para a reação pozolânica, em ensaios rápidos como no método de Luxàn, a atividade pozolânica pode ser influenciada pela superfície específica do material que é influenciada pelo processo de moagem.

Considerando os problemas abordados pelos autores em relação aos métodos verifica-se que não há consenso quanto à forma mais apropriada de verificar a pozolanicidade do material, visto que ela pode ser altamente influenciada por características específicas de cada material e pelo próprio método.

Por outro lado, embora seja criticado pelo seu princípio, o método da NBR 5257 (ABNT, 1992) é amplamente utilizado em trabalhos que estudam a atividade pozolânica, apresentando como desvantagem principal o fato de ser um ensaio de longa duração (28 dias). Na busca de resultados mais rápidos são sugeridos métodos químicos que verificam a reatividade da pozolana em estudo, dentre os quais o método de Luxàn apresenta resultado de pozolanicidade do material em 2 minutos de ensaio.

## **2.4 APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE**

Outra aplicação da cinza de casca de arroz que tem despertado o interesse de pesquisadores é o seu uso como material adsorvente, visto que os adsorventes comerciais, como o carvão ativo, apresentam um custo bastante elevado. Segundo Santiago et al. (2005), isto ocorre porque os processos de produção industrial de carvão ativo consistem em projetos de alto investimento envolvendo ativação física a elevadas temperaturas e pressão, sob condições controladas.

Desta forma, Foletto et al. (2005) coloca que muitos estudos com o uso da cinza de casca de arroz para fins adsorventes têm sido desenvolvidos em diferentes áreas. Como exemplo das aplicações, o autor cita a remoção de metais em efluentes, estudos de adsorção de metais em soluções aquosas sintéticas, a remoção de matéria orgânica e corantes de efluentes e a purificação de alimentos líquidos.

Estudos já realizados demonstram que a cinza de casca de arroz apresenta boas propriedades adsorventes e pode ser utilizada na remoção de íons metálicos (SRIVASTAVA et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2008) e de corantes (MANE et al., 2007; LAKSHMI et al., 2009), como também na filtração de arsênio presente na água (SAHA et al., 2001). Atualmente muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas na Índia quanto ao aproveitamento de cinza de casca de arroz como adsorvente. Salienta-se que para esta aplicação devem ser consideradas como variáveis o pH, o

tempo de contato, a concentração inicial do metal, a temperatura, a dosagem e a natureza do adsorvente.

#### 2.4.1 Processo de Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida (adsorbato) e uma sólida (adsorvente), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (FRANCISCHETTI, 2004). Segundo Pino (2005), a adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria, podendo ocorrer nas seguintes formas:

- **Fisiossorção ou Adsorção Física:** As interações que se têm entre o adsorvente e o adsorbato são do tipo Van der Waals, às quais estão geralmente associadas a pequenas entalpias de adsorção, inferiores a  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , resultando numa adsorção de múltiplas camadas. Dá-se de forma não específica, rápida e reversível;
- **Quimiossorção ou Adsorção Química:** Ocorre por interações químicas com transferências de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência, às quais estão associadas entalpias de adsorção da ordem de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . É dada de forma específica e resulta numa adsorção de monocamada.

Dentre os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética, Barros (2001) cita:

- *Área superficial do adsorvente:* quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade adsorvida;
- *Concentração inicial do adsorbato:* a velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão;
- *Tamanho das partículas:* quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível, ou superfície de contato, resultando em maior adsorção;
- *Velocidade de agitação:* quando a agitação se faz presente, esta faz com que a espessura da camada limite diminua, aumentando assim o coeficiente de transferência de massa.

- *Temperatura*: quanto maior for a temperatura, maior a quantidade adsorvida.

A escolha dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção, sendo que vários materiais têm sido desenvolvidos para uma ampla faixa de separação. Adsorventes comerciais são divididos em quatro classes principais: zeólitas, alumina ativada, sílica gel e carvão ativado. A faixa típica de área superficial é de 100 até 3000 m<sup>2</sup>/g, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m<sup>2</sup>/g. Dentre estes, o carvão ativado é o mais comumente utilizado (COSTA, 2005).

As características mais procuradas num adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos. Desta forma, muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas (COSSICH, 2000).

#### **2.4.2 Adsorção de Metais Pesados com CCA**

O aumento das atividades industriais tem intensificado o problema da poluição do meio ambiente e a deterioração dos ecossistemas pelo acúmulo de metais pesados, que são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração (ALPATOVA et al., 2004). Esta contaminação pode ser proveniente de resíduos sólidos gerados nos processos, bem como através das emissões quando não há controle de poluição atmosférica.

A contaminação das águas por metais pesados tem se tornado um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações (BARONI et al., 2005). A poluição dos solos torna-se acentuada, pois os metais pesados podem ser adsorvidos pelas argilas nos solos. Por esse motivo, a contaminação pode durar centenas de milhares de anos em muitos casos (ALLOWAY e AYRES, 1993).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os

processos existentes. Estes ajustes ocorrem por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos seus efluentes industriais (JIMENEZ et al., 2004).

Desta forma, o tratamento de efluentes é um dos mais importantes objetivos para as indústrias, principalmente aquelas cujos efluentes contêm metais pesados, já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos. O método escolhido tem que apresentar baixo custo, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes (PINTO, 2005).

As formas de adsorção de um metal pesado por troca catiônica ou adsorção não específica dependem das propriedades do metal (valência, grau de hidratação e coordenação com o oxigênio), pH, condições de oxi-redução, natureza do adsorvente, as concentrações e propriedades de outros metais presentes, e a presença de ligantes solúveis (U.S. EPA, 1984 apud PINTO, 2005).

O uso de carvão ativo na redução de metais pesados em efluentes tem mostrado bons resultados, mas é considerado um tratamento caro. Desta forma, alguns materiais não convencionais com menor custo estão sendo estudados para a mesma função. Alguns exemplos são: cinza de casca de arroz, alumina ativada, serragem, lodo clarificado, fibra de casca de coco, madeira, etc (SRIVASTAVA et al., 2008).

A cinza de casca de arroz por ser insolúvel em água, apresentar uma boa estabilidade química, ter alta resistência e possuir uma estrutura granular e porosa, apresenta-se como um bom material adsorvente para o tratamento de metais pesados em efluentes (NGAH e HANAFIAH, 2008).

É importante destacar que algumas pesquisas (GUO et al., 2002; FENG et al., 2004; BISHNOI et al., 2004; KRISHNANI et al., 2008) sugerem o uso de cinza de casca de arroz na obtenção de carvão ativado, aplicando tratamentos de ativação química e física com a casca de arroz ou com a própria cinza de casca de arroz residual. Desta forma, embora apresentem resultados satisfatórios para a aplicação, os custos para obtenção do material ainda são muito elevados.

Outras pesquisas (WANG e LIN, 2008; ROZAINEE et al., 2008) realizam a calcinação da casca de arroz em condições controladas e depois estudam as características e a eficiência de adsorção das cinzas produzidas. Estes estudos

seguem a linha de desenvolvimento de processo para obtenção do adsorvente como matéria prima de baixo custo.

Mais recentemente, pesquisas têm estudado a eficiência de adsorção de cinza de casca de arroz residuais, ou seja, oriundas da queima da casca de arroz para produção de energia em empresas. Entende-se que estas pesquisas por sua vez objetivam o aproveitamento de um resíduo industrial na busca de adsorventes de baixo custo.

Srivastava et al. (2006) realizaram um estudo de caracterização dos poros de cinzas de casca de arroz residuais, bem como o desempenho do material sem nenhum tratamento na adsorção de cádmio (Cd(II)), zinco (Zn(II)) e níquel (Ni(II)) em solução aquosa. Resultados demonstraram que a cinza era formada predominantemente por mesoporos (80%), e que a máxima adsorção para todos os metais estudados ocorreu em pH 6. O estudo foi complementado por Srivastava et al. (2008), onde os autores estudaram a influência da temperatura no comportamento do adsorvente e as isotermas que melhor caracterizaram o desempenho do material. A adsorção dos metais foi favoravelmente influenciada pelo aumento da temperatura indicando que o processo é endotérmico.

Bhattacharya et al. (2006) utilizaram cinza de casca de arroz após moagem na remoção de Zinco (II). Neste estudo, os autores verificaram que para um pH 5, na temperatura de 30°C, com uma concentração inicial de Zn (II) de 225ppm e para uma dosagem de 10g/L de cinza de casca de arroz, a remoção do metal foi de 95% em 2 horas de tempo de contato.

Naiya et al. (2009) utilizaram cinza de casca de arroz na remoção de chumbo (Pb(II)). A condição ótima para a máxima remoção do metal (90%) ocorreu em pH 5, com uma dosagem de 5g/L de adsorvente após 1 hora de tempo de contato.

No estudo de remoção de cromo (VI) realizado por Bhattacharya et al. (2008), a máxima adsorção ocorreu no pH 3. Utilizando uma concentração inicial de Cr(VI) de 50mg/L e uma dosagem de 10g/L de cinza de casca de arroz, a adsorção foi de 93% em 2 horas de tempo de contato.

Os trabalhos citados anteriormente indicam a potencialidade do uso de cinza de casca de arroz residual como adsorvente na remoção de metais pesados. No entanto, apesar do desempenho satisfatório poucos estudos avaliam formas de

disposição do novo resíduo gerado, cinza de casca de arroz contendo metais pesados. Srivastava et al. (2008) realizaram estudos de dessorção da cinza após remover Zn(II) e Cd(II) utilizando solventes considerados eficientes. A máxima dessorção para o zinco foi de 26% em contato com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e para o cádmio foi de 16% com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Neste sentido, os autores colocaram que a adsorção química entre os íons metálicos e a CCA dificultou o processo de dessorção. Por fim, os autores sugerem que estudos sejam realizados para que esta cinza carregada de metais pesados seja utilizada novamente na combustão e incorporada em matrizes de cimento.

### **2.4.3 Cromo Hexavalente**

O cromo apresenta diversas aplicações industriais, incluindo o seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeiras, como pigmentos, inibidor de corrosão, etc. As principais indústrias que utilizam este metal são da área da metalurgia, cerâmica e pigmento (MATOS, 2006).

No entanto, a vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. As principais fontes de contaminação com íons cromo são efluentes de indústrias de galvanização e curtumes (FRANCISCHETTI, 2005).

O cromo acaba sendo descartado em rios e mares por fontes de indústrias e municípios. A indústria coureiro-calçadista contribui significativamente com esse descarte, pois seu consumo mundial chega a aproximadamente 32% dos compostos de cromo produzidos. Pelo fato do efluente de curtume possuir grande volume de águas residuárias, grandes concentrações de cromo presente no efluente são descartadas (PINTO, 2005).

Os íons de cromo podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação, sendo as formas trivalente e hexavalente os estados mais encontrados na natureza e, conseqüentemente, os mais presentes em efluentes aquáticos (BARONI et al., 2005). Devido à sua alta toxicidade comprovada por sua ação carcinogênica, efluentes contendo cromo hexavalente não podem ser descartados diretamente em mananciais aquíferos ou em rede de esgoto (RUOTOLO e GUBULIN, 2003).

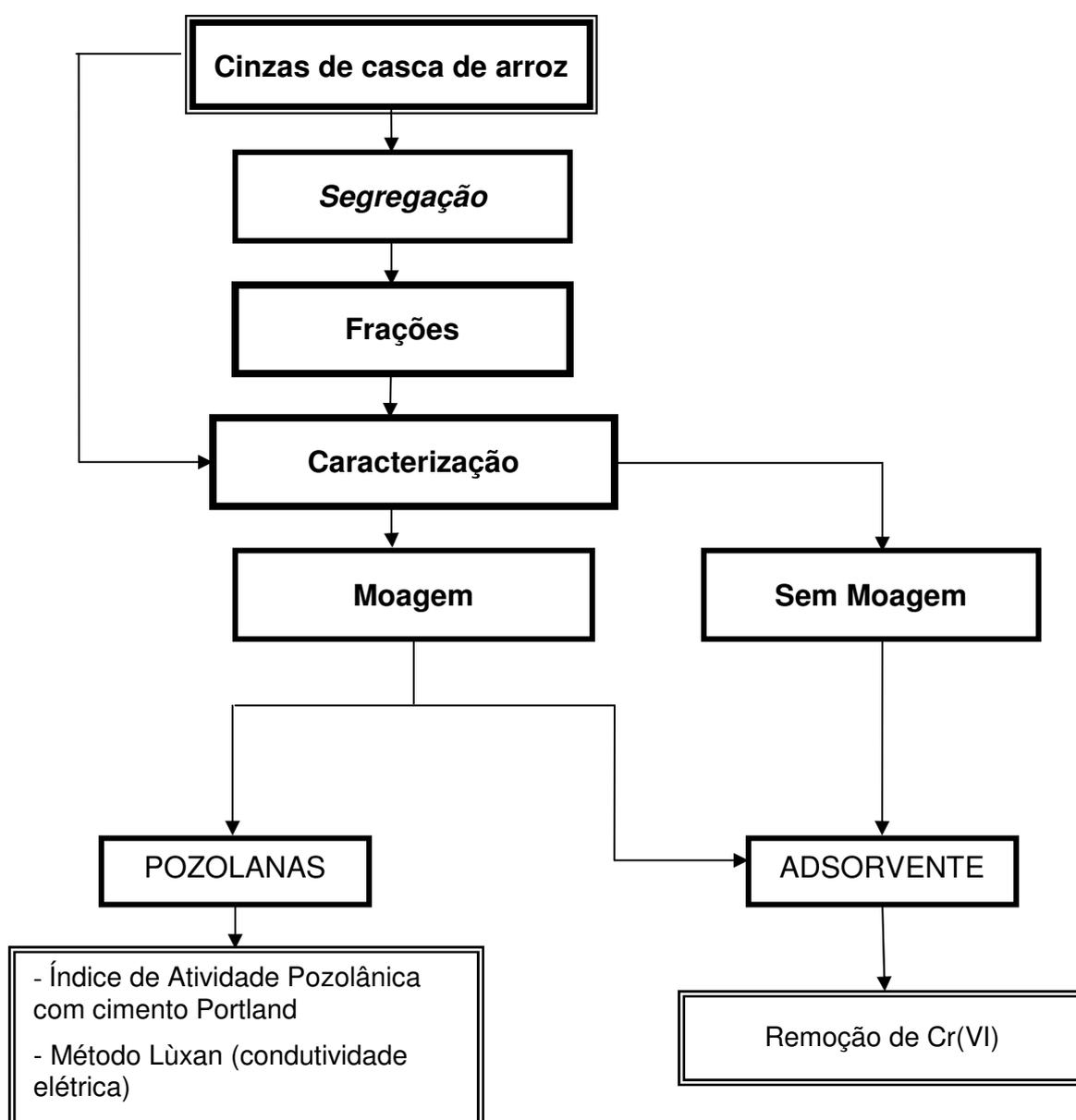
Os compostos de cromo (VI) são fortes agentes oxidantes, e podem ser encontrados na forma de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ), hidrocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) ou cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ), dependendo do pH da solução (PARK e JANG, 2002). Em soluções com pH superior a 7, predomina a forma  $\text{CrO}_4^{-2}$ ; entre pH 1 e 6,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e  $\text{HCrO}_4^-$  estão em equilíbrio; e para valores de pH menores que 1,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  é a principal espécie (HAMADI et al., 2001).

A remoção de Cr(VI) tem sido estudada com diferentes tipos de adsorventes. Ao avaliar diferentes estudos, Cossich (2000) coloca que em todos os casos o pH da solução teve uma influência muito grande na capacidade de remoção do Cr(VI), sendo que as maiores remoções de cromo foram obtidas a pH 2,0. Neste sentido, Francischetti (2004) coloca que a remoção de Cr(VI) depende da sua concentração inicial, da dosagem do adsorvente e do pH.

Recentemente, o uso de adsorventes de baixo custo tem sido considerado uma ótima alternativa para a remoção de cromo alcançando-se concentrações abaixo do limite de detecção. Estas pesquisas incentivam a proposta deste trabalho quanto ao uso de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente por este ser um contaminante presente em efluentes de curtumes, setor bastante desenvolvido do Rio Grande do Sul.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para avaliar se a etapa de segregação proposta influencia nas características físico-químicas e no desempenho das cinzas de casca de arroz como pozolana e material adsorvente. A Figura 5 ilustra as etapas empregadas na metodologia desenvolvida neste trabalho.

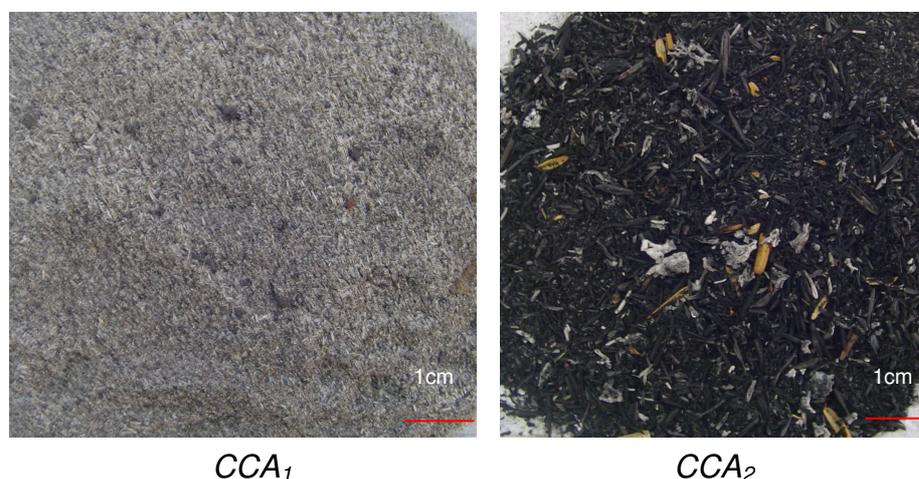


**Figura 5** - Fluxograma das etapas desenvolvidas na metodologia.

### 3.1 CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Foram utilizados dois tipos de CCA para uma melhor comparação dos resultados. A  $CCA_1$  foi produzida em planta piloto semi-industrial ( ~ 300 kg de casca de arroz por hora) do Laboratório de Combustão da Fundação de Ciência e Tecnologia- CIENTEC, em temperaturas médias de 700°C. Neste sistema as cascas são suspensas juntamente com a areia utilizada como meio fluidizante. Esta movimentação do sistema evita a existência de gradientes de temperatura, proporcionando um maior contato entre o sólido e fluido.

Já a  $CCA_2$  é resultante do processo de combustão para caldeira de uma empresa gaúcha que utiliza casca de arroz como combustível. Neste sistema contínuo a casca de arroz é alimentada automaticamente, modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira. O material atravessa por meio de uma grelha deslizante a fornalha que está a 900°C durante 9 minutos. A velocidade da grelha altera conforme a quantidade de casca que está sendo alimentada, bem como a vazão de ar que entra no sistema. Na Figura 6 são apresentados os dois tipos de CCA.



**Figura 6** - Cinzas de casca de arroz.

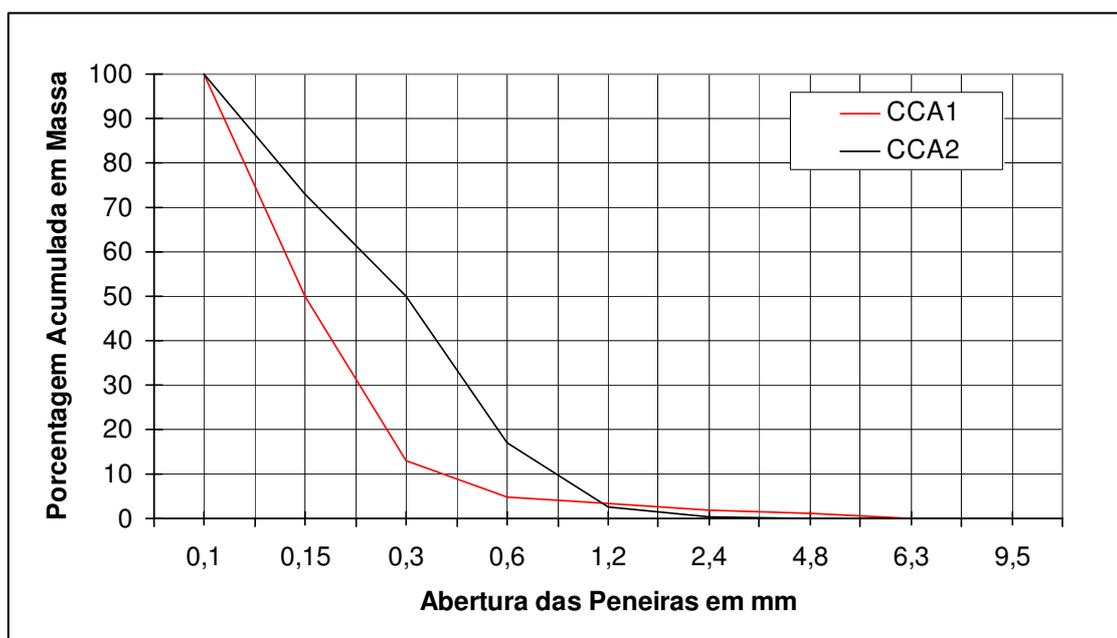
Na Figura 6, observa-se que as cinzas apresentam diferenças quanto a sua coloração e quanto à uniformidade das suas partículas. A  $CCA_1$  apresenta uma coloração acinzentada com partículas mais uniformes. A  $CCA_2$  é formada por partículas heterogêneas, apresentando uma coloração predominantemente preta,

contendo ainda partículas brancas e cascas inteiras. Estas diferenças de tamanhos de partículas são evidenciadas no ensaio de granulometria das amostras realizado via peneiramento a seco, cuja distribuição granulométrica está na Tabela 5.

**Tabela 5 - Distribuição Granulométrica das Amostras de Cinzas**

Abertura de Peneira (mm)	% Massa Retida CCA <sub>1</sub>	% Massa Acumulada CCA <sub>1</sub>	% Massa Retida CCA <sub>2</sub>	% Massa Acumulada CCA <sub>2</sub>
4,8	1	1	0	0
2,4	1	2	0,5	0,5
1,2	1,5	3,5	2	2,5
0,6	1,5	5	14,5	17
0,3	8	13	33	50
0,15	37	50	23	73
<0,15	50	100	27	100

Os dados da Tabela 5 são apresentados graficamente na Figura 7.



**Figura 7 - Distribuição granulométrica das cinzas.**

Observa-se que a amostra CCA<sub>1</sub> apresenta-se mais finamente dividida que a amostra CCA<sub>2</sub>. Sugere-se que esta diferença granulométrica das amostras seja decorrente do processo de queima ao qual são submetidas. A amostra CCA<sub>1</sub>, obtida via leito fluidizado necessita de um meio inerte, neste caso a areia. A movimentação intensa entre a areia e as cascas em combustão faz com que ocorra a diminuição da granulometria das cinzas resultantes. Já a amostra CCA<sub>2</sub> é obtida por um processo de grelhas, sem uma movimentação intensa das partículas durante a combustão.

As amostras de CCA<sub>2</sub> foram recolhidas na central geradora, no silo de armazenamento de cinza de casca, totalizando 3 lotes de amostras denominados Lote 1, Lote 2 e Lote 3.

### **3.2 SEGREGAÇÃO DAS CCA**

A segregação foi realizada com o objetivo de retirar partículas que pudessem estar contaminando o restante da amostra, bem como evidenciar diferenças nas características das frações segregadas em relação à amostra como um todo.

Conforme já mencionado, a etapa de segregação para cinza de casca de arroz não é abordada em pesquisas. Desta forma, este trabalho propõe um método de segregação de CCA baseado na distribuição granulométrica realizada com as cinzas, onde foram observadas diferenças quanto ao aspecto e quanto à quantidade das partículas retidas nas peneiras para as duas amostras.

A segregação foi realizada por agitador de peneiras durante 5 minutos utilizando duas malhas de peneira (1,2 mm e 0,6 mm). A escolha pela peneira 1,2 mm baseou-se na análise visual das frações resultantes da distribuição granulométrica que poderiam se acumular nesta peneira, servindo para retirar materiais mais grosseiros.

Quanto à utilização da peneira 0,6 mm, considerou-se a quantidade relevante de material retido nesta peneira na distribuição granulométrica da CCA<sub>2</sub> (14,5%) em comparação com a CCA<sub>1</sub> (1,5%) e, principalmente, o aspecto da fração da CCA<sub>2</sub> retida, cujas partículas mantinham uma forma alongada de coloração escura e quebradiça diferente das partículas granulares das peneiras de aberturas inferiores.

A Patente Industrial n° 8403170 de Alves (1984) sugere o uso de cinzas passantes na peneira 0,6mm quando estas forem obtidas em laboratório. A fração retida na peneira 0,6 mm deve ser descartada, o que pode ser aplicado adequadamente para a amostra CCA<sub>1</sub>. No entanto, aplicando esta metodologia para a amostra CCA<sub>2</sub>, observa-se que uma quantidade relevante de material utilizável poderia ser descartada.

Na Tabela 6 é apresentada a nomenclatura utilizada para as frações retidas nas peneiras.

**Tabela 6 - Nomenclatura das Frações Retidas nas Peneiras**

<b>Abertura da peneira</b>	<b>Tamanho das partículas</b>	<b>Nomenclatura para frações da CCA<sub>1</sub></b>	<b>Nomenclatura para frações da CCA<sub>2</sub></b>
1,2 mm	Partículas $\geq 1,2mm$	Fração 1-A	Fração 2-A
0,6 mm	1,2mm > Partículas $\geq 0,6mm$	Fração 1-B	Fração 2-B
<0,6 mm	Partículas < 0,6 mm	Fração 1-C	Fração 2-C
< 1,2 mm	Partículas < 1,2 mm	-	Fração 2-B/2-C*

\* Fração resultante da segregação realizada apenas com a peneira de 1,2mm

Conforme observado na Tabela 6, para a amostra CCA<sub>2</sub> considerou-se ainda a fração passante apenas pela peneira 1,2 mm (Fração 2B/2C), que representa a amostra composta por cinzas isentas de materiais grosseiros. Esta análise visa verificar a necessidade do uso da peneira 0,6 mm na segregação da amostra CCA<sub>2</sub>. No caso da amostra CCA<sub>1</sub>, esta opção não foi considerada em função da observação de presença de contaminantes nas Frações 1-A e 1-B que torna o uso da peneira 0,6mm importante para a segregação desta cinza.

No caso da amostra CCA<sub>2</sub>, que representa uma situação mais freqüente da geração do resíduo, o processo de segregação foi realizado nos 3 lotes de amostras com vistas a verificar a variabilidade da composição granulométrica do material.

Salienta-se ainda que a escolha por um peneiramento simples e com aberturas medianas ocorreu devido a este sistema ser facilmente instalado nas centrais geradoras antes da CCA ser recolhida nos silos de armazenamento.

### **3.3 MOAGEM**

Conforme a revisão bibliográfica, o grau de moagem da cinza de casca de arroz influencia significativamente no seu desempenho. No trabalho de Santos (1997), o tempo de moagem ideal para a máxima atividade pozolânica de cinza de casca de arroz foi de 4 horas. Porém, a autora ainda observou que após moagem de 2 horas, as cinzas já apresentavam desempenho satisfatório, justificando a escolha do tempo de moagem utilizado neste trabalho.

A moagem das CCA bem como das frações resultantes da segregação foi realizada no Laboratório de Materiais de Construção Civil, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). O processo foi executado a seco, em moinho excêntrico modelo CB2-T, composto por duas jarras de porcelana e esferas de alumina com diâmetros de 2 cm, durante 2 horas. Foi utilizada uma relação de 210 gramas de esferas para 30 gramas de cinza em cada jarra.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CCA E DAS FRAÇÕES SEGREGADAS**

Jonh e Ângulo (2003) salientam que para viabilizar a reciclagem de um determinado resíduo é fundamental um estudo das características físico-químicas dos resíduos através de ensaios e métodos apropriados. Normalmente, esta caracterização compreende a determinação da composição química, das características microestruturais e de propriedades físicas. Além de uma adequada caracterização, é importante investigar a variabilidade das fontes de fornecimento do resíduo.

As amostras de CCA e suas respectivas frações foram submetidas às análises de caracterização físico-química. Na Tabela 7 são apresentadas as técnicas empregadas e os símbolos utilizados para identificação dessas análises.

**Tabela 7 - Identificação das Análises de Caracterização**

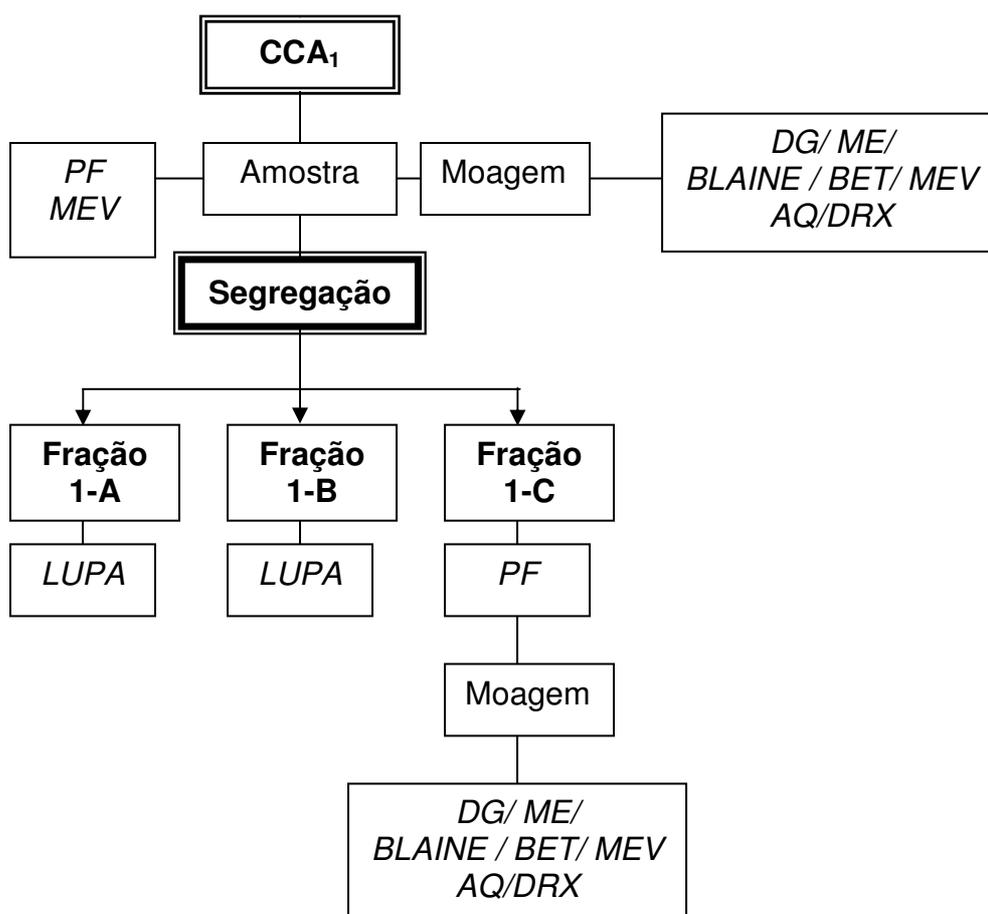
<b>Identificação</b>	<b>Análise</b>
<i>Perda ao Fogo</i>	<i>PF</i>
<i>Distribuição Granulométrica</i>	<i>DG</i>
<i>Massa Específica</i>	<i>ME</i>
<i>Finura</i>	<i>BLAINE</i>
<i>Área Específica</i>	<i>BET</i>
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	<i>MEV</i>
<i>Análise de Imagem</i>	<i>LUPA</i>
<i>Análise Química</i>	<i>AQ</i>
<i>Difração de Raio-X</i>	<i>DRX</i>

As amostras foram preparadas para as análises de caracterização conforme descrito na Tabela 8.

**Tabela 8 - Preparação de Amostras para as Análises de Caracterização**

<b>Análise</b>	<b>Preparo da amostra</b>
<i>PF MEV e LUPA</i>	<i>As amostras de CCA e frações segregadas foram colocadas em estufa a 105°C para retirar a umidade e submetidas aos ensaios de PF, MEV e LUPA. O MEV realizado antes da moagem objetivou verificar a morfologia original das cinzas.</i>
<i>DG, ME, BLAINE, BET e MEV</i>	<i>As amostras de CCA e frações segregadas foram colocadas em estufa a 105°C para retirar a umidade, moídas em moinho de bolas durante 2 horas.  Os Ensaios de DG, ME, BLAINE, BET E MEV foram realizados para caracterizar as amostras após o processo de moagem.</i>
<i>AQ e DRX</i>	<i>Os ensaios de AQ e DRX exigem um grau de finura elevado sendo realizados após o processo de moagem (2 horas).</i>

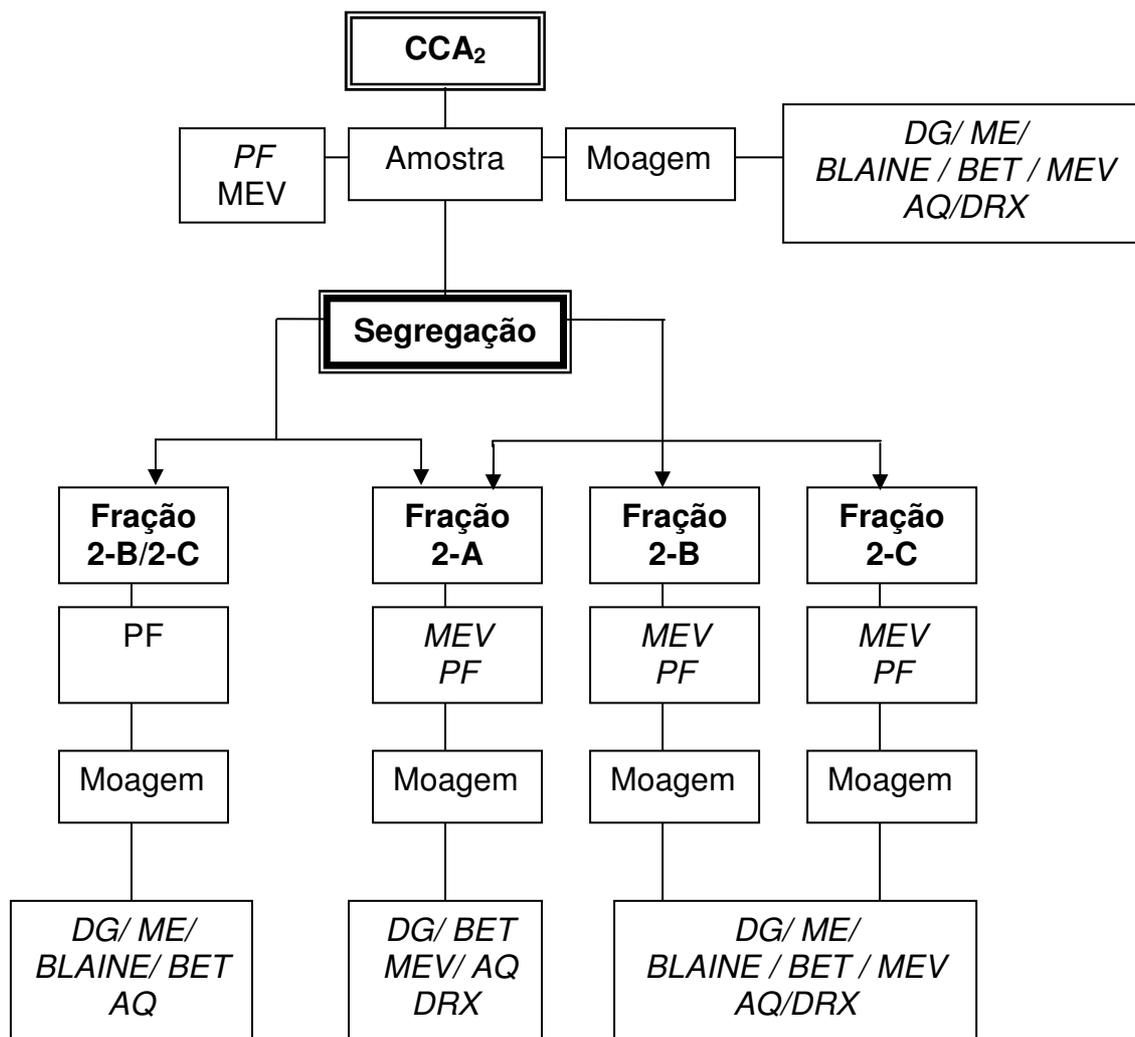
No fluxograma da Figura 8 são apresentados os ensaios realizados para a caracterização das CCA<sub>1</sub> e das frações originadas no processo de segregação.



**Figura 8** - Fluxograma dos ensaios de caracterização da CCA<sub>1</sub> e Frações.

Conforme observado na Figura 8, apenas as amostras CCA<sub>1</sub> e a Fração 1-C foram submetidas aos ensaios de caracterização, enquanto que para a Fração 1-A e Fração 1-B foi realizado apenas análise visual em lupa petrográfica, marca Leica, modelo MS5, com o aumento de 6,3 vezes. Estas frações por não apresentarem aspecto característico de cinza de casca de arroz e por não serem utilizadas nas aplicações estudadas neste trabalho (material pozolânico e material adsorvente), não foram submetidas aos ensaios de caracterização. As amostras CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C foram aplicadas apenas como material pozolânico.

No fluxograma da Figura 9 são apresentados os ensaios realizados para a caracterização das CCA<sub>2</sub> e das frações originadas no processo de segregação.



**Figura 9** - Fluxograma dos ensaios de caracterização da CCA<sub>2</sub> e Frações.

Conforme observado na Figura 9, as análises de caracterização variam para cada amostra. Estas diferenças decorrem do tipo de aplicação de cada amostra e da avaliação da necessidade da análise, visto que a Fração 2-B/2-C é composta pelas Frações 2-B e 2-C.

As amostras CCA<sub>2</sub>, Fração 2-B, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C foram aplicadas como material pozolânico. Quanto à aplicação como material adsorvente foram utilizadas as amostras CCA<sub>2</sub>, Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C.

É importante salientar que as análises de caracterização e aplicação das amostras como material pozolânico e adsorvente restringem-se às amostras representativas do Lote 1 da cinza CCA<sub>2</sub>, sendo as amostras do Lote 2 submetidas apenas ao Ensaio de Perda ao Fogo.

### 3.4.1 Perda ao Fogo

O ensaio de perda ao fogo é um requisito na classificação de uma pozolana, uma vez que a NBR 12653 (ABNT, 1992) especifica uma perda ao fogo máxima de 6% para os materiais pozolânicos da Classe E. Isto corresponde a qualquer material que não seja proveniente de materiais vulcânicos (Classe N) ou cinzas volantes (Classe C). Desta forma, foram realizados ensaios de perda ao fogo conforme CEMP n° 120 (ABIFA, 2003). O ensaio consiste em colocar 1g do material, previamente seco em estufa (105°), em forno mufla a 950 °C durante 3 horas. Após o material é pesado até atingir massa constante.

Os ensaios de PF foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física, na UNISINOS.

### 3.4.2 Análise Química

A análise química realizada neste trabalho, dividiu-se em duas etapas. Primeiramente, fez-se uma análise elementar qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) em algumas amostras (CCA<sub>1</sub>, Fração 1-C, CCA<sub>2</sub> e Fração 2-C). Os elementos analisados foram determinados conforme análises de cinzas de casca de arroz encontradas na literatura.

A técnica FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes (FERREIRA, 2005).

As amostras foram analisadas quimicamente através de Espectrometria de Fluorescência de raios-X, em espectrômetro de fluorescência de raios-x, marca Rigaku, modelo RIX 3100 na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), Porto Alegre – RS.

Após a obtenção dos resultados qualitativos, procedeu-se a análise elementar quantitativa de todas as amostras estudadas. Na Tabela 9 são apresentados os elementos analisados e suas respectivas metodologias aplicadas.

**Tabela 9 – Métodos Aplicados na Análise Química Quantitativa**

<b>Elemento</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Limite de Detecção</b>
<b><i>Fósforo Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	0,01%
<b><i>Potássio Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	0,01%
<b><i>Cálcio Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	0,01%
<b><i>Magnésio Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	0,01%
<b><i>Enxofre Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	0,01%
<b><i>Zinco Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	2 mg/kg
<b><i>Ferro Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	4 mg/kg
<b><i>Manganês Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	4 mg/kg
<b><i>Alumínio Total</i></b>	Digestão úmida nítrico-perclórica	ICP-OES	20 mg/kg
<b><i>Titânio Total</i></b>	Digestão com ácido nítrico	AAS	0,01 mg/kg
<b><i>Sílica Total</i></b>	Precipitação com hidróxido de amônio (NH <sub>4</sub> OH)	Gravimetria	
<b><i>Cloretos</i></b>	Digestão seca	Titulometria de Precipitação	0,01%

A etapa de pré-tratamento consiste em submeter a amostra a um procedimento adequado visando sua preparação para os passos subseqüentes da análise. O procedimento de digestão da amostra depende da natureza do elemento a ser determinado e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejada. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse para uma forma apropriada para a aplicação do método de determinação selecionado.

O método analítico por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é uma técnica de espectrometria de emissão, que explora o fato de que elétrons excitados emitem energia a um determinado comprimento de onda quando retornam ao estado fundamental. A característica fundamental deste processo é a emissão de energia em comprimentos de onda específicos para cada elemento.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica baseada no princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma

série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

A Titulometria de Precipitação baseia-se na medida do volume da solução padrão (precipitante), necessário para reagir com o componente a ser determinado, formando um composto insolúvel.

A Gravimetria é um método analítico quantitativo cujo processo envolve a separação e pesagem de um elemento ou um composto do elemento na forma mais pura possível. O elemento ou composto é separado de uma quantidade conhecida da amostra ou substância analisada.

As análises de titânio e sílica foram realizadas pela empresa Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental e as demais análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### **3.4.3 Difração de Raio-X**

A difração de Raio-X é uma análise instrumental que determina qualitativamente a presença ou não de fases cristalinas nas pozolanas, ou seja, estuda a composição mineralógica do material. Materiais cristalinos ou com algum caráter cristalino são identificados pela presença de picos no difratograma. O desvio da linha base entre 15 e 30 graus é indicativo da amorficidade do material (TASHIMA, 2006).

Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Física da UFRGS, no difratômetro Siemens D5000 com as amostras em forma de pó orientadas aleatoriamente. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de  $\text{CuK}\alpha$ , cujas medições foram de 5 a  $140^\circ$  Tetha, passo de 0,050 e tempo de 1s em cada passo. A identificação dos picos obtidos no difratograma foi realizada com o *Software Philips Analytical* e sua respectiva base de dados.

#### **3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O princípio da microscopia eletrônica de varredura é fundamentado na emissão de feixe de elétrons, o qual incide sobre uma amostra provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação entre o feixe de elétrons e amostra. A utilização de equipamentos associados ao MEV, como Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS), permite análise qualitativa e semiquantitativa da composição dos elementos de áreas superficiais (SILVA, V., 2004).

A microestrutura da cinza foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura associada à espectrometria por dispersão de energia (EDS) em dois momentos: antes do processo de moagem e após o processo de moagem.

As micrografias das amostras foram obtidas por detecção de elétrons secundários (baixa energia), no sentido de visualizar a morfologia do material. Para melhorar a condutividade elétrica do material, as amostras naturais foram fixadas ao porta amostra com fita de carbono, sem metalização. As mesmas foram observadas em baixo vácuo, com a pressão de 60 Pa. Já para as amostras após moagem foi necessário realizar a metalização das amostras com ouro antes da fixação e as mesmas foram observadas em alto vácuo.

As imagens foram obtidas pelo equipamento MEV, marca Shimadzu SSX-550, instalado no Centro Tecnológico de Mecânica de Precisão (SENAI-CETEMP), em São Leopoldo-RS.

#### **3.4.5 Massa Específica**

A massa específica para materiais pozolânicos pode ser determinada recorrendo ao processo usual, utilizado para o cimento, através do método de Le Chatelier. Desta forma, a massa específica das amostras foi determinada conforme NBR NM 23 (ABNT, 2001) após o processo de moagem, no Laboratório de Materiais de Construção Civil, na UNISINOS.

Salienta-se que apenas as amostras utilizadas como material pozolânico foram submetidas a esta caracterização, pois os resultados de massa específica foram utilizados nos ensaios de Finura (Blaine) e na determinação da Atividade Pozolânica com cimento Portland.

### 3.4.6 Área Superficial Específica

A área superficial específica (ASE) é influenciada não somente pelo tamanho das partículas, mas também pela forma e rugosidade superficial, e pela presença de poros superficiais abertos. Para o cimento, a NBR NM 76 (ABNT, 1998) estabelece a determinação da finura pelo Método de Blaine, sendo este o processo mais comum.

Outra metodologia que pode ser utilizada é a da adsorção de nitrogênio (BET – *Brunauer-Emmett-Teller*) que conduz a valores substancialmente superiores aos obtidos pelo Blaine, pois utiliza a medição da adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material, incluindo os poros abertos.

Neste trabalho foram realizados ensaios pelo Método de Blaine e BET para as amostras utilizadas como material pozolânico e ensaios de BET para as amostras utilizadas como material adsorvente, por serem estas técnicas as mais utilizadas em cada aplicação.

As amostras submetidas ao Método Blaine foram analisadas conforme NBR NM 76 (ABNT, 1998) após o processo de moagem, no Laboratório de Materiais de Construção Civil, na UNISINOS. Já os ensaios de BET foram realizados no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), na UFRGS.

### 3.4.7 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas foi determinada pelo método de granulometria por difração a laser, empregando-se o analisador de distribuição de tamanho de partículas CILAS 1064 *Liquid*. O meio de ensaio utilizado foi a água, o agente dispersante foi o hexametáfosfato de sódio e o tempo de ensaios no ultrassom foi de 60 segundos. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS.

## 3.5 ATIVIDADE POZOLÂNICA

Por não haver um consenso na literatura quanto ao método mais apropriado para determinar a atividade pozolânica, este trabalho utilizou duas metodologias, baseadas em princípios diferentes como forma de verificar a atividade pozolânica da cinza de casca de arroz e das frações segregadas.

A Pozolanidade com cimento Portland conforme NBR 5752 (ABNT, 1992) é um dos métodos mais utilizados e baseia-se em resultados mecânicos, sendo um ensaio de longa duração e influenciado por muitos fatores. Já o Método de Lùxan baseia-se na atividade química do material e apresenta-se como um método instantâneo.

Nesta etapa do trabalho foram utilizadas as seguintes amostras:

- CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C;
- CCA<sub>2</sub>, Fração 2-B, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C;
- Sílica Ativa;
- Cinza Volante;

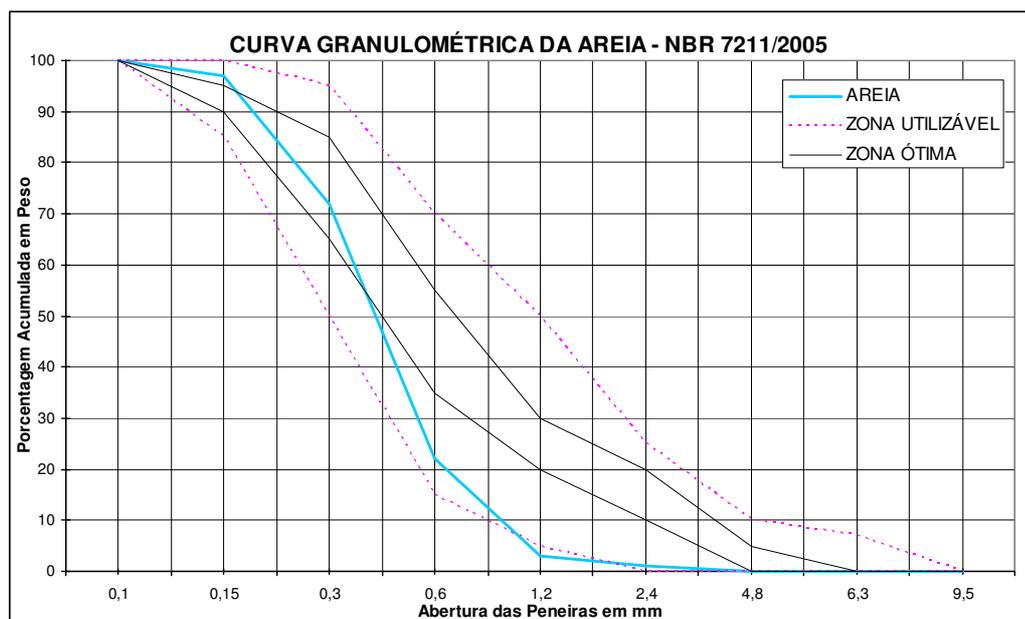
Salienta-se que as amostras foram previamente moídas (conforme item 3.3), exceto a sílica ativa e a cinza volante. A opção por não realizar a moagem da cinza volante e da sílica ativa ocorreu devido a estes materiais já serem comercializados como adições pozolânicas, apresentando como vantagem em relação a cinza de casca de arroz a ausência de pós-tratamentos como segregação e moagem.

### 3.5.1 Pozolanidade com Cimento

O ensaio de pozolanidade com cimento foi adaptado da NBR 5752 (ABNT, 1992), no Laboratório de Materiais de Construção Civil - UNISINOS utilizando os seguintes materiais:

- **Água:** A água utilizada na confecção das argamassas é oriunda da rede pública de abastecimento da cidade de São Leopoldo.

- **Areia:** A areia utilizada foi ensaiada no Laboratório de Materiais de Construção Civil - UNISINOS, segundo NBR NM 248 (ABNT, 2003), de forma a verificar a sua composição granulométrica, enquadrando-se dentro da zona utilizável, especificada na NBR 7211 (ABNT, 2005), conforme apresentado na Figura 10. A areia antes de ser utilizada na confecção das argamassas permaneceu 24 horas em estufa a 105 °C para retirar a umidade.



**Figura 10** - Distribuição granulométrica da areia.

- **Cimento:** Foi utilizado Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, CP V-ARI, por ser uma das opções de cimentos isentos de adições pozolânicas, podendo conter até 5% de adições carbonáticas. As caracterizações química e física do cimento são apresentadas nas Tabelas 10 e 11.

**Tabela 10** - Caracterização Química do Cimento

Característica Química	Valores (%) <sup>1</sup>	Valores (%) <sup>2</sup>
Óxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	19,03	
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,12	
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,58	
Óxido de cálcio (CaO)	60,12	
Óxido de magnésio (MgO)	5,15	
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	3,08	
Óxido de cálcio Livre (CaO)	1,70	
Perda ao fogo	3,58	2,77
Resíduo Insolúvel	0,75	
Equivalente Alcalino	0,60	

**Nota:**<sup>1</sup> Fornecidos pelo Fabricante.

<sup>2</sup> Perda ao fogo determinada pelo Laboratório de Metalurgia Física – UNISINOS.

**Tabela 11 - Caracterização Física do Cimento**

Propriedade Física		Valores <sup>1</sup>	Valores <sup>2</sup>
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )		3,12	3,12
Finura Peneira # 200 (%)		0,19	
Finura peneira # 325 (%)		1,30	
Superfície Específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg)		446	400
Tempo de Pega	Início	02:51	
	Fim	03:46	
Consistencia Normal (%)		28,7	
Expansão a quente (mm)		0,85	
Resistencia à Compressão (MPa)	1 dia	21,9	
	3 dias	35,3	
	7 dias	41,3	
	28 dias	49,5	

**Nota:** <sup>1</sup> Fornecidos pelo Fabricante.

<sup>2</sup> Determinados pelo Laboratório de Materiais de Construção Civil – UNISINOS.

- **Sílica Ativa:** A sílica ativa empregada é do tipo não densificada, da marca Silmix, comercializada pela Camargo Correa S/A. As características químicas e físicas da sílica ativa são apresentadas nas Tabelas 12 e 13.

**Tabela 12 - Caracterização Química da Sílica Ativa**

Característica Química	Valores (%) <sup>1</sup>	Valores (%) <sup>2</sup>
Óxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	91,00	
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,10	
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,70	
Óxido de cálcio (CaO)	1,10	
Óxido de magnésio (MgO)	1,50	
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,39	
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,44	
Óxido fosfórico (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,10	
C (total)	0,50	
Perda ao fogo	1,50	5,15

**Nota:** <sup>1</sup> Fornecidos pelo Fabricante.

<sup>2</sup> Perda ao fogo determinada pelo Laboratório de Metalurgia Física – UNISINOS.

**Tabela 13 - Caracterização Física da Sílica Ativa**

Propriedade Física	Valores <sup>1</sup>	Valores <sup>2</sup>
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,20	2,17
Superfície Específica BET (m <sup>2</sup> /kg)	20000	18273
Diâmetro Médio (µm)	0,2	
Formato de partícula	esférico	
Superfície Específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg)		1025
Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada (µm)		1,20
Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada (µm)		9,21
Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada (µm)		23,00

**Nota:** <sup>1</sup> Fornecidos pelo Fabricante.

<sup>2</sup> Obtidos pelos ensaios de caracterização conforme descritos no item 3.4.

- **Cinza Volante:** A cinza volante utilizada é oriunda da combustão do carvão mineral na Usina Termoelétrica de Candiota, RS. Atualmente o fornecedor não disponibiliza a caracterização físico-química do material. Desta forma, um indicativo da caracterização do material foi encontrado na literatura, sendo realizado pela Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), Porto Alegre – RS, e alguns ensaios foram realizados neste trabalho. As características químicas e físicas da cinza volante são apresentadas nas Tabelas 14 e 15.

**Tabela 14 - Caracterização Química da Cinza Volante<sup>1</sup>**

Elementos Maiores	Valores (%)	Elementos Menores e Traços	Valores (ppm)
Óxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	67 – 71	Manganês (Mn)	105 – 283
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19 – 24	Zinco (Zn)	73 – 173
Óxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5 – 8	Cobre (Cu)	36 – 55
Óxido de cálcio (CaO)	0,20 – 1,10	Chumbo (Pb)	52 – 96
Óxido de magnésio (MgO)	0,20 – 1,80	Mercúrio (Hg)	0,05 – 0,8
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,10 – 0,70	Cromo (Cr)	60 -95
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,40 – 1,50	Cádmio (Cd)	0,12 – 0,24
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	0,10 – 0,70	Níquel (Ni)	28 -54
Perda ao fogo	0,20 – 0,80	1,24 <sup>2</sup>	

**Nota:** <sup>1</sup> Caracterização realizada por SILVA et al. (1999) na CIENTEC.

<sup>2</sup> Perda ao fogo determinada pelo Laboratório de Metalurgia Física – UNISINOS.

**Tabela 15 - Caracterização Física da Cinza Volante**

Propriedade Física	Valores <sup>1</sup>	Valores <sup>2</sup>
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,9 – 2,20	2,02
Diâmetro Médio (µm)	10 – 15	
Formato de partícula	esférico	
Superfície Específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	250 -350	215
Superfície Específica BET (m <sup>2</sup> /kg)		9250
Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada (µm)		2,74
Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada (µm)		25,98
Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada (µm)		72,17

**Nota:** <sup>1</sup> Caracterização realizada por SILVA et al. (1999) na CIENTEC.

<sup>2</sup> Obtidos pelos ensaios de caracterização conforme descritos no item 3.4.

Na continuidade dos experimentos, foram confeccionadas duas argamassas: a primeira (denominada de referência), com traço 1:3 (cimento: areia) em massa e água suficiente para uma trabalhabilidade variando de 220 a 230 mm (*flow teste*); a segunda, com 35 % do volume absoluto de cimento<sup>6</sup> da argamassa de referência substituído pela pozolana nas mesmas condições de trabalhabilidade. Esta substituição considerou os resultados de massa específica determinados conforme apresentado no item 3.4.5.

Para cada argamassa, moldaram-se três corpos-de-prova cilíndricos (5x10cm) que foram curados as primeiras 24 horas nos moldes em câmara úmida, e após este tempo realizou-se a desforma. O restante da cura se deu em recipiente fechado, a uma temperatura de (38±2) °C, durante 27 dias.

Após este período os corpos-de-prova foram resfriados e em seguida foi realizado o capeamento dos mesmos, que foram submetidos ao ensaio de compressão axial.

Os ensaios de compressão foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil, na UNISINOS. Para tanto, fez-se o uso de prensa hidráulica Sercomp2, modelo 50-C6223, com pressão máxima de trabalho de 70 MPa.

<sup>6</sup> Massa da pozolana = (massa de cimento. 0,35.  $\gamma_{\text{pozolana}}$ )

$\gamma_{\text{cimento}}$

Na Tabela 16 são apresentadas as dosagens das argamassas confeccionadas.

**Tabela 16 - Dosagem das Argamassas**

<b>Argamassa</b>	<b>Areia (g)</b>	<b>Cimento (g)</b>	<b>Pozolana (g)</b>	<b>Água(g)</b>
<i>Referência</i>	936	312	-	160
<i>Cinza Volante</i>	936	202,8	71	160
<i>Sílica Ativa</i>	936	202,8	76	185
<i>CCA<sub>1</sub></i>	936	202,8	77	170
<i>Fração 1-C</i>	936	202,8	77	170
<i>CCA<sub>2</sub></i>	936	202,8	77	170
<i>Fração 2-B</i>	936	202,8	80	165
<i>Fração 2-C</i>	936	202,8	75	165
<i>Fração 2-B/2-C</i>	936	202,8	77	165

O índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland é definido como sendo a relação entre a resistência média da argamassa adicionada de cinza e a resistência média da argamassa de referência, em percentual. A água requerida, também expressa em percentual, é a relação entre as quantidades de água necessárias para a obtenção dos índices de consistências normais (225±5 mm) para argamassa com pozolana e de referência, respectivamente.

### 3.5.2 Condutividade Elétrica

Luxàn et al. (1989) propuseram que a atividade pozolânica pode ser medida pela condutividade elétrica. Neste método, é definido um índice de atividade pozolânica baseado na variação da condutividade elétrica de 200 mL de solução saturada de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  - a 40 °C e sob agitação constante devido à adição de 5,0g de pozolana. Após a adição, a condutividade elétrica decresce, pois existe uma menor quantidade de íons cálcio -  $\text{Ca}^{+2}$  - e hidroxilas -  $(\text{OH})^-$  - na solução, sendo o índice de atividade pozolânica definido como a relação entre a condutividade elétrica antes da adição de CCA e aquela após decorridos 120s da adição.

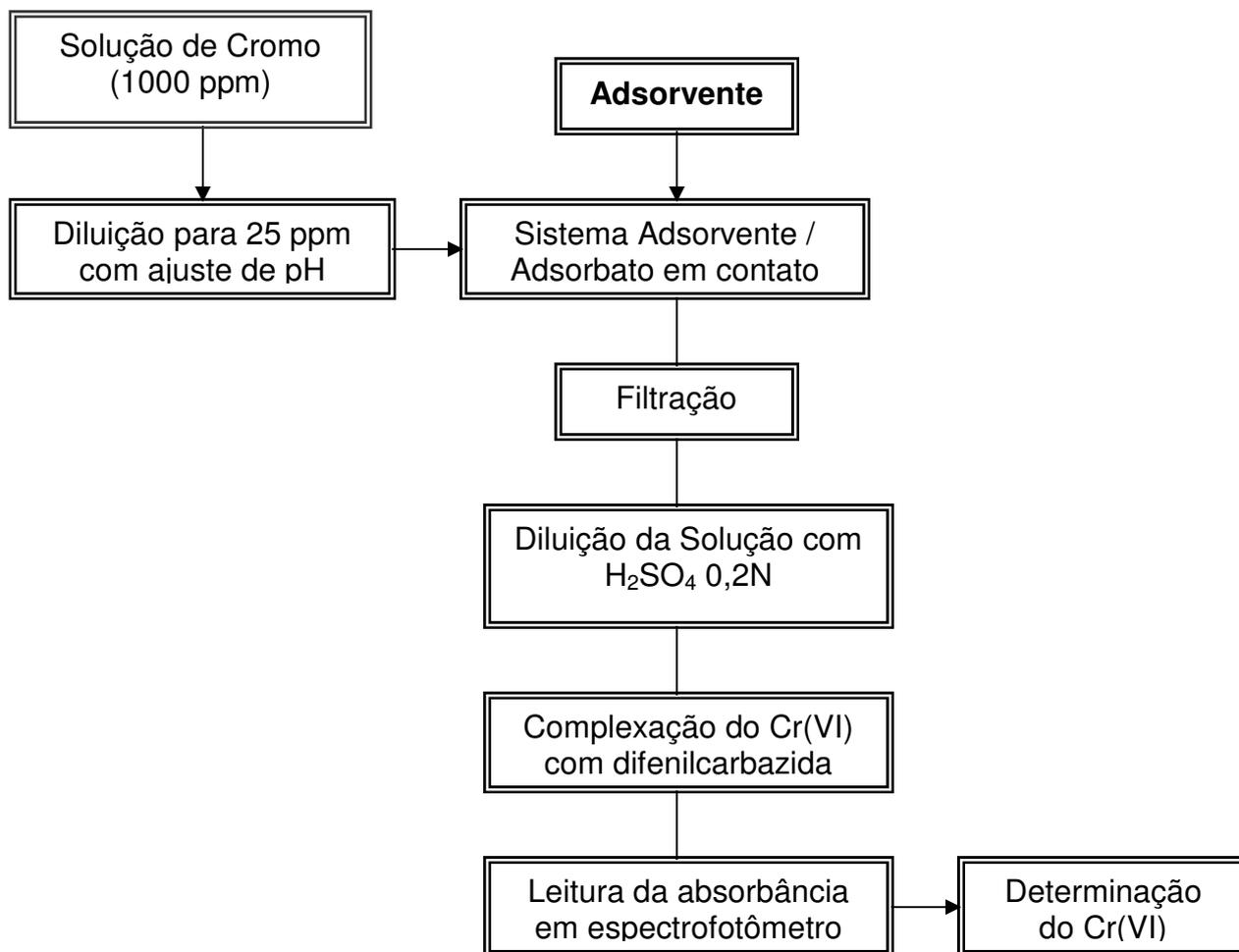
Aplicando este método, é proposto que os materiais sejam classificados em três grupos de acordo com o índice de atividade pozolânica determinado (LUXÀN et al., 1989):

- Materiais sem atividade pozolânica:  $\Delta\mu\text{S/cm} < 0,4$
- Materiais de atividade pozolânica moderada:  $0,4 < \Delta\mu\text{S/cm} < 1,2$
- Materiais com alta atividade pozolânica:  $\Delta\mu\text{S/cm} > 1,2$

Os ensaios de condutividade elétrica foram realizados no Laboratório de Química da UNISINOS. Para tanto, utilizou-se um condutímetro Digimed, modelo DM 31. A solução de hidróxido de cálcio saturada foi preparada a partir de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) P.A, sendo que em todos os ensaios a condutividade elétrica inicial da solução foi a mesma. Foram empregadas as mesmas amostras utilizadas no ensaio de pozolanicidade com o cimento, sendo os ensaios realizados em duplicata para cada amostra.

### **3.6 ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

O ensaio de adsorção consistiu em colocar uma solução de concentração definida de Cr(VI) em contato com o material adsorvente e posterior quantificação do cromo hexavalente na solução. Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Química da UNISINOS. No fluxograma da Figura 11 são apresentadas as etapas desenvolvidas nos ensaios de adsorção.



**Figura 11** – Etapas empregadas nos ensaios de adsorção.

### 3.6.1 Materiais Adsorventes

Os materiais utilizados como adsorventes foram:

- **Cinza de casca de arroz:** As amostras de cinza de casca de arroz empregadas foram a CCA<sub>2</sub>, Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C. A escolha destas amostras baseou-se em ensaios preliminares onde se constatou uma tendência de melhor desempenho para a cinza de casca de arroz CCA<sub>2</sub>.
- **Carvão Ativo:** O carvão ativo empregado é classificado pelo fornecedor Merck em carvão ativado PA. Algumas características do carvão ativo são apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17 - Características do Carvão Ativo**

<b>Característica</b>	<b>Valores<sup>1</sup></b>	<b>Valores<sup>2</sup></b>
Solubilidade em água	20 °C - insolúvel	
Densidade	1,8 – 2,1 g/cm <sup>3</sup>	
Substâncias solúveis em ácido nítrico	≤ 1%	
Material solúvel em água	≤ 0,5%	
Substâncias solúveis em etanol	≤ 0,2%	
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	≤ 100 ppm	
Ferro (Fe)	≤ 300 ppm	
Chumbo (Pb)	≤ 10 ppm	
Zinco (Zn)	≤ 10 ppm	
Material Volátil (600 °C)	≤ 1%	
Material Volátil (120 °C)	≤ 10%	
Superfície Específica BET (m <sup>2</sup> /kg)		849000
Tamanho de Partículas (< 100µm)	90%	

**Nota:** <sup>1</sup> Fornecidos pelo Fabricante.

<sup>2</sup> Área Superficial Específica determinada conforme 3.4.6.

### 3.6.2 Solução de Cromo

Os ensaios de adsorção foram realizados com solução padrão de Cr(VI). A solução de cromo hexavalente foi preparada a partir de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) P.A. A solução padrão estoque de concentração de 1000 mg/L (1000 ppm) foi preparada a partir de 2,83g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, previamente seco em estufa à temperatura de 140 °C, em 1 litro de água deionizada. A partir da diluição da solução padrão estoque em água deionizada foram preparadas soluções com diferentes valores de pH e com concentração de 25 ppm.

### 3.6.3 Ensaio de Adsorção

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando copos de Becker de 100 mL. O sistema composto de 10 mL de solução do metal com concentração de 25ppm e adsorvente foi mantido em repouso a uma temperatura de 20 °C. A concentração de adsorvente empregada em todos os

ensaios foi de 10 g/L. Nos ensaios de adsorção foram avaliados os seguintes parâmetros:

- **pH:** Os valores de pH avaliados foram de 1, 1,5; 2 e 3, visto que a literatura apresenta o favorecimento do processo de adsorção de cromo hexavalente em valores de pH inferiores a 4. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções 0,1N e 1N de ácido clorídrico (HCl). Estas soluções de estoque foram preparadas a partir de HCl P.A. Salienta-se que somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de remoção.

- **Granulometria do Adsorvente:** Tendo em vista a influência da área superficial específica do adsorvente nos ensaios, foram realizados ensaios com as amostras de cinzas de casca de arroz antes do processo de moagem e após processo de moagem de 2 horas. O carvão ativo por sua vez, não foi submetido ao processo de moagem por já apresentar uma elevada área superficial conforme apresentado na Tabela 17.

- **Tempo de contato:** Foram avaliados dois procedimentos de ensaio de contato. No primeiro, o sistema solução/adsorvente permaneceu em contato durante 1, 2, 3 e 4 horas. Depois de transcorrido estes tempos de contato, o material adsorvente foi filtrado em papel filtro e o cromo residual da solução quantificado. No segundo procedimento estudado, chamado de ensaio em dois tempos, o sistema solução/adsorvente permaneceu em contato durante 1 hora. Depois de transcorrido esta primeira hora, o material adsorvente foi filtrado em papel filtro e o cromo residual da solução quantificado. Esta mesma solução foi colocada novamente com uma nova dosagem de adsorvente (10g/L) durante mais 1 hora de tempo de contato, procedendo-se como anteriormente.

#### **3.6.4 Determinação de Cromo Hexavalente**

Após a filtração do sistema solução/adsorvente, uma alíquota da solução foi transferida para balão volumétrico de 100mL, sendo diluída com ácido sulfúrico

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,2N, preparado a partir de ácido sulfúrico P.A. A diluição se faz necessário devido à faixa de concentração indicada para o método.

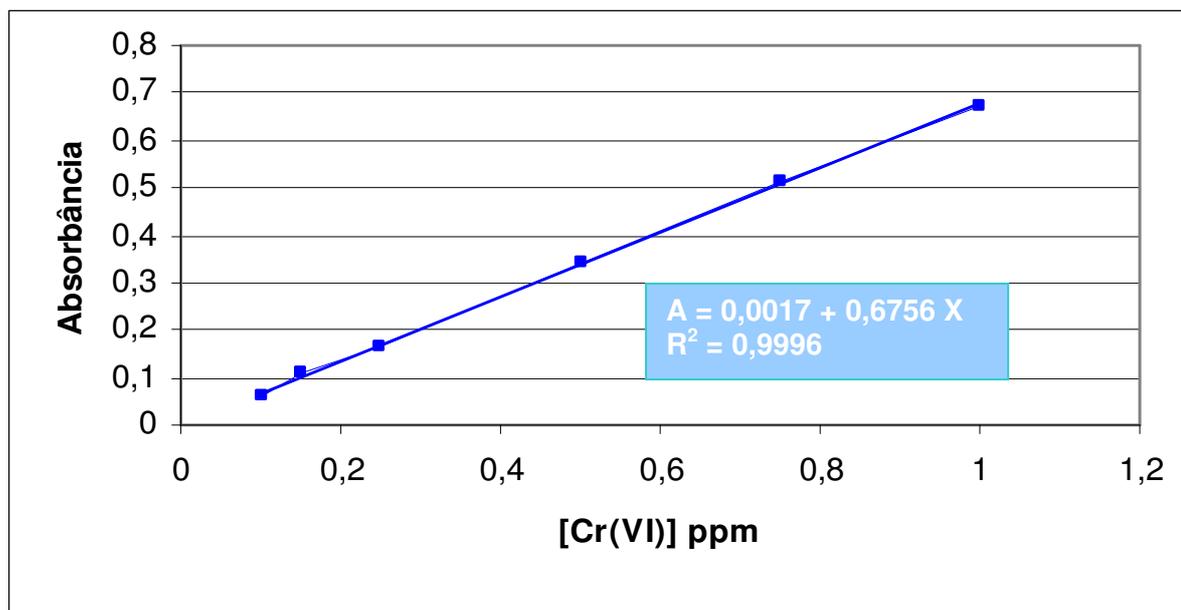
A quantificação de Cr (VI) residual nas soluções após contato com o material adsorvente foi realizada conforme descrito no Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Trata-se de um método colorimétrico apropriado para determinar concentrações entre 0,1 a 1 ppm de cromo hexavalente, sendo necessária uma prévia complexação do metal para posterior leitura da concentração em espectrofotômetro UV-visível.

Para a complexação do Cr(VI), utilizou-se 1,5-difenilcarbazida (DFC) (CO(NH.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), que apresenta especificidade na formação de complexo com o cromo em meio ácido, garantindo somente a leitura de Cr(VI) na análise. Esta exigência quanto ao meio ácido justifica a diluição das alíquotas de solução em ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,2N.

Para preparar a solução de 1,5 - difenilcarbazida, 0,2g deste material foi diluída em 100 mL de acetona P.A. A solução foi ser transferida para um frasco âmbar para evitar degradação do reagente pela ação da luz. Durante os experimentos, as soluções de 1,5 – difenilcarbazida foram refeitas a cada semana devido à rápida degradação do reagente.

Para cada balão volumétrico contendo a solução de Cr(VI) diluída em ácido sulfúrico 0,2N , foram transferidos 2,00 mL de 1,5 – difenilcarbazida. Esperou-se cerca de 5 minutos para desenvolvimento da coloração rosada formada na presença de cromo hexavalente e fez-se a leitura em espectrofotômetro UV-visível da marca Femto.

O comprimento de onda utilizado foi de 540 nm, considerado o ideal para adsorção de Cr (VI). A curva de calibração com sua equação da reta são apresentadas na Figura 12.



**Figura 12** - Curva de calibração dos ensaios de adsorção.

A equação apresentada foi utilizada para quantificar a concentração de cromo residual nas soluções (X) através do valor de absorbância (A) indicado pelo equipamento. Além disto, consideraram-se as diluições realizadas para que os valores não ultrapassassem os limites de concentrações mínimas e máximas do método (0,1 – 1 ppm).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do programa experimental desenvolvido neste trabalho.

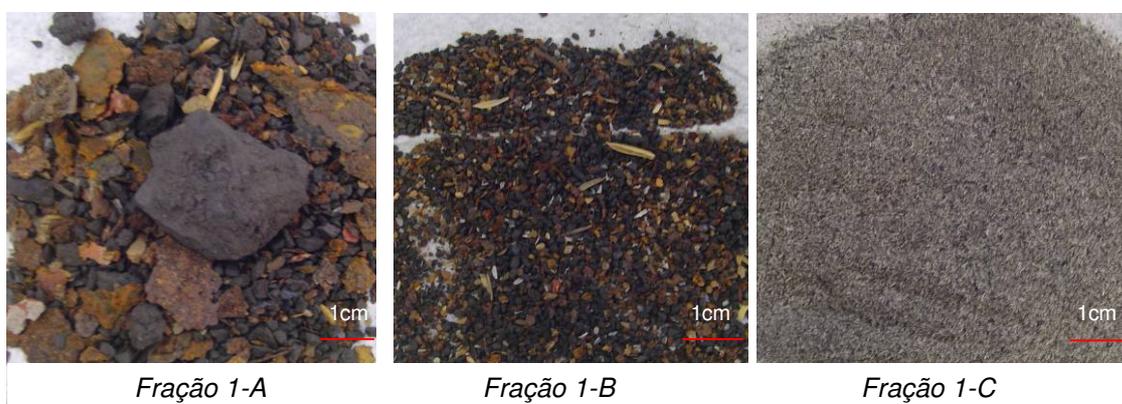
### 4.1 SEGREGAÇÃO DAS CCA

Na Tabela 18 são apresentados os resultados da segregação da amostra CCA<sub>1</sub>, que correspondem à média de 3 ensaios.

**Tabela 18** - Classificação Granulométrica Obtida no Processo de Segregação para Amostra CCA<sub>1</sub>

Segregação CCA <sub>1</sub>	Abertura da Peneira (mm)	% Retido
Fração 1-A	1,2	3
Fração 1-B	0,6	1
Fração 1-C	< 0,6	96

Conforme observado, a amostra CCA<sub>1</sub> constitui-se principalmente da Fração 1-C (96%), contendo pequenas quantidades de partículas nas demais frações. Na Figura 13 são apresentadas as frações resultantes do processo de segregação realizado com a amostra CCA<sub>1</sub>.



**Figura 13** - Frações resultantes da segregação da CCA<sub>1</sub>.

Analisando as imagens das frações obtidas, observa-se que a fração contida na peneira de abertura de 1,2 mm (Fração 1-A) contém basicamente carepas (óxido de ferro) e pedras contaminantes advindos, provavelmente, do forno no qual a casca foi queimada; e casca de arroz. A fração acumulada na peneira de abertura 0,6mm (Fração 1-B) constitui-se principalmente de areia (fluido de queima) e apresenta casca de arroz incombustas. A fração retida no fundo (Fração 1-C) é composta por partículas de cinzas de casca de arroz com coloração cinza, visualmente homogênea.

Alguns materiais contaminantes presentes nas Frações 1-A e 1-B foram identificados através da análise em lupa. Na Figura 14 são ilustrados alguns exemplos destes materiais.



**Figura 14** - Materiais presentes na CCA<sub>1</sub> observados via lupa.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados da segregação da amostra CCA<sub>2</sub> para cada lote analisado, que correspondem à média de 3 ensaios.

**Tabela 19** - Classificação Granulométrica Obtida no Processo de Segregação para Amostra CCA<sub>2</sub>

Segregação CCA <sub>2</sub>	Abertura da Peneira (mm)	% Retido Lote 1	% Retido Lote 2	% Retido Lote 3
Fração 2-A	1,2	3	11	13
Fração 2-B	0,6	21	33	39
Fração 2-C	< 0,6	76	56	48

Analisando os resultados, observa-se que a  $CCA_2$  é um material heterogêneo quanto ao tamanho de suas partículas, pois apresenta para cada lote segregado valores diferentes para as frações retidas. Na Figura 15 são apresentadas as frações resultantes do processo de segregação realizado com a amostra  $CCA_2$  do Lote 1.



**Figura 15** - Frações resultantes da segregação da  $CCA_2$ .

Para a amostra  $CCA_2$ , observa-se que a fração contida na peneira de abertura de 1,2 mm (Fração 2-A) apresenta-se bastante heterogênea com partículas pretas e brancas e com cascas de arroz incombustas. Estas partículas brancas por sua vez estão na forma de aglomerados. As partículas da fração acumulada da peneira de abertura 0,6mm (Fração 2-B) apresentam uma coloração preta homogênea e mantêm uma forma longitudinal semelhante à forma original da casca de arroz. A fração retida no fundo (Fração 2-C) também é constituída por partículas que apresentam uma coloração preta homogênea, porém com uma estrutura mais granular. A Fração 2-B/2-C que será analisada neste trabalho, resulta do processo de segregação utilizando apenas a peneira de abertura de 1,2 mm, sendo esta fração separada apenas da Fração 2-A.

Considerando os resultados do processo de segregação aplicado às amostras de cinzas, principalmente no que se refere ao aspecto visual, observa-se que a segregação da amostra  $CCA_2$  resultou em frações de cinzas diferentes, apesar da presença de casca de arroz na Fração 2-A. Já para a amostra  $CCA_1$ , o processo resultou em apenas uma fração de cinza (Fração 1-C) com possibilidade de reciclagem, eliminando contaminantes presentes nas Frações 1-A e 1-B que por sua vez não apresentam potencialidade de aplicação.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CCA E DAS FRAÇÕES SEGREGADAS

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química realizada com as amostras de cinzas e as frações segregadas.

### 4.2.1 Perda ao Fogo

Os resultados obtidos para o ensaio de Perda ao Fogo (PF) são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20 - Perda ao Fogo**

<b>Amostras</b>	<b>PF (%)</b>	<b>Amostras</b>	<b>PF (%)</b>	<b>Amostras</b>	<b>PF (%)</b>
		<b>Lote 1</b>		<b>Lote 2</b>	
CCA <sub>1</sub>	10,41	CCA <sub>2</sub>	7,67	CCA <sub>2</sub>	8,04
Fração 1-A	-	Fração 2-A	19,09	Fração 2-A	13,9
Fração 1-B	-	Fração 2-B	10,72	Fração 2-B	8,35
Fração 1-C	7,71	Fração 2-C	5,79	Fração 2-C	5,74
		Fração 2-B/2-C	6,78	Fração 2-B/2-C	6,89

A amostra CCA<sub>1</sub> apresenta um valor de PF de 10,41%, enquanto que a Fração 1-C apresenta um valor de 7,71%. Não foram realizados ensaios de PF para as frações 1-A e 1-B, visto que estes materiais não teriam nenhum tipo de aplicação em função da contaminação detectada na segregação. Sugere-se que esta redução do valor de PF do material de 10,41% para 7,71% seja decorrente do processo de segregação que contribui tanto para retirar contaminantes quanto para diminuir a presença de casca incombusta na amostra integral.

Para a amostra da CCA<sub>2</sub>, verifica-se que quanto maior a dimensão das partículas presentes na composição granulométrica, maior é a quantidade de material orgânico presente na amostra. Este resultado demonstra que a segregação é necessária, principalmente para retirar o material incombusto da Fração 2-A. Embora presente em menor quantidade na amostra integral esta fração apresenta valores elevados de PF, contribuindo no aumento do valor de PF da amostra. Desta forma, quando se retira a Fração 2-A da amostra o valor de PF reduz. Isto pode ser

visto comparando os resultados de PF da amostra CCA<sub>2</sub> (7,67% lote 1 e 8,04% lote 2) e da Fração 2B/2C (6,78% lote 1 e 6,89% lote 2).

Comparando os valores de PF entre os dois lotes analisados, observa-se que a Fração 2-A do lote 1 apresenta valor de PF de 19,09%, enquanto que a mesma fração para o lote 2 apresenta 13,9% de material volátil. Esta diferença pode ser influenciada pela quantidade de casca da fração que, visivelmente, foi maior no lote 1. Para as amostras integrais e para as demais frações, os valores de PF não apresentam grandes diferenças entre os lotes analisados.

Alguns autores (Santos, 2006; Tashima 2006; Tiboni, 2007) atribuem à perda ao fogo a quantidade de material carbonoso presente na amostra, relacionando a perda ao fogo com o teor de carbono da amostra. Neste sentido, Gava (1999) coloca que as partículas carbonosas tendem a estar concentradas em partículas de granulometria maior, justificando desta forma a relação encontrada neste trabalho entre perda ao fogo e tamanho de partícula.

Outros autores (Ferreira, 2005; Pouey, 2006) determinaram o teor de carbono conforme a ASTM 5373 (1997), através da combustão da amostra a 950°C com detecção por infravermelho. Pouey (2006) ao executar as duas metodologias verificou incoerências nos resultados decorrentes da técnica utilizada e se valeu dos resultados de perda ao fogo e coloração das cinzas para justificar o teor de carbono. No entanto, esta relação não se aplica neste trabalho, pois embora seja observada a redução da perda ao fogo, as frações não apresentam alteração de cor.

Considerando o valor máximo de 6% exigido pela NBR 12653 (ABNT, 1992) para materiais pozolânicos classe E, apenas a Fração 2-C atinge este requisito, apresentando um valor de PF de 5,79% para o lote 1 e 5,74% para o lote 2. Neste sentido, ressalta-se que a segregação aplicada à amostra CCA<sub>2</sub> viabiliza o uso do material como adição pozolânica quanto às exigências normativas de perda ao fogo. Por outro lado, os valores de PF acima de 6% encontrados para as demais amostras não desqualificam os materiais. Gava (1999) salienta que as cinzas de casca de arroz com valores de perda ao fogo superiores a este limite têm demonstrado bom desempenho em concretos e argamassas em função de outras características do material.

Por apresentar uma elevada quantidade de material volátil e por representar a menor fração do lote, optou-se em não utilizar a Fração 2-A como material pozolânico nos experimentos desenvolvidos neste trabalho.

#### 4.2.2 Análise Química

Na Tabela 21 são apresentados os elementos identificados através da análise de FRX realizada em algumas amostras.

**Tabela 21 - Análise Química Qualitativa**

Amostra	Elementos Identificados				
	<i>Maior Quantidade</i>	<i>Menor Quantidade</i>			<i>Traço</i>
<b>CCA<sub>1</sub></b>	silício (Si)	potássio (K) cálcio (Ca) fósforo (P)	ferro (Fe) enxofre (S) alumínio (Al)	magnésio (Mg) cloro (Cl) manganês (Mn) zinco (Zn)	titânio (Ti)
<b>Fração 1-C</b>	silício (Si)	potássio (K) cálcio (Ca) fósforo (P)	ferro (Fe) enxofre (S) alumínio (Al)	magnésio (Mg) cloro (Cl) manganês (Mn) zinco (Zn)	titânio (Ti)
<b>CCA<sub>2</sub></b>	silício (Si)	potássio (K) cálcio (Ca) fósforo (P)		magnésio (Mg) cloro (Cl) manganês (Mn) zinco (Zn)	ferro (Fe) enxofre (S) alumínio (Al)
<b>Fração 2-C</b>	silício (Si)	potássio (K) cálcio (Ca) fósforo (P)		magnésio (Mg) cloro (Cl) manganês (Mn) zinco (Zn)	ferro (Fe) enxofre (S) alumínio (Al)

Observa-se que o elemento predominante em todas as amostras analisadas é o silício como já era esperado. Como elementos secundários aparecem o potássio, cálcio e o fósforo, comumente encontrados em cinza de casca de arroz. De acordo com Krishnarao et al. (2001), o potássio é o principal responsável pela fixação de carbono na cinza de casca de arroz. Segundo Nakata et al. (1989) citado em Krishnarao et al. (2001), o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) dissocia-se a 350°C formando

potássio elementar cujo ponto de fusão é de 64 °C. Este potássio contido na CCA acelera tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material. Este fenômeno pode confirmar a presença de sílica cristalina nos difratogramas obtidos nos ensaios de difração de raios-X apresentados no item 4.2.3.

Os elementos detectados são comuns para todas as amostras com exceção do titânio que aparece somente na CCA<sub>1</sub> e na Fração 1-C, indicando diferenças dos processos de obtenção para as duas cinzas estudadas. Além disto, os elementos detectados já foram identificados em análises anteriores por diversos autores, conforme demonstrado na Tabela 3. No entanto, o óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) comumente apresentado em resultados de análise química em outras pesquisas que evidencia a presença de sódio não foi detectado na análise qualitativa realizada nas amostras.

A presença de álcalis como potássio e sódio na cinza de casca de arroz em determinadas proporções pode gerar no concreto uma reação expansiva álcali-agregado (RAA) do tipo álcali-sílica ou álcali-silicatos ao se combinar com sílica deformada presente em certos tipos de agregados. Silveira (2007) ao estudar diversos tipos de agregados potencialmente reativos e dois tipos de CCA em diferentes teores conclui que o efeito da incorporação de CCA na redução da expansão devido à reação álcali-agregado, está relacionado ao tipo de cinza, ao tipo de agregado e ao teor de cinza utilizado. Santos (2006) ressalta que o material precisa apresentar valores otimizados de diâmetro médio das partículas bem como um teor ótimo empregado para que permita sua dispersão de forma adequada na mistura e faça com que o mesmo possa contribuir positivamente para a inibição da RAA.

Como os resultados obtidos não forneceram um indicativo da influência da segregação na composição das cinzas e suas respectivas frações, realizou-se a análise química elementar quantitativa. Comumente os trabalhos de cinza de casca de arroz apresentam a composição química do material na forma dos óxidos mais estáveis, determinada por Fluorescência de Raios-X. Esta também é a forma utilizada para apresentar a composição química do cimento, da cinza volante e da sílica ativa. No entanto, questiona-se a existência de padrões apropriados para cinza de casca de arroz, uma vez que muitas análises são realizadas com padrões

existentes para cimento. Desta forma, neste trabalho a composição quantitativa foi realizada de forma elementar, sendo assim apresentada na Tabela 22.

**Tabela 22 - Análise Química Quantitativa**

Elementos	CCA <sub>1</sub>	Fração 1-C	CCA <sub>2</sub>	Fração 2-A	Fração 2-B	Fração 2-C	Fração 2-B/2-C
Fósforo (%)	0,20	0,22	0,23	0,10	0,13	0,29	0,25
Potássio (%)	0,45	0,51	0,92	0,55	0,86	1,1	1,1
Cálcio (%)	2,3	2,6	0,25	0,19	0,21	0,32	0,28
Magnésio (%)	0,97	1,1	0,23	0,26	0,51	0,29	0,27
Enxofre (%)	0,27	0,28	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Zinco (%)	0,15	0,049	0,004	0,002	0,002	0,005	0,005
Ferro (%)	2,3	1,4	0,11	0,59	0,058	0,099	0,078
Manganês (%)	0,053	0,055	0,035	0,027	0,03	0,041	0,038
Alumínio (%)	1,1	1,2	0,029	0,14	0,081	0,032	0,031
Titânio (%)	0,0083	0,0064	nd	nd	nd	nd	nd
Cloreto (%)	0,15	0,07	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Sílica (%)	88,32	89,85	90,72	82,80	88,37	92,15	91,35

nd = não detectado

Os resultados obtidos demonstram diferenças na composição elementar dos dois tipos de cinzas. A CCA<sub>1</sub> apresenta maior teor de ferro (2,3%) provavelmente associado à contaminação metálica detectada no processo de segregação. Além disto, os teores de cálcio, magnésio e alumínio foram superiores para amostra CCA<sub>1</sub>. Para a amostra CCA<sub>2</sub>, o teor de potássio foi de 0,92%, sendo superior ao teor de 0,45% determinado para a CCA<sub>1</sub>. Estes teores de potássio encontrados são relativamente baixos quando comparados com os teores determinados por outros autores referenciados na Tabela 3, com teores chegando a 3,65%.

Comparando os teores de sílica determinados para as duas cinzas, observa-se que a amostra CCA<sub>2</sub> apresenta 90,72% de sílica, sendo ligeiramente superior à amostra CCA<sub>1</sub> que apresenta 88,32%. Além disto, existe uma tendência deste valor determinado para a amostra CCA<sub>1</sub> ser ainda menor devido a maior presença de interferentes como ferro, alumínio e titânio na amostra. Segundo Bacchan et al. (2001) na precipitação com hidróxido de amônio, ferro, alumínio e titânio são

precipitados juntos e devem ser posteriormente analisados separados e descontados do resultado. Este mesmo procedimento já era recomendado em Ohlweiler (1974) na determinação de sílica pela técnica gravimétrica.

Comparando as amostras de cinzas e suas frações segregadas, observa-se que a amostra CCA<sub>1</sub> apresenta 2,3% de ferro em sua composição enquanto que a Fração 1-C apresenta 1,4%. Considerando que o alto percentual de ferro da amostra CCA<sub>1</sub> pode ser decorrente da contaminação do material, sugere-se que o processo de segregação contribuiu na redução do teor de ferro pela retirada dos contaminantes. Teores de zinco, de titânio e de cloreto foram menores na fração segregada e o teor de sílica foi ligeiramente maior.

Para a amostra CCA<sub>2</sub> e suas frações não foram observadas grandes alterações na composição elementar exceto para o teor de sílica. A quantidade de sílica aumentou à medida que a granulometria diminuiu com o processo de segregação evidenciando a influência do processo na concentração do teor de sílica.

É importante salientar que o aumento do teor de sílica está relacionado, conforme Pouey (2006), com o valor de Perda ao Fogo que é menor em amostras com percentuais elevados de sílica. Desta forma, na Tabela 23 são compilados os resultados de Perda ao Fogo, diminuindo-se deles o teor de cloreto, com os resultados de sílica, diminuídos dos teores dos interferentes (ferro, alumínio, titânio).

**Tabela 23 - Teor de Sílica x Perda ao Fogo**

Elementos	CCA <sub>1</sub>	Fração 1-C	CCA <sub>2</sub>	Fração 2-A	Fração 2-B	Fração 2-C	Fração 2-B/2-C
Sílica (%) <sup>1</sup>	84,91	87,24	90,58	82,07	88,23	92,02	91,24
Perda ao Fogo (%) <sup>2</sup>	10,26	7,64	7,65	19,08	10,71	5,77	6,76
Outros (%) <sup>3</sup>	7,95	7,49	1,86	1,89	1,91	2,23	2,10

1 = Teor de sílica, descontados os teores de ferro, alumínio e titânio.

2 = Perda ao Fogo, descontado o teor de cloreto.

3 = Soma de todos os elementos da análise elementar, exceto sílica.

Os resultados demonstram que para a amostra CCA<sub>2</sub>, à medida que a granulometria diminui, o valor de perda ao fogo diminui e o teor de sílica aumenta, corroborando com a afirmação de Pouey (2006). Para a amostra CCA<sub>1</sub> esta relação também é evidenciada, pois a amostra segregada (Fração 1-C) apresenta menor PF

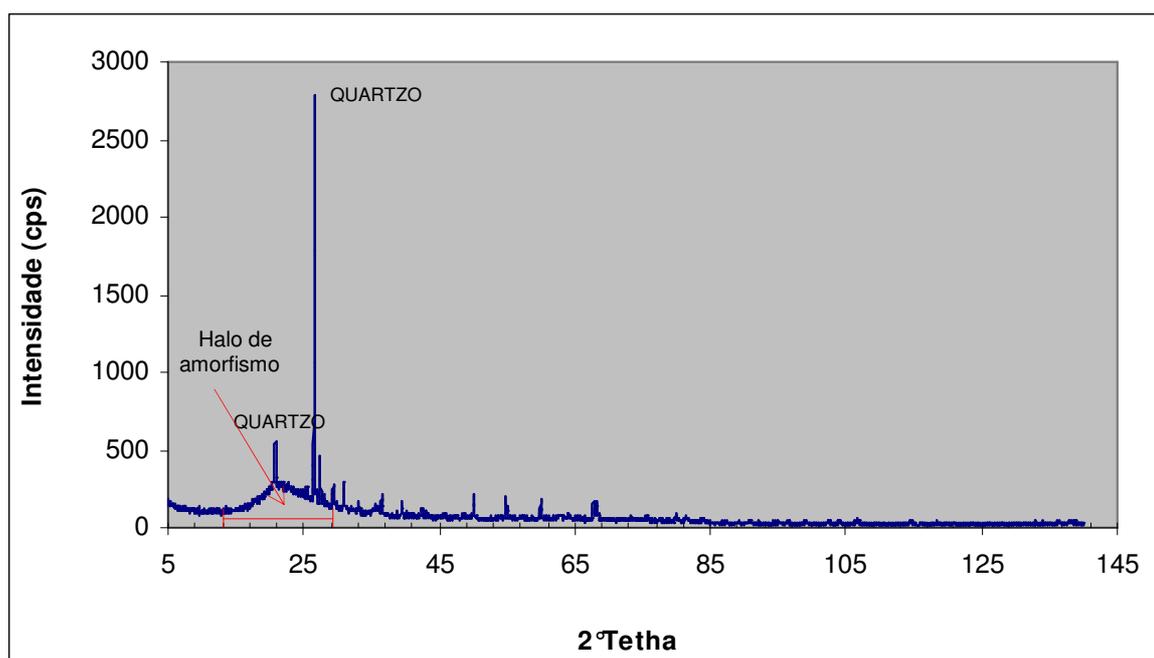
e maior teor de sílica. No entanto, salienta-se que a presença de outros elementos nas amostras do grupo  $CCA_1$  foi superior às amostras do grupo da  $CCA_2$ , podendo este teor ser oriundo da maior presença de cálcio, ferro e alumínio ter contribuído para um menor teor de sílica das amostras.

Outra análise interessante pode ser feita em relação à Fração 2-B/2-C que corresponde à amostra  $CCA_2$  segregada apenas retirando-se a Fração 2-A. Os valores de PF, teor de sílica e outros elementos encontrados para a fração estão entre resultados obtidos para a Fração 2-B e Fração 2-C, apresentando uma tendência a se aproximar dos resultados obtidos para a Fração 2-C, uma vez que a amostra apresenta mais de 78% da Fração 2-C na sua composição.

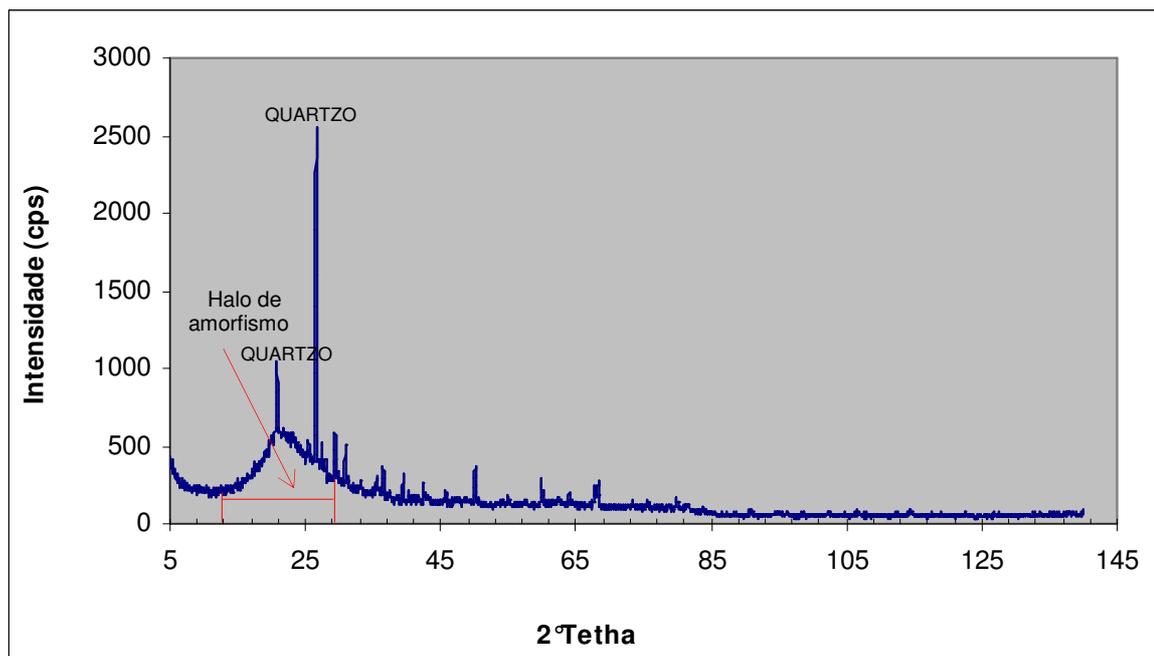
De maneira geral, observa-se que a segregação aplicada às amostras de cinzas estudadas contribui para aumentar o teor de sílica do material à medida que retira das amostras materiais voláteis como a casca de arroz mal queimada e outros contaminantes.

#### 4.2.3 Difração de Raio-X

Os difratogramas de Raio-X obtidos para as amostras  $CCA_1$  e Fração 1-C são apresentados nas Figuras 16 e 17.



**Figura 16** - Difratograma da amostra  $CCA_1$ .



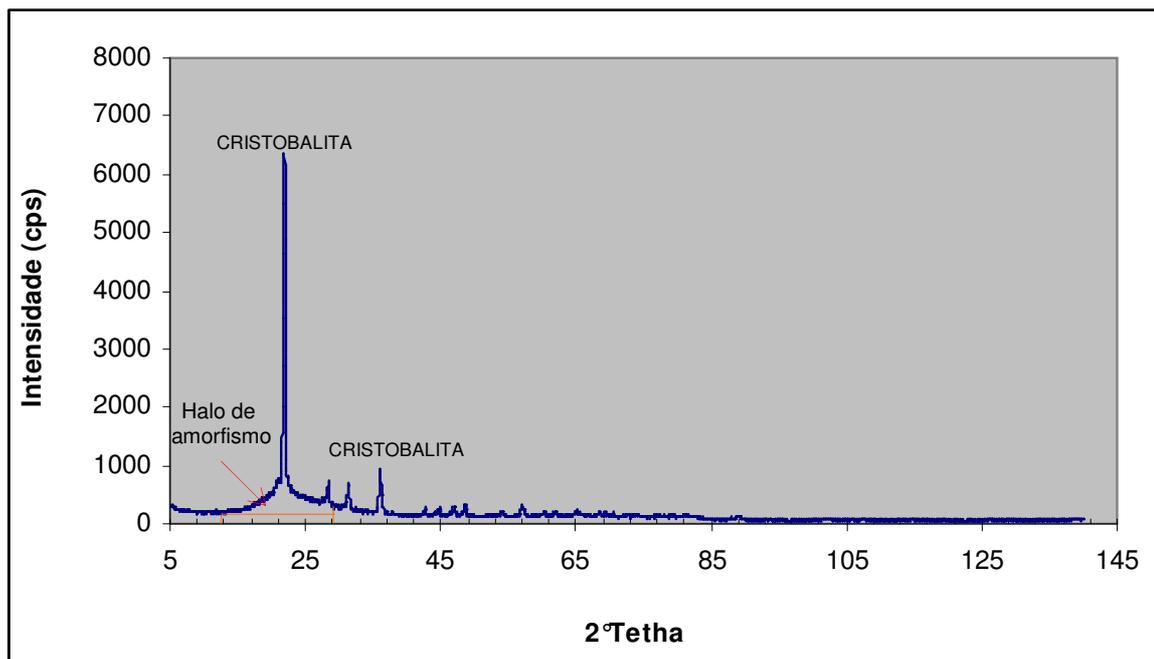
**Figura 17 - Difratograma da Fração 1-C.**

Embora seja evidenciada a presença de picos no difratograma de Raio-X, observa-se que a CCA<sub>1</sub> e a Fração 1-C apresentam o halo de amorfismo que corresponde ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus, indicando, segundo Tashima (2006), a amorficidade do material. De acordo com os picos apresentados, a sílica desta cinza pode estar presente na forma de quartzo.

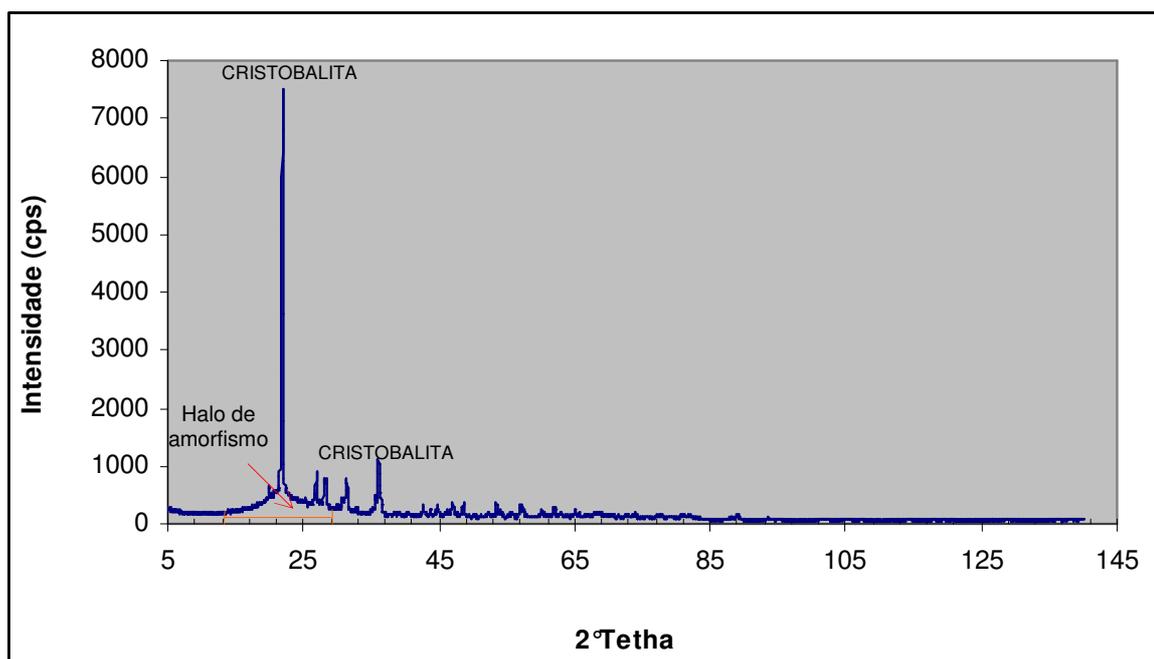
Jauberthie et al. (2000) atribuem a presença de quartzo na cinza de casca de arroz pela combinação dos seguintes fatores: contaminação por areia através dos ventos; transporte interno pela seiva da planta; e cristalização da sílica devido à alta temperatura. Por este motivo, os autores consideram importante analisar a casca de arroz antes da queima para observar a presença ou não de quartzo.

No caso específico desta cinza, a presença do quartzo pode estar associada, além dos itens atribuídos anteriormente, à própria areia utilizada como fluido no reator evidenciada na cinza durante o processo de segregação.

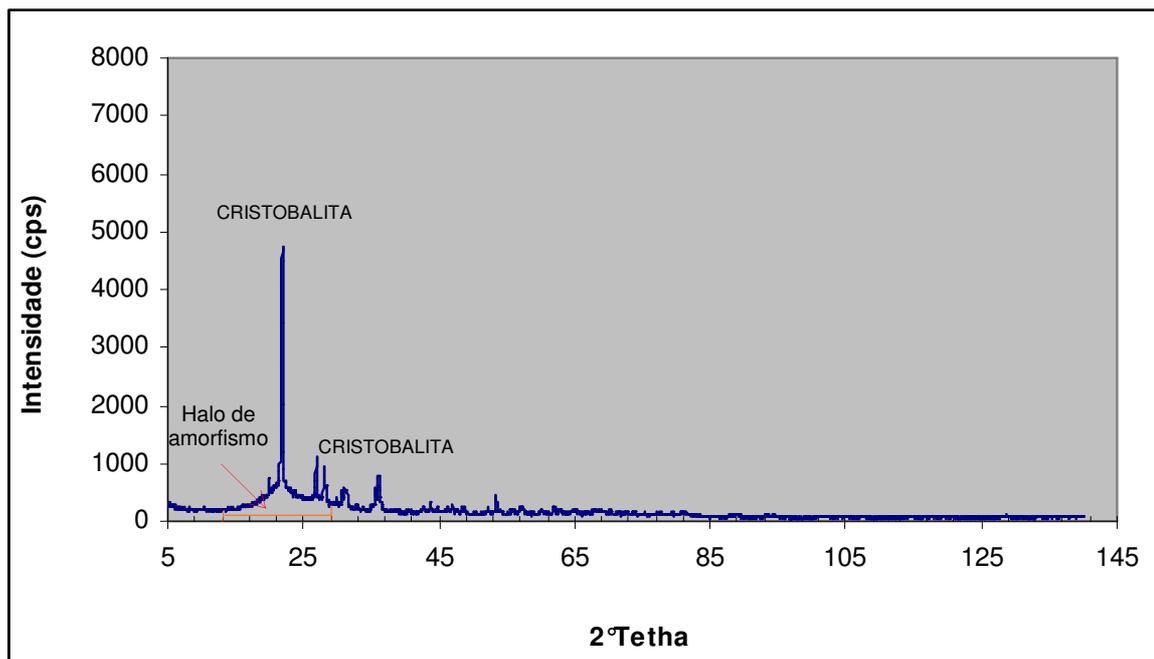
Nas Figuras 18, 19, 20 e 21 são apresentados os difratogramas de Raio-X obtidos das amostras CCA<sub>2</sub>, Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C.



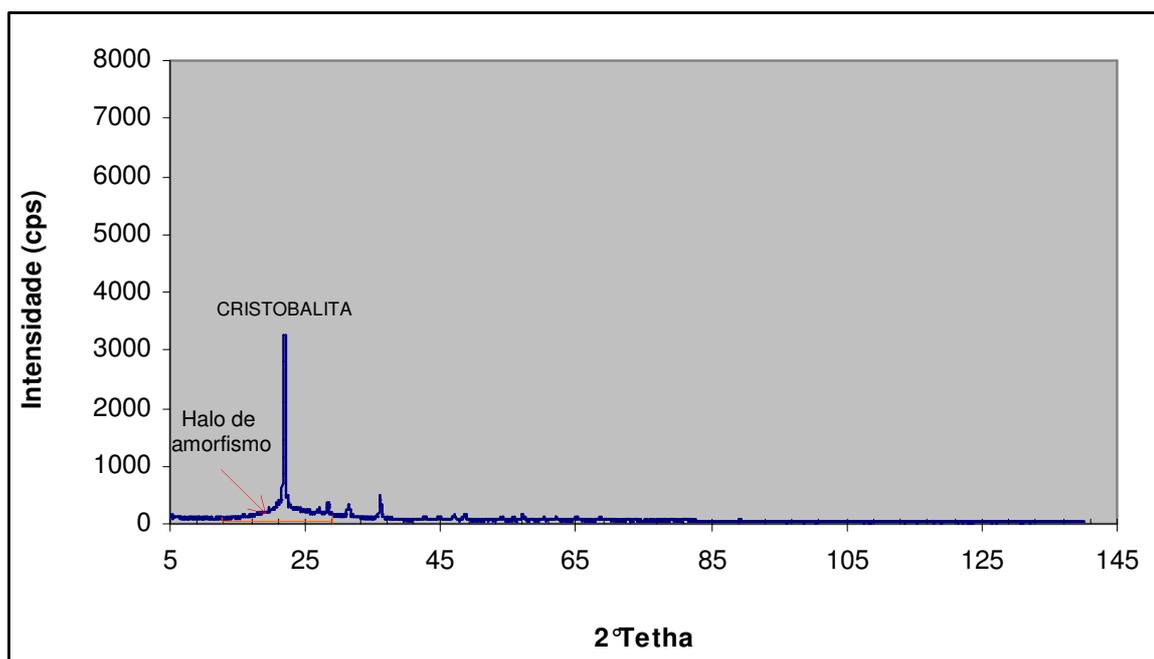
**Figura 18** - Difratoograma da amostra CCA<sub>2</sub>.



**Figura 19** - Difratoograma da Fração 2-A.



**Figura 20** - Difratoograma da Fração 2-B.



**Figura 21** - Difratoograma da Fração 2-C.

Embora seja evidenciada a presença de picos no difratograma de Raio-X, observa-se que a  $CCA_2$  e suas frações segregadas apresentam o halo de amorfismo. A sílica desta cinza e suas respectivas frações segregadas encontram-se na forma de cristobalita que tem uma estrutura cristalina formada a altas temperaturas. Estes resultados corroboram com os resultados de vários autores

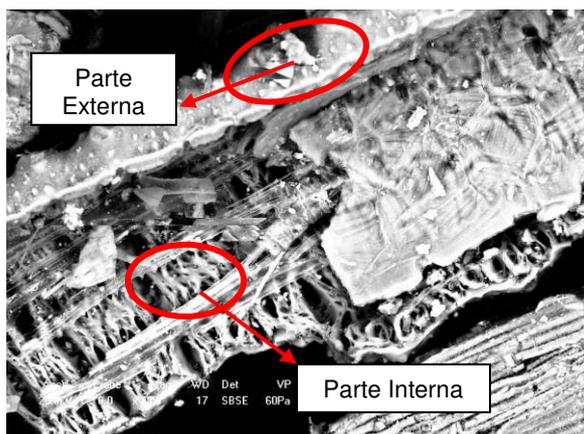
(Hasparik, 1999; Rodrigues, 2004; Tiboni, 2007) de que quando as cinzas são geradas em temperaturas acima de 900 °C, ocorre a formação de cristobalita.

Outra observação importante nos ensaios de DRX para estas amostras é a redução do tamanho dos picos à medida que a granulometria diminui, sugerindo que o processo de segregação contribui para retirar compostos que apresentam estrutura cristalina presentes principalmente na Fração 2-A que elevam a cristalinidade da amostra CCA<sub>2</sub>.

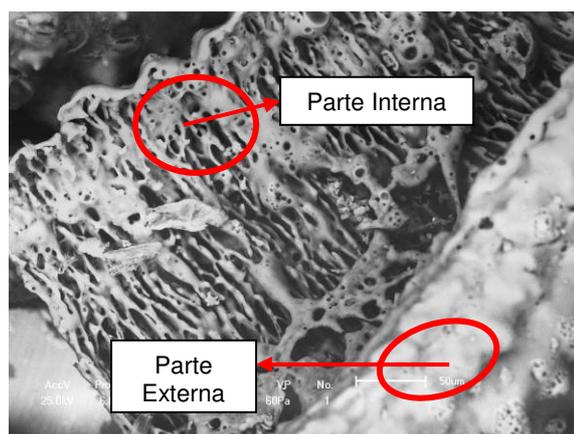
Os ensaios de difração revelaram que todas as amostras apresentam sílica cristalina seja na forma de quartzo para as amostras do grupo da CCA<sub>1</sub>, seja na forma de cristobalita para as amostras do grupo da CCA<sub>2</sub>. Tal ocorrência não desqualifica as amostras, pois em Prudêncio et al. (2003) é discutido que muitos trabalhos já apresentaram cinza com picos cristalinos com desempenho igual às aquelas totalmente amorfas.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 22 e 23 apresentam a morfologia observada para as amostras CCA<sub>1</sub> e CCA<sub>2</sub> originalmente produzidas.



**Figura 22** - Micrografia CCA<sub>1</sub> (aumento de 360X).



**Figura 23** - Micrografia CCA<sub>2</sub> (aumento de 360X).

Através das micrografias analisadas, verifica-se que das quatro camadas originais da casca de arroz apresentadas por Houston (1972) duas são mantidas nas

cinzas conforme analisado por Pouey (2006): uma externa, formada por uma estrutura mais densa; outra interna, mais porosa. Além disto, Silveira (1996) constatou diferenças na microestrutura de cinzas queimadas a temperaturas distintas. De acordo com os resultados obtidos, cinzas queimadas a temperaturas inferiores a 800° C apresentam uma estrutura mais porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa, compacta. Tal análise é observada nas amostras estudadas visto que a CCA<sub>2</sub> obtida em temperaturas mais elevadas apresenta uma rede interna mais compacta.

As fases internas e externas das amostras foram analisadas via espectrometria por dispersão de energia (EDS), conforme os pontos indicados nas Figuras 22 e 23. Na Tabela 24 são apresentados os resultados das análises via EDS.

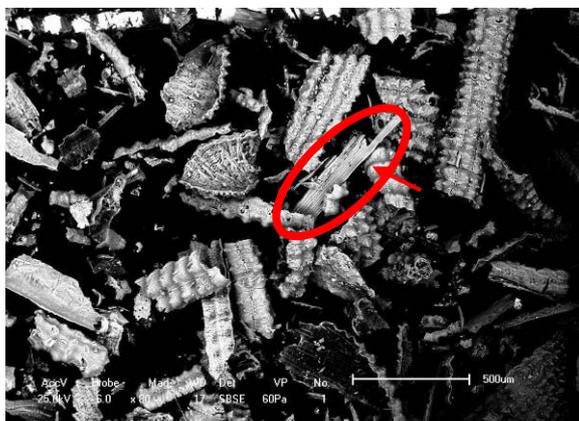
**Tabela 24 – EDS para CCA<sub>1</sub> e CCA<sub>2</sub>**

<b>Elemento</b>	<b>% (massa) Parte externa CCA<sub>1</sub></b>	<b>% (massa) Parte interna CCA<sub>1</sub></b>	<b>% (massa) Parte externa CCA<sub>2</sub></b>	<b>% (massa) Parte interna CCA<sub>2</sub></b>
C	19,95	37,26	20,69	41,50
O	48,85	44,10	48,61	32,25
Mg	0,29	nd	0,26	nd
Al	0,51	0,70	0,40	0,41
Si	28,39	17,05	28,30	23,38
P	0,30	nd	0,22	nd
K	0,51	0,47	1,52	1,99
Ca	0,58	0,42	nd	0,52
Sn	0,61	nd	nd	nd
Total	100	100	100	100

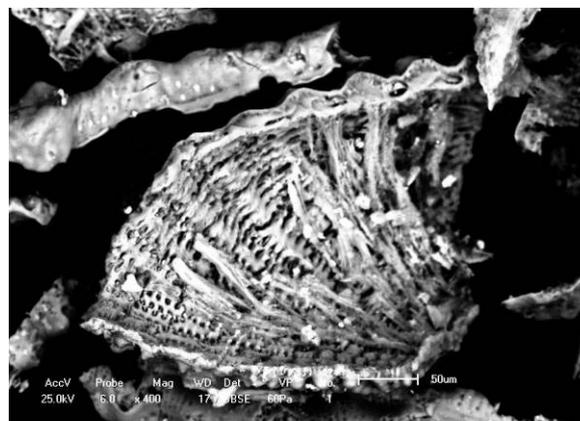
nd = não detectado

Na análise obtida por EDS, observa-se que a quantidade de sílica na parte externa das cinzas foi superior a encontrada na parte interna. Este resultado ocorre porque a casca de arroz originalmente possui maior concentração de sílica nas camadas externas (JAUBERTIE et al., 2000; STROEVEN et al., 1999, 2000).

A caracterização microestrutural da amostra CCA<sub>1</sub> foi realizada na amostra integral com objetivo de evidenciar a presença de contaminantes. Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas micrografias da amostra CCA<sub>1</sub>.



**Figura 24** - Micrografia CCA<sub>1</sub> (aumento 80x).

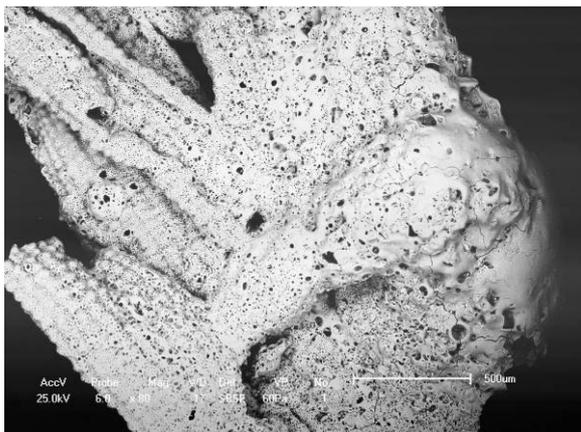


**Figura 25** - Micrografia CCA<sub>1</sub> (aumento 400x).

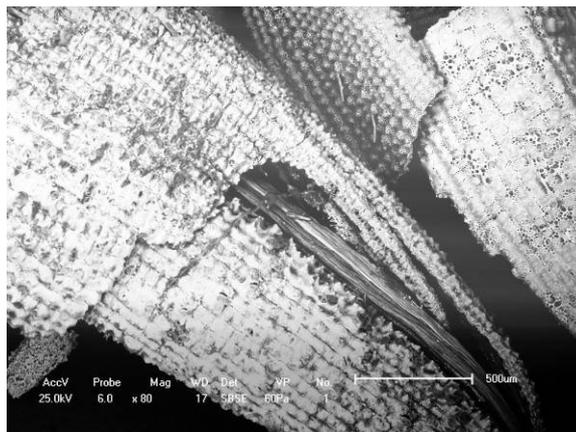
Conforme indicado na Figura 24, foi evidenciada a presença de material contaminante na amostra CCA<sub>1</sub> justificando a importância do processo de segregação para esta amostra.

Já para a amostra CCA<sub>2</sub>, composta visivelmente por partículas heterogêneas, realizou-se a caracterização microestrutural com as frações obtidas no processo de segregação com objetivo de evidenciar diferenças entre as frações. Além disto, a Fração 2-A resultante do processo de segregação da CCA<sub>2</sub> é composta por partículas brancas e pretas. Estas partículas foram analisadas em porta amostras separados.

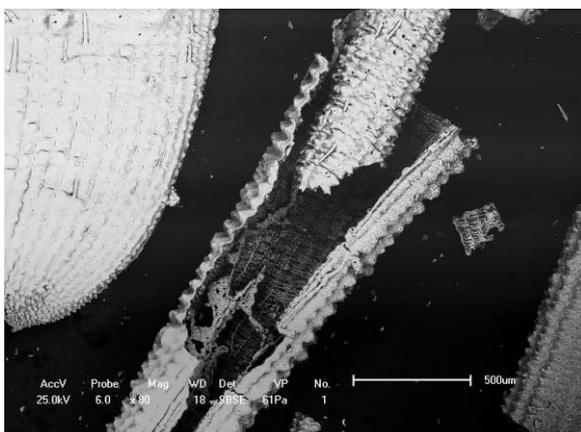
As micrografias das Figuras 26, 27, 28 e 29 correspondem à morfologia das frações obtidas no processo de segregação da amostra CCA<sub>2</sub>.



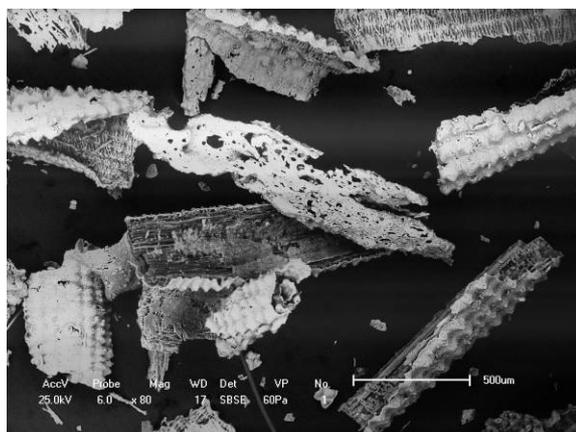
**Figura 26** - Micrografia das partículas brancas presentes na Fração 2-A (aumento 80x).



**Figura 27** - Micrografia das partículas pretas presentes na Fração 2-A (aumento 80x).



**Figura 28** - Micrografia da Fração 2-B (aumento 80x).



**Figura 29** - Micrografia da Fração 2-C (aumento 80x).

Observa-se na Figura 26 que as partículas brancas são resultantes da fusão de cascas de arroz formando os aglomerados identificados no processo de segregação. Além disto, verifica-se que as partículas brancas apresentam uma superfície externa bem diferente das partículas chamadas pretas (Figura 27). Estas apresentam uma morfologia externa semelhante à morfologia da casca de arroz antes de ser queimada.

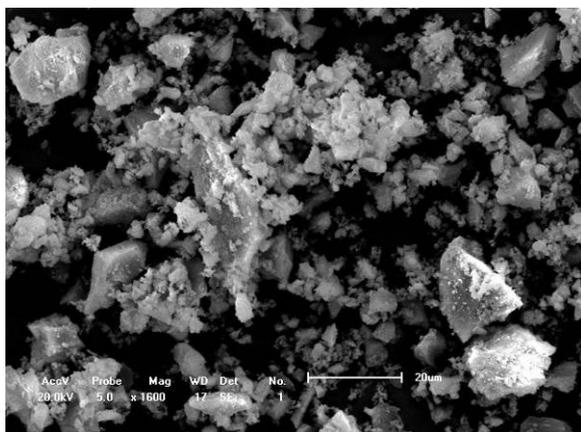
Na micrografia da Fração 2-B verifica-se que embora a estrutura longitudinal da casca de arroz seja mantida, esta já se apresenta mais degradada do que nas partículas pretas da Fração 2-A.

Observa-se que na Fração 2-C as partículas estão mais divididas, não sendo mais observada aquela estrutura longitudinal original da casca de arroz. Comparando a Micrografia da CCA<sub>1</sub> (Figura 24) e a Micrografia da Fração 2-C (Figura 29), verifica-se que a morfologia das partículas da Fração 2-C é semelhante à morfologia da CCA<sub>1</sub>. No entanto a CCA<sub>1</sub> apresenta-se mais finamente dividida.

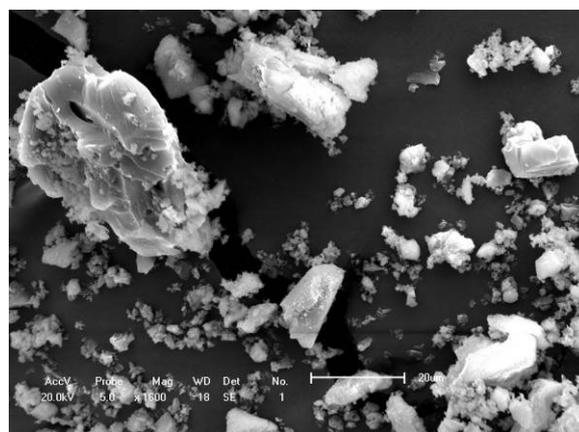
A análise morfológica das cinzas sugere que a queima da cinza CCA<sub>2</sub> não é uniforme, resultando em partículas com granulometria diferentes decorrentes da disposição da casca de arroz sobre a grelha, sendo estas cascas submetidas a diferentes gradientes de temperatura.

Thashima (2006) salienta que a cinza de casca de arroz, por apresentar uma estrutura interna porosa, conforme observado nas micrografias apresentadas, deve ser moída antes de ser utilizada como material pozolânico, já que a demanda de água seria muito elevada, além de reduzir a granulometria do material. Desta forma as microestruturas das amostras foram analisadas após o processo de moagem.

As Figuras 30 e 31 apresentam a morfologia observada para as amostras CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C após 2 horas de moagem.



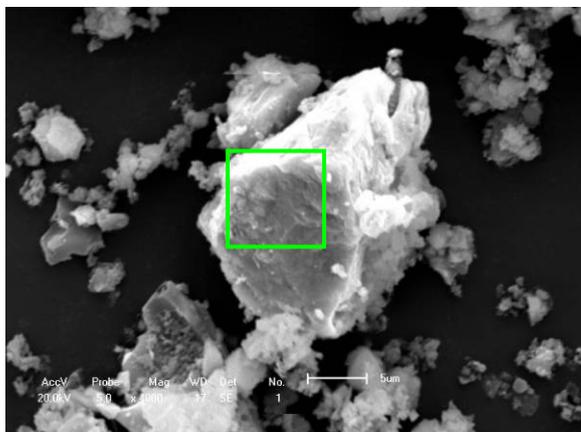
**Figura 30** - Micrografia da CCA<sub>1</sub> moída (aumento 1600x).



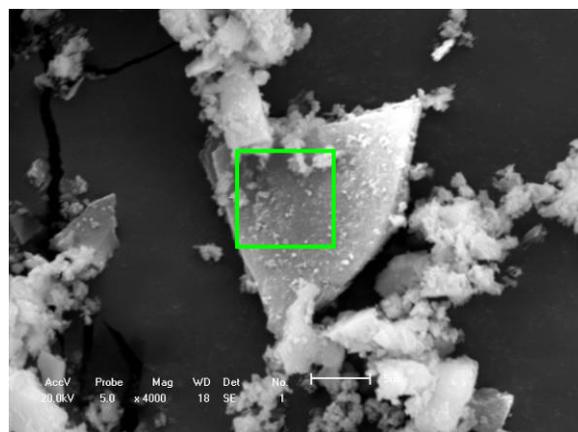
**Figura 31** - Micrografia da Fração 1-C moída (aumento 1600x).

Observa-se nas Figuras 30 e 31 que o processo de moagem provoca a quebra da estrutura porosa inicialmente presente na cinza de casca de arroz natural, reduzindo o tamanho das partículas que passam a apresentar uma estrutura angular. As partículas da CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C foram analisadas via espectrometria

por dispersão de energia (EDS), conforme os pontos indicados nas Figuras 32 e 33. Na Tabela 25 são apresentados os resultados.



**Figura 32** - Micrografia da CCA<sub>1</sub> moída (aumento 4000x).



**Figura 33** - Micrografia da Fração 1-C moída (aumento 4000x).

**Tabela 25** – EDS para CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C após Moagem

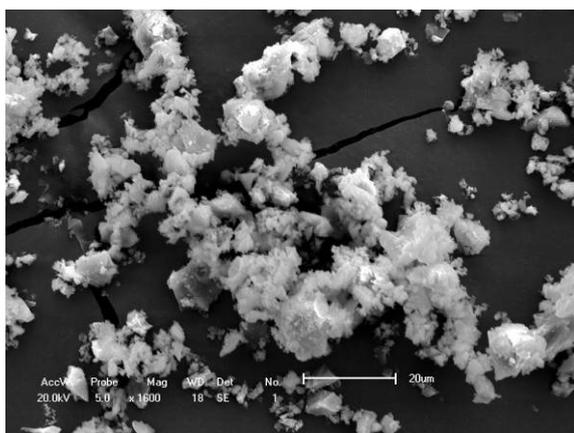
Elemento	% (massa) CCA <sub>1</sub>	% (massa) Fração 1-C
C	6,64	5,63
O	21,48	44,70
Mg	nd	0,44
Al	0,53	5,42
Si	4,27	10,49
K	0,57	2,87
Ca	nd	0,97
Fe	46,69	14,97
Au	19,82	14,51
Total	100	100

nd = não detectado

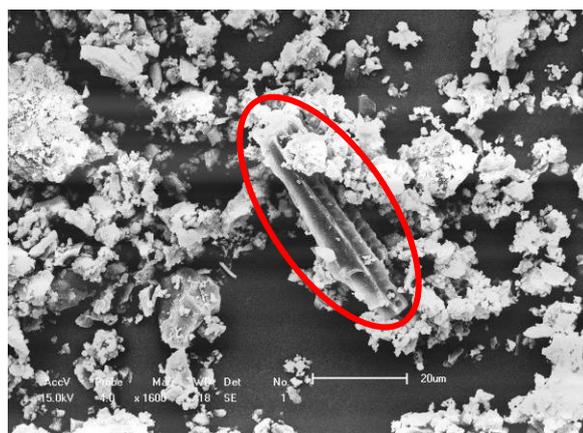
Os resultados da análise indicam a presença de ferro na CCA<sub>1</sub>, sendo que o elemento também é identificado na Fração 1-C oriunda do processo de segregação. No entanto, observa-se que na Fração 1-C a quantidade identificada é inferior àquela determinada na amostra integral. Este resultado confirma a presença de ferro contaminante na amostra detectado na análise química, bem como sugere que o

processo de segregação reduz a quantidade do material nas granulometrias mais finas.

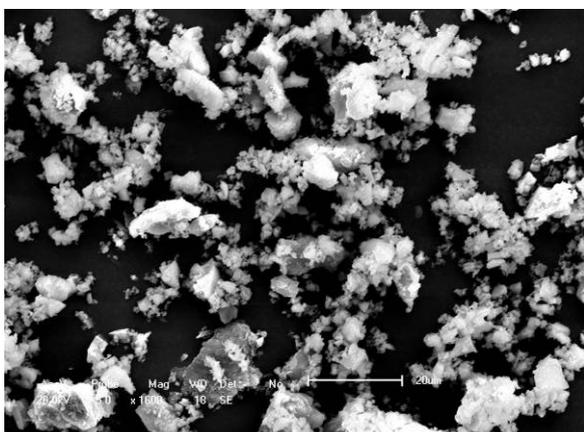
As micrografias das amostras CCA<sub>2</sub>, Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C são apresentadas nas Figuras 34, 35, 36 e 37.



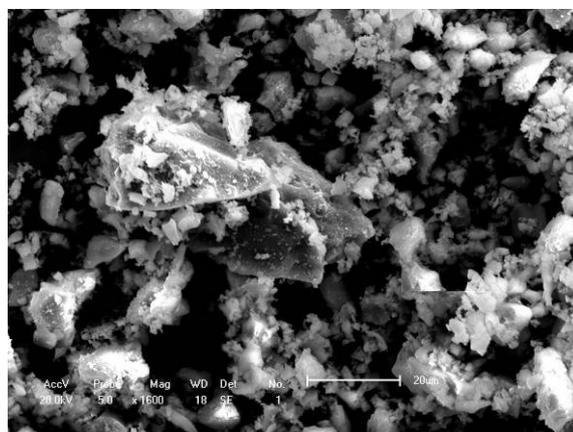
**Figura 34** - Micrografia da CCA<sub>2</sub> moída (aumento 1600x).



**Figura 35** - Micrografia da Fração 2-A moída (aumento 1600x).



**Figura 36** - Micrografia da Fração 2-B moída (aumento 1600x).



**Figura 37** - Micrografia da Fração 2-C moída (aumento 1600x).

Analisando as micrografias, verifica-se que após o processo de moagem a cinza integral e suas frações apresentam suas microestruturas semelhantes, não sendo mais identificadas diferenças como nas amostras naturais. Na Figura 35 que corresponde à Fração 2-A, identifica-se a presença de casca de arroz que por ser altamente fibrosa não se decompõe com o tipo de moagem aplicada.

De forma geral, as microestruturas das amostras após o processo de moagem são semelhantes entre si e com a microestrutura de outras cinzas já estudadas. Salienta-se que a cinza de casca de arroz apresenta um forma angular diferentemente da forma circular encontrada na sílica ativa e na cinza volante.

#### 4.2.5 Massa Específica

Na Tabela 26 são apresentados os valores de massa específica determinado para as amostras utilizadas como material pozolânico, e para o cimento. Os resultados determinados para as amostras de cinzas de casca de arroz e suas frações correspondem às amostras após moagem de 2 horas.

**Tabela 26 - Massa Específica**

<b>Amostra</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Cimento	3,12
Cinza Volante	2,02
Sílica Ativa	2,17
CCA <sub>1</sub> *	2,20
Fração 1-C*	2,20
CCA <sub>2</sub> *	2,20
Fração 2-B*	2,28
Fração 2-C*	2,15
Fração 2-B/2-C*	2,21

\* amostras após 2 horas de moagem

Considerando os valores de massa específica fornecido pelos fabricantes de cimento (3,12 g/cm<sup>3</sup>), sílica ativa (2,20 g/cm<sup>3</sup>) e cinza volante (1,9 - 2,20 g/cm<sup>3</sup>), verifica-se que os valores determinados experimentalmente estão bem próximos. As amostras CCA<sub>1</sub>, Fração 1-C e CCA<sub>2</sub> apresentam a mesma massa específica (2,20 g/cm<sup>3</sup>). Já as frações segregadas a partir da amostra CCA<sub>2</sub> apresentam valores de massa específica diferentes. A Fração 2-B tem uma massa específica de 2,28 g/cm<sup>3</sup>, a Fração 2-C de 2,15 g/cm<sup>3</sup> e, a Fração 2-B/2-C de 2,21 g/cm<sup>3</sup>. Esta última está bem próxima do valor encontrado para a amostra CCA<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que a

segregação influenciou apenas nos resultados de massa específica obtidos para as frações segregadas a partir da amostra CCA<sub>2</sub>.

Salienta-se que a determinação da massa específica se faz necessária para a determinação da área superficial pelo método de Blaine, bem como para verificar a pozolanicidade do material com cimento Portland, justificando a caracterização apenas para as amostras aplicadas como pozolanas.

#### 4.2.6 Área Superficial Específica

Na Tabela 27 são apresentados os valores de área superficial determinado para as amostras utilizadas como material pozolânico e material adsorvente para as duas metodologias aplicadas.

**Tabela 27 - Área Superficial Específica**

<b>Amostra</b>	<b>Blaine (m<sup>2</sup>/kg)</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/kg)</b>
Cimento	400	-
Cinza Volante	215	9250
Sílica Ativa	1025	18273
Carvão Ativo	-	849000
CCA <sub>1</sub> *	1505	32127
Fração 1-C*	1620	31306
CCA <sub>2</sub> *	1228	26610
Fração 2-A*	-	26530
Fração 2-B*	1314	33110
Fração 2-C*	984	20970
Fração 2-B/2-C*	1188	20170

\* amostras após 2 horas de moagem

Comparando os resultados obtidos pelas duas metodologias, observa-se que os valores determinados pelo Método de BET são muito superiores aos determinados pelo Método de Blaine. Esta grande diferença decorre do tipo de ensaio utilizado, uma vez que o BET por utilizar nitrogênio atinge toda a porosidade do material.

Agopyan (1991) citado em Pouey (2006) utiliza os dois métodos para verificar a área superficial de cinzas de casca de arroz. A CCA chamada de comum apresentou valores de 145 m<sup>2</sup>/kg para Blaine e 18500 m<sup>2</sup>/kg para BET. A CCA obtida via leiteo fluidizado apresentou valores de 419 m<sup>2</sup>/kg para Blaine e 6000 m<sup>2</sup>/kg para BET, demonstrando a grande diferença existente entre as duas metodologias.

Os valores determinados pelo método de Blaine estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. Santos (1997), ao comparar a área superficial específica pelo Método de Blaine de 4 cinzas de casca de arroz obtidas por processos de queima distintos, encontrou valores entre 826 e 1604 m<sup>2</sup>/kg após a moagem de 2 horas. Weber (2001) encontrou um valor de 960 m<sup>2</sup>/kg para a cinza moída durante 2 horas. Além disto, todos os valores determinados para as amostras de cinzas de casca de arroz são superiores aos valores encontrados para cinza volante e sílica ativa, quando comparados os resultados de BET.

Apesar da diferença, os valores encontrados para as amostras nas duas metodologias apresentam a mesma tendência. Para as amostras CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C, os resultados de área superficial são semelhantes nas duas metodologias. Já para as amostras do grupo da CCA<sub>2</sub>, a Fração 2-B apresenta a maior área superficial (33110 m<sup>2</sup>/kg para BET e 1314 m<sup>2</sup>/kg para Blaine), enquanto que a Fração 2-C, originalmente mais fina, apresenta uma área superficial menor depois do processo de moagem (20970 m<sup>2</sup>/kg para BET e 984 m<sup>2</sup>/kg para Blaine).

O alto valor de área superficial específica determinado para a Fração 2-A (26530 m<sup>2</sup>/kg para BET) pode ser decorrente da alta quantidade de carbono do material determinado em ensaio de Perda ao Fogo, visto que para Rodrigues (2004) as partículas finas do carbono contribuem para o aumento da área superficial.

#### **4.2.7 Distribuição Granulométrica**

Na Tabela 28 são apresentadas as composições granulométricas da sílica ativa, cinza volante, cinzas de casca de arroz e frações segregadas após o processo de moagem. Considerando que o diâmetro equivalente a 50% da massa acumulada representa o diâmetro médio, observa-se que as amostras de cinzas e suas frações segregadas apresentam diâmetros médios inferiores às amostras de cinza volante e sílica ativa.

**Tabela 28 - Distribuição Granulométrica**

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Cinza Volante	2,74	<b>25,98</b>	72,17
Sílica Ativa	1,20	<b>9,91</b>	23,00
CCA <sub>1</sub> *	1,16	<b>6,11</b>	18,97
Fração 1-C*	1,21	<b>6,17</b>	19,67
CCA <sub>2</sub> *	1,19	<b>5,83</b>	17,94
Fração 2-A*	1,13	<b>5,39</b>	18,82
Fração 2-B*	0,91	<b>4,52</b>	15,41
Fração 2-C*	1,16	<b>6,17</b>	19,41
Fração 2-B/2-C*	1,08	<b>5,40</b>	17,78

\* amostras após 2 horas de moagem

O valor do diâmetro médio determinado para sílica ativa ( $9,91\mu\text{m}$ ) foi superior ao diâmetro fornecido pelo fabricante de  $0,2\mu\text{m}$ . Esta mesma diferença é evidenciada para a cinza volante que deveria apresentar um diâmetro entre 10 e  $15\mu\text{m}$ , sendo determinado experimentalmente um valor de  $25,98\mu\text{m}$ .

Esta diferença de valor determinada para sílica ativa foi abordada por Kulakowski (2002), onde a autora apresenta diferentes resultados de diâmetros médios para as mesmas amostras, salientando a importância do preparo adequado da sílica ativa antes do ensaio que pode se reagolmerar durante o tempo de estocagem.

Já o resultado encontrado para cinza volante questiona a qualidade deste material já consagrado como pozolana que é utilizado pela indústria concreteira sem moagem prévia. Neste sentido, Abreu (2004) ressalta que o incremento na dimensão média da cinza volante resulta em substancial decréscimo de argamassas adicionadas com 30% do material. A autora ao verificar o diâmetro médio da cinza volante de  $21,04\mu\text{m}$  em seus experimentos, optou em realizar a moagem de 2 horas do material para que o mesmo atingisse o valor de  $10,71\mu\text{m}$ .

Todos os valores de diâmetros médios determinados para as amostras de cinzas ficaram abaixo de  $10\mu\text{m}$ , já que para Rego (2004) este deve ser o limite

máximo do diâmetro da cinza de casca de arroz utilizada como adição. Comparando os diâmetros das amostras de cinzas e casca de arroz, verifica-se que as amostras CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C apresentam diâmetros médios semelhantes. Já para as amostras do grupo da CCA<sub>2</sub>, observa-se que a Fração 2-B apresenta o menor diâmetro médio (4,52 µm) e a Fração 2-C apresenta o maior diâmetro médio (6,17 µm).

Conforme apresentado em Rodrigues (2004) o diâmetro médio está relacionado com a área superficial e ambos dependem das condições do processo de queima. Desta forma, os resultados encontrados neste trabalho para área superficial e diâmetro médio de cinzas de casca de arroz corroboram com esta relação. A CCA<sub>1</sub> obtida via leito fluidizado na temperatura de 700°C e a Fração 1-C que representa a fração segregada apresentam valores semelhantes de área superficial e diâmetro médio, visto que o processo de segregação apenas retira contaminantes da amostra integral (CCA<sub>1</sub>), oriunda de uma queima uniforme.

Já para a amostra CCA<sub>2</sub> obtida pelo processo de queima em grelha deslizante, no qual as cascas podem atingir temperaturas distintas, observa-se que as frações segregadas apresentam diferenças quanto aos valores encontrados para área superficial e diâmetro médio. Estes resultados reforçam as demais diferenças encontradas nos ensaios de caracterização, principalmente em função das suas microestruturas.

Para Rodrigues (2004), entre 600 e 900°C, o diâmetro médio aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a área superficial diminui devido ao colapso da microporosidade. Neste aspecto, a Fração 2-B, que tem uma estrutura menos degradada, apresenta diâmetro médio menor e área superficial maior do que a Fração 2-C que por sua vez encontra-se mais finamente dividida e degradada, sugerindo que a mesma tenha atingido temperaturas mais elevadas durante a queima. No entanto, esta diferença de temperatura não influenciou na cristalinidade das amostras que apresentam picos indicativos de cristobalita, conforme observado nos ensaios de DRX.

Considerando todos os ensaios de caracterização aplicados neste trabalho, os resultados revelam diferenças entre as duas amostras de cinzas estudadas, principalmente decorrentes dos processos de queima aos quais as amostras foram submetidas. Os resultados de caracterização não demonstram grandes diferenças

entre as amostras CCA<sub>1</sub> e a Fração 1-C, a não ser a maior presença de contaminantes na amostra integral. Já para a amostra CCA<sub>2</sub> e suas frações segregadas, os resultados dos ensaios de caracterização evidenciam diferenças nas frações, principalmente ao se comparar os resultados das Frações 2-B e 2-C. Desta forma, as evidências constatadas visualmente, quando realizada a segregação do material, foram confirmadas através da caracterização, sugerindo que o processo de segregação pode originar duas cinzas diferentes.

### 4.3 ATIVIDADE POZOLÂNICA

As amostras de cinzas e suas frações foram previamente moídas antes dos ensaios de pozolanicidade com o cimento e de condutividade elétrica. Embora a cinza volante apresente um diâmetro médio elevado para pozolana, a mesma não foi submetida ao processo de moagem, visto que esta é a forma na qual o material é adicionado na produção de concretos.

#### 4.3.1 Pozolanicidade com o Cimento

Os resultados obtidos para o ensaio de pozolanicidade com o cimento são apresentados na Tabela 29.

**Tabela 29** - Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

<b>Amostra</b>	<b>Consistência (mm)</b>	<b>Água Requerida (%)</b>	<b>Relação Água / aglomerante (%)</b>	<b>IAP (%)</b>
Cimento	220	100	0,51	100
Cinza Volante	224	100	0,58	74
Sílica Ativa	220	115	0,57	103
CCA <sub>1</sub> *	221	106	0,60	114
Fração 1-C*	221	106	0,60	118
CCA <sub>2</sub> *	230	106	0,60	103
Fração 2-B*	220	103	0,58	118
Fração 2-C*	228	103	0,59	115
Fração 2-B/2-C*	229	103	0,59	107

\* amostras após 2 horas de moagem

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), a cinza volante pertence à Classe C e materiais como a sílica ativa e cinza de casca de arroz pertencem à Classe E. Para ambas classes, a referida norma especifica um IAP mínimo de 75% e a água requerida deve ser de no máximo 110%. Considerando estes critérios preconizados, a cinza volante não atinge o IAP mínimo, apresentando um valor de 74% e a sílica ativa ultrapassa o valor mínimo de água requerida. No entanto, os IAP determinados para sílica ativa e amostras de cinzas de casca de arroz ultrapassam o valor de 100%, indicando a alta atividade pozolânica destes materiais.

Os valores de IAP encontrados para as pozolanas estudadas correspondem aos já determinados em outros trabalhos. Santos (1997) encontrou valores de IAP para cinzas de casca de arroz após 2 horas de moagem entre 88 e 115%. Gava (1999) ao determinar o IAP para cinza volante, sílica ativa (ambas sem moagem) e cinza de casca de arroz moídas durante 6 horas em moinhos de bolas, verificou os valores de 70% para cinza volante, 93% para sílica ativa e 104% para cinza de casca de arroz. Pouey (2006) observou valores de IAP de 87,9 % para CCA obtida via grelha deslizante e de 71,6% para CCA obtida via leito fluidizado, após moagem de 2 horas em moinhos de bolas.

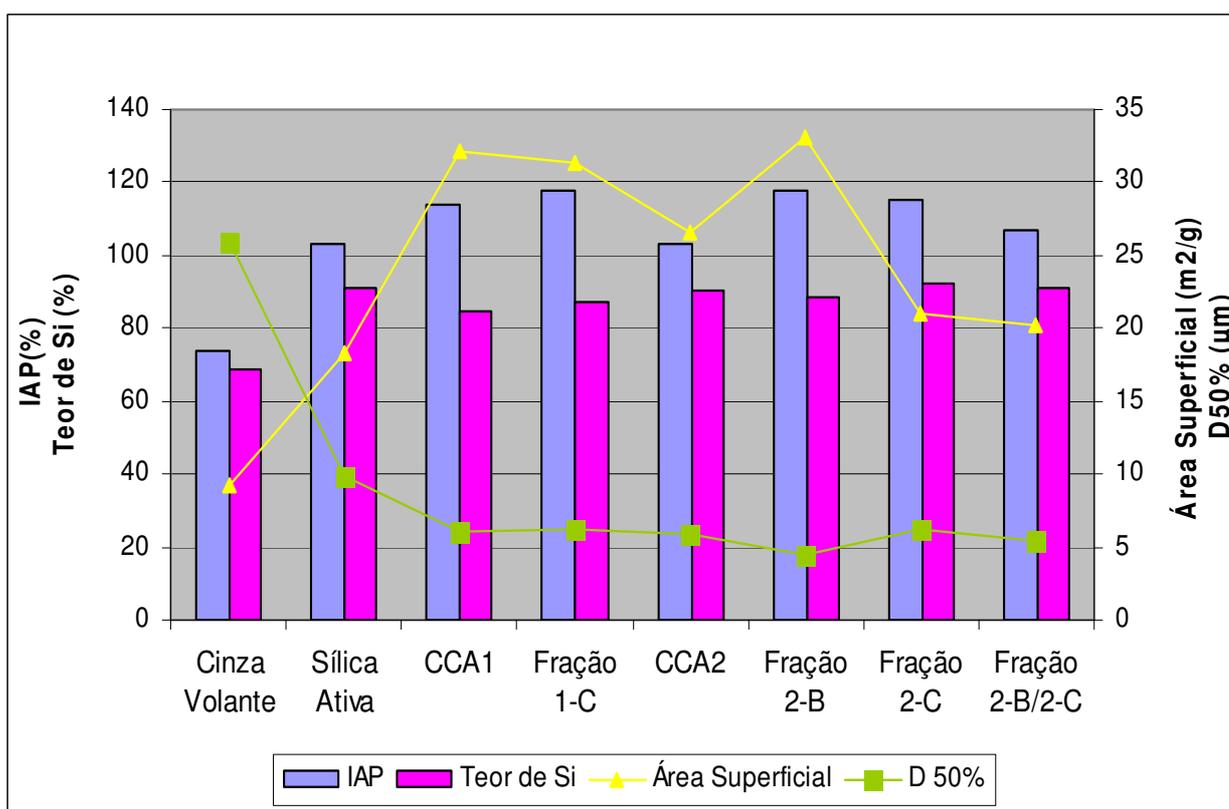
Como já era esperado, a relação água/aglomerante nas argamassas com pozolanas foi superior à relação para a argamassa de referência. Isto ocorreu devido a maior demanda de água requerida pelas pozolanas que apresentam área superficial maior que a do cimento. No entanto, esta observação não compromete os resultados, visto que, se a relação água/aglomerante das argamassas adicionadas com pozolana fosse igual à relação água/aglomerante da argamassa de referência, os resultados de IAP seriam maiores, como observado em Pouey (2006) que fixou a relação água/aglomerante na sua metodologia.

Comparando os resultados de IAP entre as cinzas, observa-se que a Fração 1-C apresenta um IAP de 118%, ligeiramente superior ao da amostra CCA<sub>1</sub> de 114%. Para as amostras segregadas a partir da CCA<sub>2</sub> que apresenta um IAP de 103%, observa-se que a Fração 2-B tem o maior valor (118%), seguido pela Fração 1-C (115%) e Fração 2-B/2-C (107%), todos superiores ao da amostra integral (CCA<sub>2</sub>).

Segundo Santos (1997), a atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz é influenciada pelo tempo de moagem, existindo um tempo ótimo no qual as cinzas

atingem uma área específica ideal. Ultrapassando este tempo, a atividade pozolânica diminui, já que o aumento da área específica dificulta a dispersão do material. Rego (2004), ao estudar a atividade pozolânica de duas cinzas residuais uma amorfa e a outra cristalina, concluiu que a atividade pozolânica é influenciada pelo diâmetro das partículas e, quanto mais finamente moída, menores são as diferenças de reatividade entre a cinza amorfa e cristalina.

Conforme já abordado em diferentes pesquisas, a atividade pozolânica pode ser influenciada por diferentes fatores. Desta forma, buscou-se identificar neste trabalho uma relação entre o índice de atividade pozolânica e as características dos materiais que podem estar influenciando nos resultados. Na Figura 38 são apresentados os resultados de IAP, Teor de Sílica, diâmetro médio e área superficial para as pozolanas estudadas.



**Figura 38** - Relação entre IAP X Sílica X Área Superficial X Diâmetro médio.

Analisando o gráfico da Figura 38 observa-se a tendência de que quanto maior o diâmetro médio, menor é a área superficial específica. O elevado diâmetro médio da cinza volante e sua baixa área superficial podem ter comprometido a atividade pozolânica do material.

Comparando as duas amostras de cinzas estudadas, observa-se que a CCA<sub>1</sub> apresenta um IAP de 114% superior ao valor de 103% encontrado para a CCA<sub>2</sub>. Considerando que a amostra CCA<sub>2</sub> apresenta um teor de sílica maior e um diâmetro médio menor, a superioridade do IAP da amostra CCA<sub>1</sub> pode estar associada à área superficial da amostra. A CCA<sub>1</sub> apresenta um valor de 32127 m<sup>2</sup>/kg e a CCA<sub>2</sub> um valor de 26610 m<sup>2</sup>/kg. Estas diferenças possivelmente estão relacionadas com o processo de queima, visto que na análise microestrutural realizada no item 4.2.4, observou-se uma microestrutura mais fechada para a CCA<sub>2</sub> por esta atingir temperaturas de queima mais altas.

Os resultados da CCA<sub>1</sub> e sua Fração 1-C se apresentam muito semelhantes, sugerindo que o processo de segregação não influencia na atividade pozolânica do material com cimento. Já para as amostras segregadas a partir da CCA<sub>2</sub>, os resultados diferem-se. A Fração 2-B que apresenta o maior IAP (118%), tem o menor diâmetro e a maior área superficial. A Fração 2-C por sua vez que apresenta um IAP de 115% tem o maior teor de sílica das frações segregadas e uma menor intensidade de picos cristalinos, conforme visto no item 4.2.3. Desta forma, sugere-se que o processo de segregação aplicado à amostra CCA<sub>2</sub> contribui no incremento da atividade pozolânica, através da obtenção de duas frações com pozolanicidade superiores à amostra integral. Além disto, se realizada apenas a segregação simples para retirar a Fração 2-A, o resultado encontrado de IAP para a Fração 2-B/2-C apresenta-se ligeiramente superior à amostra integral.

#### **4.3.2 Condutividade Elétrica**

Os resultados obtidos para o ensaio de condutividade elétrica são apresentados na Tabela 30.

**Tabela 30 - Ensaio de Condutividade Elétrica**

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta</math> condutividade Elétrica <math>\mu\text{S/cm}</math></b>	<b>Classificação: Luxán et al. (1989)</b>
Cinza Volante	0,33	Sem atividade pozolânica
Sílica Ativa	0,89	Atividade pozolânica moderada
CCA <sub>1</sub> *	2,19	Alta atividade pozolânica
Fração 1-C*	1,90	Alta atividade pozolânica
CCA <sub>2</sub> *	0,86	Atividade pozolânica moderada
Fração 2-B*	1,13	Atividade pozolânica moderada
Fração 2-C*	0,77	Atividade pozolânica moderada
Fração 2-B/2-C*	0,86	Atividade pozolânica moderada

\* amostras após 2 horas de moagem

Conforme os resultados obtidos nos ensaios de condutividade elétrica, a cinza volante é classificada como material sem atividade pozolânica apresentando variação inferior a  $0,4\mu\text{S/cm}$ . A CCA<sub>1</sub> e a Fração 1-C são classificadas como material de alta atividade pozolânica com variação superior a  $1,2\mu\text{S/cm}$ . As demais amostras (Sílica Ativa, CCA<sub>2</sub>, Fração 2-B, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C) são classificadas como material com atividade pozolânica moderada apresentando variação entre  $0,4$  e  $1,2\mu\text{S/cm}$ .

Na Tabela 31 é realizada uma comparação da pozolanicidade dos materiais determinada através da NBR 5752/1992 e pelo método de Luxán.

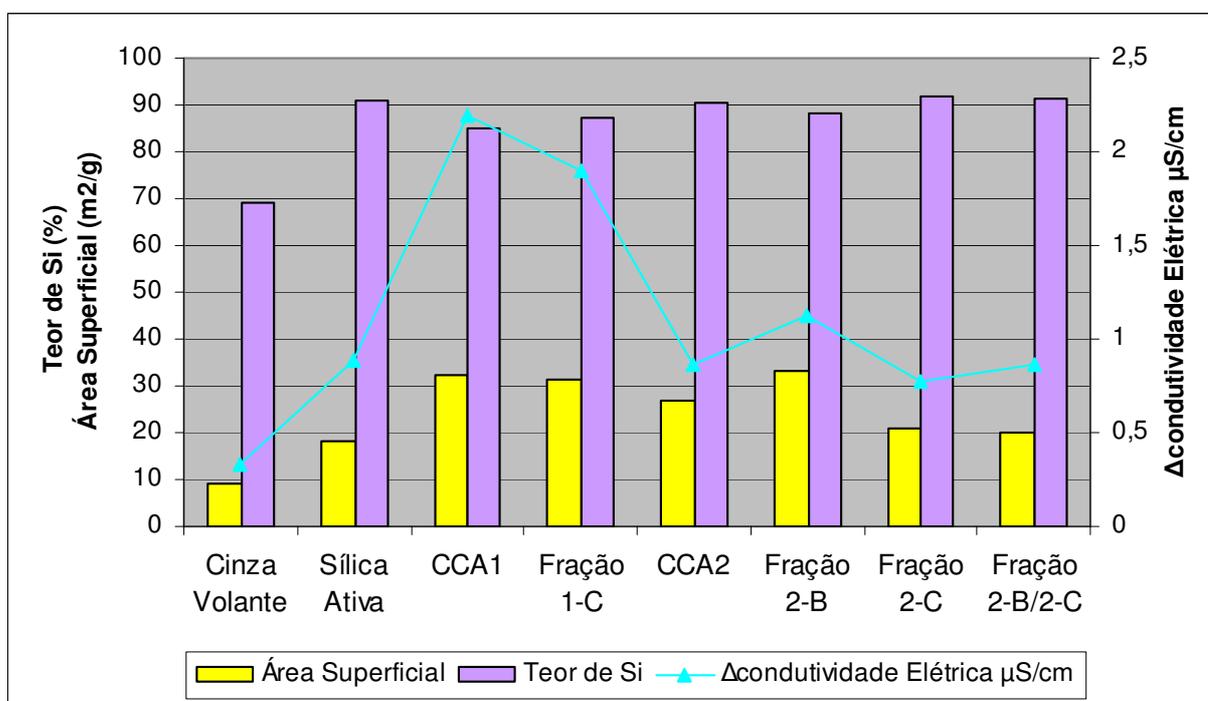
**Tabela 31 - IAP (NBR 5752/1992) x Condutividade Elétrica (LUXÁN, 1989)**

<b>Amostra</b>	<b>NBR 5752/1992 IAP (%)</b>	<b>Luxán <math>\Delta</math>condutividade Elétrica <math>\mu\text{S/cm}</math></b>
Cinza Volante	74	0,33
Sílica Ativa	103	0,89
CCA <sub>1</sub> *	114	2,19
Fração 1-C*	118	1,90
CCA <sub>2</sub> *	103	0,86
Fração 2-B*	118	1,13
Fração 2-C*	115	0,77
Fração 2-B/2-C*	107	0,86

\* amostras após 2 horas de moagem

Os resultados obtidos para CCA<sub>2</sub>, Fração 2B/2C e sílica ativa nas duas metodologias são semelhantes. A cinza volante por sua vez apresenta baixo desempenho para os dois métodos. Para as amostras CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C, altos valores de IAP correspondem a maiores variações de condutividade elétrica. No entanto, para a Fração 2-B e Fração 2-C os resultados se contradizem. Embora estas amostras apresentem valores de IAP próximos a CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C, os resultados pelo método de Lùxan são inferiores.

Neste sentido, Rodrigues (2004) salienta que o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica do aditivo mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer a nucleação com os íons Ca<sup>+2</sup>, sendo atraídos para superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre estes íons com a sílica amorfa. Desta forma, o decréscimo na condutividade elétrica é muito mais uma função da área de superfície específica das partículas que do teor e da qualidade de sua fase ativa. Na Figura 39 é apresentada a relação entre a variação de condutividade elétrica, área superficial específica e teor de sílica.



**Figura 39** – Relação entre ΔCondutividade Elétrica X Área Superficial X Sílica.

Analisando a Figura 39, observa-se que a cinza volante, que tem menor teor de sílica e menor área superficial, apresenta a menor variação de condutividade elétrica. A CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C, que têm maiores valores de área superficial, são as amostras para as quais foram obtidas as maiores variações de condutividade elétrica. No entanto, este comportamento não é observado para a Fração 2-B que também apresenta elevada área superficial, sugerindo que outros fatores podem interferir na variação da condutividade elétrica. Valores intermediários de área superficial (entre 18000 e 27000 m<sup>2</sup>/kg) conduziram a variações medianas de condutividade elétrica, como observado para a sílica ativa, CCA<sub>2</sub>, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C.

Embora não seja observada a influência do teor de sílica, salienta-se que a sílica reativa corresponde à sílica amorfa, não quantificada experimentalmente neste estudo. De qualquer forma, percebe-se que a CCA<sub>2</sub> e suas frações segregadas, cujos difratogramas indicam a presença de cristobalita, apresentaram variações de condutividade menores que a CCA<sub>1</sub> e Fração 1-C que por sua vez revelaram picos indicativos de quartzo, podendo este ser decorrente da contaminação da areia.

De forma geral, os métodos utilizados para verificar a pozolanicidade dos materiais aplicados indicam a potencialidade do uso das cinzas de casca de arroz e suas frações segregadas como também da sílica ativa. No entanto, características físicas da cinza volante como diâmetro médio e área superficial podem ter limitado o desempenho do material neste estudo.

Diferenças evidenciadas nos ensaios de caracterização entre as amostras de cinzas (CCA<sub>1</sub> e CCA<sub>2</sub>) e nas frações segregadas (Fração 2-B, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C) demonstraram ser relevantes no desempenho destes materiais como pozolanas. Os resultados de pozolanicidade obtidos revelaram a influência dos processos de queima (leito fluidizado para amostra CCA<sub>1</sub> e grelha deslizante para amostra CCA<sub>2</sub>) e da segregação realizada, principalmente, com a amostra CCA<sub>2</sub>.

#### 4.4 ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de adsorção realizados com as amostras de cinzas e as frações segregadas.

##### 4.4.1 Influência do pH

O primeiro fator estudado foi o pH no sentido de se determinar o pH ideal para a continuidade dos experimentos. Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os resultados de remoção de cromo hexavalente para as amostras CCA<sub>1</sub> e CCA<sub>2</sub> moídas durante 2 horas nos diferentes valores de pH estudados.

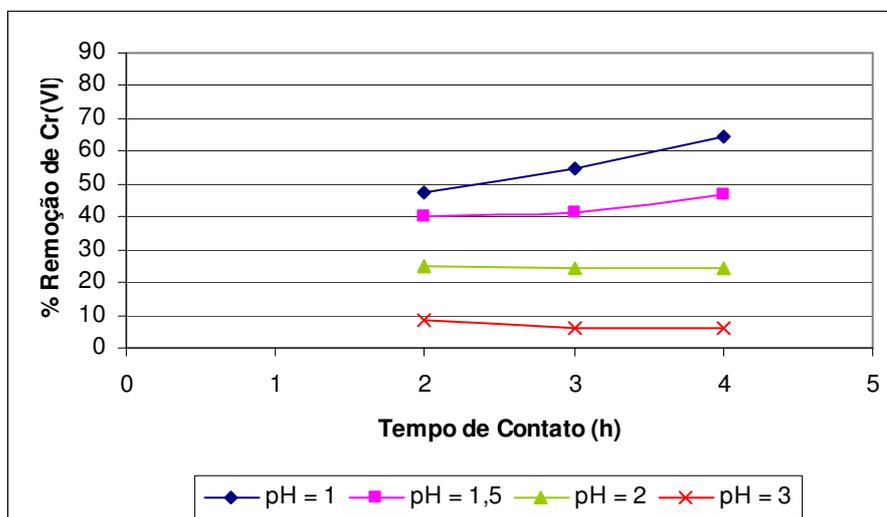


Figura 40 - Influência do pH na remoção de Cr(VI) para amostra CCA<sub>1</sub>.

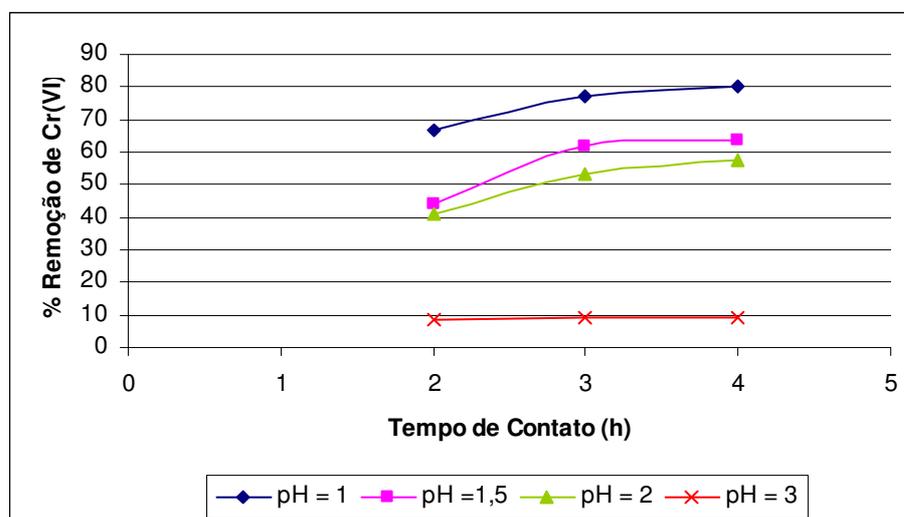


Figura 41 - Influência do pH na remoção de Cr(VI) para amostra CCA<sub>2</sub>.

Analisando os resultados, verifica-se que à medida que o pH diminui a remoção de cromo hexavalente aumenta, sendo superior para ambas as amostras no pH 1. A baixa remoção em pH 3 contraria os estudos de Bhattacharya et al. (2008), onde a máxima adsorção de Cr(VI) com cinza de casca de arroz ocorreu no pH 3.

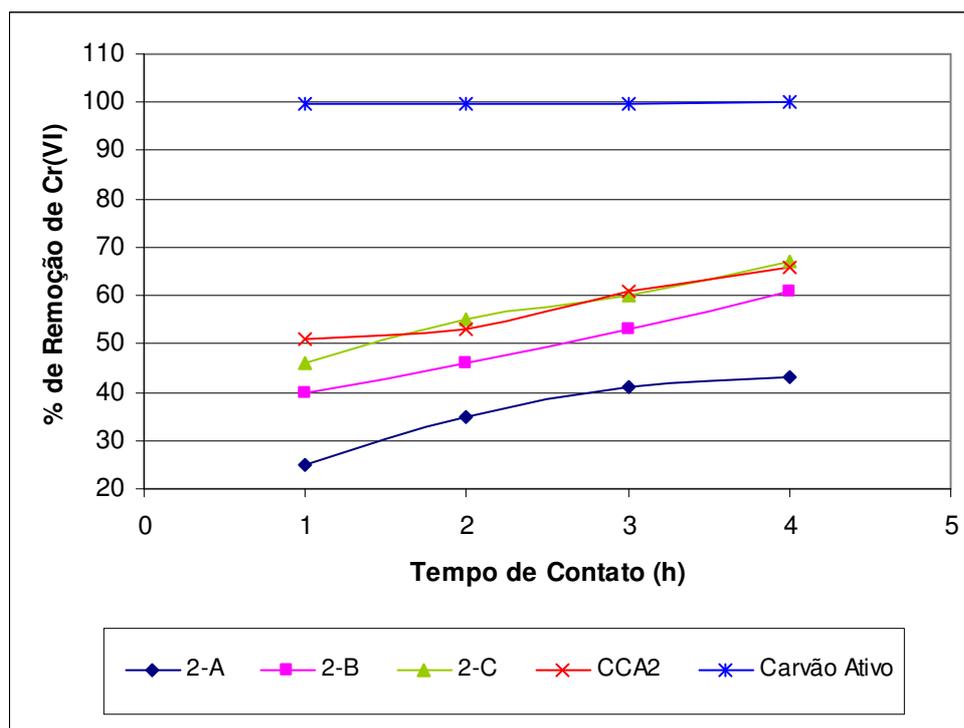
Conforme Sarin e Pant (2006), a máxima adsorção em pH baixo indica que a forma  $\text{HCrO}_4^-$  de Cr(VI) foi preferencialmente adsorvida pelo material adsorvente, que é a forma dominante entre pH 1 e 4. Samanta et al. (2000) salientam que esta melhor capacidade de absorção em pH baixo pode ser atribuída à alta concentração de íons  $\text{H}^+$  da solução que neutralizam os íons  $\text{OH}^-$  presentes na superfície do adsorvente, reduzindo os obstáculos para difusão dos íons de dicromato.

Observa-se também que a amostra  $\text{CCA}_2$  apresenta uma eficiência superior na remoção de cromo hexavalente atingindo uma remoção de 80% em 4 horas de contato, enquanto que a  $\text{CCA}_1$  remove para o mesmo tempo de contato 64% de cromo hexavalente.

Em virtude dos resultados obtidos, a continuidade dos experimentos foi realizada em pH 1 e com a amostra  $\text{CCA}_2$  e suas frações segregadas (Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C), utilizando o carvão ativo como material adsorvente de referência.

#### **4.4.2 Influência do Tipo de Adsorvente e do Tempo de Contato**

Na Figura 42 são apresentados os resultados de adsorção de cromo hexavalente após 1, 2, 3 e 4 horas de tempo de contato para as amostras  $\text{CCA}_2$ , Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C (todas sem moagem) e para o carvão ativo.



**Figura 42** - Influência do tempo de contato na remoção de Cr (VI) para amostras sem moagem.

Os resultados demonstram que o carvão ativo remove 100% de cromo hexavalente em apenas 1 hora de contato. A elevada área superficial do material, conforme apresentado na Tabela 27, proporciona este alto desempenho. Para as demais amostras, observa-se que a remoção aumenta à medida que o tempo de contato aumenta sendo superior para todas as amostras em 4 horas de tempo de contato. Conforme constatado em Bhattacharya et al. (2008), nas primeiras 2 horas de tempo de contato a remoção ocorre mais rapidamente. Após este período o percentual de remoção diminui, pois o sistema adsorvente/solução tende a atingir o equilíbrio de concentração.

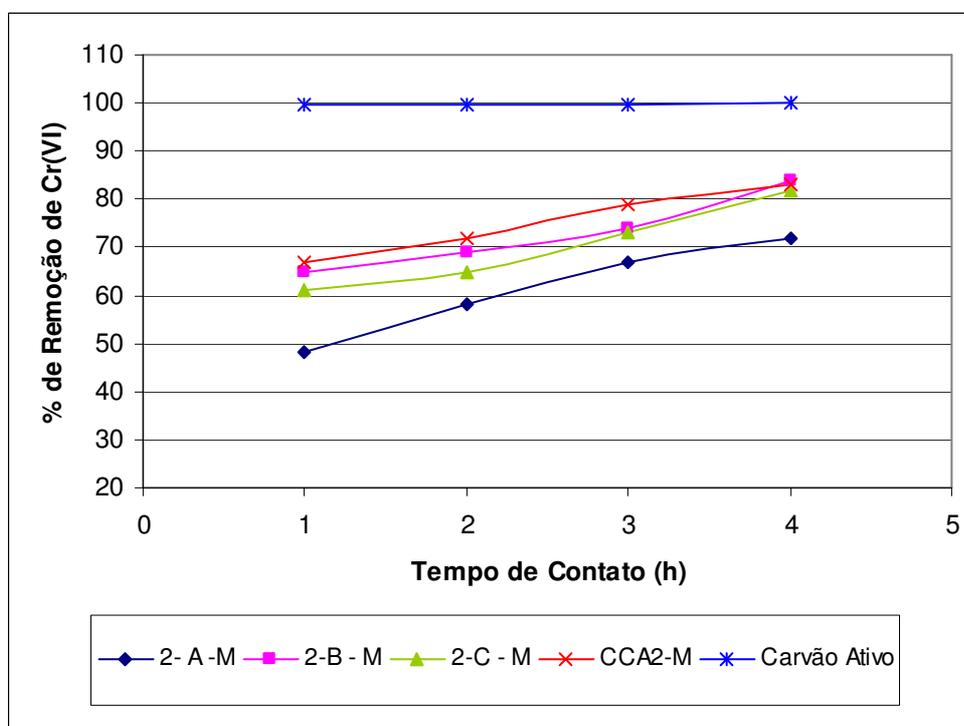
Comparando o percentual de remoção para os diferentes adsorventes, verifica-se que a Fração 2-A apresenta o pior desempenho, removendo 43% de cromo hexavalente em 4 horas. A Fração 2-C e a CCA<sub>2</sub> demonstram um comportamento semelhante atingindo remoções de 67% e 66%, respectivamente, para 4 horas, enquanto que a Fração 2-B remove 61%. Este comportamento sugere que o tamanho das partículas do adsorvente influencia na adsorção, visto que à medida que o tamanho das partículas diminui a remoção aumenta.

Segundo Bhattacharya et al. (2008) a capacidade de adsorção da CCA é influenciada pelo seu conteúdo de carbono e de sílica que fixam o metal. Neste contexto, percebe-se uma tendência de que as frações com maiores concentrações de sílica apresentam maiores percentuais de remoção de Cr(VI).

Considerando que o tamanho de partícula e a concentração de sílica podem interferir na adsorção, sugere-se que o processo de segregação aplicado na amostra CCA<sub>2</sub> influencia na remoção de cromo hexavalente, pois gera frações com tamanhos de partículas e com teores de sílica diferentes.

#### 4.4.3 Influência da Granulometria do Adsorvente

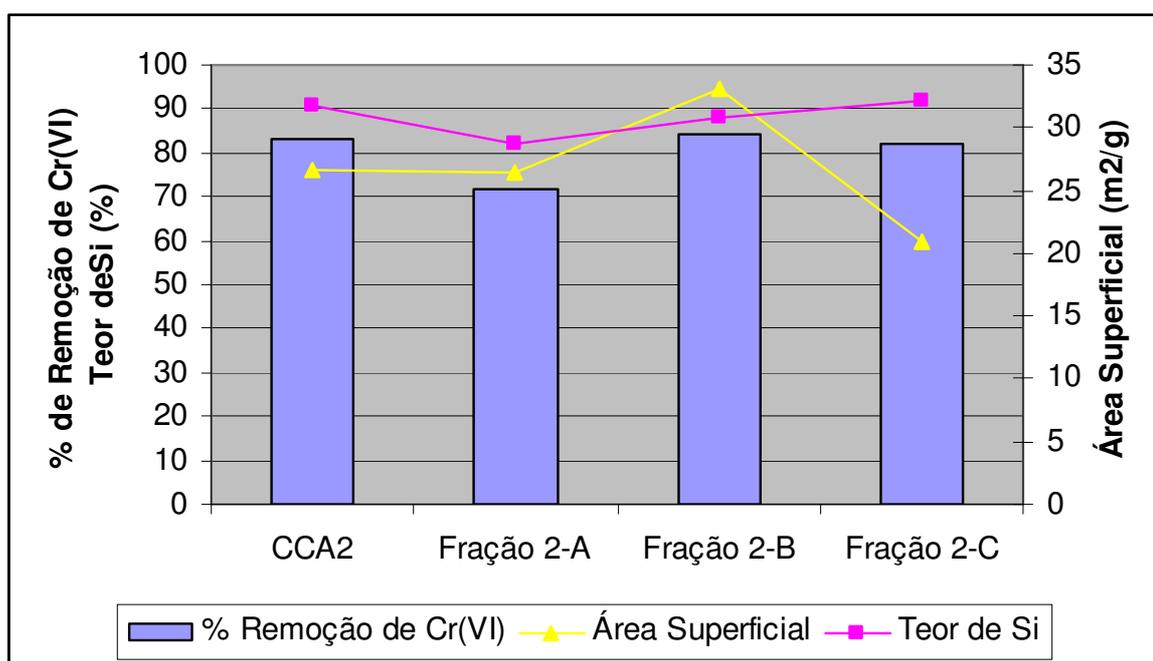
Tendo em vista o alto desempenho atingido pelo carvão ativo que apresenta uma elevada área superficial, foram realizados experimentos com as amostras de cinzas após a moagem de 2 horas. Na Figura 43 são apresentados os resultados de adsorção de cromo hexavalente nos tempos de contato de 1, 2, 3 e 4 horas para as amostras moídas.



**Figura 43** - Influência do tempo de contato na remoção de Cr (VI) para amostras após moagem.

Conforme observado, a remoção de cromo hexavalente aumenta quando as amostras são submetidas ao processo de moagem, favorecendo principalmente as amostras inicialmente formadas por partículas maiores, como a Fração 2-A que teve um incremento no percentual de remoção após o processo de moagem de 67% para 4 horas de tempo de contato (43% de remoção para amostra sem moagem e 72% de remoção para amostra após moagem).

Outro comportamento observado é que a Fração 2-B após moagem apresenta-se ligeiramente mais eficiente na remoção de Cr(VI) do que a Fração 2-C, diferentemente do comportamento observado nas amostras sem moagem. Neste aspecto, sugere-se que a alta área superficial verificada no item 4.2.6 tenha contribuído para aumentar o desempenho do material, visto que o teor de sílica da Fração 2-B é inferior ao da CCA<sub>2</sub> e Fração 2-C. Na Figura 44 é apresentada a relação entre área superficial, teor de sílica e remoção de cromo hexavalente após 4 horas de tempo de contato.



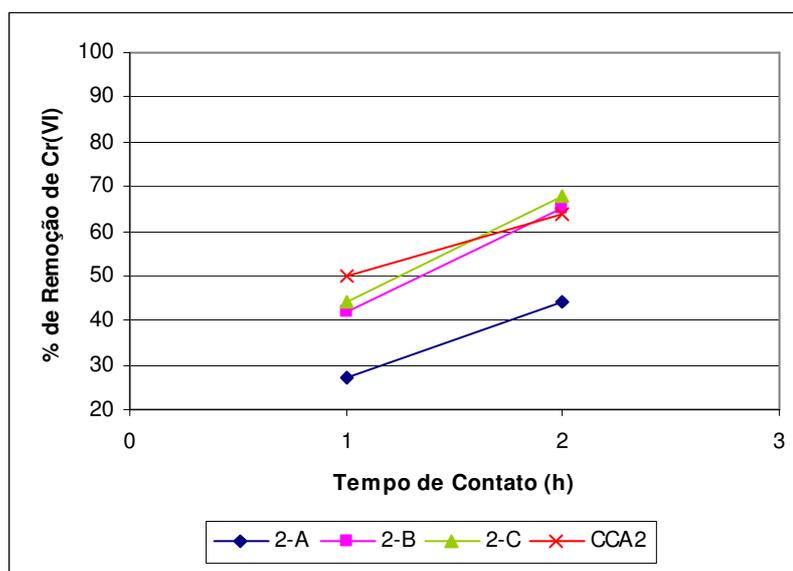
**Figura 44** - Relação entre Área Superficial X Teor de Si X Remoção de Cr(VI).

A Figura 44 demonstra que a Fração 2-A que apresenta o menor teor de sílica, apresenta o menor percentual de remoção de Cr(VI). Já as amostras com teores

mais elevados de sílica como  $CCA_2$  e Fração 2-C apresentam melhores desempenhos na adsorção.

#### 4.4.4 Ensaio em Dois Tempos

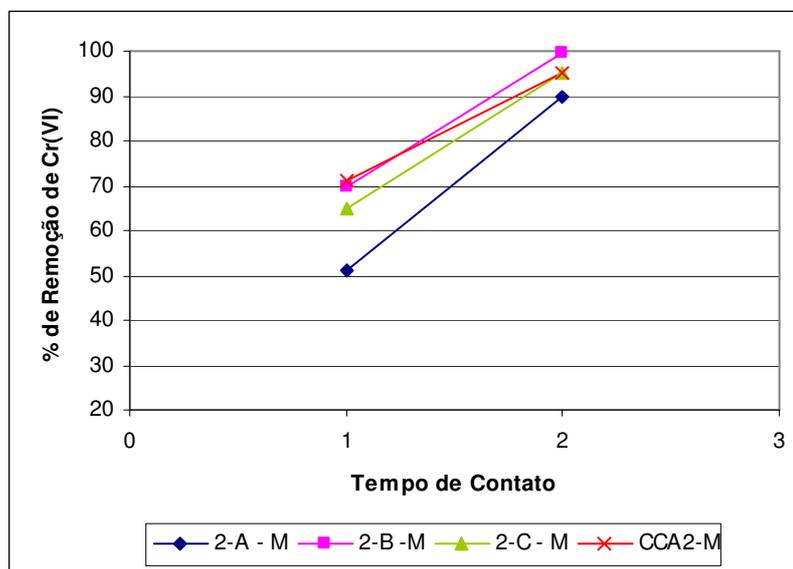
Tendo em vista que nos ensaios anteriores a remoção das cinzas foi inferior à encontrada para o carvão ativo, buscou-se ajustar o processo de adsorção sem aumentar o tempo de contato e sem utilizar agitação, uma vez que estes fatores podem acabar limitando o uso da cinza de casca de arroz em tratamento de efluentes industriais por aumentar os custos de tratamento. Desta forma, foram realizados os chamados ensaios em dois tempos de contato (1 hora + 1 hora). Nas Figuras 45 e 46 são apresentados os resultados obtidos para as amostras sem moagem e após moagem, respectivamente.



**Figura 45** - Remoção de Cr (VI) para amostras sem moagem em ensaio de dois tempos.

Analisando os resultados, verifica-se que as amostras comportam-se da mesma forma observada nos ensaios em batelada, onde frações formadas por partículas menores apresentam maiores percentuais de remoção. Além disto, os valores de remoção obtidos para o ensaio em dois tempos foram semelhantes aos

encontrados para as amostras que permaneceram 4 horas em contato, porém na metade do tempo de contato.



**Figura 46** - Remoção de Cr (VI) para amostras com moagem em ensaio de dois tempos.

Para as amostras moídas, verifica-se que o ensaio realizado em dois tempos demonstrou uma eficiência ainda maior, pois as amostras atingiram percentuais de remoção substancialmente superiores aos determinados durante 4 horas contínuas de tempo de contato. Destaca-se o valor atingido pela Fração 2-B que apresenta, neste caso, a mesma eficiência de remoção do carvão ativo ( $\approx 100\%$ ), embora tenha necessitado uma hora a mais de contato.

Considerando todos os resultados obtidos nos ensaios de adsorção, verifica-se que o processo de segregação origina amostras com capacidades adsorptivas diferentes frente à remoção de cromo hexavalente. Estas diferenças permanecem mesmo após a moagem, que confere às amostras uma maior área superficial, aumentando a eficiência na remoção do metal. Além disto, os valores de remoção superiores a 90% para as amostras moídas nos ensaios de dois tempos indicam a potencialidade do uso de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente nas condições experimentais utilizadas neste estudo.

#### 4.5 MELHORES CONDIÇÕES DAS AMOSTRAS PARA RECICLAGEM

Considerando os resultados obtidos para o uso de cinza de casca de arroz como material pozolânico, apenas a Fração 2-C atinge o requisito de Perda ao Fogo inferior a 6% estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 1992). Esta exigência indica a necessidade do processo de segregação utilizando as peneiras de abertura de 0,6mm e 1,2mm. Nestas condições, valores entre 48 e 76% das cinzas geradas na empresa poderão ser utilizadas como pozolona, visto que esta aplicação provavelmente teria uma maior demanda.

A Fração 2-B, que por sua vez representa entre 21 e 39% das cinzas, quando submetida ao processo de moagem foi a amostra que revelou o melhor desempenho como material adsorvente, podendo ser destinada a esta aplicação. Já a Fração 2-A por conter ainda casca de arroz incombusta pode retornar ao processo de combustão, ou ser destinada a compostagem, porém representando agora entre 3 e 13% do resíduo originalmente compostado pela empresa. A Figura 47 apresenta a situação real de aproveitamento da cinza  $CCA_2$  e a alternativa de reciclagem para o material, considerando os melhores resultados para as aplicações estudadas.

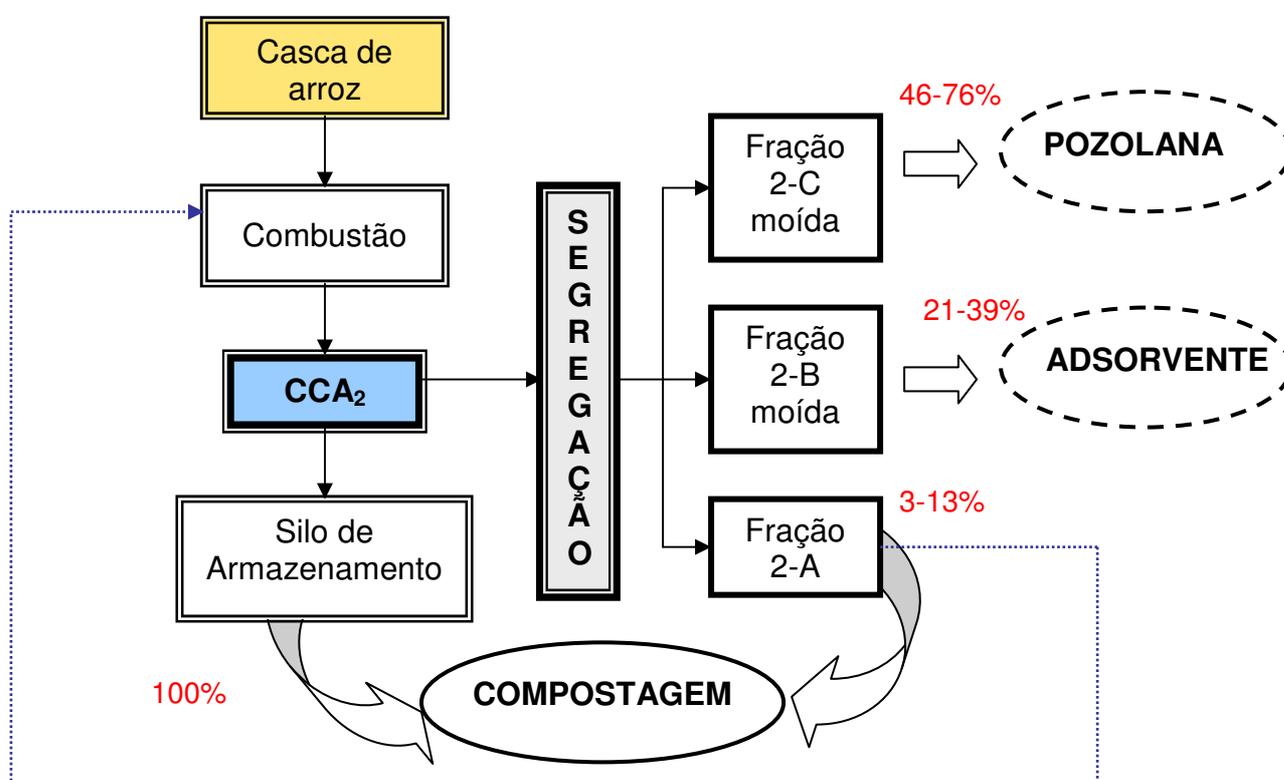


Figura 47 - Alternativas de Reciclagem para  $CCA_2$ .

Embora os valores de Perda ao Fogo determinados para as amostras CCA<sub>1</sub>, Fração 1-C, CCA<sub>2</sub>, Fração 2-B e Fração 2-B/2-C sejam superiores a 6%, os resultados de atividade pozolânica destes materiais foram satisfatórios. Considerando os resultados de atividade pozolânica isoladamente, estas cinzas poderão ser aplicadas como pozolanas sem segregação. No entanto, conforme observado nos ensaios de caracterização físico-química, as amostras originais apresentam na sua composição partículas que podem comprometer a qualidade dos produtos adicionados. Desta forma, sugere-se que as amostras CCA<sub>1</sub> e CCA<sub>2</sub> sejam segregadas antes da sua utilização como material pozolânico, para que no mínimo sejam retiradas as cascas não queimadas e partículas grosseiras.

Considerando os resultados de remoção de cromo hexavalente, observou-se que as amostras moídas apresentaram maior eficiência de adsorção. Desta forma a moagem do material torna-se fundamental para que o mesmo seja aplicado como material adsorvente. Quanto ao desempenho das amostras, embora a Fração 2-B tenha sido mais eficiente, as demais amostras também podem ser utilizadas, principalmente a Fração 2-A, cujo aproveitamento como pozolana não é aconselhável.

## 5 CONCLUSÕES

Considerando a revisão da literatura, os resultados e as discussões mostradas anteriormente, neste capítulo são apresentadas as considerações finais em relação aos objetivos propostos pelo presente estudo.

Além disto, objetivando complementar esta pesquisa no que se refere à reciclagem de cinzas de casca de arroz, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de segregação apresenta-se relevante dentro da metodologia proposta para viabilizar a reciclagem de cinza de casca de arroz. A segregação aplicada à amostra  $CCA_1$  retirou contaminantes, originando apenas a Fração 1-C com possibilidade de reciclagem. Para a amostra  $CCA_2$ , o processo de segregação resultou nas Frações 2-A, 2-B e 2-C, visualmente diferentes, mas todas com potencialidade de uso. Além disto, a segregação da  $CCA_2$  apenas com a peneira de 1,2 mm também origina uma Fração 2-B/2-C isenta de casca de arroz não queimada.

No que se refere à caracterização físico-química realizada, diferenças foram evidenciadas entre os dois tipos de cinzas estudadas, sugerindo a influência do tipo de processo de queima. A Fração 1-C obtida pela segregação da amostra  $CCA_1$  apresentou características semelhantes à amostra original. No entanto, observou-se que o processo de segregação reduziu a presença de contaminantes da amostra visto pelo menor teor de ferro na fração segregada. Já para a amostra  $CCA_2$ , os resultados observados indicam a influência do processo de segregação que origina frações (Fração 2-A, Fração 2-B e Fração 2-C) com características físicas, químicas e microestruturais diferentes.

Quanto à atividade pozolânica, verificou-se que as características das amostras podem interferir nos ensaios de pozolanicidade aplicados neste trabalho. Os resultados obtidos para as amostras  $CCA_1$  e Fração 1-C, nos dois métodos, indicam que o processo de segregação não influenciou na pozolanicidade. Estas amostras

apresentaram valores de IAP e de variação de condutividade elétrica semelhantes. Já para a amostra CCA<sub>2</sub>, os resultados de pozolanicidade com o cimento demonstram que a segregação influenciou na pozolanicidade. A Fração 2-B, Fração 2-C e Fração 2-B/2-C apresentaram valores de IAP superiores ao da amostra CCA<sub>2</sub>. Considerando às variações de condutividade elétrica, apenas a Fração 2-B apresentou maior variação que a amostra CCA<sub>2</sub>.

Nos ensaios de adsorção, os resultados obtidos indicam que a segregação influenciou na remoção de cromo hexavalente. Nas amostras sem moagem, observou-se que quanto maior for a granulometria da fração segregada, menor é a adsorção. Para as amostras moídas, diferenças de área superficial e de teor de sílica conduzem a percentuais de remoção diferentes.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as delimitações deste trabalho e o surgimento de questionamentos durante o seu desenvolvimento, são apresentadas algumas sugestões para complementar esta pesquisa.

- Aplicar a etapa de segregação utilizada neste trabalho no beneficiamento de outras cinzas de casca de arroz, objetivando verificar a sua eficiência e importância, bem como analisar as aberturas de peneiras adequadas para cada processo de combustão.

- Determinar os teores de sílica amorfa e sílica cristalina, considerando que somente o teor de sílica amorfa influencia na reatividade da cinza de casca de arroz.

- Aprofundar os estudos de variação de condutividade elétrica como forma de verificar a pozolanicidade dos materiais, tendo em vista a rapidez do método. Além disto, buscar estabelecer uma relação maior entre as características físico-químicas das pozolanas com os resultados obtidos.

- Aprofundar os estudos de adsorção de cromo hexavalente com cinza de casca de arroz, tendo em vista determinar as isotermas de adsorção e o processo de dessorção.

- Estudar possibilidades de reciclagem para a cinza após a adsorção de cromo hexavalente.

- Verificar a eficiência de adsorção da cinza de casca de arroz para outros tipos de metais pesados, bem como em efluentes industriais que apresentam uma composição complexa.

- Avaliar a produção de aglomerante de baixo custo para solidificação e estabilização de lodo industrial contaminado com cromo hexavalente.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.G. Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante. Tese (Doutorado), UFRGS, Porto Alegre, 2004.

AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: uso de fibras vegetais. Tese (Livre-docência), USP, 1991.

AL-KHALAF, M.N; YOUSIF, H.A. Use of rice husk ash in concrete, The International journal of Cement and Concrete composites, v.6, 1984, p. 241-248,

ALLOWAY. B.J.; AYRES. D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. London; New York : Blackie Academic & Professional, 1993.

ALMEIDA, A. E. F. S.; SICHIERI, E. P. Propriedades microestruturais de argamassas de cimento Portland com adições minerais e poliméricas utilizadas na fixação de porcelanato. **Cerâmica**, v. 52, 2006, p. 174-179.

ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process, **Separation and Purification Technology**, v. 40, 2004, p. 155-162.

ALVES, J. D.; GOULART, B. C. Atividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 1981, São Paulo. Anais...São Paulo, 1981, p. M7-1-M7-2.

ALVES, J.D., inventor. **Cimento de cinza de casca de arroz e cal para alvenaria**. Brasil. Patente Industrial n° 8403170, 28 jun. 1984, 23 jun. 1987.

AMATO, G. W. **Casca: agregando valor ao arroz**. Extraído da conferência do mesmo autor, apresentada no encontro da WAITRO – World Association Industrial and Technological Research Organizations, 2002. Disponível em <<http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/20050815133443.pdf>> . Acesso em 25 set. de 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington; 1998.

AMICK, J. A.; Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, 1982, p. 864-66.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, 2002, p. 171-179.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) n° 120: **Materiais para Fundição – Determinação da Perda ao Fogo**, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752. **Materiais Pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com o cimento – Índice de atividade pozolânica**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653 – **Materiais Pozolânicos - Especificação**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 76: **Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Baline)**. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248 – **Agregados – Determinação da composição Granulométrica**. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 - **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2005. NBR 7211 – **Agregados para concreto** - Especificação. São Paulo, 2005.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química analítica quantitativa Elementar. São Paulo: Edgard Blücher; Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979.

BARONI, P., VIEIRA, R. S., DA SILVA M. G. C.; BEPPU, M. M. **Adsorção de Cromo em Coluna de Leito Fixo, utilizando Quitosana Natural e Reticulada**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp, 2005.

BARROS, A. R. B., Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes. Dissertação (Mestrado), UFSC, 2001.

BHATTACHARYA, A.K.; MANDAL, S.N.; DAS, S.K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v.123, 2006, p. 43–51.

BHATTACHARYA, A.K.; NAIYA, T.K.; MANDAL, S.N.; DAS, S.K. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, 2008, p. 529-541.

BISHNOI, N.R.; BAJAJ, M.; SHARMA, N.; GUPTA, A. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. **Bioresource Technology**, v.91, 2004, p 305–307.

BUBU, A. Biomassa: uma energia brasileira. **Ambientebrasil**. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo>> . Acesso em 25 set. de 2008.

CAETANO, M.; KIELING, A.; MORAES, C.; GOMES, L.; THOMAZZONI, R. Análise qualitativa do ciclo de vida de argamassas de revestimento com adição de cinza de casca de arroz. X Encontro Nacional de Gestão Empresarial e Meio Ambiente, Porto Alegre, RS, 2008.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO – Acompanhamento da safra brasileira : grãos : terceiro levantamento: safra 2008/2009. Brasília : Conab, 2008. Disponível em <http://www.conab.gov.br> > . Acesso em 18 dez. de 2008.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Otimização do processo de queima da casca de arroz visando a obtenção de uma pozolana de elevada reatividade. In: JORNADAS SUD-AMERICANAS DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL, 31., 2004, Mendoza-Argentina.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp. Tese (Doutorado) UNICAMP, 2000.

COSTA, A.E. Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa Dissertação (Mestrado) UFSC, 2005.

DAFICO, D.A. Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. Tese (Doutorado), UFSC, 2001.

DELLA, V. P. Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a Partir de Cinza de Casca de Arroz. Dissertação (Mestrado), UFSC, 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos Agro-Industriais; Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, 2005, p. 22-25.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **FAOSTAT**. Disponível em: <<http://WWW.fao.org>>. Acesso em: 19 jul. 2008.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, 2004, p.1–8.

FERNANDES, A. Síntese de Zeólita e Wolastonita a partir de cinza de casca de arroz. Tese (Doutorado). USP, 2006.

FERREIRA, Â.; SILVEIRA, A.; DAL MOLIN, D. A Cinza da Casca de Arroz: Possibilidades de Utilização como Insumo na Produção de Materiais de Construção. I Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis. Canela, RS, 1997.

FERREIRA, C.S. Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, 2005.

FOLETTTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JUNIOR, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, 2005, p. 1055-1060.

FONSECA, H.; SOAVE, J.; AZZINI, L. E.; BANZATTO, N. V.; CAMARGO, O. B. A. **Arroz: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. São Paulo: Séc. Indústria e Comércio, 1983. Volume I, p. 17-33.

FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorviva. Dissertação (Mestrado), UFSC, 2004.

GAVA, G. P. Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação de atividade pozolânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UFSC, 1999.

GOODMAN, B.; WALTER, D. Opportunities for energy from municipal waste technology. **Energy Sources**, v. 13, 1991, p. 179-188.

GUO, Y.; QI, J.; YANG, S. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, 2002, p. 132-137.

HAMADI, N.K., CHEN, X.D., FARID, M.M., LU, M.G.Q. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and saw dust. **Chemical Engineering Journal**, v.83, p.95–105, 2001.

HASPARIK; N. P. Investigação dos Mecanismos da reação Álcali-Agregado - Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa. Dissertação (Mestrado). UFG, 1999.

HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte.. In: IX Congresso Brasileiro de Energia - IV Seminário Latino-Americano de Energia, 2002, Rio de Janeiro. Soluções para a energia no Brasil - Anais, 2002. v. III. p. 1138-1143.

HOUSTON, D. F. Rice Hulls. **Rice Chemistry and Technology**. Am. ASS. Cereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, 1972, p. 301-350.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Outubro 2008**. Disponível em:<[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_200810\\_11.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200810_11.shtm)> Acesso em 2 nov. de 2008.

ISAIA, G. C. Efeito de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: Um estudo de Durabilidade com Vistas à Corrosão da Armadura. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, USP, 1995.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSE, I. Origin of the Pozzolanic Effect of Rice Husks. **Construction and Building Materials**, v.14, 2000, p.419-423.

JACOBS, J.; KREUTZER, R.; SMITH, D.; Rice Burning and Asthma Hospitalizations, Butte Country, California, 1983-1992. **Environmental Health Perspectives**, v.105, 1997, p.980-985.

JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v.57, n. 5, 2004, p. 734-738.

JONH, V. M.; ÂNGULO, S. C. **Metodologia para desenvolvimento de reciclagem de resíduos**. Coletânea Habitare - vol. 4, 2003- Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. cap. 4. p. 8-71.

JOSAPAR. Fluxograma do Arroz. Disponível em:<<http://www.tiojoao.com.br/fluxoarroz/fluxogramaarroz.html>> Acesso em 2 nov. de 2008.

KRISHNANI, K.K; MENG, X.; C. CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, 2008, p.1222–1234.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, 2001, p. 99-104.

KULAKOWSKI, M.P. Contribuição ao estudo de carbonatação em concretos argamassas com adição de sílica ativa. Tese (Doutorado). UFRGS, 2002.

LAKSHMI, U.R, SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v.90, n.2, 2009, p.710-720.

LUXÂN, M. P. Rapide evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v.19, 1989, p. 63-68.

MANE, V.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, 2007, p. 390-400.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. **Agronegócio brasileiro: uma oportunidade de investimentos**. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/portal/page?\\_pageid=33,968707&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,968707&_dad=portal&_schema=PORTAL)>. Acesso em 30 set. 2008.

MARSHALL, W. E.; WADSWORTH, J. I. **Rice Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 2-19.

MATOS, W.O. Estudo de Procedimentos Analíticos para Determinação de Cr(III) e Cr(VI) em Amostras Sólidas. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, SP, 2006.

MAYER, Flávio Dias; CASTELLANELLI, Carlo Alessandro; HOFFMANN, Ronaldo. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: XXVII ENEGEP - Encontro Nacional de Engenharia da Produção, 2007, Foz do Iguaçu - PR. Gestão Ambiental, 2007. p. 1-10.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: XIII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru – SP, 2006. p. 1-11.

MEIR, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review. **Bioresource Technology**, v. 68, 1999, p. 71-77.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais, Ed. Pini, 1<sup>a</sup>. edição, São Paulo, Brasil, 1994.

MORAES, C.A.M.; KIELING, A.G.; PANAZZOLO, D.; BREHM, F.A.; KULAKOWSKI, M. A influência da segregação e caracterização no gerenciamento e valorização de resíduos sólidos industriais. 63<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, Santos, SP, 2008, p. 1801-1809.

MORSELLI, L.; RIVA, A.; RAMPONI, L.; PASSARINI, F. Charecterisation of Incineration Residues for their possible Re-use. University of Bologna, Department of Chimica Industriale e dei Materiali; V. le Risorgimento, 4 40136 Bologna Italy, 2000.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A.K.; SAILENDRANATH MANDAL, S.; DAS, S.K. The sorption of Lead (II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, 2009, p. 1254-1264.

NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTAMI, T. Preparation and properties of SiO<sub>2</sub> from rice hulls. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi**, v. 97, 1989, p. 842-849.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, 2008, 3935–3948

ODA, G.A. Estudo da atividade pozolânica da sílica de cinza de casca de arroz em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, 2003.

OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos; Brasília, INL, 1974.

PANAZZOLO, D. F. Estudo da viabilidade de utilização de agregados artificiais e areia verde de fundição na confecção de blocos de concreto para pavimentação. Trabalho de conclusão do curso de Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS. 2007. 117 p.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERRO, M.V.; MELLADO, A.; ORDONEZ, L.M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cemente and Concret Research**, v.31, 2001, p.277-231.

PARK, S.J.; JANG, Y.S. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI) **Journal of Colloid and Interface Science**, v.249, n.2, 2002, p. 458-463.

PINO, G.A.H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera) PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

PINTO, A.C. Estudo da estabilização por solidificação de metais pesados. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2005.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese (Doutorado). UFRGS, 2006.

PRUDÊNCIO J. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. A. **Cinza da casca de arroz**. Coletânea Habitare - vol. 4, 2003 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. cap. 8. p. 240-261.

PRUDÊNCIO, J. R., SANTOS, S. Estudo comparativo da Pozolanicidade de cinza volante e cinza de casca de arroz. VII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Florianópolis, 1998. p. 879-884.

PRUDÊNCIO, J. R., SANTOS, S. Influência do grau de moagem na pozolanicidade da cinza da casca de arroz. In: Reciclagem e Reutilização de Resíduos como materiais de construção, Workshop, USP – São Paulo, SP, Nov, 1996, p.53-62.

REGO, J. H. S. Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento. Dissertação (Mestrado) UFG, 2001.

REGO, J.H.S. As cinzas de arroz (CCA's) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento. Tese (Doutorado), UNB, 2004.

RIBEIRO, E.M.P. Rizipiscicultura: lucro para o agricultor, ganho para o meio ambiente. Dissertação (Mestrado) UFSC, 2001.

ROCHA, J.; CHERIAF, M. **Aproveitamento de Resíduos na Construção**. Coletânea Habitare - vol. 4, 2003 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. cap. 3. p. 72-93.

RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu. Tese (Doutorado). PUC, Rio de Janeiro, 2004.

ROZAINEE, M.; NGO,S.P.; SALEMA, A.A.; TAN, K.G.; ARIFFIN, M.; ZAINURA, Z.N. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. *Bioresource Technology*, v. 99, 2008, p. 703–713.

RUCATTI, E. G.; KAYSER, V. H. **Produção e Disponibilidade de Arroz por Região Brasileira**. Instituto Riograndense do Arroz. Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

RUOTOLO, L. A. M. ; GUBULIN, J. C. . Reduction of hexavalent chromium using polyaniline films. Effect of film thickness, potential and flow velocity on the reaction rate and polymer stability. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, 2003, p. 1217-1222.

SACILOTO, A.P. Comportamento frente à ação de cloretos de concretos compostos com adições minerais submetidos a diferentes períodos de cura. Dissertação (Mestrado), UFSM, 2004.

SAHA, J.C.; DIKSHIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water, in: **BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water**, Bangladesh, 2001.

SAMANTA, A.K., BASU, J.K., KUNDU, J. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by using low cost adsorbent. **Indian Journal of Environmental Protection**, v.20, 2000, p.754–760.

SANTIAGO, B.H.S.; FRANÇA, G.H.C.; FERNADES, R.; SELVAM, P.V.P. Estudo de viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. *Revista Analytica*, n.17, 2005, p. 52-55.

SANTOS, S. Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFSC, 1997.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado). UFSC, 2006.

SARIN, V., PANT, K.K. Removal of Cr from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, v.97, 2006, p.15–20.

SILVA, C.A.R. Aplicação do conceito de maturidade em concretos com adição de cinza de casca de arroz. Dissertação (Mestrado), UNESP, São Paulo, 2004.

SILVA, V.S. Aderência de chapiscos em concretos estruturais – Melhoria da microestrutura da zona de interface pela adição da sílica de casca de arroz. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, SP, 2004.

SILVA, N.I.W.; CALARGE, L.M.; CHIES, F.; MALLMANN, J.E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, 1999, p. 184-187.

SILVEIRA, A. A; DAL MOLIN, D. C. C. **A influência do tratamento térmico da cinza de casca de arroz na pozolanicidade e na resistência à compressão de argamassas**. In. I SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, Goiânia, ago. 1995. p.15-24.

SILVEIRA, A. A. A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos. Dissertação (Mestrado) – UFRGS, 1996.

SILVEIRA, A.A. Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado. Tese (Doutorado) – UFRGS, 2007.

SOUZA, M.; BATISTA, P. “Rice hull derived silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. **Materials Research**, v. 3, n. 2, 2000, p. 25-30.

SRIVASTANA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Coloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 32, 2008, p. 172-178.

SRIVASTANA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, 2006, p. 257-267.

STROEVEN, P.; BUI, D.D.; VU, D.D.; DONG, A.V. Contributions to sustainable development of cementitious materials, in: Barbosa, N.P, Swamy, R.N. and Lynsdale, C. (editors), **Sustainable Construction Into the Next Millenium: Environmentally Friendly and Innovative Cement Based Materials**, João Pessoa, Brasil, 2000, p.45-66.

STROEVEN, P.; BUI, D.D.; SABUNI, E. Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders. **Fuel**, v. 78, 1999, p. 153-159.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; MA, P.L.; LIANG, S.F; Comparative Study of Hemicelluloses From Rice Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Treatments. **Carbo-hydrate Polymers**, v.42, 2000, p.111-122.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Tese (Doutorado), UNESP, São Paulo, 2006.

TIBONI, R. A utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Use and disposal of municipal wastewater sludge**. Washington: EPA, 1984. (Report n. EPA 625/10-84-003).

WANG, L.; LIN, C. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 39, 2008, p. 367-373

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, 2000, p. 493-513.

WEBER, S.L. Metodologia para obtenção de sílica de elevada reatividade para uso em concreto de alto desempenho a partir do processamento de cinza de casca de arroz. Dissertação (Mestrado), UFSC, 2001.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)