



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

**SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO ADSORVENTE
COMPOSTO POR CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO
ATIVADO, CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO, EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

JOICE BROCHIER SCHNEIDER

São Leopoldo, Agosto de 2012.

JOICE BROCHIER SCHNEIDER

**SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO ADSORVENTE
COMPOSTO POR CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO
ATIVADO, CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO, EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca examinadora: Profa. Dra. Marlova Piva Kulakowski

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

São Leopoldo, Agosto de 2012.

TERMO DE APROVAÇÃO

JOICE BROCHIER SCHNEIDER


“SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMPOSTO POR CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO, CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO, EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND”

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.


Aprovada em 21 de agosto de 2012.



Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm
Orientadora

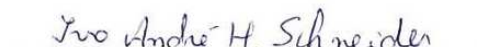


Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak
Coordenador do PPGEC/UNISINOS



Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Coorientador

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider



Profa. Dra. Marlova Piva Kulakowski

Dedico este trabalho à minha amada mãe,
Anira Cherubina Brochier Schneider.

AGRADECIMENTOS

As nossas principais conquistas não são frutos de um trabalho isolado, tão pouco individual, por isto agradeço, primeiramente, ao Grande Espírito por mais esta oportunidade de crescimento.

À Professora Orientadora Dra. Feliciane Andrade Brehm e ao Coorientador Professor Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes, pelo aprendizado, pelas oportunidades, pela paciência e amizade.

À Professora Dra. Marlova Piva Kulakowski, pela valiosa ajuda e cooperação, principalmente quanto à metodologia e auxílio na elaboração de gráficos.

Ao grupo de pesquisa NucMat e todos seus integrantes, que me acolheram durante três anos, compartilhando ideias, bibliografias e conhecimento.

A todos os colegas do Mestrado, em especial à Suzi, que me faz acreditar que todo ser humano pode ser um anjo, e à Elisa e Mariele, pela amizade sincera, o sorriso solto, o companheirismo e compartilhamento. Obrigada por trazerem um colorido lindo à minha vida.

Aos funcionários e bolsistas do Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS: Daia, Maurício, Rodrigo e Felipe, pela preciosa ajuda, boa vontade e alegria, tornando leve o “pesado” trabalho.

À Alini do Laboratório de Caracterização e Valorização de Resíduos da UNISINOS, pelas análises de FRX e todo auxílio ao longo dessa etapa.

Às gurias do Laboratório de Geoquímica da UNISINOS: Jalir e Elis, por todo apoio e amizade.

À bolsista Clarissa Facco e Nicole Zagonel, pelas pesquisas, árduas moagens e auxílio nas interpretações de DRX.

À bolsista Nicole Zagonel, pela parceria, amizade, dedicação, interesse e apoio a realização deste trabalho.

À Empresa Projeconsult Engenharia Ltda. e Fapergs pelo incentivo financeiro.

À Empresa Projeconsult Engenharia Ltda., em especial ao Professor Ms. Marce' Caetano, por todo apoio e atenção durante a realização deste trabalho.

À Cynthia, pela luz, inspiração e meticulosa revisão textual.

À Daia por toda ajuda “urgente”, pela parceria e pelo tesouro de amiga que é.

À minha amada mãe, meu exemplo de força, garra e criatividade.

Ao meu amado pai, por me ensinar os quatro pilares: honra, respeito, amor e humor.

Ao meu esposo, amigo e companheiro Rômulo, onde busquei força, alegria e amor para seguir em frente. Sempre me apoiando. Amo-te!!

E por fim, a todos que contribuíram para este trabalho, pelo carinho e por sempre acreditarem nesta conquista.

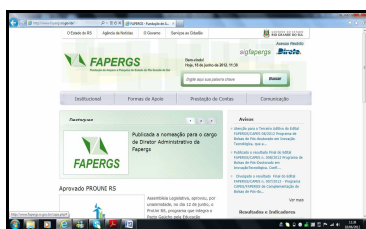
FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

A realização desta pesquisa só foi possível com o apoio dos seguintes financiadores:



Projeconsult Engenharia Ltda.

Bolsa de estudo - Projeto de Pesquisa Projeconsult Pós Graduação Stricto Sensu.



Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul.

Bolsa para o Desenvolvimento Tecnológico e Industrial – DTI 3.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
RESUMO	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUÇÃO	18
1.1 JUSTIFICATIVA.....	19
1.2 OBJETIVOS	21
1.2.1 Objetivo Geral.....	21
1.2.2 Objetivos Específicos.....	21
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	22
1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
2.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO	26
2.1.1 Adsorção	31
2.2 CARVÃO ATIVADO (CA).....	32
2.3 CASCA DE ARROZ E CINZA DE CASCA DE ARROZ.....	33
2.3.1 Casca de Arroz	34
2.3.2 Cinza de Casca de Arroz (CCA)	38
2.4 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO (S/S) DE CONTAMINANTES.....	46
2.5 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	1
3.1 CCA/CA CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO.....	57
3.1.1 Segregação da CCA	58
3.1.2 Coleta do Resíduo	59
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	60
3.2.1 Concentração de BTEX e Hidrocarbonetos Totais (TPH)	60
3.2.2. Análise Química – Fluorescência de Raio-X (FRX).....	60
3.2.3 Composição Mineralógica - Difração de Raio-X (DRX).....	60
3.2.4 Determinação da Massa Específica.....	61
3.3 CONFECÇÃO DAS ARGAMASSAS	62
3.3.1 Cimento	62
3.3.2 Areia Natural.....	63
3.3.3 Adsorventes CA <i>in natura</i> e CCA/CA <i>in natura</i>	63

3.3.4 Preparação das Argamassas	64
3.4 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO.....	66
3.4.1 Índice de Consistência.....	66
3.4.2 Evolução da Temperatura Semi-adiabática de Hidratação.....	66
3.4.3 Penetração de Cone	68
3.4.4 Tempo de Pega.....	69
3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MECÂNICA NO ESTADO ENDURECIDO	70
3.5.1 Caracterização dos Produtos de Hidratação	72
3.5.2 Resistência à Tração na Flexão e à Compressão.....	73
3.5.3 Caracterização Ambiental	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	1
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO CCA/CA CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS, CCA SEGREGADA, CA <i>IN NATURA</i> E CCA/CA <i>IN NATURA</i>	74
4.1.1 Concentração de BTEX e Hidrocarbonetos Totais (TPH)	74
4.1.2. Caracterização Química – Fluorescência de Raio-X (FRX)	74
4.1.3 Composição Mineralógica - Difração de Raio-X (DRX).....	77
4.1.4 Granulometria	79
4.2 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO.....	83
4.2.1 Índice de Consistência.....	83
4.2.2 Evolução da Temperatura Semi-adiabática.....	84
4.2.3 Penetração de Cone	86
4.2.4 Tempo de Pega.....	87
4.3 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO.....	89
4.3.1 DRX	89
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	93
4.3.3 Resistência à Tração na Flexão e Compressão.....	97
4.3.4 Caracterização Ambiental	100
5 CONCLUSÃO	1
5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	105
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	1

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do BTEX.	28
Tabela 2 - Limites de Potabilidade dos compostos BTEX.	29
Tabela 3 - Produção mundial de arroz beneficiado.	34
Tabela 4 - Produção de arroz e de casca de arroz, safra 2011.	35
Tabela 5 - Trabalhos com aplicação de CCA em concretos.	41
Tabela 6 - Ensaio realizados para avaliação das propriedades de concreto com emprego de CCA queimada sem controle de temperatura, com e sem moagem.	42
Tabela 7 - Nomenclatura e frações retidas nas peneiras.	44
Tabela 8 - Principais reações de hidratação do cimento Portland.	48
Tabela 9 - Argamassas confeccionadas.	56
Tabela 10 - Caracterização química e física do cimento.	62
Tabela 11 - Dosagem de material utilizado na confecção das argamassas.	66
Tabela 12 - BTEX e TPH DRO, TPH GRO, TPH TOTAL no resíduo.	74
Tabela 13 - Resultados de FRX da CCA, CA <i>in natura</i> , CCA/CA <i>in natura</i> e resíduo.	75
Tabela 14 - Composição química CCA.	75
Tabela 15 - Composições químicas de CA comerciais.	76
Tabela 16 - Índices de consistência das argamassas.	83
Tabela 17 – Tempo de evolução da temperatura das reações de hidratação e a respectiva temperatura, das argamassas.	84
Tabela 18 - Início e fim de pega- Cimento CP V-ARI Estrutura Cauê.	86
Tabela 19 - Resultados penetração de cone.	86
Tabela 20 - Tempos de início e fim de pega das argamassas confeccionadas.	87
Tabela 21 - Compostos encontrados em cada idade, para cada argamassa confeccionada.	92
Tabela 22 - Picos encontrados nos espectogramas de infravermelho.	95
Tabela 23 - Absorção característica de hidrocarbonetos aromáticos.	96

Tabela 24 - Análise do lixiviado.....	100
Tabela 25 - BTEX e TPH DRO/GRO/TOTAL no lixiviado.....	100
Tabela 26 - Análise do solubilizado.	101
Tabela 27 - BTEX e TPH DRO/GRO/TOTAL no solubilizado.	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo produtivo no qual o presente trabalho está inserido.....	20
Figura 2 - Estrutura da revisão bibliográfica.	25
Figura 3 - Sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos utilizando filtros para adsorção composto por recheio de CCA e CA, da Empresa Projeconsult Engenharia Ltda.	31
Figura 4 - Diferença entre adsorção e absorção.	31
Figura 5 - Produção de arroz no Brasil, por região.	35
Figura 6 - Cadeia de produção da CCA.....	38
Figura 7 - Aplicações da cinza de casca de arroz.	39
Figura 8 - Etapas de caracterização de resíduos de acordo com Normas Brasileiras.....	54
Figura 9 - Etapas metodológicas utilizadas nesse trabalho.	56
Figura 10 - Filtros.	57
Figura 11 - Mistura do adsorvente.....	58
Figura 12 - Disposição da CCA/CA nos filtros.....	58
Figura 13 - Coleta do resíduo.	59
Figura 14 - Misturador mecânico.	65
Figura 15 - Equipamento de medida da temperatura.....	67
Figura 16 - Início e fim da evolução da temperatura de hidratação.	67
Figura 17 - Argamassas preparadas mantidas na sala climatizada.....	68
Figura 18 - Ensaio de penetração de cone.	69
Figura 19 - Amostras para ensaio de início e fim de pega.	69
Figura 20 - Haste de penetração.	70
Figura 21 - Corpos de prova moldados, na sala climatizada.....	71
Figura 22 - Corpos de prova imersos em acetona.	71
Figura 23 - Corpos de prova da resistência à tração na flexão e à compressão.....	72

Figura 24 - Difratoograma CA <i>in natura</i>	77
Figura 25 - Difratoogramas CAC1, CAC2 e CAC3.....	77
Figura 26 - Difratoograma CCA Segregada.....	78
Figura 27 - Difratoograma CCA/CA <i>in natura</i>	78
Figura 28 - Difratoograma do resíduo gerado após técnica de adsorção.....	79
Figura 29 - Distribuição granulométrica da CCA segregada.	80
Figura 30 - Distribuição granulométrica do CA <i>in natura</i>	80
Figura 31 - Distribuição granulométrica da CCA/CA <i>in natura</i>	81
Figura 32 - Distribuição granulométrica da Areia Natural.....	81
Figura 33 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanho de partículas.	82
Figura 34 - Evolução da temperatura das reações de hidratação das argamassas, ao longo do tempo.	85
Figura 35 - Difratoogramas REFERÊNCIA.....	89
Figura 36 - Difratoogramas RESÍDUO 10%.....	90
Figura 37 - Difratoogramas RESÍDUO 30%.....	91
Figura 38 - Difratoogramas CCA/CA 30%.	91
Figura 39 - Difratoogramas CA 30%.	92
Figura 40 - Espectros argamassa RESÍDUO 30% 21 dias e 7 horas.....	93
Figura 41 - Espectro argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%.	94
Figura 42 - Espectros argamassas CCA/CA 30% e CA 30%.....	95
Figura 43 - Espectro benzeno.	96
Figura 44 - Resistência à tração na flexão.....	98
Figura 45 - Resistência à compressão.....	98

RESUMO

SCHNEIDER, Joice Brochier. **Solidificação/estabilização do adsorvente composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado, contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland.** São Leopoldo, 2012. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo, 2012.

A ideia de se transformar resíduos em matéria prima tem produzido esforços no sentido de estudá-los e qualificá-los, já que o aproveitamento integral de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna, principalmente pela crescente escassez de recursos naturais não renováveis e a necessidade de preservação e recuperação do meio ambiente. O resíduo cinza de casca de arroz (CCA), resultante da queima da casca de arroz para geração de energia, vem sendo utilizado em diversos ramos industriais. Destaca-se sua aplicação na construção civil e também como material adsorvente. A CCA utilizada neste trabalho está misturada com carvão ativado (CA). Esta mistura é proveniente de filtros de adsorção de sistemas de remediação de áreas degradadas com hidrocarbonetos de petróleo. Com isto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a solidificação/estabilização de hidrocarbonetos de petróleo, em especial, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), contidos no adsorvente composto por CCA e CA, em matriz de cimento Portland. Para tal, foram confeccionadas argamassas com substituição do agregado natural, em volume, pelos seguintes materiais: resíduo, nos teores de 10% e 30%, adsorvente CCA/CA *in natura* no teor de 30% e adsorvente CA *in natura*, também no teor de 30%. Essas argamassas foram caracterizadas ambientalmente, através dos ensaios descritos nas Normas Brasileiras. Analisou-se também a influência dessa substituição, através da determinação de propriedades no estado fresco (evolução da temperatura semi-adiabática de hidratação, penetração de cone e tempo de pega), de propriedades mecânicas (resistência à tração na flexão e à compressão) e caracterização dos produtos de hidratação através das técnicas de difração de Raio-X e espectroscopia de infravermelho. A argamassa RESÍDUO 10% atingiu a maior temperatura e menor tempo entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação. Já a argamassa RESÍDUO 30%, ao contrário, apresentou o maior tempo, fato justificado pela ação do óleo, presente no resíduo incorporado, que impediu, em parte, a passagem da água, retardando o processo de hidratação. Todas as argamassas, em relação a REFERÊNCIA, apresentaram menor consistência, na penetração de cone, e menor tempo de início e fim de pega. Resultados estes que corroboram, para as argamassas RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30% com a evolução da temperatura semi-adiabática da temperatura. A incorporação do resíduo não interferiu na formação dos compostos de hidratação do cimento, porém, a hidratação, conforme os resultados obtidos na evolução da temperatura semi-adiabática, ocorreu mais lentamente com a substituição de 30% da areia natural pelo resíduo. Os resultados da espectroscopia de infravermelho sugerem a presença BTEX nas argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%. Carbonatos e silicatos também foram identificados em todas as argamassas. Quanto aos resultados de resistência mecânica, observou-se, na resistência à tração na flexão, que a diferença entre o maior e menor desempenho, entre as argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%, foi de 8,9% e 5,6% para 7 e 21 dias, respectivamente. Já na resistência à compressão, aos 7 dias, os resultados obtidos das argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% foram superiores ao de REFERÊNCIA. Aos 21 dias, a REFERÊNCIA apresentou o melhor desempenho, 31,7% e 52,5% superior à argamassa RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, respectivamente. Com os resultados de resistência mecânica obtidos, não foi possível avaliar a melhoria de desempenho com relação

à idade. Porém, observou-se que a contaminação presente contribuiu para a resistência das argamassas, quando comparadas a CCA/CA 30%. Logo, sugere-se que a presença do contaminante possivelmente contribuiu quanto à aderência entre as partículas da mistura. Na caracterização ambiental, as argamassas confeccionadas foram classificadas como Classe II A, resíduo não perigoso, não inerte. A análise do extrato lixiviado e solubilizado das argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10% não identificou a presença de hidrocarbonetos de petróleo. Estes resultados, associados à espectroscopia de infravermelho, às propriedades mecânicas bem como ao odor característico dos corpos de prova, confirmam a s/s do contaminante na matriz de cimento Portland. Este resultado positivo representa um avanço na busca da viabilidade de se empregar o resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, direta ou indiretamente, para algum fim comercial.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz. Carvão ativado. Hidrocarbonetos de petróleo. Estabilização/solidificação.

ABSTRACT

SCHNEIDER, Joice Brochier. **Solidificação/estabilização do adsorvente composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado, contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland.** São Leopoldo, 2012. 126 f. Dissertation (Master in Civil Engineering) – Graduation Program in Civil Engineering, Unisinos, São Leopoldo, 2012.

The idea of turning waste into raw material has made efforts to study them and qualify them as the full utilization of waste is an increasing need in modern industry, mainly by increasing scarcity of non-renewable natural resources and need for preservation and restoration of the environment. The residue of rice husk ash (RHA), resulting from the burning of rice husk for power generation, has been used in various industries. We highlight its application in construction and as adsorbent material. The CCA used in this work is mixed with activated carbon (AC). This mixture is from adsorption filter remediation systems of degraded with petroleum hydrocarbons. With this, the objective of this study was to evaluate the solidification / stabilization of petroleum hydrocarbons, in particular benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), composed of adsorbent contained in CCA and CA, in Portland cement matrix. To this end, mortars were prepared with substitution of natural aggregate, by volume, of the following materials: residue, content of 10% and 30%, adsorbent CCA / CA in natura content of 30% and CA adsorbent in nature, also the content 30%. These environmentally mortars were characterized by the tests described in the Brazilian Standards. It was also analyzed the influence of substitution by determining the properties in the fresh state (temperature evolution semi-adiabatic hydration, penetration cone and setting time), mechanical properties (tensile strength in bending and compression), and characterization of the hydration products through the techniques of X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The mortar RESIDUE 10% reached the highest temperature and shortest time between the beginning and end of the temperature due to hydration. Already 30% RESIDUE mortar, instead, showed the greatest time, which may be explained by the action of the oil present in the residue incorporated, which prevented partly the passage of water, slowing the hydration process. All mortars, for the reference, showed less consistency, cone penetration, and shorter start and end of the handle. These results corroborate that, for mortars RESIDUE 10% CCA / CA 30% CA and 30% with the temperature evolution of the semi-adiabatic temperature. The incorporation of the residue did not affect the formation of the compounds of the cement hydration, however, hydration, as the results in the evolution of semi-adiabatic temperature, was slower by replacing 30% of the natural sand residue. The results of infrared spectroscopy suggests the presence BTEX in mortars RESIDUE RESIDUE 30% and 10%. Silicates and carbonates have also been identified in all mortars. Regarding the results of mechanical strength was observed in tensile strength in bending, the difference between the highest and lowest performance among REFERENCE mortars, 10% Residue and Residue 30%, was 8.9% and 5 6% for 7 and 21 days, respectively. In the compressive strength after 7 days, the results of mortar RESIDUE RESIDUE 10% and 30% were higher than the reference. At 21 days, the REFERENCE showed the best performance, 31.7% and 52.5% higher than the mortar WASTE WASTE 30% and 10%, respectively. With the results obtained from mechanical strength, it was not possible to evaluate the performance improvement with respect to age. However, it was observed that this contributed to the contamination resistance of mortars, compared to CCA / CA 30%. Therefore, it is suggested that the presence of the contaminant as possibly contributing to adhesion between the particles of the mixture. In characterizing environmental mortars made were classified as Class II, non-hazardous waste, not inert. The analysis of the extract solubilized and leached mortar WASTE WASTE 30% and 10% failed

to identify the presence of petroleum hydrocarbons. These results, combined with the infrared spectroscopy, the mechanical properties and the odor of the specimens, confirm / s of the contaminant in the matrix of Portland cement. This result represents a breakthrough in the search for feasibility of employing the waste CCA/CA contaminated with petroleum hydrocarbons, directly or indirectly, for any commercial purpose.

Keywords: rice husk ash. Activated charcoal. Petroleum hydrocarbons. Stabilization / solidification.

1. INTRODUÇÃO

O agronegócio brasileiro foi impulsionado com o desenvolvimento da Ciência e Tecnologia, entre as décadas de 1970 e 1990, proporcionando o domínio de regiões antes consideradas impróprias para a agropecuária (LOURENÇO e LIMA, 2009). Como reflexo desse crescimento, houve uma maior oferta de produtos, desencadeando também a geração de 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 crescente escassez de recursos naturais não renováveis, e à necessidade de preservação e recuperação do meio ambiente.

O Brasil produz anualmente cerca de 13 milhões de toneladas de arroz. Sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro (IBGE, 2012). No beneficiamento do arroz são geradas cerca de 2,86 milhões de toneladas anuais de casca de arroz (TOLMASQUIM, 2003; IBGE, 2012), e este resíduo vem sendo empregado como fonte renovável de energia (CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008).

O aproveitamento da casca do arroz como biomassa é extremamente vantajoso, pois além de substituir combustíveis de fontes não renováveis, provoca menos danos à natureza, em virtude da não emissão de gás metano resultante de sua decomposição (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006; MAYER; CASTELLANELLI; HOFFMANN, 2007). Porém, proveniente de sua queima, originam-se cerca de 500.000 toneladas anuais do resíduo cinza de casca de arroz (CCA) (TOLMASQUIM, 2003; IBGE, 2012).

Embora classificadas como um resíduo não-perigoso, conforme ABNT NBR 10004:2004, essas cinzas representam um problema para as empresas que as produzem, principalmente em função do elevado volume de material gerado para disposição final. Percebe-se a necessidade de incorporação de sistemas de gestão, voltados para um desenvolvimento ambiental sustentável fazendo com que esse resíduo retorne ao processo produtivo.

A empresa Projeconsult Engenharia Ltda, inserida neste contexto, aprovou em 2010 o projeto “Sistemas de Remediação de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos utilizando Filtros para Adsorção composto por recheio de Cinza de Casca de Arroz”, na chamada pública Inova Pequena Empresa RS. O objetivo do projeto foi desenvolver um novo

produto para utilização como meio adsorvente em sistemas de remediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. O sistema da empresa utilizava como material adsorvente, em seus filtros, carvão ativado de casca de coco. A obtenção deste adsorvente, mesmo a partir de um resíduo, é onerosa, devido às altas temperaturas empregadas (CRUZ JÚNIOR, 2010). Como reflexo, seu custo é elevado. Além disso, no processo de produção convencional, envolvendo ativação física a elevada temperatura e pressão, sob condições controladas, há desperdício de matéria prima e energia (SANTIAGO et al., 2005), bem como emissão de gases de efeito estufa (GEE) (CRUZ JÚNIOR, 2010). A CCA foi então utilizada em substituição parcial do carvão ativado até então empregado. A Projeconsult viabilizou a utilização deste resíduo industrial como um adsorvente de baixo custo, mantendo a eficiência do sistema. Além de reduzir o problema de destinação, o uso da CCA substituindo parte do carvão ativado contribui para a redução dos impactos ambientais causados pela obtenção deste material.

O presente trabalho está inserido neste projeto maior. O resíduo resultante deste processo, composto por CCA e CA contaminados com hidrocarbonetos de petróleo é o objeto deste estudo. Busca-se avaliar a estabilização/solidificação (*s/s – stabilization/solidification*) de BTEX, contidos nesse resíduo oriundo da remediação do passivo ambiental, em matriz de cimento Portland.

1.1 JUSTIFICATIVA

A crescente necessidade de se tomar caminhos que venham ao encontro da preservação do meio ambiente faz com que, respeitando as exigências de legislação, as empresas se utilizem de considerações e de ferramentas que atendam essa necessidade (ANNES, 2005).

Dentro deste contexto, o uso do resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, prolonga o uso de materiais que seriam descartados, e, conseqüentemente, o ciclo produtivo ao qual o presente trabalho encontra-se inserido, apresentado na Figura 1.

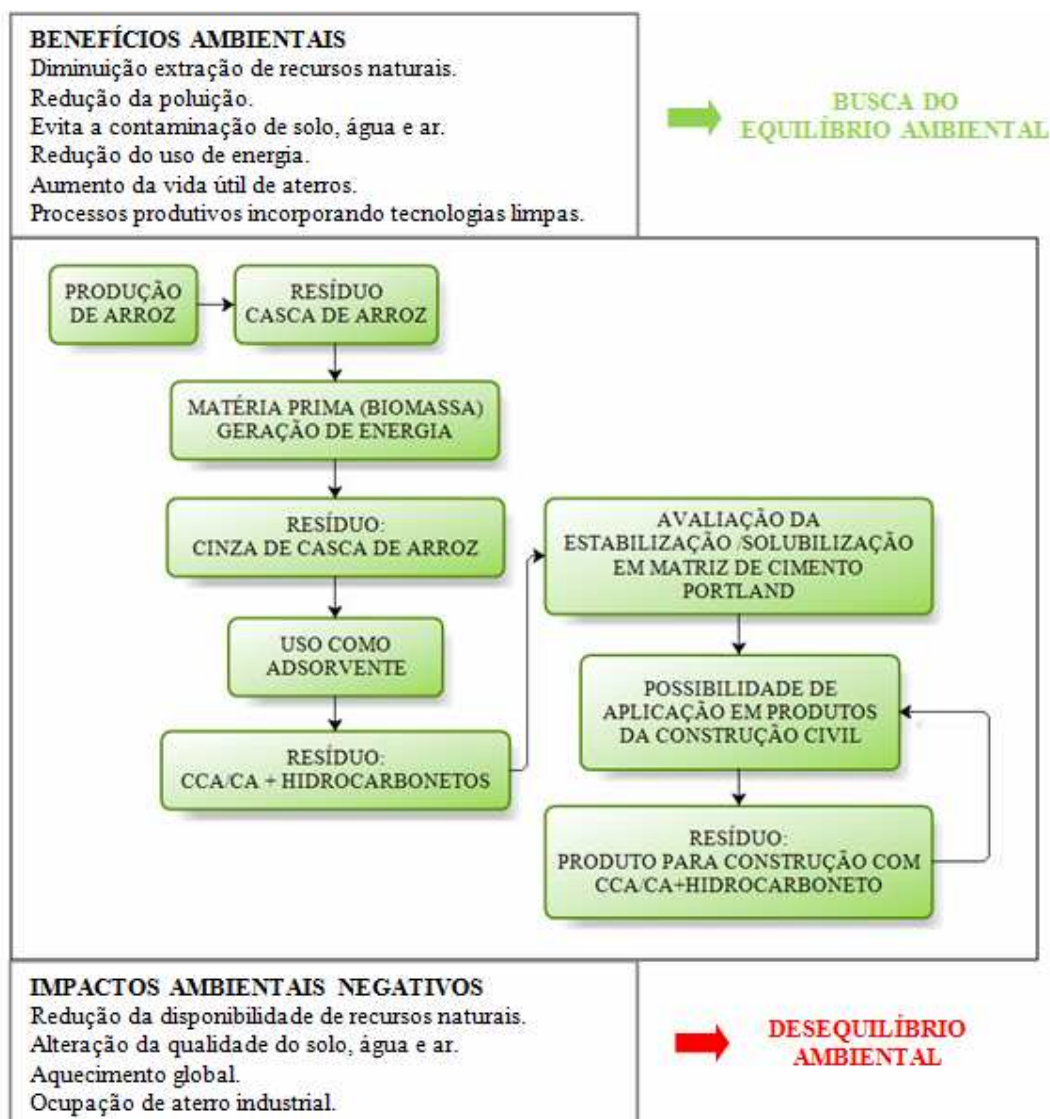


Figura 1 - Ciclo produtivo no qual o presente trabalho está inserido.

A Figura 1 mostra que os resíduos gerados foram inseridos novamente no processo produtivo, o que lhes agrega valor econômico, bem como geração de benefícios ambientais. Esses benefícios são responsáveis pela busca do equilíbrio ecológico na cadeia produtiva em questão, pois recursos naturais deixarão de ser extraídos, reduz-se o uso de energia, diminui-se a quantidade de resíduo no meio ambiente, e aumenta-se a vida útil de aterros. Na Figura 1 também são apresentados os impactos ambientais negativos oriundos desta cadeia, caso tais resíduos não fossem incorporados novamente ao processo, como: aquecimento global, redução da disponibilidade de recursos naturais, alteração da qualidade do solo, água e ar, além da ocupação de aterros industriais. O resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo necessita de disposição em aterro para resíduos perigosos.

Pesquisas aplicam a CCA, com ou sem algum tipo de beneficiamento, ou na construção civil, ou como adsorvente. A presente pesquisa visou ampliar este uso, prolongando o ciclo de vida do material. Após sua utilização como material adsorvente, em conjunto com o CA, avaliou-se sua s/s em matriz de cimento Portland, para futura aplicação em produtos da construção civil. Esta tecnologia conduz, conseqüentemente, a um menor impacto ao meio ambiente, como já citado, garantindo, de forma efetiva, um desenvolvimento mais sustentável. Essa proatividade está relacionada à ação desenvolvida, em parceria com a Empresa Projeconsult Ltda., no presente estudo, no sentido de minimizar o impacto ambiental negativo causado pelas atividades da empresa, avançando em ações que vão além das exigências legais. Essa iniciativa também representa uma forma de auto-regulação empresarial, uma vez que empreende e dissemina uma prática ambiental que promove uma maior responsabilidade frente às questões ambientais, marcando um novo contexto de participação do empresariado rumo à consciência e às responsabilidades ambientais, além de adequar os princípios da sustentabilidade à realidade do mercado em que a empresa está inserida (SANCHEZ, 2000).

Segundo Anne (2005), os produtos industriais devem ser compatíveis com o Meio Ambiente para que sejam aceitos nos mercados interno e externo. Daí a necessidade de busca de novas tecnologias e de um emprego cada vez mais eficiente dos recursos, adotando soluções que reduzam o consumo de energia e de matéria-prima não renovável.

Tais atitudes não só propiciam um desenvolvimento mais sustentável, como também tornam possível um produto final de menor custo, tanto para a empresa, quanto para o cliente.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar técnica e ambientalmente a incorporação do adsorvente composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado, contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland.

1.2.2 Objetivos específicos

➤ Caracterizar o resíduo composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado contaminado com hidrocarbonetos de petróleo;

- Analisar as propriedades no estado fresco de argamassas com e sem resíduo, tais como: evolução do calor de hidratação, penetração de cone e tempo de pega;
- Determinar as características química, física e mecânicas das argamassas no estado endurecido;
- Avaliar a s/s de BTEX inseridos na argamassa.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho está estruturado em cinco capítulos.

No presente capítulo apresenta-se a introdução, definem-se os objetivos, geral e específicos, delimita-se o tema, e justifica-se a realização deste trabalho.

O capítulo dois é dedicado à revisão bibliográfica, abrangendo contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, carvão ativado, casca de arroz e cinza de casca de arroz. A s/s de contaminantes e caracterização ambiental também foram abordados neste capítulo.

Os materiais e métodos, utilizados nesse trabalho, foram descritos no capítulo três, onde foi detalhada a estratégia e o delineamento da pesquisa experimental.

No capítulo quatro são apresentados os resultados da dissertação, bem como suas discussões.

No capítulo cinco foram apresentadas as considerações finais e indicações para futuros trabalhos.

1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

O planejamento inicial, a partir da qualificação, consistia em adicionar o resíduo em pasta de cimento. Inicialmente foi realizado um estudo prévio de adição de diferentes teores do resíduo, 5%, 10%, 20% e 30% em pasta de cimento. Para a confecção das pastas, foi adotada a Norma NM 43:2002 – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal. Na determinação da consistência houve variação entre os resultados. Quando a massa de água necessária para obter a consistência normal estipulada pela norma (6 ± 1 mm) era alcançada, para um determinado teor de adição do resíduo, repetia-se o ensaio com a mesma massa de água e o mesmo teor de adição, resultando em uma consistência diferente e fora dos valores especificados pela norma. Possivelmente, a granulometria superior do resíduo, em relação ao cimento, interferiu na determinação da consistência. Foram várias tentativas, sem resultado positivo. Com isso, uma quantidade grande do resíduo disponível para a realização

da presente pesquisa foi consumida. Como resultado disso, a metodologia foi modificada, o que, conseqüentemente, atrasou o programa experimental, além de limitar a quantidade de resíduo para a realização dos ensaios necessários previstos na metodologia readequada.

Cabe ressaltar a inviabilidade de uma nova coleta de resíduo, pois seria preciso aguardar até saturação dos adsorventes utilizados nos sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, da Empresa Projeconsult Ltda. Adsorventes estes que foram substituídos quando da coleta do resíduo para realização desta pesquisa. Isso acarretaria na não conclusão do trabalho dentro do prazo regulamentado.

Partiu-se então para a incorporação do resíduo em argamassas. As limitações da pesquisa foram traçadas a partir da definição do objeto de estudo e objetivos. São vários os fatores que influenciam a s/s de contaminantes por processo à base de cimento Portland, dentre eles: teor de água, quantidade de resíduo e incompatibilidade entre agente encapsulante/resíduo. Também são vários os fatores que agem sobre as propriedades de materiais a base de cimento, quando incorporando resíduos, tais como: tipo de cimento, relação água/aglomerante, teor de substituição, adensamento e a cura. Tendo em vista a impossibilidade de avaliação do grau de influência de cada fator, seja por tempo e por quantidade reduzida de resíduo disponível como observado anteriormente, fez-se necessário estabelecer os limites do programa experimental a ser desenvolvido, considerando assim as seguintes variáveis:

- Tipo de cimento: como o objetivo geral da pesquisa é avaliar técnica e ambientalmente a incorporação do resíduo, contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland, decidiu-se trabalhar com cimento tipo CPV-ARI, pois apresenta maior quantidade de clínquer, ou seja, menor quantidade de qualquer tipo de adição. Além disso, em relação há outros tipos de cimento disponíveis no mercado, o CPV-ARI adquire as principais resistências até o sétimo dia, fator importante considerando o atraso no programa experimental.

- Substituição: também considerando o objetivo geral, optou-se por substituir a areia natural pelo resíduo, para que o teor de cimento não fosse alterado.

- Teor de substituição: os percentuais de substituição adotados nesta pesquisa basearam-se em estudos já existentes, de substituição de cimento por CCA ou cimento por CA.

- Cura: os procedimentos de cura que foram adotados são baseados nas especificações da Norma ABNT NBR 13279:2005.

- Idade de ensaio: em função do atraso no programa experimental pela necessidade de modificação da metodologia, a idade máxima adotada para a realização de ensaios como DRX, resistência mecânica e caracterização ambiental, para fechamento da parte experimental, foi de 21 dias.

- Índice de consistência: o resultado obtido na determinação do índice de consistência, conforme ABNT NBR 13276:2005, item 5.2.2.1, da argamassa REFERÊNCIA, considerando um intervalo de ± 5 mm, foi adotado para a confecção de todas as argamassas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O referencial teórico inicia com uma explanação sobre a problemática da contaminação ambiental por hidrocarbonetos de petróleo, sobretudo em postos de combustíveis. Iniciou-se com este tópico, para revelar a importância de se remediar tal contaminação, e expor o contexto onde o resíduo, objeto deste estudo, está inserido, já que é oriundo de sistema de remediação empregado nessas áreas. Logo após, uma breve explicação sobre adsorção é realizada, em virtude da natureza do emprego da CCA antes do presente estudo.

A seguir é abordado o carvão ativado, adsorvente usualmente utilizado pelas empresas que tratam dos efluentes líquidos em seus sistemas de remediação, em áreas contaminadas por tais hidrocarbonetos.

Como o resíduo utilizado nesta pesquisa é o adsorvente formado por CCA e CA, é realizada uma revisão sobre a origem da CCA, a casca de arroz, quando utilizada como fonte renovável de energia. Posteriormente, realiza-se uma abordagem sobre a CCA, suas características e aplicações, principalmente na construção civil como filler e substituto de cimento e, em saneamento ambiental, como adsorvente.

Esse também tem como foco a s/s de contaminantes e a caracterização ambiental, igualmente de interesse deste estudo.

A divisão dos tópicos da revisão bibliográfica é apresentada na Figura 2.

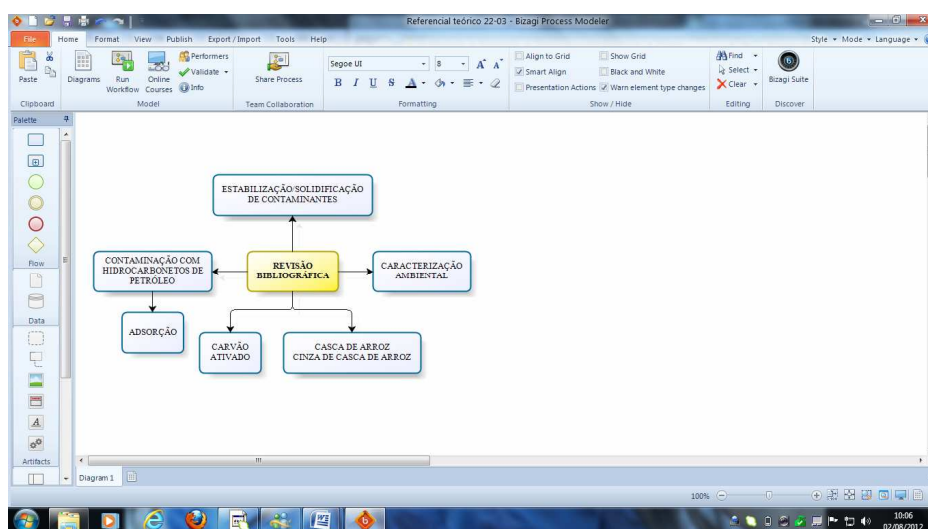


Figura 2 - Estrutura da revisão bibliográfica.

2.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Uma das fontes mais comuns de contaminação das águas subterrâneas por petróleo e seus derivados deve-se a pequenos e contínuos vazamentos de combustíveis em postos de distribuição (WATTS et al., 2000). Estes vazamentos podem ser ocasionados por falhas na estrutura, corrosão ou até instalações inadequadas em tanques ou tubulações de armazenamento destes combustíveis (CORSEUIL, 1997). Porém, a utilização de tanques cuja vida útil já foi ultrapassada, na maioria dos casos, é a causa desses vazamentos (CORSEUIL, 1997).

O petróleo e seus derivados são amplamente utilizados na indústria e no transporte. Conforme Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível 2012 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2012), em comparação a 2010, o volume de petróleo produzido no mundo em 2011 aumentou 1,3%, totalizando 83.576 mil barris/dia. O Brasil alcançou a 13ª posição entre os maiores produtores mundiais, aumentando em 2,6% sua produção em 2011, atingindo 2193 milhões barris/dia.

Além da alta na produtividade em 2011, o Brasil também apresentou alta de 0,9% no consumo deste combustível, totalizando 2653 mil barris/dia. A produção de derivados de petróleo no Brasil atingiu um volume de 113.003.867 m³, dos quais o óleo diesel teve participação de 37,6%, equivalente a 42.530.305 m³, e a gasolina A de 21,6%, num volume total de 24.438.510 m³ (ANP, 2012). Em consequência, também houve aumento de 1,8% no número de postos revendedores em 2011, totalizando 39.027 postos revendedores. Deste total, 20,6% se encontram instalados na região Sul, sendo 8% no Rio Grande do Sul, num total de 3.121 postos revendedores de combustíveis (ANP, 2012).

Dada esta alta demanda, a indústria de petróleo é potencial candidata a provocar grandes impactos sobre o solo e recursos aquáticos, visto que tanto para a produção, manuseio, transporte e distribuição são utilizados tanques de armazenamento, que são suscetíveis a vazamentos e acidentes. Vazamentos desse tipo podem comprometer a qualidade dos mananciais e até o uso para o abastecimento público (MINDRISZ, 2006).

Uma emissão contínua de poluentes a partir de uma fonte pontual, como os tanques de combustíveis enterrados, pode desenvolver plumas de águas poluídas na direção de fluxo de água, contaminando, portanto, todo o volume do aquífero (BAIRD, 2002).

Os hidrocarbonetos de petróleo são poluentes hidrofóbicos e menos densos que a água, formando uma massa que flutua sobre a parte superior do lençol freático, que pode ser denominada como fase livre. A gasolina se dissolve parcialmente quando em contato com a água subterrânea. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, denominados BTEX, são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água, logo, são os primeiros a atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992). Estes compostos também estão presentes no óleo diesel.

Os hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH - termo usado para descrever uma grande família de várias centenas de compostos químicos originados do refino do petróleo cru (PATNAIK, 1996) - podem ser divididos em TPH DRO, que indicam hidrocarbonetos na faixa do diesel, extraíveis, com 9 a 28 carbonos e TPH GRO, que indicam hidrocarbonetos na faixa da gasolina, voláteis, com 2 a 9 carbonos.

Conforme a *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2012) o benzeno é um hidrocarboneto aromático naturalmente encontrado em produtos petrolíferos, por exemplo, no óleo cru ou gasolina, em uma concentração típica de 1-2%, em volume. É um líquido altamente inflamável, incolor e volátil. Considerado cancerígeno, mutagênico (podendo causar alterações genéticas hereditárias), irritante e tóxico. Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida, ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias, provoca irritação ocular grave e irritação cutânea, pode causar danos nos pulmões se ingerido (MERCK, 2011). Assim como outros solventes, também pode causar distúrbios de memória de curto prazo, raciocínio e dificuldades na resolução de problemas, execução de tarefas viso-construtivas ou verbais e habilidades de planejar (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006). É pouco solúvel em água, mas miscível com a maior parte dos solventes orgânicos. Enquanto o padrão de potabilidade do benzeno, conforme Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde é de 5 µg/L, em qualquer vazamento, as concentrações deste composto tóxico chegam a valores três mil vezes superiores a esse. (SILVA, 2004 apud NUNES, 2008).

As principais fontes de emissão de tolueno advêm da volatilização de combustíveis de petróleo, solventes e diluentes, que o tem como base, e pelo escape de automóveis. Como fontes naturais de liberação de tolueno para atmosfera podem-se citar os vulcões, incêndios florestais e petróleo bruto. Exposições a essa substância provocam alteração no sistema nervoso, e, se for excessiva, pode causar efeitos adversos nos rins e fígado (IARC, 1989). Exposições entre 5000 a 30000 ppm em poucos minutos pode levar uma pessoa a um quadro neurológico de alucinações, falta de coordenação motora, tremores,

convulsões e inconsciência, podendo chegar até ao coma (OPS, 1996; AITIO; WADA, 1993 apud MAZZEO, 2009).

O etilbenzeno foi classificado pela IARC (2000) como uma substância possivelmente carcinogênica para humanos, devido aos resultados significativos de carcinogenicidade para animais. Exposições ao Etilbenzeno podem ocasionar irritações nos olhos e nariz, causar vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, dor de cabeça, tontura e falta de coordenação. Frequentemente, em contato com a pele, pode produzir dermatite e ressecamento (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, 2010).

O Xileno é nocivo por inalação, bem como em contato com a pele, provocando irritação cutânea (MERCK, 2011). Sua inalação pode causar hemorragia, inflamação e edema pulmonar, dependendo do grau de exposição. Entretanto, estes sintomas são dificilmente observados, já que exala forte odor em concentrações muito mais baixas do que as necessárias para produzir o edema. A aspiração do líquido pode ocasionar pneumonia química, que pode ser fatal (MEDITEXT, 2000 apud MAZZEO, 2009).

Conforme “Germanwater-polution risk classes”, que são as classes alemãs de risco de poluição de água, o benzeno é considerado um forte contaminante da água (WGK - Classe de águas perigosas: 3), o etilbenzeno, ligeiro contaminante da água (WGK 1), o tolueno e xileno são contaminantes da água (WGK 2) (MERCK, 2011).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas desses componentes.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do BTEX.

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Temperatura de Ignição	555°C	535°C	430°C	540°C
Solubilidade em Água	1,8g/L (20°C)	0,52g/L (20°C)	0,2g/L (20°C)	0,2g/L (25°C)
Ponto de Fusão	5,5°C	-95°C	-95°C	13,3°C
Massa Molar	78,11g/mol	92,14g/mol	106,16g/mol	106,17g/mol
Densidade*	0,88g/cm ³	0,87g/cm ³	0,87g/cm ³	0,86g/cm ³
Ponto de Ebulição**	80,1°C	110,6°C	136°C	138,4°C
Pressão de Vapor*	101 hPa	29 hPa	9,5 hPa	8,7 hPa
Ponto de Inflamação	-11°C	4°C	15°C	27,2°C

Fonte: MERCK, 2011.

* Valores de densidade e pressão de vapor à 20°C.

** Ponto de ebulição para Tolueno, Etilbenzeno e Xileno em pressão da atmosfera ao nível do mar (1013hPa - hectopascal).

Na Tabela 2 são indicados alguns valores de intervenção para águas contaminadas, ou seja, limites de contaminação onde há risco a saúde humana, segundo Portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde.

Tabela 2 - Limites de Potabilidade dos compostos BTEX.

Composto	Limite de potabilidade (mg/L)
Benzeno	0,005
Tolueno	0,17
Etilbenzeno	0,2
Xileno	0,3

Fonte: Ministério da Saúde (2004).

Quando os hidrocarbonetos aromáticos são incorporados na flora e fauna, se ligam ao tecido gorduroso e às moléculas protéicas, sendo transferidos através da cadeia alimentar sem alterações na estrutura, com isso, demais seres podem expor-se à contaminação de hidrocarbonetos derivados do petróleo por ingestão de plantas ou animais que tenham hidrocarbonetos acumulados em seu organismo. Sendo assim, este fato traz muitas implicações ao ecossistema e à saúde pública.

Existem outros prejuízos associados a estas contaminações, como os riscos de incêndios e explosões, em função da presença de combustíveis (estado líquido e gasoso) em garagens, dutos ou galerias. Os impactos causados a população na maioria das vezes são irreversíveis quando levados a queimaduras ou até a morte, podendo ocorrer também intoxicações devido a gases liberados, como monóxido de carbono - CO, provenientes da combustão incompleta dos combustíveis, contaminando o ar (TÁVORA, 2003 apud ROCHA, 2004).

A principal preocupação após vazamento de combustível deve centrar-se em sua detecção, de modo a delimitá-lo à menor área possível, facilitando assim o trabalho de remediação e, em caso de água subterrânea, o menor contato de pessoas utilizando esta água contaminada, para que a saúde dos seres vivos seja preservada, diminuindo os impactos ambientais e os custos de recuperação na área afetada (SILVA, 2002 apud NUNES, 2008).

Com a finalidade de diminuir os acontecimentos de acidentes, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA constituiu a Resolução nº 273/2002 que estipula alguns requisitos a serem tomados pelos setores de combustível, considerando que toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e causadores de acidentes ambientais. Esta lei é considerada uma das mais importantes, pois

discute sobre o licenciamento prévio, construção, instalação, modificação, ampliação e operação dos estabelecimentos. Nela são feitas exigências com a finalidade de evitar potenciais impactos ambientais negativos. É de suma importância que os proprietários dos postos de distribuição de combustíveis sigam esta Resolução, visto que os impactos ambientais negativos vinculados a esta atividade são extremamente danosas ao meio ambiente e a população, e os custos associados com a remediação são altos, podendo, em muitos casos, até fechar os estabelecimentos.

Atualmente, inúmeras pesquisas relacionadas à remediação de áreas atingidas por hidrocarbonetos são realizadas com a finalidade de restaurar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas contaminadas. Vários métodos podem ser empregados para remover hidrocarbonetos de águas contaminadas, incluindo processos químicos, físicos e biológicos, os quais muitas vezes apresentam tecnologias de alto custo.

Em sistemas de tratamento que utilizam filtros com material adsorvente, geralmente emprega-se o carvão ativado (CA). Embora apresente resultados satisfatórios, os custos para a obtenção do CA ainda são muito elevados, em função das altas temperaturas empregadas (CRUZ JÚNIOR, 2010). E, além disso, impactantes ao meio ambiente, devido à emissão de GEE, como já mencionado, e geração de efluentes oriundos de seu processo de obtenção.

O projeto de sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, proposto pela empresa Projeconsult Engenharia Ltda, utiliza filtros para adsorção desses contaminantes composto por recheio de CCA, em substituição parcial ao CA, como já mencionado. Em complementação, esse sistema basicamente funciona da seguinte maneira: a água subterrânea é bombeada, passa por um separador de água e óleo, a água é enviada a reservatórios, é então distribuída nos filtros. Após passagem nos filtros, retorna ao lençol freático. A Figura 3 apresenta o sistema em questão.

A utilização de CCA, em conjunto com o CA, nestes filtros, viabiliza a transformação de um resíduo industrial em coproduto, para sua utilização como um adsorvente de baixo custo, mantendo a eficiência do sistema. Além disso, reduz os impactos ambientais negativos causados pela obtenção do CA e, ao mesmo tempo, os custos despendidos com a compra de CA, que são altos em função exatamente do seu processo de obtenção.



Figura 3 - Sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos utilizando filtros para adsorção composto por recheio de CCA e CA, da Empresa Projeconsult Engenharia Ltda.

2.1.1 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido – fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1980). Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente (MASEL, 1996). Esse fenômeno permite separar tais substâncias dos demais componentes dessas soluções. Normalmente, a quantidade total adsorvida varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar, em certos casos, em até 50%. Como os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior a superfície do sólido por unidade de peso, maior a adsorção, por isso a porosidade dos sólidos adsorventes é fundamental (GOMIDE, 1980). Esse processo diferencia-se da absorção, pois na adsorção as substâncias (moléculas ou íons) ficam retidas (fixadas) na superfície do sólido, por interações químicas e físicas, o que não ocorre na absorção, onde uma substância penetra no volume de outra (Figura 4).

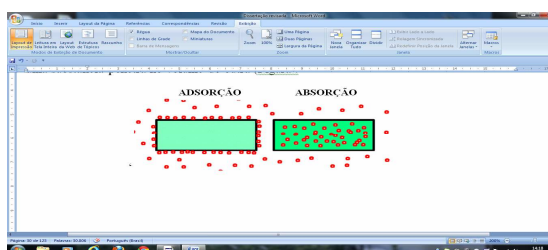


Figura 4 - Diferença entre adsorção e absorção.

Em relação à natureza da adsorção, quando as moléculas do adsorbato entram em contato com o sólido (adsorvente), a força de atração entre ambos provoca a fixação do adsorbato na superfície do adsorvente. Quando a força de atração é muito intensa, a adsorção apresenta características de uma reação química, denominada de quimissorção. Já quando o inverso ocorre, denomina-se de fisissorção a fraca união entre o sólido e o adsorbato, e o processo pode ser revertido facilmente, liberando a substância adsorvida (GOMIDE, 1980).

Conforme Haghseresht et al. (2002), em adsorção de fase líquida, a capacidade de adsorção de carvões ativados depende de vários fatores, a saber: da natureza física do adsorvente (estrutura dos poros, teor de cinzas e os grupos funcionais), da natureza do adsorbato (grupos funcionais presentes, polaridade, peso molecular e tamanho), e, finalmente, das condições da solução, tais como: pH, força iônica e concentração do adsorbato.

2.2 CARVÃO ATIVADO (CA)

Atualmente, o CA é o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes (GONÇALVES et al., 2007). Vem sendo cada vez mais empregado, devido ao aumento da complexidade dos componentes indesejáveis presentes nos efluentes aquosos (RAMOS et al., 2009). Sua aplicação no tratamento de efluentes está relacionada principalmente a redução de material orgânico, em especial de espécies que alteram a cor (BUENO; CARVALHO, 2007).

Além dessa aplicação, também é empregado no controle da emissão de poluentes, no tratamento de água, na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos.

A alta área superficial do CA e a presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície conferem seu poder adsorvente (RAMOS et al., 2009). Essas propriedades, que incluem não só a estrutura porosa mas também a química de superfície, dependem da matéria-prima e do método utilizado na sua preparação (OLIVARES-MARÍN et al., 2008). O CA é obtido a partir de um material carbonáceo poroso, que apresenta forma microcristalina, não gráfica, o qual sofre um processo para aumentar a porosidade interna. Materiais com alto teor de carbono podem ser convertidos em CA, como a madeira, hulha, lignina, casca de coco, grão de café, bambu, carvão mineral, entre outros (RAMOS et al., 2009). A produção do CA envolve duas etapas, conforme Ramos et al. (2009), a saber:

- Carbonização do precursor em atmosfera inerte: consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte, em temperatura superior a 200°C. Nesta etapa são

removidos componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), resultando em uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária, que favorece a ativação posterior.

- Ativação do material carbonizado: consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, obtendo um material poroso e com elevada área superficial. Conforme Rocha et al. (2006) a ativação é a retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Essas técnicas levam à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam sua capacidade de adsorção.

Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos. A ativação química resume-se basicamente de pirólise a temperaturas entre $400\text{-}800^\circ\text{C}$ na presença de um agente de ativação química. Entre os agentes de ativação mais utilizados estão o cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (ROCHA et al., 2006; OLIVARES-MARIN et al., 2008). Para a ativação exclusivamente física, emprega-se, usualmente o vapor d'água ou gás carbônico (ROCHA et al., 2006).

Devido ao seu elevado custo e às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, a utilização do CA torna-se onerosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na sua produção (GONÇALVES et al., 2007). Como exemplo, pode-se citar sua obtenção a partir de subprodutos ou resíduos agrícolas, como a serragem de coqueiro (KADIRVELU et al., 2000), caroço de cereja (OLIVARES-MARIN et al., 2008), sementes de ameixa (WU; TSENG; JUANG, 1999), endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba (ROCHA et al., 2006) e erva mate (GONÇALVES et al., 2006). Wu, Tseng e Juang (1999) também citam a espiga de milho, fibras de casca de coco, farelo de arroz, casca de arroz, cascas de nozes, soja e cascas de sementes de algodão, como matéria prima para obtenção de CA. Mesmo com a utilização de subprodutos ou resíduos agrícolas, a produção de CA é impactante ao meio ambiente e a saúde da população. Esses impactos estão relacionados com a emissão de GEE e geração de efluentes oriundos de seu processo de obtenção.

2.3 CASCA DE ARROZ E CINZA DE CASCA DE ARROZ

Nos últimos anos, o aumento do descarte de resíduos sólidos e os problemas advindos da exaustão de matérias primas naturais vêm impulsionando os estudos sobre o

aproveitamento dos resíduos industriais como novos materiais, reduzindo o impacto ambiental e viabilizando a redução de custos industriais (BARBOSA, 2006).

Entre os resíduos industriais estão também os da agroindústria. O Brasil é um grande produtor agrícola e, nos últimos anos, a área plantada e a sua produção tiveram um crescimento importante, gerando uma grande quantidade de resíduos. O setor arrozeiro é um exemplo deste crescimento.

O país encontra-se entre os oito maiores produtores mundiais de arroz (Tabela 3), conforme Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação - FAO (FAO, 2010). Vale lembrar que o Brasil é o maior produtor de arroz fora da Ásia (ANUÁRIO BRASILEIRO DO ARROZ, 2012).

Tabela 3 - Produção mundial de arroz beneficiado.

País	Produção de arroz (beneficiado) Milhões de toneladas	
	2009	2010
Mundo	455,6	467,3
China	134,0	136,6
Índia	91,1	99,1
Indonésia	43,2	44,2
Vietnã	26,0	26,7
Tailândia	21,9	21,4
Brasil	8,6	8,0
EUA	6,9	7,5
Paquistão	6,8	4,3

Fonte: FAO e United States Department of Agriculture (USDA), apud Anuário Brasileiro do Arroz (2011).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012), a produção nacional do arroz em casca no ano de 2011 foi de 13.444.425 toneladas, sendo que destes, aproximadamente 8,9 milhões de toneladas foram produzidas no Rio Grande do Sul, correspondendo a aproximadamente 66,5% da produção brasileira.

2.3.1 Casca de Arroz

Do beneficiamento do arroz, tem-se como resíduo a casca do arroz, que representa aproximadamente 22% da massa inicial do grão de arroz bruto armazenado (TOLMASQUIM, 2003). Pode-se concluir então, que em 2011 foram produzidos em torno de 2,95 milhões de toneladas de casca.

A título de complementação, a

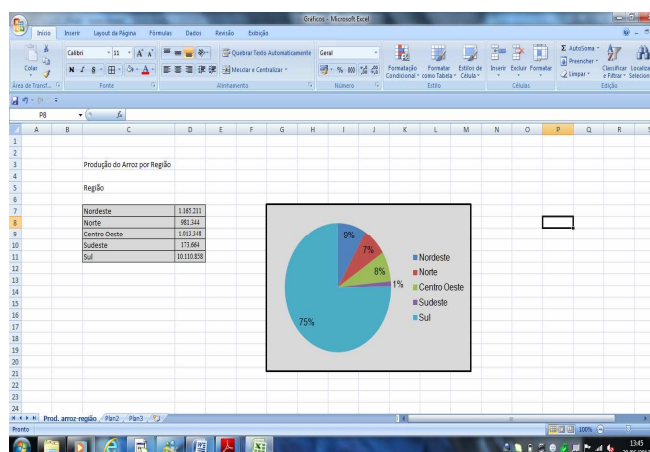
Tabela 4 apresenta a produção de arroz e de casca no país, por região (safra 2011). A geração da casca de arroz foi calculada levando em consideração que esta representa 22% da massa inicial do grão (TOMALSQUIM, 2003).

Tabela 4 - Produção de arroz e de casca de arroz, safra 2011.

Região/UF	Produção Arroz (toneladas)	Produção de casca (toneladas)
Brasil	13.444.425	2.957.773
Nordeste	1.165.211	256.346
Norte	981.344	215.895
Centro-Oeste	1.013.348	222.936
Sudeste	173.664	38.206
Sul	10.110.858	2.224.388
Rio Grande do Sul	8.942.000	1.967.240

Fonte: IBGE (2012).

A região Sul destaca-se como maior produtora (Figura 5) e o Rio Grande do Sul o Estado com a maior produção deste cereal, consequentemente, também são os maiores geradores de casca de arroz.

**Figura 5 - Produção de arroz no Brasil, por região.**

Fonte: IBGE, 2012.

A casca de arroz é classificada como resíduo sólido, classe IIA – não inerte conforme a norma da ABNT NBR 10004:2004. Esse grupo de resíduos possui propriedades como biodegradabilidade e combustibilidade. A resolução CONAMA nº 005/1993 (BRASIL, 1993), em seu 7º artigo, determina que os resíduos sólidos sejam acondicionados adequadamente, atendendo às normas ABNT e demais disposições legais vigentes. Apesar de não ser considerado um resíduo perigoso, a casca de arroz necessita um tratamento adequado, para que não resulte em impactos ambientais negativos para o meio ambiente.

A maioria dos beneficiadores de arroz coloca a casca no solo, a céu aberto, aguardando sua decomposição, como única forma de disposição deste resíduo. Este tipo de destinação apresenta problemas relacionados com o tempo de decomposição da casca de arroz (aproximadamente 5 anos), grande volume de metano (CH_4) emanado, e, em virtude de ser um material muito leve e volumoso (baixa densidade: 130 kg/m^3), seu transporte a grandes

distâncias torna-se antieconômico. Outra destinação desta casca é a queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂, respectivamente) (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006).

Essas duas formas de disposição citadas emitem GEE, contribuindo para o aquecimento global, afetando diretamente toda a biota e indiretamente a saúde, a segurança e o bem-estar da população humana. A casca de arroz também é utilizada, em alguns casos, como adubo em lavouras de arroz, sofrendo a decomposição e também gerando gás metano (GEE), mas esta prática não é vantajosa em função do baixo teor de nutrientes que possui. Outro destino comum é o seu lançamento em rios, gerando um passivo ambiental às empresas que o praticam, ou seja, originando custos como, por exemplo, com multas de órgãos fiscalizadores e recuperação do ambiente degradado (WALTER; ROSSATO, 2010), bem como outros custos advindos desta não observância da legislação ambiental e de cuidados com o meio ambiente.

Os impactos ambientais do resíduo casca de arroz também podem ser positivos. Em virtude das tecnologias existentes, está sendo aproveitada como biomassa para a produção de energia (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008), tornando o setor arroseiro um promissor gerador de energia renovável. O seu emprego na geração de energia traz impactos positivos ao ambiente, em virtude da mitigação de emissão de carbono na atmosfera, resultando em um balanço neutro do carbono durante o processo de produção de energia elétrica, contribuindo para a redução do efeito estufa. Isto porque todo o CO₂ produzido durante este processo é absorvido pelas plantas, que serão utilizadas novamente no processo mantendo a concentração de CO₂ atmosférico inalterado. Além disso, seu uso como biomassa para geração de energia elimina a emissão de metano proveniente da decomposição da casca em aterros (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006; Mayer; CASTELLANELLI; HOFFMANN, 2007) e reduz o uso de energia gerada por fontes não renováveis, propiciando melhorias ao meio ambiente. Portanto, a geração de energia a partir da queima da casca de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico, e ético do ponto de vista ambiental, uma vez que existe tecnologia para a conversão, a matéria prima é abundante e todo CO₂ produzido volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre (FOLETTTO et al., 2005).

O panorama estabelecido, atualmente, sinaliza que o uso de fontes de energias renováveis deve crescer dentro da matriz energética mundial, forçada pela perspectiva de redução das reservas de combustíveis fósseis e por questões ambientais (MAYER;

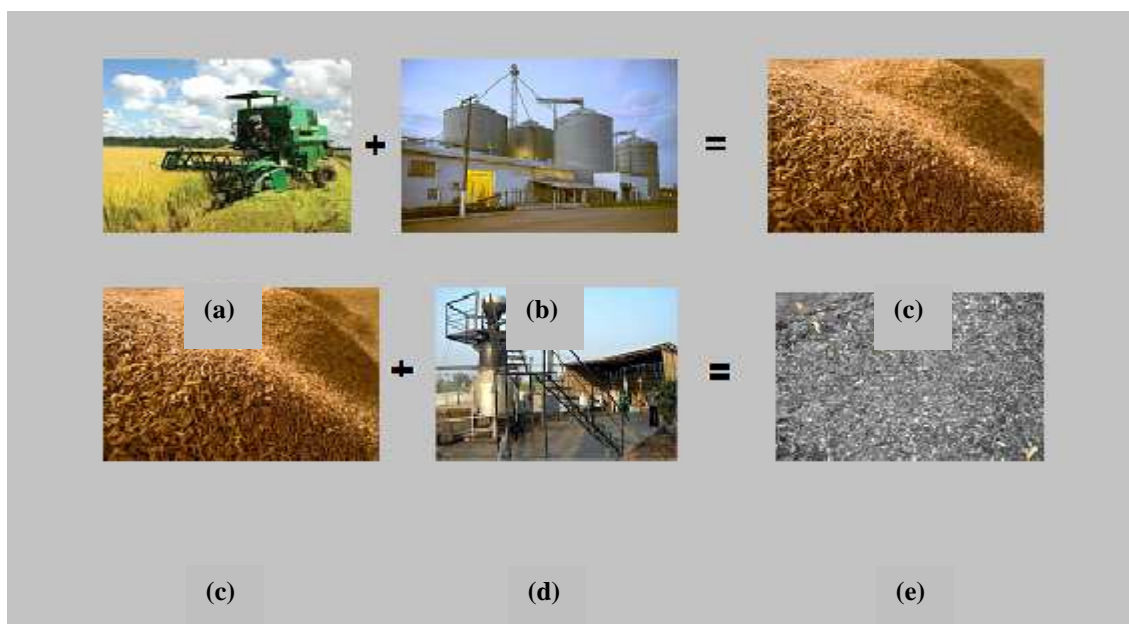
CASTELLANELLI; HOFFMANN, 2007). Sabe-se que a utilização de energia é diretamente responsável por cerca de 80% dos danos ambientais causados na Terra. As fontes renováveis de energia, como a biomassa, são as únicas realmente limpas e que podem, num futuro próximo, substituir os combustíveis fósseis (BRISTOTI, 2003). Além disso, cabe ressaltar que essa fonte de energia primária constitui-se de um fluxo (os combustíveis fósseis são estoques) da energia proveniente do sol que abastece a Terra diariamente (BRISTOTI, 2003).

A biomassa mostra-se como uma alternativa bastante promissora como fonte renovável de energia, comparada a energia eólica, solar, e principalmente a energia advinda dos combustíveis fósseis. Portanto, neste contexto, o uso da casca de arroz para a geração de energia aparece como oportunidade de particular importância na oferta de energia no Brasil, sendo uma opção estratégica para o país (MAYER; CASTELLANELLI; HOFFMANN, 2007), e só tendendo a crescer.

A casca de arroz apresenta alto poder calorífico ($\sim 16.720 \text{kJ.kg}^{-1}$) e baixo custo, substituindo cada vez mais a lenha empregada na geração de calor e vapor (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001), a geração de eletricidade a partir de gás natural, petróleo ou carvão mineral, diversificando a matriz energética nacional. Outro fator positivo para seu emprego na geração de energia é em função de sua disponibilidade, visto que apesar da colheita ocorrer durante um período de 3 meses (março-maio), o arroz é seco com casca e armazenado para posterior beneficiamento durante o ano (TOLMASQUIM, 2003). Com isto, então, existe biomassa para gerar energia durante todo o ano. A utilização da casca de arroz como biomassa para a produção de energia vem crescendo. Conforme o Banco de Informações de Geração (BIG), da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (ANEEL, 2012), do total de 437 usinas que utilizam biomassa em operação no país, 8 já são movidas exclusivamente com casca de arroz, com capacidade instalada de 32.608 (kW). Desse total, 5 estão instaladas no RS, nas cidades de Itaqui (2), São Gabriel, Alegrete e São Borja, as demais em Vilhena (RO), Sinop (MT) e Morro da Fumaça (SC).

Porém, a queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais com temperatura controlada, para geração de energia, dá origem a um novo resíduo, a chamada cinza de casca de arroz (CCA).

A Figura 6 mostra a cadeia de produção da CCA que envolve, o plantio, a colheita e beneficiamento do arroz, originando o resíduo casca de arroz. Esse resíduo é matéria prima (biomassa) para a produção de energia, dando origem a outro resíduo, a CCA.



Legenda: (a) Colheita do arroz; (b) Beneficiamento do arroz; (c) Casca de arroz; (d) Queima da casca de arroz para geração de energia; (e) Cinza de casca de arroz.

Figura 6 - Cadeia de produção da CCA.

A CCA também já é usada como matéria prima, em vários ramos industriais, que serão detalhados no item 2.3.2.

2.3.2 Cinza de Casca de Arroz (CCA)

Se toda casca de arroz for queimada, considerando-se que equivale a 22% do grão em massa (TOLMASQUIM, 2003), e que após sua combustão completa, obtém-se em média 20% de cinza, estima-se que 591.554 toneladas deste resíduo foram gerados na safra de 2011 no país (IBGE, 2012).

As empresas de beneficiamento de arroz são as principais consumidoras de casca de arroz como combustível para a secagem e parboilização do cereal. Em sua grande maioria, por se tratarem de empresas de pequeno porte, não possuem processos para o aproveitamento e descartes adequados da CCA produzidas, sendo depositadas em terrenos baldios ou lançadas em cursos d'água, ocasionando poluição e contaminação de mananciais (PRUDÊNCIO; SANTOS; DAFICO, 2003). A CCA, por apresentar até 15% de carbono, pode também ser nociva à saúde, causando a silicose (TIBONI, 2007). Além disso, seria um grande desperdício de matéria prima, já que pode ser usada em vários ramos industriais, tais como: eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros (FOLETTTO et al., 2005).

A CCA é de difícil degradação e praticamente sem nutrientes para o solo. Possui alto teor de sílica, muitas vezes superior a 90% (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001), o que a torna um material com mercado bastante promissor. Segundo Armesto et al. (2002), além da sílica, essas cinzas geralmente contêm carbono (C), óxido de potássio (K_2O), óxido fosfórico (P_2O_5), óxido de cálcio (CaO) e pequenas quantidades de magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na).

A Figura 7 apresenta algumas das aplicações da CCA, tais como: na confecção de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e refratários, como adição ao cimento Portland, bem como agregado em argamassas e concretos, além de ser empregada na estabilização de solos. Outras alternativas tecnológicas de aproveitamento da CCA são citadas por Foletto et al. (2005) e Sun e Gong (2001): produção de carbetos de silício, na produção de sílica pura, como carga em polímeros, como suporte de catalisadores metálicos, na síntese de zeólitas, na produção de diferentes tipos de silicatos e, principalmente, como adsorventes e na produção de cimento e uso em concreto. Uma abordagem sobre sua aplicação em argamassas e concretos é apresentada adiante.

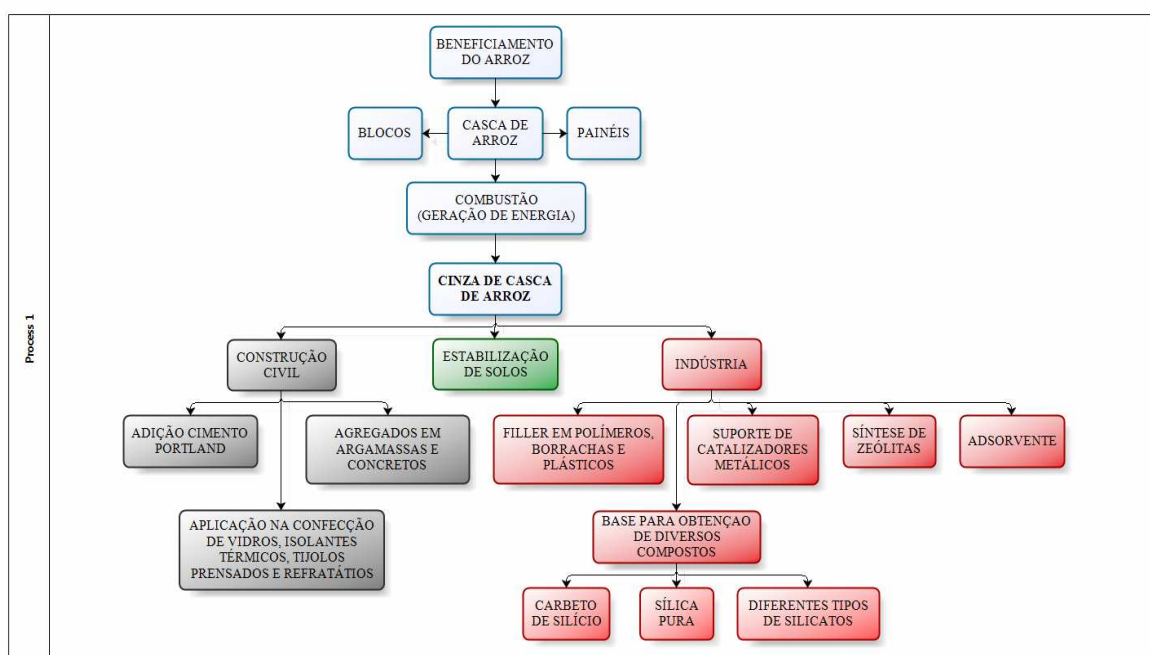


Figura 7 - Aplicações da cinza de casca de arroz.

Fonte: Adaptado de Della, Kühn e Hotza (2001), subsídios de Foletto et al. (2005) e Sun e Gong (2001).

Para que essa cinza tenha um alto valor agregado deve possuir uma boa qualidade, que é mensurada pela alta superfície específica, tamanho das suas partículas e o grau de amorfismo (FOLETTO et al., 2005).

A CCA pode ser gerada através de diferentes processos de queima, como por exemplo: processos rudimentares a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado, com ou sem controle de temperatura. Mehta (1979), em 1973, já investigava o processo. Ele verificou que dependendo das condições de queima era possível a obtenção de uma cinza com alto teor de sílica no estado cristalino ou amorfa.

Conforme estudo realizado por Silveira (1996) e Pouey (2006), o processo de queima não apresenta grande influência na composição qualitativa da cinza. Porém, algumas propriedades da CCA dependem das condições dessa queima. A temperatura irá afetar as características físicas e químicas da cinza, tanto pela magnitude quanto pelo tempo de exposição a que a amostra é submetida (KIELING, 2009). A morfologia dos grãos é um exemplo de característica dependente de tais condições, podendo apresentar-se na forma amorfa ou cristalina. A forma cristalina dos grãos é caracterizada quando existe uma organização na disposição espacial dos átomos que constituem determinado arranjo atômico, apresentando uma regularidade estrutural, com a repetição, nas três dimensões, de uma unidade básica (CASCUDO, 2007).

Já a forma amorfa dos grãos é aquela em que os átomos não resguardam qualquer tipo de regularidade ou organização em termos de sua disposição espacial, ou, caso exista algum ordenamento, ele ocorre a curto alcance, ou seja, em pequenas distâncias (CASCUDO, 2007). Esta estrutura desorganizada torna-se mais propícia para reagir com outros elementos atômicos (CALLISTER, 2002). A CCA, quando se apresenta na forma amorfa, possui elevada reatividade, evidenciando vantagens técnicas quando incorporada ao concreto, por exemplo.

Quando a casca é queimada por completo, dá origem a uma cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longos períodos de retenção, formando a sílica cristalina (REGO, 2001). Porém, a CCA geralmente contém carbono e, por esta razão, tende a apresentar coloração preta. Conforme Santos (2006), quanto mais escura a CCA maior o teor de carbono, indicativo de matéria orgânica não queimada.

Em função da coloração escura que a CCA confere aos produtos de cimento Portland com ela confeccionados, há restrições quanto ao seu uso, pelo mercado consumidor.

Sendo assim, pesquisas foram desenvolvidas visando diminuir o teor de carbono existente, tornando a CCA mais clara, sem que perdesse sua reatividade e desempenho em tais produtos. Estas pesquisas abrangem tanto as condições de queima da casca do arroz (DAFICO; PRUDÊNCIO JÚNIOR, 2002), quanto o tratamento/beneficiamento da própria CCA (SANTOS, 2006; POUHEY, 2006). Além disso, cabe ressaltar que vários autores (AMICK, 1982; HUNT et al., 1984; CHAKRAVERTY; MISHRA; BANERJEE, 1988; SOUZA et al., 2000; KRISHNARAO et al., 2001; entre outros) empregaram tratamentos químico-térmicos na casca de arroz, com o objetivo de obter matéria-prima, como o silício, para a fabricação de produtos industriais.

Muitos trabalhos aplicam a CCA na construção civil, visto que grande parte dessas cinzas apresenta características pozolânicas decorrentes da alta concentração de sílica amorfa presente no material. A título de conhecimento, um breve relato de alguns trabalhos com aplicação da CCA, em concretos, é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Trabalhos com aplicação de CCA em concretos.

Título Trabalho	Condições da CCA/Tipo de aplicação	Resultados
Influência do beneficiamento por peneiramento no comportamento da CCA: estudo como adição pozolânica em concretos (KRUG, 2011)	Queima com temperatura controlada.	Superior resistência à compressão axial, aos 91 dias, para traço com CCA não peneirada.
	Substituição ao cimento CII-F32, nos teores de 0, 10% e 20%.	Menor absorção de água para os traços com adição de CCA.
	Peneiradas (#1,2mm) e não peneiradas, ambas moídas.	
	Relação a/ag: 0,41; 0,49 e 0,57.	Tempo de pega superior com adição de CCA.
Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de CCA (HOPPE, 2005)	Queima com temperatura controlada, moída.	Crescimento exponencial na resistividade elétrica com aumento da substituição de CCA.
	Substituição do cimento CPV-ARI, nos teores de 10%, 20% e 30%	CCA aumenta resistência à compressão axial.
	Relação a/ag: 0,35; 0,50 e 0,65.	
Penetração de cloretos de concretos contendo diferentes teores de CCA (MISSAU, 2004)	Queima com temperatura controlada, moída.	Resistência à compressão maior para concretos com CCA, em todos os níveis de substituição e todas as relações a/ag.
	Substituição ao cimento CPV-ARI, nos teores de 10%, 20% e 30%.	Amostra de referência (100% cimento) apresentou maior penetração de cloretos.
	Relação a/ag: 0,35; 0,50 e 0,65.	
Concreto com adição de CCA obtida através de um processo de combustão não controlada (TASHIMA, SILVA E AKASAKI, 2004)	CCA moída.	Resistência à compressão aumentou em todas as substituições.
	Substituição ao cimento CPV-ARI, nos teores de 5%, 10% e 15%	
	Relação a/ag: 0,5	

Analisando de uma forma geral a Tabela 5, constata-se que a substituição do cimento por CCA moída, em concreto, melhorou as propriedades de resistência à compressão em todos os trabalhos apresentados, independente de queima controlada ou não. Além disso, concretos confeccionados com essa substituição apresentaram menor absorção de água, menor penetração de cloretos e maior resistividade elétrica.

Isaia et al. (2010a), Isaia et al. (2010b), Meira (2009), Duarte (2008), Hoppe, (2008) e Pedrozo (2008) estudaram o emprego de CCA natural, queimada sem controle de temperatura, com e sem moagem, em concreto estrutural. Os autores avaliaram as propriedades mecânicas (ISAIA et al., 2010; MEIRA, 2009), microestruturais (ISAIA et al., 2010; DUART, 2008) e de durabilidade (ISAIA et al., 2010b; HOPPE, 2008; PEDROZO, 2008), mediante a realização de ensaios expostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaios realizados para avaliação das propriedades de concreto com emprego de CCA queimada sem controle de temperatura, com e sem moagem.

Propriedades	Ensaios realizados
Mecânica	Compressão axial
	Tração por compressão diametral
	Módulo de elasticidade e retração total.
Microestrutura	Porosimetria por intrusão de mercúrio
	Água quimicamente combinada
	Microscopia eletrônica de varredura
Durabilidade	Carbonatação acelerada
	Penetração acelerada e coeficientes de penetração de cloretos por imersão
	Resistividade aparente e condutividade elétrica específica
	Permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de água.

Fonte: Isaia et al. (2010a), Isaia et al. (2010b), Meira (2009), Duarte (2008), Hoppe, (2008) e Pedrozo (2008).

Segundo os autores, pode-se concluir que existe viabilidade de utilização de 15% de CCA, sem moagem, em substituição ao cimento, em concreto para fins estruturais. O desempenho mecânico e a microestrutura para esse teor foram, de modo geral, um pouco inferiores comparados às misturas com CCA moída e o concreto de referência, a 28 dias, entretanto, ainda dentro de parâmetros considerados adequados para estruturas convencionais. Esse desempenho obteve recuperação total a 91 dias, para concretos com resistências à compressão entre 25 MPa e 40 MPa (ISAIA et al., 2010a). Em relação à durabilidade, as propriedades de carbonatação, permeabilidade ao oxigênio (O₂) e absorção de água, o desempenho das misturas com cinza natural foi melhor do que com cinza moída. Para as propriedades penetração de cloretos, resistividade e condutividade elétrica e permeabilidade ao ar e água, a cinza moída apresentou melhor desempenho, entretanto, para os traços com 15% de CCA sem moagem, as diferenças não são significativas (ISAIA et al., 2010b).

Além do emprego de CCA em concretos, vários estudos voltados para sua aplicação em argamassas também estão sendo realizados. Bezerra (2010) pesquisou a substituição de cimento Portland por CCA, em argamassas de assentamento e revestimento. A autora confirmou a viabilidade da substituição proposta, pois as argamassas apresentaram desempenhos satisfatórios quanto aos aspectos físicos e mecânicos. Alguns resultados obtidos pela autora: aos 91 dias houve diminuição do índice de adsorção. Os teores de substituição 6%, 9%, 15%, na argamassa de assentamento e de 9% e 20% na argamassa de revestimento apresentaram adsorção menor que a referência. Os resultados da resistência à compressão demonstraram resistência superior aos 28, 63 e 91 dias para as argamassas de assentamento com substituição de 9%, 15%, 20% e 30% em relação à referência, bem como para argamassa de revestimento com 20% de substituição.

Kieling et al. (2009) verificaram a influência da substituição do cimento por CCA nos teores de 0%, 5% e 10%, na aderência de argamassas de revestimento em substratos compostos por blocos cerâmicos estruturais. O teor de 5% de substituição proporcionou um ganho de resistência de aderência entre a argamassa e a base em 100%, comparando-se com aquela sem adição. Porém, a argamassa com adição de 10% apresentou um valor ligeiramente superior do que a sem adição de CCA. Cabe ressaltar que as argamassas com CCA apresentaram a ruptura na argamassa, já as argamassas sem adição tiveram ruptura na interface argamassa/substrato. Este fato também indica a maior resistência da argamassa com CCA.

Concomitante ao estudo citado acima, Moraes et al. (2010) realizaram a análise do ciclo de vida, qualitativa, de argamassas de revestimento produzidas com CCA. Com base nas interpretações dos aspectos e impactos referentes à 0%, 5% e 10% de substituição, concluiu-se que argamassas produzidas com CCA apresentaram um número inferior de impactos ambientais significativos. Isso ocorreu porque o consumo de cimento é maior para a argamassa sem adição de CCA (0%), causando aumento do número de impactos ambientais significativos relacionados às atividades de fabricação do cimento (extração, trituração, transporte do calcário, fabricação do cimento e transporte). Esse estudo mostra que, além de diminuir os custos de produção de argamassa, a adição de CCA é benéfica ao meio ambiente porque reduz os impactos ambientais negativos na produção de argamassas, e a disposição de CCA no meio ambiente.

Kieling (2009) estudou a influência da segregação da CCA sobre suas características físico-químicas bem como no seu desempenho como material pozolânico e

adsorvente. A autora utilizou dois tipos de CCA, sendo que para este trabalho serão focados os resultados alcançados com a CCA obtida mediante queima em grelha deslizante, com temperatura que varia entre 600 a 700°C, por 9 minutos, denominada CCA₂.

Na Tabela 7 é apresentada a nomenclatura utilizada para as frações retidas nas peneiras.

Tabela 7 - Nomenclatura e frações retidas nas peneiras.

Abertura da peneira	Tamanho das partículas	Nomenclatura para frações da CCA ₂
1,2mm	Partículas ≥1,2mm	Fração 2-A
0,6mm	1,2mm>Partículas≥0,6mm	Fração 2-B
<0,6mm	Partículas <0,6mm	Fração 2-C
<1,2mm	Partículas<1,2mm	Fração 2-B/2-C

Fonte: adaptado de Kieling (2009).

Resultados demonstraram que, as frações 2-B, 2-C e 2-B/2-C, após moagem, apresentaram índices de atividade pozolânica superiores ao da amostra CCA₂.

Um estudo realizado por Rukzon, Chindaprasirt e Mahachai (2009) demonstrou que, quanto menor o tamanho das partículas de CCA melhores as propriedades de resistência e porosidade em argamassas.

Pesquisas também indicam que as CCA apresentam potencialidade de aplicação como material adsorvente. Kieling (2009), como já citado, avaliou também a influência da segregação da CCA no seu desempenho como material adsorvente de cromo hexavalente. O melhor desempenho na remoção ocorreu na seguinte sequência: fração 2-C (67%), amostra CCA₂ (66%), fração 2-B (61%) e fração 2-A (43%). Tal comportamento sugere, conforme a autora, que o tamanho das partículas do adsorvente influencia na adsorção, pois à medida que o tamanho das partículas diminui, a adsorção aumenta. Após moagem destas amostras, verificou-se que a remoção do cromo hexavalente aumentou, sendo que para a fração 2-A, cuja remoção apresentou o pior desempenho anterior, obteve um incremento de 67% na remoção.

Krug (2011) estudou a influência do beneficiamento por peneiramento no comportamento da cinza de casca de arroz, como adição pozolânica, em concretos. O autor comparou resultados de substituição de cimento Portland por CCA, oriunda de uma única fonte geradora e de um único lote, em diferentes condições, a saber: CCA natural moída e CCA peneirada em malha de 1,2mm, também moída. O autor constatou que, para a cinza em questão, o beneficiamento por peneiramento não apresentou o desempenho esperado. A CCA

sem passar pelo beneficiamento do peneiramento apresentou o melhor desempenho, em média, para as condições experimentais estipuladas pelo trabalho.

FOLETTTO et al. (2005) mencionam que muitos estudos com o uso da CCA para fins adsorptivos têm sido desenvolvidos em diferentes áreas. Como exemplo das aplicações, os autores citam a remoção de metais em efluentes líquidos, estudos de adsorção de metais em soluções aquosas sintéticas, a remoção de matéria orgânica e corantes de efluentes líquidos e a purificação de alimentos líquidos.

CHARLES *et.al.*(2009) estudaram a eficiência da CCA in natura, como material adsorvente de zinco (Zn) em concentrações elevadas. A sua utilização direta, após a retirada da umidade residual do material, sem que fossem feitos pré-tratamentos, mostrou, em tempos curtos de contato, remoções significativas. A agitação melhora em 20% a taxa de retenção do metal, sendo necessário apenas 5 min para remoções superiores a 99%. Em pH = 5 a remoção é máxima, chegando a valores de 99,25% de retenção. A CCA apresentou capacidade máxima de adsorção bastante elevada, mostrando que possui grande afinidade pelo metal.

Lakshmi et al. (2009) avaliaram a adsorção de um corante azul sintético, denominado *índigo carmine (IC)*, por CCA, in natura, queimada a 700°C. Constataram que o processo de adsorção foi favoravelmente influenciado por um aumento na temperatura da operação. Concluíram que a CCA pode ser empregada como adsorvente para remoção de IC, a partir de soluções aquosas do corante.

A CCA também está sendo utilizada na adsorção de impurezas em biodiesel. Manique et al. (2012) avaliaram a eficiência de CCA, in natura, na remoção de glicerina, catalisador metanol e água, de um biodiesel produzido a partir de óleo de fritura. Os resultados apresentaram eficiência na remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas do biodiesel, atribuída a predominância de grandes poros na superfície da CCA, associado ao seu alto teor de sílica.

Estudo realizado por Hameed (2009), compilou várias pesquisas já desenvolvidas, entre os anos de 1992 a 2009, aplicando a CCA como material adsorvente para diversas substâncias, a saber: 1,3-Dihidroxibenzeno, 2-clorofenol, chumbo (II), mercúrio (II), zinco (II), níquel (II), cádmio (II), Cromo (VI), Cromo (III), ouro, corante verde brilhante, corante índigo carmine, corante azul de metileno, corante vermelho congo, dióxido de enxofre, piridina, óleo, carotenóides, caroteno, ácido láurico, ácido mirístico, ácido estérico e fósforo-

lipídeo. Este cenário confirma a potencialidade da aplicação de CCA como material adsorvente.

2.4 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO (S/S) DE CONTAMINANTES

A s/s é um processo conhecido de tratamento de resíduos industriais, a partir do qual, procura-se fixar em uma matriz, os contaminantes presentes no resíduo, visando transformá-los em materiais com melhores características de manuseio, transporte e destinação final (BRAGA et al., 2002). É uma tecnologia de tratamento amplamente utilizada, prevenindo a migração e exposição de contaminantes de um resíduo, por exemplo: lodo, solo e/ou sedimentos (United States Environmental Protection Agency - EPA, 2009). Tal finalidade pode ser alcançada através da melhoria das características físicas e de manuseio dos resíduos, pela diminuição de sua área superficial (onde a transferência ou perda de contaminantes pode ocorrer); e pela limitação da solubilidade dos contaminantes dos resíduos (por ajuste do pH ou fenômenos de sorção) (EPA, 1986). Essa técnica também pode ser aplicada para o tratamento de águas e lamas contaminadas com a finalidade de alterar as características físicas, bem como reduzir a solubilidade do contaminante (RUVÉR et. al, 2003). Também visa prevenir a liberação desses contaminantes dos resíduos solidificados, limitando, além da solubilidade, sua mobilidade (ASAVAPISIT; NANTHAMONTRY; POLPRASERT, 2001).

Conforme Adaska, Tresouthick e West (1998), s/s refere-se ao isolamento de resíduos por uma matriz de baixa permeabilidade, a qual envolve os resíduos. Tal matriz pode ser, por exemplo, plástico ou cimento. Conforme Braga et al. (2002), existem diversas técnicas e processos de s/s disponíveis, sendo necessária a observância de possíveis incompatibilidades entre agentes encapsulantes e resíduos, a curto e longo prazo. Entre as técnicas e processos disponíveis pode-se citar: processos à base de cimento Portland, processos à base de cal e materiais pozolânicos (não incluindo o cimento), técnicas à base de polímeros e polímeros orgânicos, técnicas de s/s superficial, de auto-solidificação e de transformação em vidros e/ou cerâmicas e técnicas baseadas em argilas naturais modificadas.

As técnicas de estabilização geralmente referem-se à limitação da solubilidade ou mobilidade dos contaminantes, podendo ou não alterar ou melhorar as características físicas dos resíduos. Um exemplo é a adição de um adsorvente para resíduos orgânicos. A estabilização geralmente envolve a adição de materiais que mantenham os contaminantes na sua forma menos móvel ou tóxica. Já a solidificação implica na produção de um bloco sólido

dos resíduos, não necessariamente com alta integridade estrutural. Os contaminantes podem, ou não, interagir quimicamente com os agentes empregados na confecção do bloco, mas são mecanicamente bloqueados dentro da matriz solidificada (microencapsulamento). Os resíduos também podem ser macroencapsulados, ou seja, ligados ou protegidos por um revestimento impermeável (EPA, 1986). Knop (2003) destaca que o método de s/s não tem como objetivo a remoção do contaminante, e sim, a imobilização deste, podendo ser executada rapidamente, ao contrário de outras técnicas, como biorremediação e atenuação natural. Segundo Stegemann e Buenfeld (2002), o processo de s/s com cimento Portland (ou outro aglomerante) é frequentemente sugerido como um dos melhores tratamentos para contaminantes que não podem ser reduzidos ou reciclados.

Uma das aplicações do cimento Portland, além dos mercados tradicionais de concreto, é na s/s de resíduos (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998). A utilização do cimento na técnica de s/s é originário da década de 50, onde era empregado no tratamento de contaminantes nucleares (KNOP, 2003).

O adequado emprego dessa técnica imobiliza os contaminantes perigosos quimicamente, através da alcalinização do meio e da hidratação de produtos cimentantes, e fisicamente, pela s/s decorrente da hidratação e da matriz endurecida e resistente formada (STEGEMANN; BUENFELD, 2002).

A hidratação do cimento refere-se ao conjunto de mudanças que ocorrem quando o cimento anidro é misturado com água. O fenômeno é complexo envolvendo reações químicas que superam a simples conversão de espécies anidras em hidratos correspondentes (TAYLOR, 1998). Uma vez que o cimento Portland é formado por uma mistura heterogênea, o processo de hidratação consiste na ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com água.

As reações de hidratação se processam através de mecanismos distintos, com relação ao tempo. Inicialmente ocorre a dissolução-precipitação, compreendendo a dissolução de compostos anidros, formação de hidratos na solução e, devido às suas baixas solubilidades, precipitação dos produtos hidratados. Em estágios posteriores, devido à baixa mobilidade iônica, a hidratação pode ocorrer por reações no estado sólido, denominadas topoquímicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Conforme Poggiali (2009), a fase sólida de um cimento Portland hidratado inclui hidratos de cálcio (C-S-H, CH) relativamente insolúveis. Esta fase sólida fica em equilíbrio

estável com a solução dos poros de alto pH (em torno de 12,5-13,5). As principais reações de hidratação do cimento Portland são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Principais reações de hidratação do cimento Portland.

(1)	$2C_3S + 6H \rightarrow 3CH + C_3S_2H_3$ (tobermorita)
(2)	$2C_2S + 4H \rightarrow CH + C_3S_2H_3$
(3)	$C_3A + 10H + CsH_2 \rightarrow C_3ACSH_{12}$ (monossulfato de alumínio cálcico hidratado)
(4)	$C_3A + 12H + CH \rightarrow C_3ACHH_{12}$ (aluminato tetracalcio hidratado)
(5)	$C_4AF + 10H + 2CH \rightarrow C_6AFH_{12}$ (aluminoferrito cálcico hidratado)
Onde:	$C = CaO; S = SiO_2; C_3S = 3CaO.SiO_2; C_2S = 2CaO.SiO_2; C_3A = 3CaO.Al_2O_3;$ $C_4AF = 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3; H = H_2O; CH = Ca(OH)_2; Cs = CaSO_4$

Fonte: Shackelford, 2008.

Conforme Mehta e Monteiro (2008), o silicato tricálcico (C_3S) hidrata-se rapidamente e desprende uma quantidade média de calor comparando-o com as outras fases. Um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio (CH) são produtos de sua hidratação. Além disso, é responsável pela resistência inicial da matriz endurecida e também pelo aumento da resistência final. Já o silicato dicálcico (C_2S) hidrata lentamente e produz C-S-H e CH em menor volume que o C_3S , desprende uma pequena quantidade de calor e é responsável pelo aumento de resistências nas idades avançadas.

A hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) não precipita os compostos hidratados sobre a superfície das partículas. Em função disso, reage rapidamente com a água liberando grande quantidade de calor. Adições de compostos a base de sulfato de cálcio (em geral, gipsita) são realizadas com a finalidade de retardar ou inibir parcialmente suas reações extremamente rápidas. O C_3A atinge uma estrutura cristalina estável após formar compostos intermediários. O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) também se hidrata rapidamente, porém exerce pouca influência sobre as propriedades da pasta. Os compostos resultantes da hidratação dessa fase não são facilmente distinguíveis dos normalmente obtidos pela hidratação do C_3A (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

A estabilização dos contaminantes se dá por meios físicos e químicos. O meio físico refere-se ao processo de solidificação e melhoria das propriedades físicas do material (resistência mecânica e permeabilidade), onde o contaminante é encapsulado mediante formação de cristais devido à hidratação.

A estabilização por meio químico é a alteração da forma química do contaminante, de modo a reduzir ou até impedir sua lixiviação (RUVÉR et. al, 2003). As mudanças químicas, que ocorrem como resultado da interação entre os componentes do resíduo e o cimento Portland, desempenham um papel importante no controle da qualidade dos produtos solidificados à base de cimento-resíduos (ASAVAPISIT; NANTHAMONTRY; POLPRASERT, 2001).

Além disso, uma das variáveis no processo de preparação da matriz de cimento com a incorporação de resíduos é o teor de água, que altera a mistura e a velocidade das reações (VALLS; VÀZQUES, 2000).

Conforme Braga et al. (2002), a s/s não era uma técnica aplicada a resíduos com conteúdo orgânico maior que 10%, pois apresentava incompatibilidade entre resíduos e agentes encapsulantes. Para processos a base de cimento Portland, isso pode ser justificado pelas limitações encontradas em relação à natureza e a concentração de determinados componentes, tais como gorduras e óleos. Esses componentes afetam a hidratação, impedindo a precipitação (VALLS; VÀZQUES, 2000), podendo simplesmente cobrir o cimento, impedindo sua reação com a água. (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998, WILK, 2007). Tal comportamento pode ser constatado em estudos realizados por Knop et al. (2004) e Rojas, Consoli e Heineck (2006). No primeiro, foram avaliadas propriedades de resistência à compressão de solo contaminado com óleo diesel encapsulado com cimento Portland. Constatou-se a tendência de perda de resistência com o aumento da quantidade de óleo contida no solo, atribuída à função lubrificante entre os pontos de contato das partículas do solo e ao retardamento ou inibição da hidratação do agente cimentante. Já Rojas, Consoli e Heineck (2006) encapsularam, com cimento Portland, solo contaminado com borra oleosa ácida. Também constataram na resistência à compressão simples, que quanto mais borra oleosa ácida, para um mesmo teor de agente cimentante, menor a resistência.

Moura, Heineck e Schnaid (2005) avaliaram propriedades de durabilidade em solo contaminado com óleo diesel, também encapsulado com cimento Portland. Os resultados demonstraram a influência do teor de óleo diesel na perda de massa, em função do teor de cimento, que aumenta com a adição do hidrocarboneto.

Algumas abordagens podem ser tomadas para estabilizar os orgânicos, porém, devem ser cuidadosamente selecionados para cada resíduo. Aditivos e técnicas de campo (como o uso de uma pasta água/cimento, ao invés de pó de cimento seco) podem atenuar esses

efeitos indesejáveis (WILK, 2007). Além disso, a sorção por reagentes pode remover compostos interferentes. Carvão ativado e argilas modificadas organicamente são exemplos de reagentes de sorção que têm sido utilizados em conjunto com a estabilização de cimento. Compostos orgânicos também podem reagir de várias maneiras sob condições ambientes e converterem-se em materiais menos perigosos. Em pH alto, vários tipos de compostos orgânicos reagem com a água, e isso pode ser facilmente realizado em sistemas base-cimento que já têm um pH alto (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998).

A título de complementação, outras adições podem também ser empregados com o intuito de aumentar e otimizar as misturas de s/s de cimento Portland, tais como:

- Materiais como sílica ativa, cinza volante, argila e zeólitos: também podem adsorver metais e orgânicos (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998).

- Pozolanas (cinza volante, CCA, entre outras): atuam no consumo do hidróxido de cálcio e álcalis durante as reações pozolânicas, contribuindo para a produção de gel C-S-H (silicato hidratado de cálcio) secundário, que preenche os espaços vazios e provoca uma redução maior de poros capilares (ASAVAPISIT; NANTHAMONTRY; POLPRASERT, 2001), o que conseqüentemente, diminui a permeabilidade. Ao invés de empregadas como adições, podem também ser utilizadas em substituição de parte do cimento Portland.

- Silicato solúvel (na forma concentrada de silicato de sódio): quando em contato com o hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento, tem a capacidade de rapidamente tornar-se gel, o que é bastante útil quando os resíduos incorporados contêm quantidades significativas de água que não são removidas. Quando o cimento, com ou sem adições, é combinado com esse excesso de água, suas partículas podem decantar antes de formar a mistura. No entanto, se os resíduos contêm substâncias que interferem na dispersão do cimento, suas partículas também podem decantar, possivelmente deixando uma camada aquosa contaminada separada. A gelificação rápida de misturas com silicato de sódio estabiliza a dispersão e impede a decantação, o que permite tempo para formação do gel do cimento, aumentando a resistência do material produzido, porém, o material resultante é mais poroso e mais fraco do que se fosse produzido somente com cimento. A rápida formação do gel de silicato solúvel por reações ou micro-encapsulação também reduz a mobilidade das substâncias que podem interferir na hidratação do cimento. Em uma mistura de cimento e silicato solúvel, a resistência não surge somente a partir do cimento e da formação de gel de silicato, mas também da reação do hidróxido de cálcio com o silicato, formando silicato de

cálcio hidratado. Um benefício adicional a esta combinação é o álcali (geralmente como íon de sódio) que está presente, pois, em quantidades moderadas, acelera a hidratação do cimento (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998).

- Cal: a cal não reage com o cimento, mas pode acelerar sua hidratação quando os resíduos a inibem, pois fornece o hidróxido de cálcio. Outra razão para sua utilização é a neutralização dos resíduos ácidos, evitando a destruição da estrutura de cimento (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998).

Técnicas de s/s de contaminantes em argamassas já são estudadas. Como exemplo, pode-se citar o efeito de argamassas base cimento/bentonita para a s/s de lodo de esgoto contendo metais pesados, determinado por Katsioti et al. (2008). A bentonita foi adicionada com o objetivo de estabilizar o sistema, tendo em vista o alto conteúdo orgânico do lodo, que pode interagir com a matriz de cimento, afetando o processo e as propriedades do produto estabilizado. Argamassas produzidas com 50% de lodo úmido, 30% de cimento e 20% de bentonita (em massa), apresentaram os melhores resultados, pois uma maior resistência à compressão foi obtida. Os produtos de hidratação foram bem formados, confirmados pelas análises de Difração de raios-x (DRX) e análise térmica (análise termogravimétrica - TG e análise térmica diferencial - DTA). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou claramente os produtos de hidratação típica (etringita, silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio). A análise de infravermelho mostrou que só ocorreu adsorção física e, que não houve formação de ligações químicas com a aplicação da técnica de s/s. Os testes de lixiviação mostraram alta retenção de metais, onde as concentrações encontradas no lixiviado ficaram abaixo do valor permitido. Sendo assim, essa combinação de cimento/bentonita foi suficiente para estabilizar/solidificar os contaminantes e produzir um material que pode ser aplicado no setor da construção civil.

Diante do exposto, e salientando que a adição de CCA traz benefícios à matriz de cimento Portland a qual é empregada, melhorando suas propriedades; e já que o CA tem sido utilizado como reagente de sorção em s/s de hidrocarbonetos em sistemas solo-cimento, a s/s de tal resíduo e seu emprego em matriz de cimento Portland, torna-se potencialmente viável.

2.5 CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL

Como o presente trabalho visa a s/s de BTEX contidos no resíduo CCA/CA em matriz de cimento Portland, faz-se necessário a realização de algumas técnicas analíticas para avaliação ambiental desse produto, a fim de verificar a eficiência da técnica de s/s empregada.

Segundo a *United States Army Corps of Engineers - USACE* (USACE, 1995), para s/s de solo contaminado, devem ser realizados ensaios pós-tratamento, os quais consistem em análises físicas e químicas do produto final. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e posterior análise química do extrato obtido nesses ensaios. Fisicamente, incluem ensaios como resistência à compressão confinada e permeabilidade.

O comportamento do composto encapsulado no ensaio de lixiviação é essencial para determinar o risco ambiental do tratamento por s/s. De acordo com Asavapisit, Nanthamontry e Polprasert, (2001), um dos fatores mais importantes para verificar a efetividade de um método de s/s no tratamento de um determinado resíduo é a redução a curto e longo prazo de sua lixiviação. Os mesmos autores salientam que a lixiviação envolve a solubilização de partículas presentes na fase sólida para a água dos poros e seu transporte pelo lixiviante através da rede de conexão dos poros. Conforme Knop (2003), a lixiviação pode ser definida como a extração de um componente mediante fluxo de um fluido, geralmente água, através de um elemento sólido. Fatores como o pH, temperatura, complexidade dos compostos, oxidação e redução gradativa do potencial influenciam na lixiviação. Segundo Cauduro e Roberto (2002), o ensaio de lixiviação procura reproduzir, em laboratório, fenômenos de arraste, diluição e dessorção que ocorre pela passagem do material solvente através, no caso desse trabalho, das argamassas, servindo, portanto, para avaliar o potencial deste produto em liberar certos espécimes químicos.

Pesquisas identificaram mais de 100 métodos de lixiviação para remover componentes solúveis de uma matriz sólida (KIM, 2002). Destes, muitos são métodos regulamentados para caracterização de materiais, outros são aprovados por organizações para estabelecer a conformidade com especificações particulares. Muitos foram desenvolvidos para aplicação em resíduos sólidos urbanos ou resíduos industriais antes da sua utilização ou eliminação. Alguns são realizados visando simular as condições naturais, enquanto a intenção de outros é obter informações sobre a natureza do material a ser extraído dentro de um sólido em particular. Estes métodos dividem-se em duas categorias: métodos estáticos ou dinâmicos (KIM, 2002). Muitos dos métodos existentes exigem certo tipo de agitação para estimular o contato entre o sólido e o fluido lixiviante. Após esse processo, o líquido é coletado e analisado. São exemplos desses tipos de métodos: TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), EPTOX (*Extraction Procedure Toxicity Test*), SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*), o descrito pela ASTM D3987 (*Standard Test Method for Shake*

Extraction of Solid Waste with Water) (KIM, 2002), bem como o método ABNT 10.005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Já métodos como o MEP (*Multiple Extraction Procedure*), ASTM D 5284 (*Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Acidic Extraction Fluid*) e ASTM D 4793 (*Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water*) procuram eliminar o efeito da solubilização e simular um maior tempo de exposição do lixiviado com a amostra (KIM, 2002). Além desses, o método cinético em células úmidas - ASTM 5744 (*Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials using a Modified Humidity Cell*) consiste em simular a lixiviação perante condições de *interpéries*.

As etapas de caracterização de resíduos de acordo com Normas Brasileiras são apresentadas na Figura 8. A literatura internacional considera para o termo lixiviação, até o momento, tanto o uso de uma solução ácida ou água. Já a ABNT possui um procedimento distinto para análise de lixiviação de resíduos sólidos, a ABNT NBR 10.005:2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Este procedimento utiliza soluções extratoras com pH ácido. Se o lixiviado for caracterizado conforme NBR 10.004:2004 como não perigoso (classe II) realiza-se então a ABNT NBR 10.006:2004 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Este procedimento utiliza água e define o resíduo como classe II Inerte ou Não Inerte. É considerado inerte qualquer resíduo que submetido a ABNT NBR 10.006:2004 não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT NBR 10.004:2004).

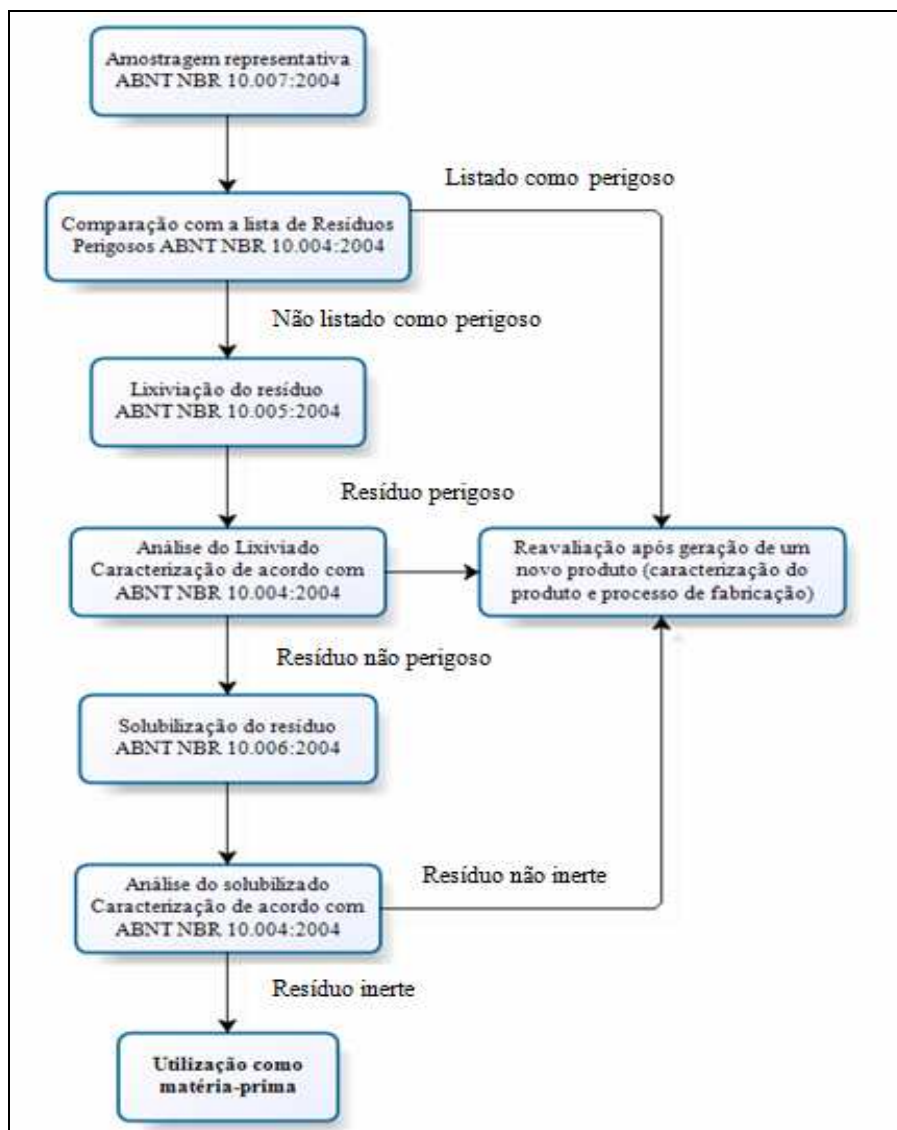


Figura 8 - Etapas de caracterização de resíduos de acordo com Normas Brasileiras.

Fonte: Rosa (2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista a s/s e potencial aplicação do resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo em produtos da construção civil, foi realizada uma investigação da influência da substituição de parte do agregado miúdo, pelo resíduo, em matriz de cimento Portland. A matriz empregada foi argamassa, por apresentar volumes de teste menores do que em concreto, além de ser mais próxima a matriz solo-cimento, em função do levantamento bibliográfico realizado sobre s/s. Para efeitos de comparação, bem como verificar a influência da contaminação do resíduo em si, também foram investigadas a influência da substituição de parte do agregado miúdo pelo adsorvente CCA/CA *in natura* e CA *in natura*, e confecção de argamassa referência.

O programa experimental dividiu-se em três etapas, que são apresentadas na Figura 9, com a finalidade de alcançar os resultados e conclusões finais, possibilitando alcançar aos objetivos propostos nesta pesquisa.

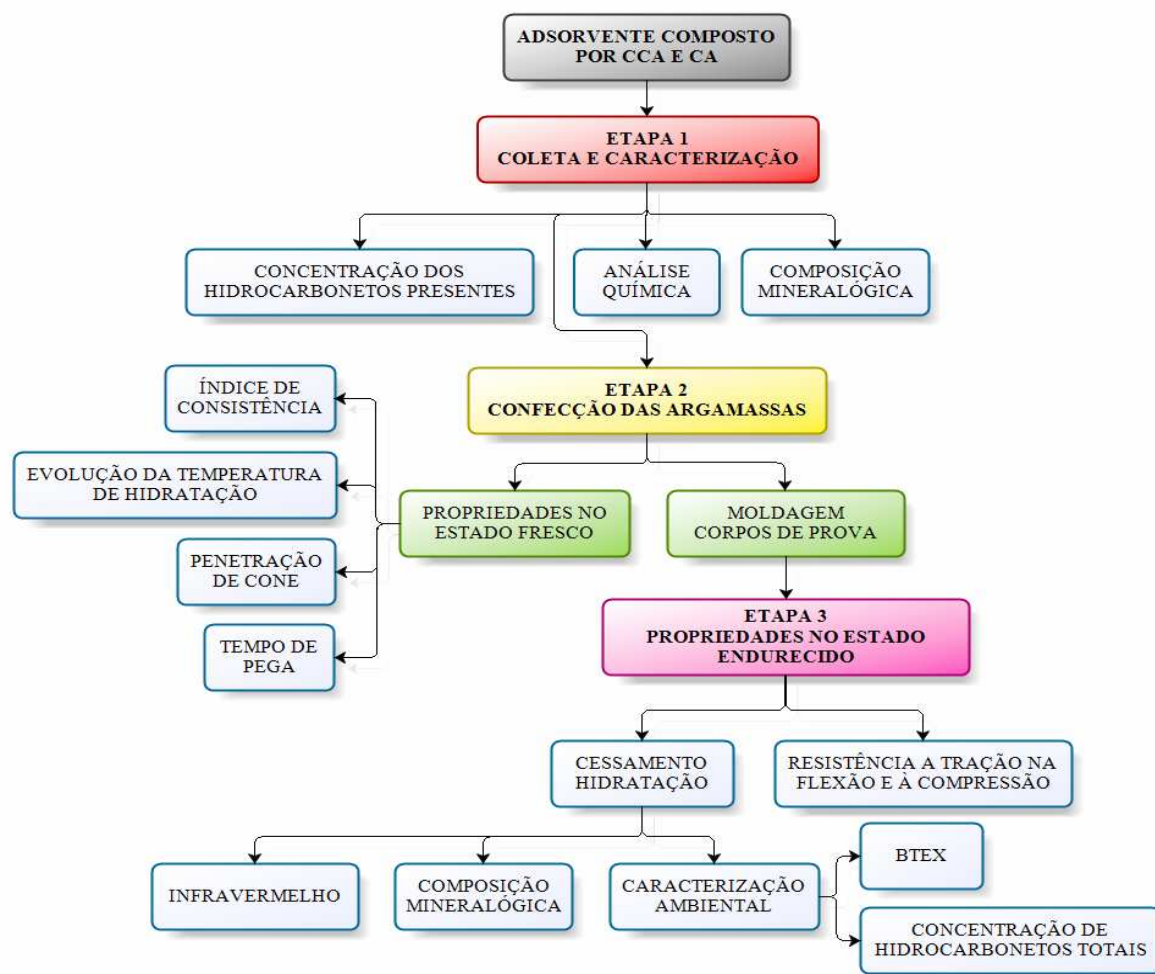


Figura 9 - Etapas metodológicas utilizadas nesse trabalho.

A ETAPA 1 consistiu na coleta e caracterização do resíduo composto por CCA e CA contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, bem como caracterização dos adsorventes CCA/CA *in natura* e CA *in natura*.

Na ETAPA 2 foram confeccionadas cinco argamassas: uma referência, duas contendo o resíduo, uma com o adsorvente CCA/CA *in natura* e outra com o adsorvente CA *in natura*, cujas nomenclaturas e composições são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Argamassas confeccionadas.

Nomenclatura	Composição
REFERÊNCIA	Cimento + areia natural + água.
RESÍDUO 10%	Cimento + areia natural + 10% resíduo + água.
RESÍDUO 30%	Cimento + areia natural + 30% resíduo + água.
CCA/CA 30%	Cimento + areia natural + 30% CCA/CA <i>in natura</i> + água.
CA 30%	Cimento + areia natural + 30% CA <i>in natura</i> + água.

As porcentagens exibidas na Tabela 9 referem-se aos teores de substituição da areia natural, pelo material referido, em volume. Foram determinados dois teores de substituição para o resíduo, 10% e 30%. O teor de substituição na argamassa RESÍDUO 10% foi escolhido em função das várias pesquisas já realizadas com a CCA, moída, não moída, em matriz cimentícia (ISAIA et al., 2010a; ISAIA, 2010b; RODRIGUES; BERALDO, 2010; SOUZA et al., 2007; SILVA; TASHIMA; AKASAKI, 2007, KRUG, 2011). O teor de substituição de 30% foi empregado, pois se apresentasse resultados satisfatórios, quanto maior a quantidade de resíduo empregado na argamassa, maior o benefício, tanto econômico quanto ambiental.

Além da preparação, na ETAPA 2 foram realizados ensaios de propriedades no estado fresco. Esses ensaios permitiram avaliar a interferência, ou não, das substituições realizadas, quanto às reações de hidratação do cimento. Nessa etapa também foram moldados os corpos de prova.

Na ETAPA 3 foram realizados ensaios na argamassa endurecida, completando assim, a avaliação proposta da influência deste resíduo, em substituição à areia natural, em argamassa.

3.1 CCA/CA CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

O resíduo CCA/CA, empregado neste trabalho, é oriundo dos filtros de adsorção utilizados nos sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, da Empresa Projeconsult) (Figura 10). Este adsorvente é preparado da seguinte forma: uma proporção de 50% de CCA e 50% de CA, em volume, é misturada, umedecida com água (Figura 11) e disposta nos filtros (Figura 12).



Figura 10 - Filtros.

**Figura 11****Figura 12****Figura 11 - Mistura do adsorvente.****Figura 12 - Disposição da CCA/CA nos filtros.**

A CCA utilizada nestes filtros foi coletada após o processo de combustão em caldeira da empresa AMBEV de Viamão/RS. Esse processo é contínuo, a casca de arroz é introduzida automaticamente, modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira. O material atravessa a fornalha, com temperatura que varia entre 600 a 700°C, por meio de uma grelha deslizante durante o tempo de 9 minutos. A velocidade da grelha altera conforme a quantidade de casca que está sendo introduzida, bem como a vazão de ar que entra no sistema. As amostras coletadas na indústria foram transportadas dentro de sacos de polipropileno, sendo armazenadas em local protegido de chuva e umidade, até que fossem utilizadas.

O CA utilizado é proveniente da empresa Guaramex, produzido a partir da pirólise da casca de côco. Esta obtenção se dá através do processo de ativação física, com vapor de água a alta temperatura, em sistema contínuo e controlado.

3.1.1 Segregação da CCA

Cabe salientar que a CCA foi segregada antes de ser misturada com o CA para utilização nos filtros de adsorção.

Esse processo foi realizado com o objetivo de eliminar os grumos de cascas que não foram queimadas de forma homogênea, ou ainda grumos que ficaram expostos há um tempo maior de queima, passando assim para a fase cristalina (com mudança de cor). A segregação dessas partículas foi necessária, pois se aplicadas nos filtros de adsorção, ficam sobrenadantes, podendo ser arrastadas juntamente com a água tratada.

Realizou-se a segregação por agitador de peneiras (Máquina vibratória e tamises quadradas para análises granulométricas; marca Telastem Peneiras para Análise Ltda.), no

Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS, durante 5 minutos, utilizando uma malha de peneira de 1,2mm. Optou-se por utilizar essa peneira, pois Kieling (2009), através de uma análise visual comprovou, com o uso dessa, a eliminação de material mais grosseiro, o que tornou o material com maior homogeneidade, isento de contaminação, como carepas e cascas não queimadas no processo, indesejáveis quando utilizadas nos filtros.

Salienta-se ainda que a escolha por este tipo de segregação ocorreu devido a este sistema ser de fácil instalação em centrais geradoras, antes da CCA ser recolhida nos silos de armazenamento, para o caso de uma aplicação industrial.

3.1.2 Coleta do Resíduo

A coleta foi realizada diretamente nos filtros do sistema de remediação de áreas degradadas com hidrocarbonetos de petróleo, da empresa Projeconsult Engenharia Ltda, já mencionados no item 3.1 (Figura 10). Este resíduo, quando coletado, apresenta-se no estado úmido, devido à passagem da água subterrânea que está sendo remediada. Os resíduos foram armazenados em recipientes plásticos limpos e fechados (Figura 13), em câmara fria, com temperatura entre 4-6°C.



Figura 13 - Coleta do resíduo.

Antes de ser utilizado para caracterização e confecção das argamassas, o resíduo foi retirado da câmara fria, colocado em sala climatizada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ de umidade relativa do ar), do Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS, mantido em repouso, até atingir temperatura ambiente. Após, a água contaminada sobrenadante foi

retirada e, o resíduo úmido foi empregado na confecção das argamassas. Esse procedimento foi efetuado para melhor homogeneização do resíduo. A água contaminada retirada foi devolvida ao sistema de remediação.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Para viabilizar a reciclagem de um resíduo, é necessário um estudo de suas características físico-químicas através de ensaios e métodos apropriados, que englobam, geralmente, a determinação de sua composição química, características microestruturais e de propriedades físicas (JONH; ÂNGULO, 2003). No intuito de se conhecer as características físico-químicas do resíduo em questão, foram realizados os ensaios adiante descritos.

3.2.1 Concentração de BTEX e Hidrocarbonetos Totais (TPH)

A determinação da presença e da concentração de BTEX e de hidrocarbonetos totais (TPH) presentes no resíduo foi realizada via cromatografia gasosa, no Laboratório Alac Ltda. Para a determinação de BTEX foi utilizado o método EPA 8260, já para TPH TOTAL, DRO e GRO, o EPA 8015, utilizando-se um cromatógrafo gasoso com detector FID acoplado ao *head space*, da Perkin Elmer.

A amostra foi enviada ao Laboratório em recipiente plástico fechado, dentro de caixa de isopor com gelo, a fim de garantir uma temperatura que não volatilizasse nenhum contaminante presente na amostra, de interesse do presente trabalho (BTEX).

3.2.2. Análise Química – Fluorescência de Raio-X (FRX)

A técnica de FRX determina qualitativa e quantitativamente os elementos presentes em uma amostra. Isto é possível através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios-X emitidos. É uma técnica não-destrutiva para todos os tipos de amostras (SALVADOR, 2007).

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, marca EDX 720 HS - Shimadzu do Brasil Comércio Ltda. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Resíduos da UNISINOS. Como não há padrões de FRX para CA, a análise realizada foi qualitativa para todos os compostos.

3.2.3 Composição Mineralógica - Difração de Raio-X (DRX)

A Difração de Raios-X identifica a composição mineralógica do resíduo.

Esta técnica analítica é importante, pois determina qualitativamente a presença ou não de fases cristalinas de uma substância, ou seja, 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).

Para a realização desta técnica foi necessário realizar a moagem do resíduo até granulometria inferior a 0,075mm. Como se apresentava em estado úmido, o mesmo foi submetido à secagem a 60°C, até peso constante, para posterior moagem em Gral de Ágata. Considerando o BTEX como contaminantes de maior interesse neste trabalho, foi estipulado 60°C para secagem, visto que a menor temperatura de volatilização destes componentes é a do Benzeno, 80°C.

A DRX foi realizada no Laboratório de Física da UFRGS, no difratômetro Siemens D5000. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de $\text{CuK}\alpha$, cujas medições foram de 0 a 100°, passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo, no difratômetro Siemens D5000. A identificação dos picos obtidos no difratograma foi realizada com o Software Philips X-PERT Graphics & Identify e sua respectiva base de dados.

3.2.4 Determinação da Massa Específica

Como a substituição da areia natural por resíduo foi efetuada em volume, fez-se necessária a determinação da massa específica.

O método ABNT NBR NM 52:2009 – Agregado miúdo – Determinação da massa específica e da massa específica aparente, foi tomado como base para a realização desse ensaio.

A fim de padronizar a determinação da massa específica para todos os materiais, foi avaliada a adequação do resíduo com este método, através de uma prévia realização do ensaio. Constatou-se a necessidade de algumas modificações, a saber:

- A secagem dos materiais foi efetuada em estufa, a uma temperatura de 60°C, após imersão em água durante 24 horas, até peso constante. Esta alteração no método foi necessária, visto que não havia controle de temperatura da corrente de ar utilizada para secar o resíduo, o que poderia volatilizar os contaminantes (Tabela 1). Além disso, houve perda grande de material com este tipo de secagem (material muito leve).

- Foi utilizada uma quantidade menor de amostra, 200g. Como o resíduo é muito leve, o recipiente destinado para esta determinação não comportou os 500g solicitados na

norma. Certificou-se que essa modificação não alteraria o resultado, mediante realização do ensaio com areia natural, empregando-se 500g e 200g, não se obtendo diferença significativa.

- Também em função do grande volume e baixo peso do resíduo, o ensaio foi realizado com álcool etílico PA, cuja densidade é menor que a da água, igual a 0,810g/ml, a 20°C.

- Durante a imersão do recipiente contendo o resíduo e álcool, no banho mantido a $21\pm 2^\circ\text{C}$, durante uma hora, os mesmos foram agitados, de tempo em tempo, com a finalidade de remover as bolhas de ar ainda presentes.

A determinação da massa específica foi realizada na sala climatizada ($23\pm 2^\circ\text{C}$ e $60\pm 5\%$ de umidade relativa do ar), do Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS.

3.3 CONFECÇÃO DAS ARGAMASSAS

Para a confecção das argamassas, foram utilizados os materiais e métodos descritos a seguir:

3.3.1 Cimento

O cimento utilizado neste trabalho foi o CP V-ARI-40 Estrutura Cauê. Optou-se por este cimento, pois apresenta maior quantidade de clínquer, ou seja, menor quantidade de qualquer tipo de adição. A caracterização química e física do cimento é apresentada na Tabela 10, tal qual fornecida pelo fabricante.

Tabela 10 - Caracterização química e física do cimento.

Caracterização Química	(%)	Caracterização Física	
		Resistência à compressão	
		Idade	(MPa)
		24horas	22,8
		3dias	36,6
		7dias	41,3
		28dias	48,6
Óxido de magnésio livre	2,11	Blaine (cm^2/g)	4543,5
Trióxido de enxofre (SO_3)	3,18	Início de pega (min)	150
		Fim de pega (min)	279
		Perda ao fogo	2,01
		Resíduo insolúvel	0,53
		Massa Específica	3,1

Fonte: Cauê, 2012.

Cabe salientar que o cimento foi mantido em sala climatizada, no Laboratório de Materiais de Construção –UNISINOS, ensacado, a uma temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar (UR) de $60\pm 5\%$, durante um período mínimo de 12 horas, antes de ser utilizado.

O tempo de pega do cimento foi determinado conforme Norma NM 65:2002 – Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Esse ensaio foi realizado em sala climatizada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}/60\pm 5\% \text{UR}$), no Laboratório de Materiais de Construção - UNISINOS.

Os tempos de início de fim de pega foram empregados no ensaio de penetração de cone, posteriormente descrito.

3.3.2 Areia Natural

A areia natural empregada é de origem quartzosa, proveniente do estuário do Guaíba. Foram determinadas sua granulometria (conforme ABNT NBR NM 248:2003 – Agregados – Determinação da composição granulométrica) e massa específica, conforme descrito no item 3.2.5, no Laboratório de Materiais de Construção - UNISINOS.

Para utilização na confecção das argamassas, a areia natural foi seca em estufa, a uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante um período mínimo 24 horas. Após resfriamento, foi acondicionada em tonel plástico, fechado, e disposta em sala climatizada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\% \text{UR}$ - Laboratório de Materiais de Construção -UNISINOS.) até sua utilização. Antes de ser empregada, foi peneirada, numa abertura de malha de 4,8mm. Esse peneiramento foi realizado para facilitar e padronizar o trabalho, já que era uma exigência do método descrito na Norma ABNT NBR NM 9:2003, adiante exposto, passar a argamassa por tal peneira.

3.3.3 Adsorventes CA in natura e CCA/CA in natura

O adsorvente CCA/CA *in natura* e o CA empregados foram descritos no item 3.1, com a diferença de que não estão contaminados, ou seja, ainda não foram utilizados nos filtros de adsorção dos sistemas de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, da Empresa Projeconsult Engenharia Ltda.

Ambos foram secos em estufa a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, durante no mínimo 24 horas, resfriados e colocado em sacos plásticos fechados. Os mesmos também foram mantidos em sala climatizada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\% \text{UR}$ - Laboratório de Materiais de Construção -UNISINOS.) até sua utilização.

Na caracterização de ambos adsorventes foram realizadas as técnicas de FRX, DRX, além de granulometria e massa específica. As técnicas de FRX e granulometria também foram realizadas na CCA segregada, no intuito de relacioná-la com o adsorvente CCA/CA *in natura* e resíduo.

Na DRX, os adsorventes foram secos em estufa a uma temperatura de 60°C, até peso constante, e posteriormente moídos em Gral de Ágata, até atingirem granulometria inferior a 0,075mm. A técnica foi realizada no mesmo laboratório citado no item 3.2.4.

A análise de FRX foi realizada conforme descrito no item 3.2.3.

Executou-se a determinação da granulometria pela Norma ABNT NBR NM 248:2003 – Agregados – Determinação da composição granulométrica, no Laboratório de Materiais de Construção - UNISINOS. Esse método consiste em utilizar um conjunto de peneiras padronizadas pela ABNT, calculando-se a massa do material retido em cada peneira. O resultado foi expresso em porcentagem em relação à massa total de amostra.

A massa específica foi determinada conforme item 3.2.5, seguindo as modificações realizadas no método.

3.3.4 Preparação das Argamassas

A título de padronização, foi adotado, para a argamassa REFERÊNCIA, o traço definido na Norma ABNT NBR 7215:1996 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Logo, as quantidades dos materiais utilizados seguiram a seguinte proporção: uma parte de cimento, três de areia natural, em massa (1:3), com relação água/cimento de 0,48.

A Figura 14 apresenta o misturador utilizado. Inicialmente, a preparação da argamassa REFERÊNCIA seguiria também a Norma ABNT NBR 7215:1996, item 3.5.1.2 Mistura mecânica, o qual solicitava que toda a quantidade de água utilizada na mistura fosse primeiramente colocada no misturador. No momento da colocação da água neste, toda ela vazou, por problemas no sistema de vedação. Portanto, para tal procedimento, tomou-se como base a Norma ABNT NBR 13276:2005 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência, item 5.2.2.1 – Argamassa à base de cimento (com adições ou aditivos).



Figura 14 - Misturador mecânico.

Os materiais, exceto a água, foram misturados manualmente na sala climatizada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ UR - Laboratório de Materiais de Construção -UNISINOS.), a quantidade de água foi pesada, e ambos levados até o misturador. Primeiramente foram colocados os materiais misturados, depois a água, e acionado o misturador em velocidade baixa, por 90 segundos. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso por 15 minutos, retirada do misturador e levada à sala climatizada, onde era manualmente homogeneizada durante aproximadamente 30 segundos.

Após a homogeneização, além da moldagem dos corpos de prova, os ensaios no estado fresco foram imediatamente encaminhados.

O resultado obtido na determinação do índice de consistência (descrito no próximo item), da argamassa REFERÊNCIA, considerando um intervalo de $\pm 5\text{mm}$, foi padronizado para a confecção de todas as argamassas.

O processo de preparação para as demais argamassas foi o mesmo, com a diferença que, se após a determinação do índice de consistência fosse necessário ajustar a mistura, adicionava-se cimento, areia e o material substituto, ou água, misturando-se novamente por 90 segundos. Imediatamente após, era repetido o índice de consistência, e assim, até alcançar o valor determinado. Somente quando o índice de consistência correto era alcançado, os demais ensaios eram encaminhados. Cabe salientar que o tempo considerado para início da mistura sempre foi o de contato do cimento com a água.

A quantidade de material empregado na confecção das argamassas pode ser observada na Tabela 11.

Tabela 11 - Dosagem de material utilizado na confecção das argamassas.

Argamassa	Amostragem	Cimento (g)	Areia (g)	Substituição (g)	Água (g)	Relação água/cimento
REFERÊNCIA	1	2901,3	8703,9	-	1394,8	0,48
	2	2901,3	8703,9	-	1394,8	0,48
RESÍDUO 10%	1	2901,3	7833,5	894,3	1544,0	0,53
	2	2901,3	7833,5	894,3	1456,4	0,50
RESÍDUO 30%	1	3101,3	6512,7	2793,5	2047,2	0,66
	2	2901,3	6092,7	2683,1	1816,3	0,63
CCA/CA 30%	1	2901,3	6092,7	1824,7	2445,6	0,84
	2	3001,3	6302,7	1887,6	2457,6	0,82
CA 30%	1	2901,3	6092,7	1898,1	2345,4	0,81
	2	2901,3	6092,7	1898,1	2185,6	0,75

3.4 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

As propriedades analisadas das argamassas confeccionadas, no estado fresco foram: determinação do índice de consistência, evolução da temperatura semi-adiabática de hidratação, penetração de cone e tempo de pega. A seguir descrevem-se os procedimentos empregados.

3.4.1 Índice de Consistência

O índice de consistência foi realizado conforme ABNT NBR 13276:2005. Imediatamente após preparação da argamassa, a mesma foi colocada no molde tronco-cônico, centralizado sobre mesa para índice de consistência. O molde foi preenchido em 3 camadas sucessivas, sendo aplicado em cada uma delas, respectivamente, 15, 10 e 5 golpes com o soquete. O molde foi rasado com régua metálica. Após, foi retirado, e acionou-se a manivela da mesa, de modo a subir e descer 30 vezes em 30 segundos. Após última queda, foi medido com régua metálica o espalhamento ocorrido, em 3 diâmetros tomados em pares de pontos uniformemente distribuídos ao longo do perímetro. A consistência média obtida foi referida como a média calculada entre as 6 medições realizadas, três em cada uma das duas amostragens produzidas, para cada argamassa.

3.4.2 Evolução da Temperatura Semi-adiabática de Hidratação

Para a realização deste ensaio, foi utilizado o software PicoLog, que recebia os dados emitidos pelos termopares acoplados em cada amostra, sendo informadas as temperaturas em intervalos de 1 minuto. As argamassas, imediatamente depois de confeccionadas, foram colocadas em recipientes cilíndricos de alumínio, de 350 mL de

volume, revestidos com sacos plásticos. O termopar foi inserido na argamassa, até metade do volume, para obtenção da temperatura. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 15.

Como a capacidade calorífica do recipiente de ensaio não foi obtida, este ensaio não resulta no calor de hidratação da amostra, mas sim, na evolução da temperatura, para um breve conhecimento do comportamento das substituições realizadas nas argamassas, durante a hidratação inicial (24 horas).

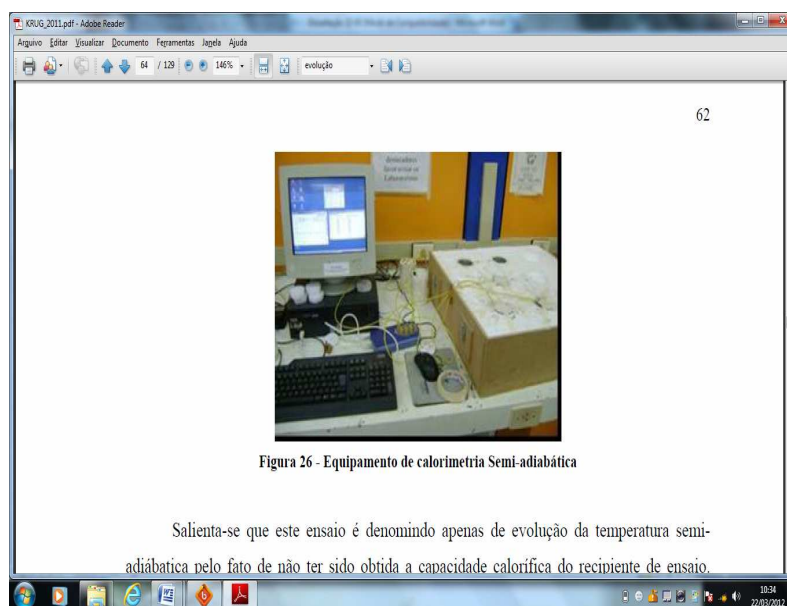


Figura 15 - Equipamento de medida da temperatura.

A verificação do início e fim da evolução da temperatura das reações de hidratação das argamassas foi realizada com base no estudo de GONÇALVES (2011), conforme Figura 16.

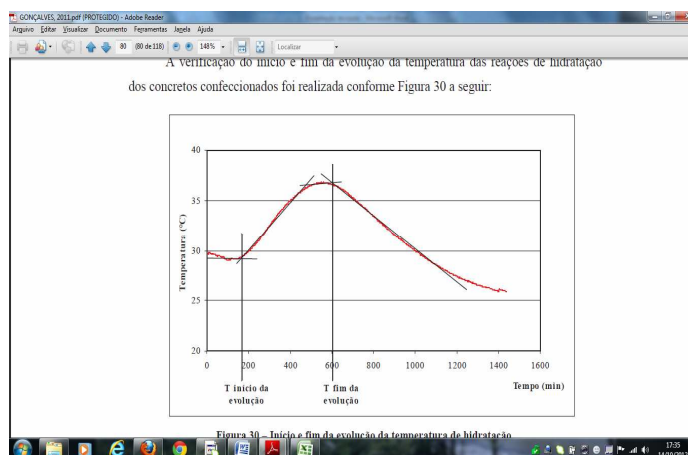


Figura 16 - Início e fim da evolução da temperatura de hidratação.

Fonte: Gonçalves (2011).

3.4.3 Penetração de Cone

O ensaio de penetração de cone foi realizado baseando-se na ASTM C780-11 (A1).

Este ensaio foi realizado em 2 tempos pré definidos, resultantes da determinação do tempo de pega do cimento (descrito no item 3.3.1.1). Deste modo, obteve-se um resultado da penetração de cone de todas as argamassas produzidas, nos tempos de pega do cimento, o que possibilitou comparar e verificar a influência ou não das substituições efetuadas, possibilitando a comparação e verificação da influência ou não das substituições nas argamassas.

As argamassas preparadas foram mantidas em bandeja plástica, na sala climatizada, do Laboratório de Materiais de Construção –UNISINOS ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ UR), até a realização do ensaio, como apresentado na Figura 17.



Figura 17 - Argamassas preparadas mantidas na sala climatizada.

Para a realização do ensaio, a argamassa foi colocada em um molde cilíndrico, de ferro, com diâmetro de 76mm e altura de 88mm em 3 camadas sucessivas. Nas 2 primeiras camadas, foram executados 20 golpes de soquete, na última, o molde foi disposto na mesa para índice de consistência (item 3.4.1), onde a manivela foi acionada, de modo que a mesa subiu e desceu 3 vezes, sendo rasado com régua metálica.

Após, o molde foi colocado no dispositivo do ensaio, onde o cone foi encostado na superfície da argamassa e preso. A distância inicial foi medida com paquímetro, logo após o cone era solto durante 30 segundos, preso novamente e realizada a medição final. Esse

processo pode ser visualizado na Figura 18. O resultado deu-se pela diferença da medida final para a inicial.



Figura 18 - Ensaio de penetração de cone.

3.4.4 Tempo de Pega

O tempo de pega foi realizado de acordo com a Norma ABNT NBR NM 9:2003.

A argamassa, logo após ser preparada, foi colocada em recipiente metálico cúbico, de 15 cm, numa quantidade suficiente para que, após adensamento manual com haste metálica (23 golpes – 10 golpes para cada 10000mm²), atingisse uma altura mínima de 135mm (Figura 19).



Figura 19 - Amostras para ensaio de início e fim de pega.

A partir de então, iniciou-se a penetração das agulhas (Figura 20), com altura de 25mm cada, registrando-se a força necessária para este procedimento, bem como a idade da amostra, em minutos. Através da força calculou-se a tensão de penetração em função da área da agulha. As tensões de 3,4MPa e 27,6 MPa de acordo com a Norma, representavam, respectivamente, o tempo de início e fim de pega.

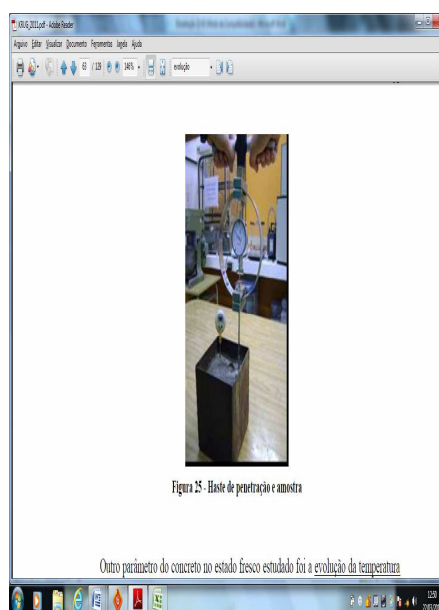


Figura 20 - Haste de penetração.

Fonte: Krug (2011).

3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MECÂNICA NO ESTADO ENDURECIDO

Os corpos de prova para os ensaios no estado endurecido, exceto os do ensaio de resistência à tração na flexão e à compressão, foram moldados em formas de gelo, na mesa de adensamento. As formas foram preenchidas em duas camadas consecutivas, sendo acionada a manivela da mesa, em cada uma delas, de modo a subir e descer 30 vezes em 30 segundos. Os corpos de prova foram mantidos na forma de gelo (Figura 21), em sala climatizada, no Laboratório de Materiais de Construção –UNISINOS ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $60\pm 5\%$ UR), até a idade necessária, para posterior secagem. Cabe ressaltar que os corpos de prova confeccionados com resíduo, CCA/CA *in natura* e CA *in natura* apresentaram uma coloração mais escura, comparados ao REFERÊNCIA.



Figura 21 - Corpos de prova moldados, na sala climatizada.

Baseado em estudo realizado por Brehm (2004), após atingirem a idade para realização dos ensaios, os corpos de prova sofreram processo de secagem por imersão em acetona (Figura 22), durante 15 minutos e mantidos em estufa numa temperatura de 60°C por um período de 24 horas. Posteriormente foram resfriados em dessecador, colocados em embalagens plásticas e armazenados novamente em dessecador, até a realização dos ensaios. Esse procedimento teve a finalidade de retirar a água, cessando as reações, possibilitando, assim, um acompanhamento da hidratação das pastas.



Figura 22 - Corpos de prova imersos em acetona.

Já os corpos de prova destinados a determinação da resistência à tração na flexão e à compressão foram moldados em formas prismáticas de 4x4x16cm, conforme ABNT NBR 13279:2005. Foram moldados 3 corpos de prova para cada idade. A cura convencional dos corpos de prova foi realizada em 7 e 21 dias (Figura 23), em sala climatizada, com temperatura de 23±2°C, no Laboratório de Materiais de Construção –UNISINOS.



Figura 23 - Corpos de prova da resistência à tração na flexão e à compressão.

3.5.1 Caracterização dos Produtos de Hidratação

Foram empregadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho e difração de raio-x, com o objetivo de verificar a influência, ou não, do resíduo na formação dos compostos de hidratação do cimento.

O objetivo da espectroscopia de infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (JORGE, 2003).

Quando a radiação infravermelho interage com a matéria, esta é absorvida pelas suas ligações químicas, fazendo com que estas vibrem de forma diferente. As moléculas possuem frequências características de vibração ou modos normais de vibração, que dependem da estrutura química da molécula (MONTEIRO, 2007).

Esta técnica foi executada na Central Analítica, no Instituto de Química da UFRGS, com equipamento Varian 640-IR ATR PIKE, aplicando reflectância por atenuação simples. A faixa de número de onda utilizada foi de $4000-580\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} , número de scans 64.

A técnica de DRX foi descrita no item 3.2.4. Foi realizada em diferentes idades: 7 e 24 horas e em 21 dias. Quanto à preparação das argamassas para realização do ensaio, essas foram retiradas do dessecador e moídas conforme descrito no item 3.2.4. A análise foi executada de acordo com o descrito neste mesmo item.

3.5.2 Resistência à Tração na Flexão e à Compressão

A determinação da resistência à tração na flexão e à compressão foi executada nas argamassas confeccionadas, para verificar a influência das substituições efetuadas, nas propriedades mecânicas.

O método de ensaio utilizado é descrito na Norma ABNT NBR 13279:2005, sendo efetuado em 3 corpos de prova de cada argamassa, nas idades de 7 e 21 dias. Esse método foi executado no laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, na prensa EMIC, com capacidade de 2 toneladas.

3.5.3 Caracterização Ambiental

Em virtude da inexistência de normatização específica para caracterização ambiental de produtos confeccionados com emprego de resíduos, o método padrão para ensaio de lixiviação adotado nesse trabalho foi o descrito na Norma ABNT NBR 10.005:2004 - Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Também foi realizado o ensaio descrito na ABNT NBR 10.006:2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduo sólido. Para a realização dos métodos, as argamassas foram trituradas até passarem por uma peneira de malha de 9,5mm, sendo que na obtenção do extrato solubilizado, foram primeiramente secas em estufa com temperatura de até 42°C.

Tais ensaios foram realizados em todas as argamassas, com idade de 21 dias, pelo Laboratório Alac Ltda. Para os ensaios de metais foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Atômica ICP-OES- Perkin Elmer. Para a extração do extrato lixiviado foi utilizado um Agitador Rotativo Tecnal. Para os ensaios de fluoreto, cianeto, fenol, sulfato, nitrato e surfactantes foi utilizado um Espectrofotômetro Lambda 35 - Perkin Elmer.

Além da caracterização ambiental, no extrato lixiviado (ABNT NBR 10.005:2004) e no extrato solubilizado (ABNT NBR 10.006:2004) das argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% foram determinadas as concentrações de BTEX, com a finalidade de verificar a eficiência da técnica de s/s.

Este ensaio foi realizado pelo Laboratório Alac, em cromatógrafo gasoso com detector FID acoplado ao *head space* - Perkin Elmer, sendo aplicado o método EPA 8015 D.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos ensaios executados no programa experimental.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO CCA/CA CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS, CCA SEGREGADA, CA *IN NATURA* E CCA/CA *IN NATURA*

4.1.1 Concentração de BTEX e Hidrocarbonetos Totais (TPH)

Na Tabela 12 são apresentadas as concentrações de BTEX e TPH total, na faixa DRO e GRO, presentes no resíduo.

Tabela 12 - BTEX e TPH DRO, TPH GRO, TPH TOTAL no resíduo.

Parâmetro	Resultado (mg/kg)
Benzeno	3128
Tolueno	1428
Etilbenzeno	1793
Xileno	982
TPH DRO	43767
TPH GRO	2169
TPH TOTAL	45936

A presença de Benzeno, Tolueno e Xileno classifica o resíduo como Classe I-Perigoso, pois são consideradas substâncias tóxicas, conforme anexo E da ABNT NBR 10004:2004. Dessa forma, esse resíduo requer disposição adequada, gerando custos para a Empresa Projeconsult Engenharia Ltda. O aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP) é o local correto de disposição final de resíduos potencialmente perigosos à saúde e ao meio.

4.1.2. Caracterização Química – Fluorescência de Raio-X (FRX)

A caracterização química qualitativa da CCA, CA *in natura*, CCA/CA *in natura* e do resíduo são apresentados na Tabela 13. A técnica utilizada para a realização dessa análise não identifica compostos orgânicos, portanto, evidencia-se que os resultados obtidos referem-se a fração inorgânica contida nesses materiais.

Tabela 13 - Resultados de FRX da CCA, CA *in natura*, CCA/CA *in natura* e resíduo.

MATERIAL	CCA SEGREGADA	CA <i>IN NATURA</i>	CCA/CA <i>IN NATURA</i>	RESÍDUO	
ELEMENTOS	Majoritário	Silício (Si)	*	Silício (Si)	
	Minoritário	-	Ferro (Fe)	Potássio (K)	Potássio (K)
			Silício (Si)	Cálcio (Ca)	Cálcio (Ca)
			Potássio (K)	Enxofre (S)	Enxofre (S)
			Calcio (Ca)	Ferro (Fe)	Manganês (Mn)
			Fósforo (P)	Enxofre (S)	Ferro (Fe)
			Enxofre (S)		
	Traço	Fósforo (P)	Titânio (Ti)	Manganês (Mn)	Cobre (Cu)
		Potássio (K)	Cobre (Cu)		
		Cálcio (Ca)	Manganês (Mn)		
		Ferro (Fe)			
		Manganês (Mn)			

* Nota: sabe-se que o elemento carbono (C) é majoritário em CA *in natura* (Pereira, 2011). Neste caso, via FRX por dispersão de energia (com detector de silício ativado por lítio), ele não foi identificado devido a baixa eficiência da técnica, não sendo aconselhável na detecção dos raios-x emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13 (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Comparando os resultados da Tabela 13, nota-se que Si, K, Ca, Mn, e Fe são elementos comuns. No entanto, S encontra-se presente no CA *in natura*, CCA/CA *in natura* e resíduo, Cu no CA *in natura* e resíduo, P foi identificado na CCA segregada e CA *in natura* e Ti somente no CA *in natura*.

A CCA, é composta basicamente por sílica (METHA, 1992). Pouey (2006) salienta que a sílica é o maior constituinte da CCA, variando de 72,1 a 94,7%. Calheiro (2011) atualizando estudo de diferentes composições químicas da CCA feita por Pouey (2006), mostra, embora na forma de óxidos mais estáveis, que, além da sílica, óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de manganês (MnO), óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O), óxido de titânio (TiO₂) e óxido de fósforo (P₂O₅), em menores quantidades, podem também ser encontrados na composição da CCA. A análise qualitativa mostra que o Si é o elemento majoritário.

A CCA utilizada neste estudo, para efeito de comparação quanto aos elementos encontrados, é de mesma origem da empregada na pesquisa de Calheiro (2011) e Krug (2011). O resultado dos elementos encontrados, via fluorescência de raio-x, pelos referidos autores, pode ser visualizado na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química CCA.

	% em peso							
	Si	Mn	Ti	Ca	K	S	P	Al
Calheiro (2011) e Krug (2011)	72,565	0,039	ND	0,051	0,593	0,046	0,124	ND

Fonte: Calheiro (2011) e Krug (2011)

ND = não detectado.

Comparando os resultados da tabela com os resultados da CCA segregada e CCA/CA *in natura* obtidos no presente estudo, observa-se que Si, K, Ca, e Mn são elementos comuns. O Fe foi identificado na CCA segregada e CCA/CA *in natura*. Os elementos P e S são comuns entre os autores e na CCA segregada e CCA/CA *in natura*, respectivamente.

A composição química da CCA varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, das condições climáticas, bem como do tipo de arroz propriamente dito (CHARLES et al., 2009). Em estudo realizado por Silva, Akasaki e Dasnoy (2009), os autores também concluíram que a forma de plantio, clima, solo, cultivares e fonte/quantidade de fertilizantes à base de nitrogênio exercem influência na quantidade de sílica e presença de compostos óxidos ou silicatos a base de metais na CCA.

Pereira (2011), para estudo realizado sobre impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção, determinou a composição química, via FRX, de oito carvões ativados comerciais. Deste total, quatro eram derivados da casca de coco (CAC1, CAC2, CAC3 e CAC7), ativados fisicamente por vapor de água. Os resultados, de três destes carvões, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Composições químicas de CA comerciais.

Elemento	CAC1 (%)	CAC2 (%)	CAC3 (%)
CO ₂	90,5	91,5	80,1
Si	5,1	5	9,6
K	2	1,3	6,5
Fe	1	1	1,5
Ca	0,7	0,6	1,1
P	0,4	0,3	0,8
S	0,1	0,1	0
Al	0,1	0	0,1
Mn	0,1	0	0,1
Mg	0	0	0,1
Cl	0	-	-
Ti	0	0	0,1
Cu	0	0	0

Fonte: Pereira (2011).

O carvão ativado é composto majoritariamente por carbono (C), fato evidenciado por Pereira (2011). Analisando-se a Tabela 15, levando em consideração que o zero (0) corresponde a presença do elemento em fração menor que 0,1%, a composição inorgânica encontrada por Pereira (2011), confirmam os elementos encontrados no CA *in natura* analisado no presente estudo.

4.1.3 Composição Mineralógica - Difração de Raio-X (DRX)

O difratograma resultante da análise do CA *in natura* é apresentado na (Figura 24). Observa-se que o mesmo não apresenta linha de base horizontal, indicando, conforme Bouchelta et al. (2008), que a amostra é amorfa.

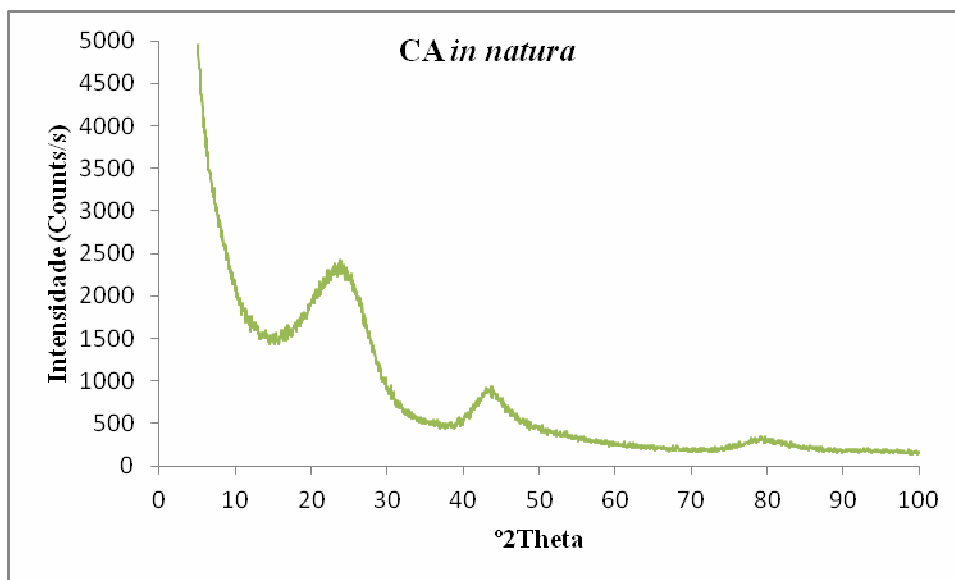


Figura 24 - Difratograma CA *in natura*.

Conforme Le et al. (2012), picos largos e ausência de um pico agudo também indicam uma estrutura predominantemente amorfa, característica típica de carvão ativado.

Comparando os difratogramas obtidos com as amostras CAC1, CAC2 e CAC3 (Figura 25) de Pereira (2011), observa-se a mesma tendência de picos largos, que confirma a amorficidade da amostra.

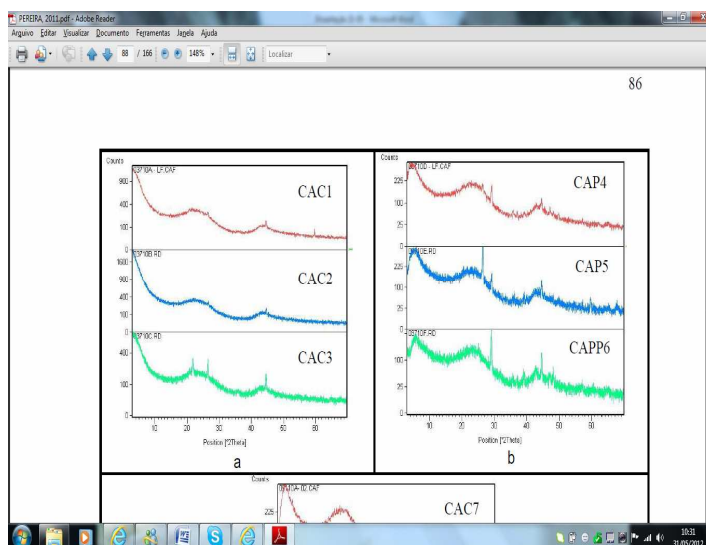


Figura 25 - Difratogramas CAC1, CAC2 e CAC3.

Fonte: Pereira (2011).

Como já mencionado, a CCA empregada nesta pesquisa, é de mesma origem da empregada no estudo de Calheiro (2011) – CCA Segregada. O difratograma obtido pela autora é exibido na Figura 26. Foi constatada a presença de material cristalino, cristobalita, e um desvio da linha de base entre os ângulos 15 e 30°, indicativo de amorfismo.

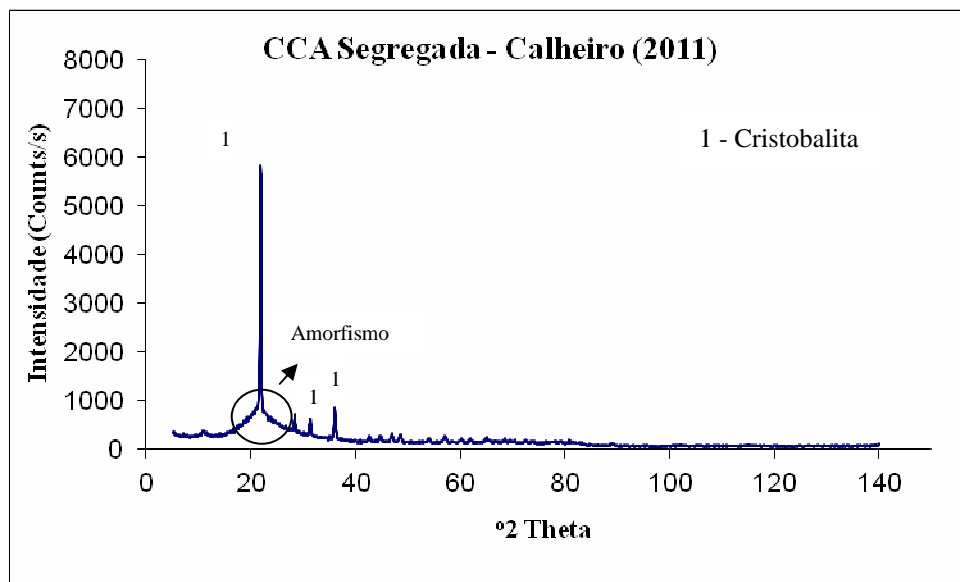


Figura 26 - Difratograma CCA Segregada.

Fonte: Calheiro (2011).

A Figura 27 e Figura 28 apresentam os difratogramas do CCA/CA *in natura* e resíduo, respectivamente.

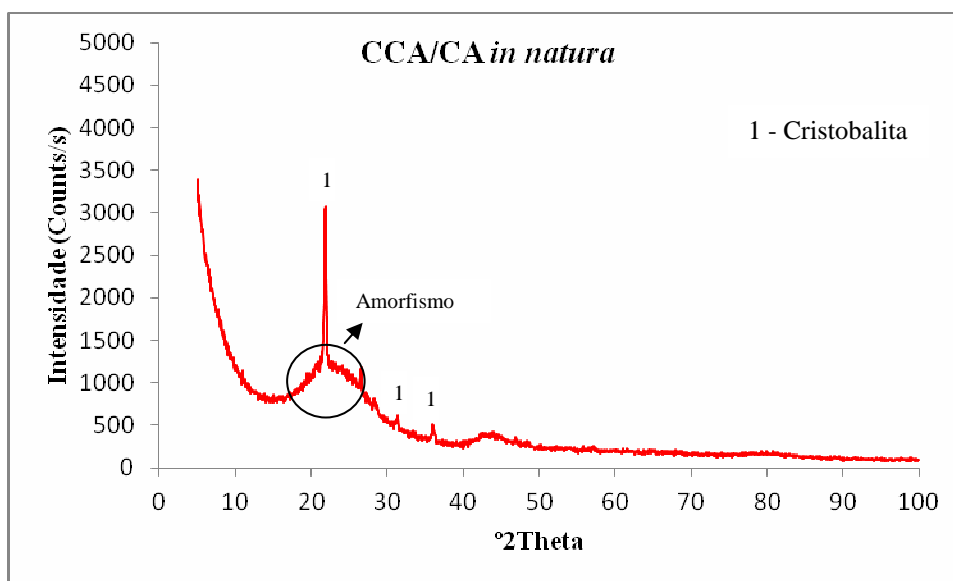


Figura 27 - Difratograma CCA/CA *in natura*.

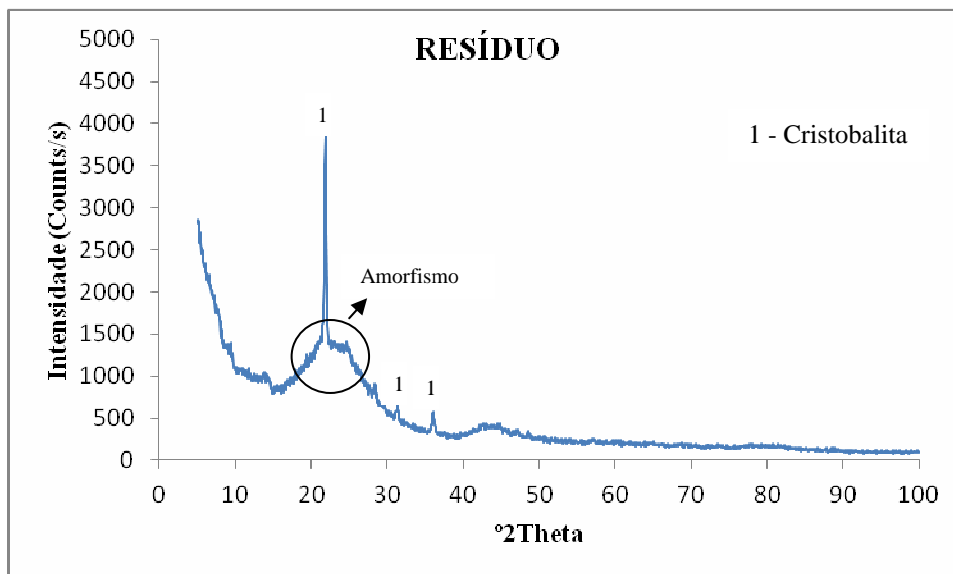


Figura 28 - Difratograma do resíduo gerado após técnica de adsorção.

Nos difratogramas do CCA/CA *in natura* e resíduo, também foi identificada a presença de cristobalita (SiO_2), confirmando a presença de composto cristalino. Sendo ambos compostos por 50% de CCA, logo, a sílica desta cinza encontra-se na forma de cristobalita, estrutura cristalina formada a altas temperaturas (CALHEIRO, 2011; KRUG, 2011; KIELING, 2009, PAYÁ et al., (2001); FERRO, SILVA e WIEBECK, 2007). Madandoust et al. (2011) identificou um pico característico de SiO_2 , indicativo de queima da CCA em temperaturas elevadas, em torno de 650°C , corroborando com o resultado do presente trabalho e demais estudos citados.

O sistema de queima que dá origem a esta CCA é de grelha deslizante, com temperaturas entre 600 e 700°C . Conforme Calheiro (2011), a ocorrência de material cristalino pode estar vinculada ao deslizamento da CCA na grelha do forno, fazendo com que as cinzas que ficam mais próximas da chama atinjam uma temperatura superior.

Além disso, ambos difratogramas apresentaram desvios na linha de base, indicando fase amorfa. A diferença observada no difratograma do resíduo (Figura 28), na faixa entre 5° e 20° , em relação ao difratograma da CCA/CA *in natura* (Figura 27), pode ser atribuída a possível interferência dos contaminantes (BTEX) presentes no resíduo.

4.1.4 Granulometria

É apresentada a seguir a distribuição granulométrica da CCA Segregada (Figura 29), CA *in natura* (Figura 30), CCA/CA *in natura* (Figura 31) e da areia natural (Figura 32), empregados neste trabalho. Os limites estipulados pela NBR 7211:2009, para distribuição granulométrica de agregado miúdo também são exibidos em cada figura.

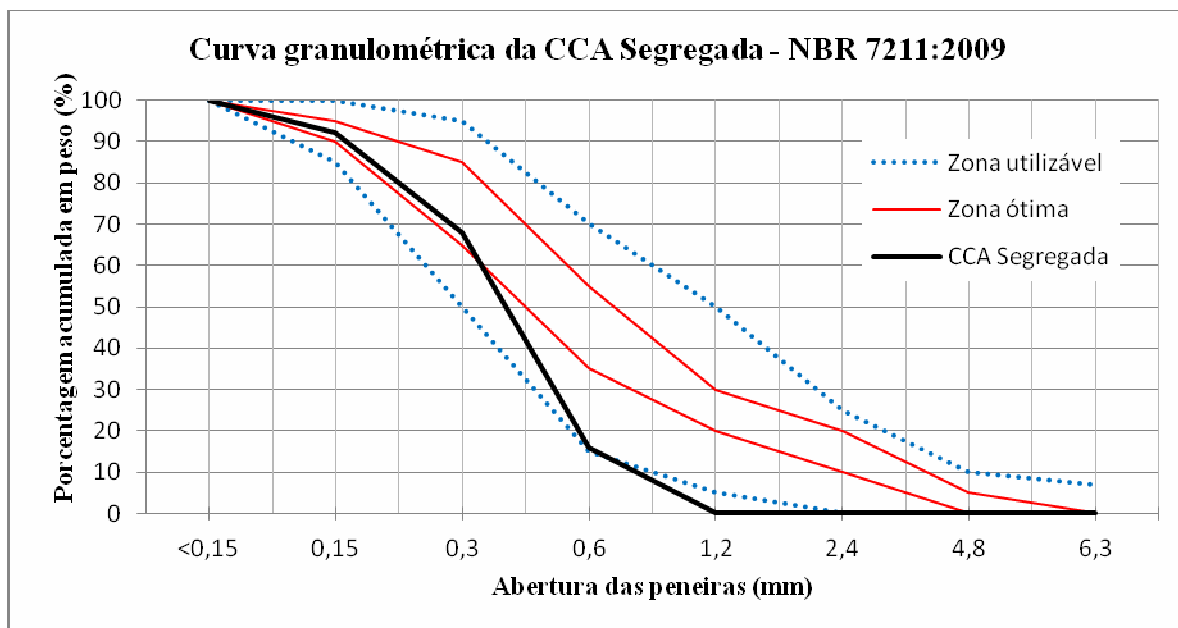


Figura 29 - Distribuição granulométrica da CCA segregada.

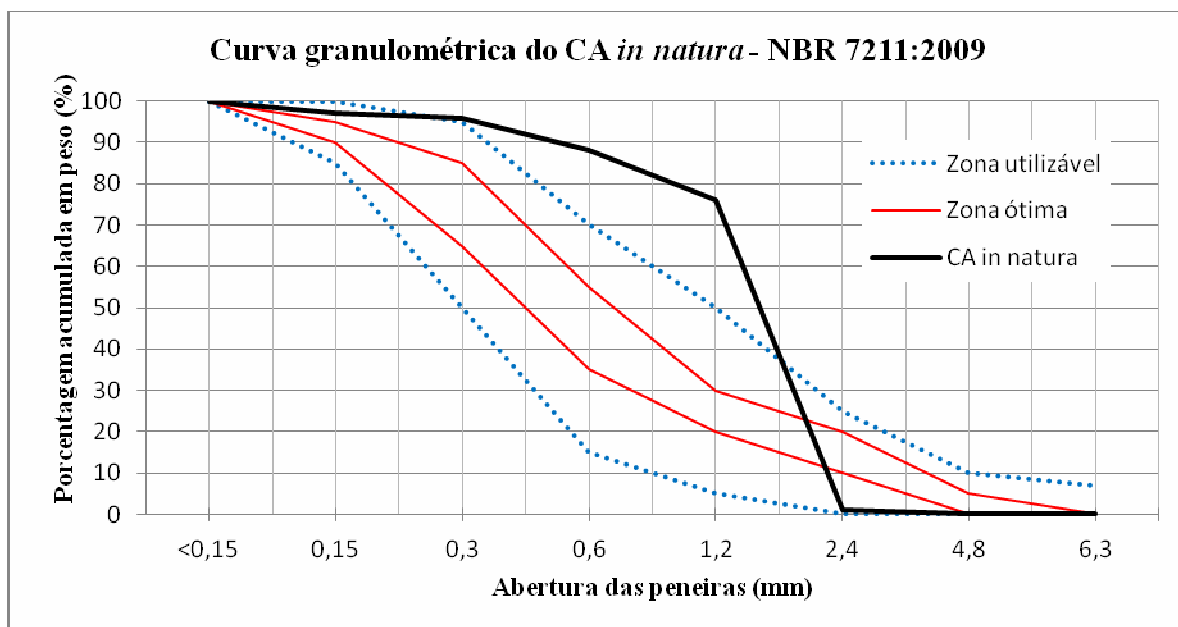


Figura 30 - Distribuição granulométrica do CA *in natura*.

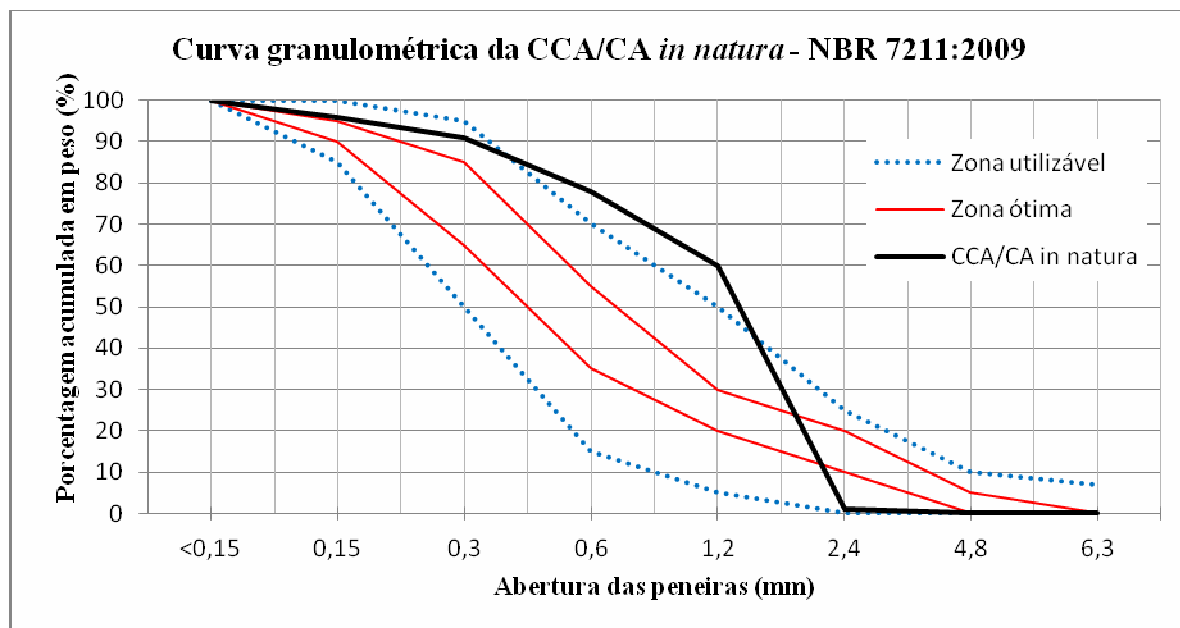


Figura 31 - Distribuição granulométrica da CCA/CA *in natura*.

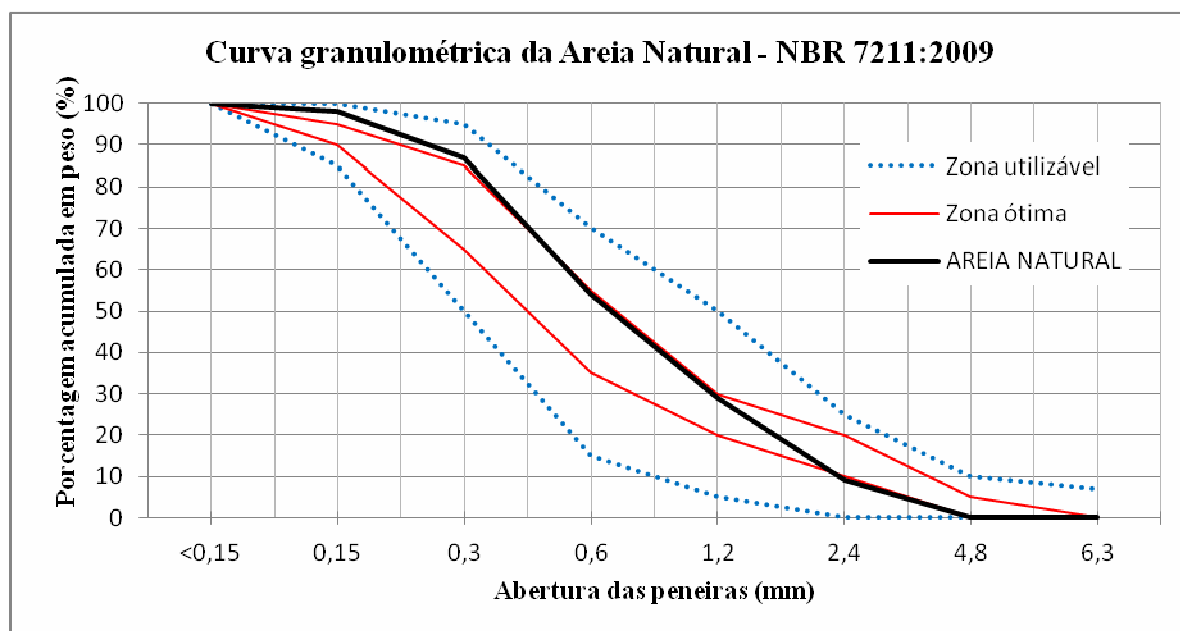


Figura 32 - Distribuição granulométrica da Areia Natural.

Observa-se pelas Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32, que o substituto da areia natural que apresentou uma distribuição granulométrica mais contínua e adequada aos limites para agregado miúdo da NBR 7211:2009 foi a CCA segregada, diferindo dos resultados obtidos para CA *in natura* e CCA/CA *in natura*, estes semelhantes. Tal resultado já era esperado, em função das características da CCA e do CA utilizados neste trabalho. A CCA foi segregada em peneira de malha 1,2mm, e a granulometria do CA, conforme fornecedor encontra-se dentro desta faixa.

A areia natural apresentou a melhor distribuição granulométrica, ficando dentro da zona ótima, conforme NBR 7211:2009.

Confrontando os resultados obtidos, observa-se que o *CA in natura* e *CCA/CA in natura* apresentaram uma granulometria superior a da areia natural, com mais da metade do percentual retido na peneira 1,2mm. Essa diferença reflete sobre a eficiência no empacotamento de partículas, na matriz de cimento Portland, que pode ser observada na Figura 33, bem como na quantidade de água utilizada na mistura.

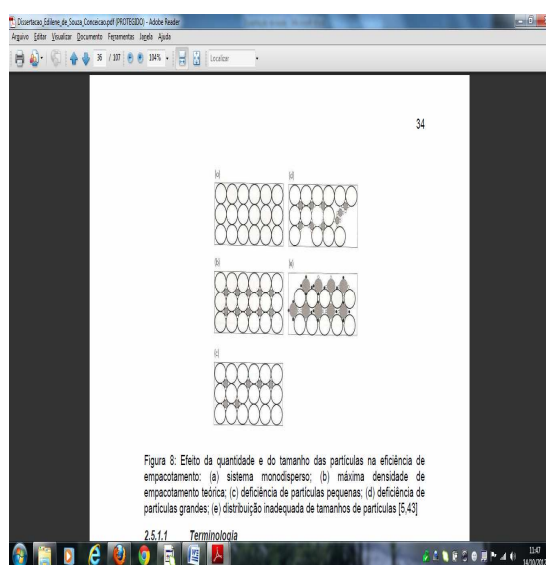


Figura 33 - Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanho de partículas.

Fonte: Mcgeary (1961).

O empacotamento de partículas considerado ideal é apresentado na Figura 33 (b), onde uma distribuição contínua da granulometria permite o preenchimento de todos os espaços. No caso do *CA in natura* e *CCA/CA in natura*, que apresentaram uma granulometria maior e não contínua, há uma deficiência de partículas pequenas, resultando no surgimento de vazios, levando a um aumento da porosidade na matriz de cimento Portland, conforme Figura 33 (c).

Carneiro (1999) comprovou que argamassas dosadas a partir de distribuições granulométricas contínuas possuem melhores características no estado fresco e endurecido. Esta distribuição resulta em maior compacidade das argamassas, sendo alcançada pela acomodação das partículas menores entre as maiores, reduzindo o consumo de água de amassamento para uma mesma trabalhabilidade estipulada.

Além disso, considerando as substituições efetuadas, cabe salientar que a areia não participa das reações químicas de endurecimento da argamassa, porém interfere através de sua distribuição granulométrica, teor de fíler, forma e textura superficial dos grãos, nas propriedades da argamassa seca e endurecida (ARNOLD, 2011). Já a CCA, além do efeito físico, confirmado pela presença de material cristalino, observada via DRX, pode atuar como pozolana, ou seja, a sílica amorfa reage com o hidróxido de sódio resultante da hidratação do cimento, na argamassa.

É importante ressaltar que, conforme Arnold (2011), a distribuição granulométrica, obtida através do peneiramento, não é suficiente para caracterizar as propriedades dos agregados, sendo necessária a incorporação de medidas da forma dos grãos, auxiliando a interpretação de sua distribuição granulométrica. Como este não é o foco do trabalho, optou-se pela realização da granulometria, por peneiramento.

4.2 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

4.2.1 Índice de Consistência

Os índices de consistência alcançados em cada argamassa produzida são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Índices de consistência das argamassas.

Argamassa	Consistência média (mm)
REFERÊNCIA	213
RESÍDUO 10%	216
RESÍDUO 30%	218
CCA/CA 30%	217
CA 30%	218

Observa-se, através da Tabela 11, citada no item 3.4.1, que a quantidade de água necessária, para atingir a consistência padrão adotada, para todas as argamassas, foi superior em relação à argamassa REFERÊNCIA. Ressalta-se que nas argamassas com incorporação de resíduo (RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%), foi considerado o teor de umidade do mesmo, na quantidade de água empregada na mistura.

Ponderando a substituição da areia natural, que, conforme Arnold (2011), não participa das reações químicas de endurecimento da argamassa, por CCA e CA, este resultado é coerente. A CCA (KIELING, 2009) e o CA (RAMOS et al., 2009) possuem alta área superficial, logo, essa substituição aumentou a área superficial da mistura, o que consequentemente demandou maior quantidade de água, para mesma consistência.

Dutta, Bordoloi e Borthakur (1995), conferiram o maior consumo de água em pastas de cimento com adição de CA, à alta propriedade de adsorção desse material.

Khan et al. (2012) verificaram maior consumo de água, em concretos com substituição de parte do cimento por CCA, para manter a mesma consistência. Os autores atribuíram esse fato ao tamanho das partículas, grande área superficial e forma irregular dos grãos da CCA.

O presente trabalho não considerou características como tipo de argamassa, trabalhabilidade e índice de consistência recomendado pela Norma ABNT NBR 13276:2005. Como o foco está em avaliar técnica e ambientalmente a adição do resíduo em matriz de cimento Portland, fixou-se o índice de consistência obtido na argamassa REFERÊNCIA, para efeitos de padronização da metodologia.

4.2.2 Evolução da Temperatura Semi-adiabática

A Tabela 17 apresenta os valores de início e fim de tempo, em minutos, onde ocorre a evolução da temperatura das reações de hidratação das argamassas, bem como a temperatura máxima atingida (°C).

Tabela 17 – Tempo de evolução da temperatura das reações de hidratação e a respectiva temperatura, das argamassas.

	Tempo de Evolução de Temperatura devido à hidratação (horas)		Temperatura máxima (°C)
	Início	Fim	
REFERÊNCIA	2,6	12,9	36
RESÍDUO 10%	3,0	12,1	37,6
RESÍDUO 30%	2,9	14,1	32,8
CCA/CA 30%	3,2	13,2	27,9
CA 30%	4,0	13,4	29

Observa-se pela Tabela 17 que a argamassa RESÍDUO 10% atingiu a maior temperatura, seguida da REFERÊNCIA, RESÍDUO 30%, CA 30% e CCA/CA 30%, com variação máxima entre elas de 9,7°C.

O tempo decorrido entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação foi inferior para as argamassas RESÍDUO 10%, CA 30% e CCA/CA 30% (em 1 hora e 12 minutos, 54 minutos e 18 minutos respectivamente) e superior para a argamassa RESÍDUO 30% (em 54 minutos) quando comparadas à REFERÊNCIA.

A Figura 34 apresenta a representação gráfica do monitoramento da evolução da temperatura das reações de hidratação das argamassas, expressa em °C. As curvas de evolução

da temperatura devido à hidratação do cimento foram equalizadas para uma temperatura inicial de 21°C.

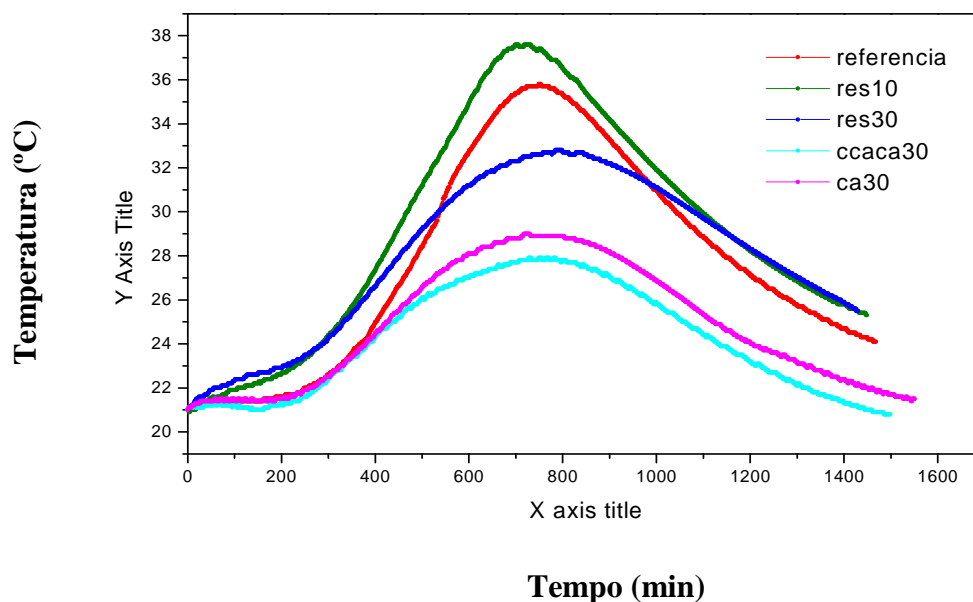


Figura 34 - Evolução da temperatura das reações de hidratação das argamassas, ao longo do tempo.

Conforme Coutinho (1997), adições minerais modificam o equilíbrio químico no interior do cimento, promovendo a fixação do hidróxido de cálcio. Essa fixação dá origem a componentes menos ricos em cálcio do que os provenientes da hidratação do cimento Portland, porém, com propriedades ligantes importantes. Com isso, a concentração de hidróxido de cálcio é reduzida a limites capazes de inibir as reações expansivas entre sulfatos e aluminatos, o calor de hidratação é diminuído e o cimento apresenta resistências químicas e mecânicas em geral superiores às do cimento Portland.

Estudos em concreto realizado por Krug (2011), substituindo parte do cimento por CCA, confirmaram a diminuição do calor de hidratação do mesmo. Segundo Dal Molin (2005), de maneira geral, substituindo-se cimento por adições minerais, o calor de hidratação em concretos é diminuído, pois a quantidade de clínquer diminui.

Sanches de Rojas, Frías e Rivera (2000), substituindo parte do cimento por CCA, na confecção de argamassa, também constataram a diminuição do calor de hidratação.

É importante destacar que no presente trabalho substituiu-se a areia natural, não alterando a quantidade de cimento. Logo, infere-se que as alterações podem não ser somente em função da CCA ou CA.

O resultado obtido pela argamassa RESÍDUO 30%, onde o tempo decorrido entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação foi superior em relação à REFERÊNCIA, pode estar vinculado a ação do óleo, presente no resíduo incorporado, impedindo, em parte, a passagem da água e retardando o processo de hidratação (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1998, WILK, 2007). O resultado obtido pela argamassa CCA/CA 30% fundamenta a ação do óleo. Já a argamassa RESÍDUO 10% não apresenta o mesmo desempenho. Neste caso, a substituição de 10% da areia natural pelo resíduo acelerou o tempo entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação e atingiu temperatura superior, em relação à REFERÊNCIA.

4.2.3 Penetração de Cone

Como já mencionado, a penetração de cone foi realizada em dois tempos distintos, resultantes da média da determinação do início e do fim de pega do cimento empregado nesse trabalho (Tabela 18).

Tabela 18 - Início e fim de pega- Cimento CP V-ARI Estrutura Cauê.

Repetições	Início de pega (min)	Fim de pega (min)
1	125	273
2	124	265
3	112	278
4	94	279
5	135	275
Média	118	274
Desvio Padrão	15,7	5,6

Conforme ABNT NBR 5733:1991, os tempos de início e fim de pega encontram-se dentro das exigências, a saber: mínimo 1 hora para início de pega e máximo 10 horas para fim de pega.

Os resultados obtidos na penetração de cone são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados penetração de cone.

Argamassa	Início de pega 118 minutos (mm)	Fim de pega 274 minutos (mm)
REFERÊNCIA	19	7
RESÍDUO 10%	8	4
RESÍDUO 30%	9	3
CCA/CA 30%	8	5
CA 30%	8	8

Observa-se que, no tempo de início de pega do cimento (118 minutos), todas as argamassas, em relação ao REFERÊNCIA, apresentaram menor penetração, além de

resultados praticamente iguais. Logo, infere-se que essas argamassas estavam mais endurecidas em relação à REFERÊNCIA. Tal comportamento repetiu-se no fim de pega do cimento (274 minutos), com exceção da CA 30%.

Os resultados obtidos pelas argamassas RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30% correlacionam-se com os resultados da evolução da temperatura semi-adiabática. Todos apresentaram menor penetração de cone e menor tempo decorrido entre início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação em relação à argamassa REFERÊNCIA. Tais resultados devem ser melhor avaliados no futuro.

Salienta-se que o fato deste ensaio ser realizado em tempos determinados, e não imediatamente após preparação das argamassas, como recomenda a norma, acarreta maior variabilidade na leitura dos resultados.

4.2.4 Tempo de Pega

Os resultados obtidos para tempo de pega são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Tempos de início e fim de pega das argamassas confeccionadas.

Argamassas	Início de pega (minutos)	Fim de pega (minutos)
REFERÊNCIA	360	480
RESÍDUO 10%	285	450
RESÍDUO 30%	300	465
CCA/CA 30%	280	450
CA 30%	315	450

O início de pega, considerada a tensão de 3,4 MPa pela norma ABNT NBR NM 9:2003, foi atingido, na seguinte ordem: CCA/CA 30%, RESÍDUO 10%, RESÍDUO 30%, CA 30% e REFERÊNCIA. Já para fim de pega, a tensão de 27,6 MPa foi alcançada na seguinte sequência: em tempos iguais para RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30%, seguido do RESÍDUO 30% e REFERÊNCIA.

Visualizando a Tabela 20, constata-se que todas as argamassas com incorporação obtiveram tempos de pega inferiores a REFERÊNCIA. Tais resultados corroboram com os resultados obtidos de penetração de cone e evolução da temperatura de hidratação nas argamassas RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30%. Salienta-se que, assim como na penetração de cone, estes resultados, com relação à evolução da temperatura devido a hidratação, devem ser melhor analisados no futuro.

Além disso, os resultados obtidos para a argamassa RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% reforçam os resultados obtidos no ensaio de evolução da temperatura semi-adiabática,

onde a argamassa RESÍDUO 30% apresentou tempo superior para atingir a temperatura máxima, em relação a RESÍDUO 10%, indicando que as reações de hidratação estão mais lentas.

Não foi possível comparar os resultados do tempo de pega obtidos neste trabalho com a literatura levantada, pois nenhum caso substituiu a areia natural. Estudos como de Krug (2011) e Tiboni (2007) substituíram cimento por CCA. Krug (2011) observou tempo de pega inferior para concreto referência, em relação a concretos com substituição de cimento por CCA. No entanto, conforme o autor, o aumento do tempo de pega para esses concretos pode estar vinculado ao uso de aditivo plastificante, principalmente para os concretos com maior teor de substituição por CCA, onde foram empregadas as maiores quantidades. Tiboni (2007) avaliou o tempo de pega em pastas de cimento com substituição deste por CCA. Nas pastas contendo CCA, tanto o início, quanto o fim de pega foi postergado. Tal fato foi explicado pela autora devido à substituição de um material que reage rapidamente, ou seja, cimento CPV ARI, por um material pozolânico. Já Isiki e Marumo (2002) e Dutta, Bordoloi e Borthakur (1995) adicionaram CA na matriz de cimento Portland. Isiki e Marumo (2002) adicionando carvão ativado em pasta de cimento, verificaram que o tempo final de pega aumentou, na medida em que se adicionou uma carga maior de carvão. Dutta, Bordoloi e Borthakur (1995) também verificaram aumento do tempo de pega, tanto inicial como final, em pastas de cimento com adição de CA. Atribuíram esse retardo a fatores como a hidrofobicidade, onde a água é adsorvida pelas partículas de CA, obstruindo sua difusão na superfície do cimento, retardando a hidratação do mesmo. Outro fator estaria vinculado à remoção de íons de cálcio da hidratação por quimissorção (superfície ativa do CA) ou pela reação com suas cinzas constituintes. Este processo pode atrasar a nucleação ou cristalização do hidróxido de cálcio e fases de C-S-H.

De uma forma geral, as propriedades no estado fresco mostraram que:

- Foi necessária uma quantidade maior de água em todas as argamassas produzidas, para atingir a consistência padrão adotada. A argamassa RESÍDUO 30% demandou uma quantidade superior em relação a RESÍDUO 10%.

- Na evolução da temperatura semi-adiabática, a argamassa RESÍDUO 10% atingiu a maior temperatura, seguida da REFERÊNCIA, RESÍDUO 30%, CA 30% e CCA/CA 30%, com variação máxima entre elas de 9,7°C. O tempo decorrido entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação foi inferior para as argamassas RESÍDUO

10%, CA 30% e CCA/CA 30% e superior para a argamassa RESÍDUO 30%, quando comparadas à REFERÊNCIA.

- Todas as argamassas, em relação a REFERÊNCIA, apresentaram menor consistência, nos dois tempos da penetração de cone, ou seja, estavam mais endurecidas.

- O tempo de início e fim de pega foi menor para todas as argamassas com incorporação, em relação a REFERÊNCIA.

4.3 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

4.3.1 DRX

Primeiramente foi realizada uma descrição dos compostos encontrados para cada argamassa, em cada idade. A simbologia utilizada para os compostos seguiu a descrição apresentada na Tabela 8. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos para argamassa REFERÊNCIA, nas idades de 7 horas, 24 horas e 21 dias.

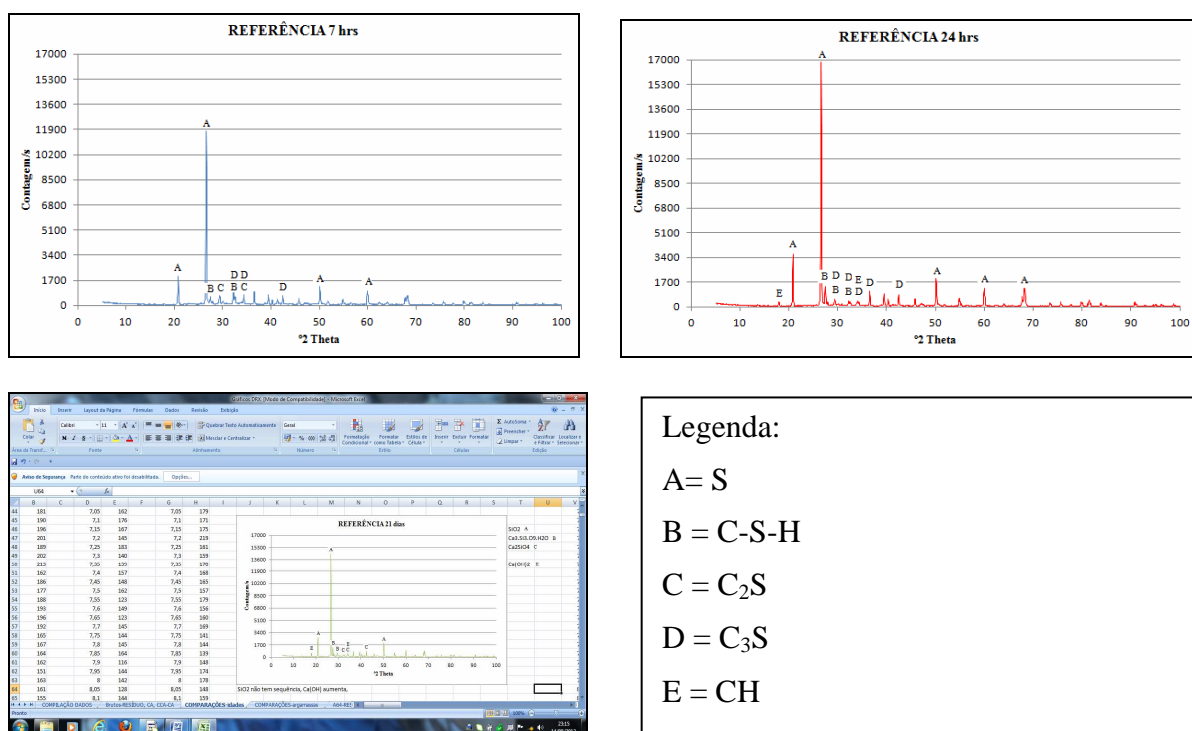


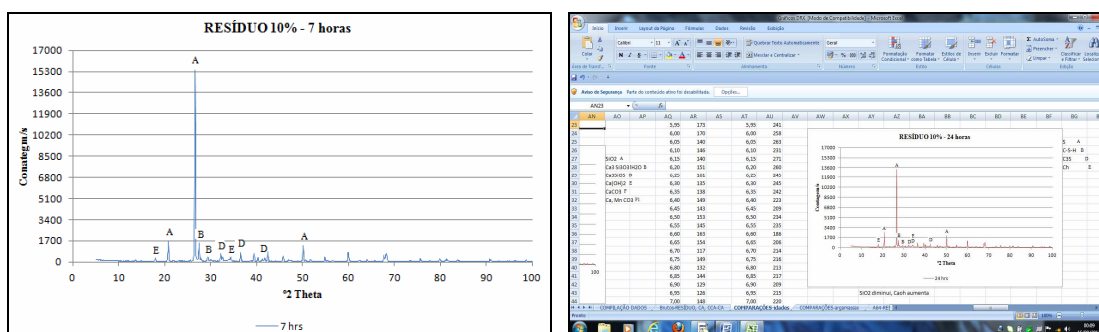
Figura 35 - Difratomogramas REFERÊNCIA.

Os compostos em comum encontrados em todas as idades da argamassa REFERÊNCIA foram: S, oriundo da areia natural empregada (SENFF, 2004), e a fase hidratada C-S-H, resultante da hidratação dos silicatos C₃S e C₂S, principais compostos do cimento Portland (OLIVEIRA, 2002). Em 7 horas também foram identificados C₂S e C₃S, em

24 horas C_3S , e em 21 dias, C_2S . Além disso, em 24 horas e 21 dias foi constatada a presença de CH, também resultante da hidratação dos silicatos.

A técnica de difração de raio-x é uma ferramenta importante na identificação das principais fases cristalinas existentes nas argamassas, porém, importante salientar que o cimento Portland, por apresentar vários componentes cuja composição química é muito similar, os picos difratados podem apresentar-se sobrepostos, dificultando a identificação das fases formadas (GOBBO, 2003 p. 18).

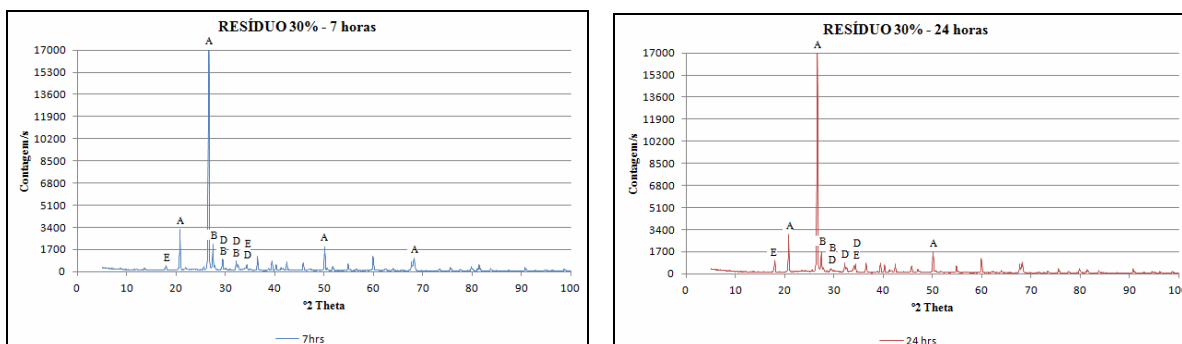
A argamassa RESÍDUO 10%, em 7 e 24 horas apresentou: S, C_3S e fases hidratadas C-S-H e CH, como mostra a Figura 36.

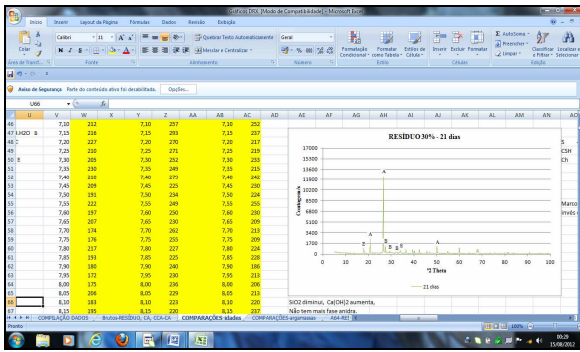


Legenda: A = S / B = C-S-H / D = C_3S / E = CH

Figura 36 - Difratomogramas RESÍDUO 10%.

Como se pode observar na Figura 37 em comum nas idades de 7 horas, 24 horas e 21 dias, para RESÍDUO 30% tem-se: S e as fases hidratadas C-S-H e CH. Em 7 e 24 horas C_3S é identificado, sendo que em 21 dias este composto já não é mais encontrado.

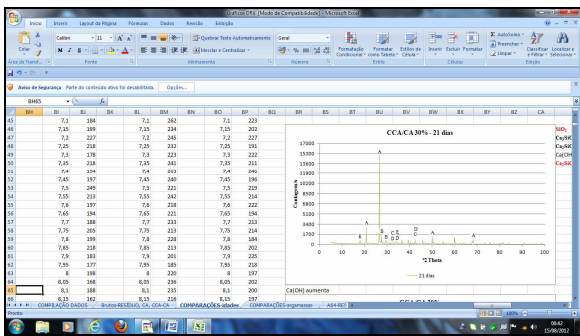
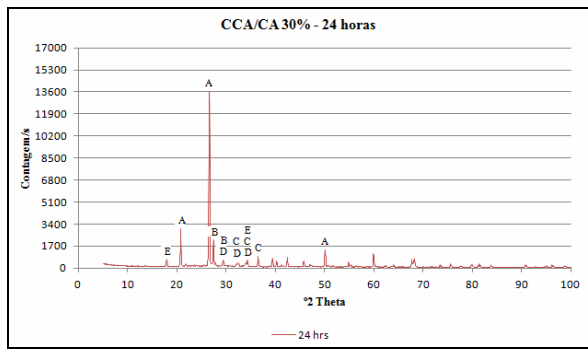
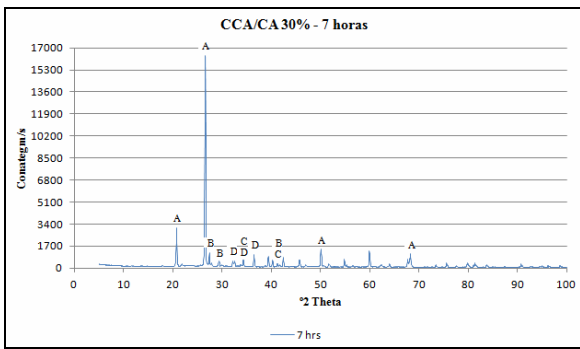




Legenda:
 A = S
 B = C-S-H
 D = C₃S
 E = CH

Figura 37 - DifratoGRAMAS RESÍDUO 30%.

Na argamassa CCA/CA 30%, para todas as idades, foram identificados S, C₂S, C₃S e fase hidratada C-S-H. Além disso, em 24 horas e 21 dias fase hidratada CH foi constatada. Estes resultados são visualizados na Figura 38.



Legenda:
 A = S
 B = C-S-H
 C = C₂S
 D = C₃S
 E = CH

Figura 38 - DifratoGRAMAS CCA/CA 30%.

A Figura 39 exibe os resultados obtidos para argamassa CA 30%. S, C₃S e fase hidratada C-S-H foram encontrados em todas as idades. Em 24 horas também foi identificado C₂S. Fase hidratada CH foi identificada em 24 horas e em 21 dias.

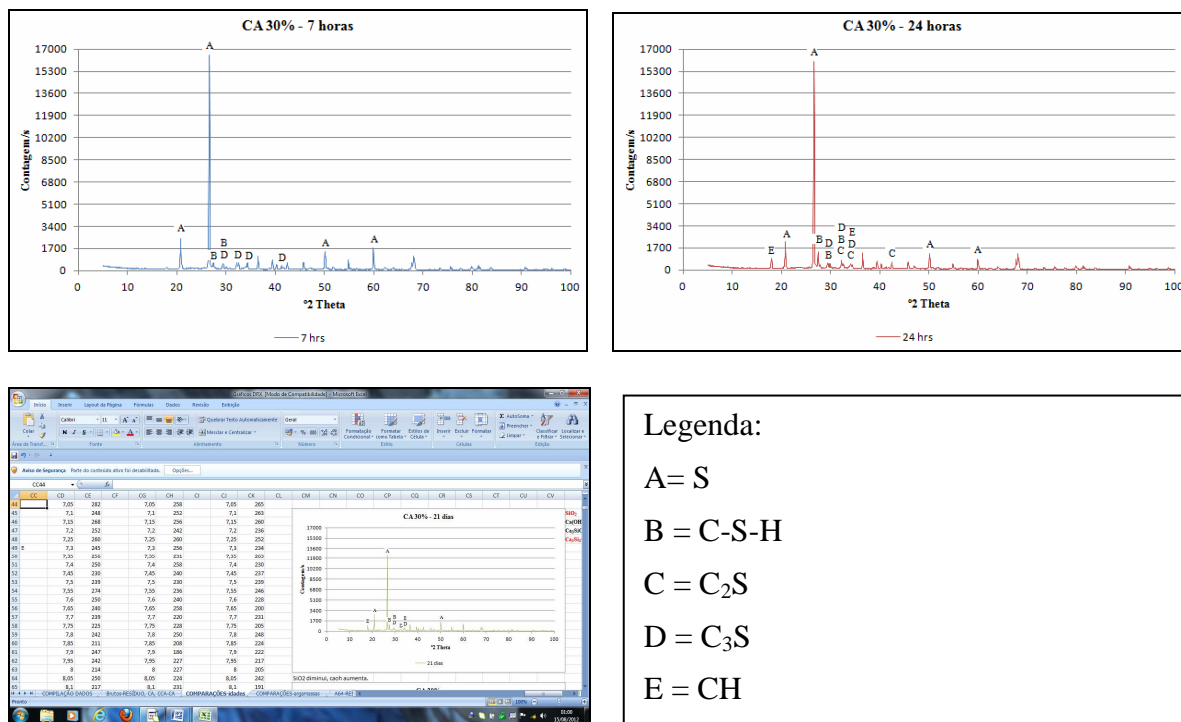


Figura 39 - Difratomogramas CA 30%.

Na Tabela 21 são compilados os compostos de hidratação identificados nas argamassas, em todas as idades.

Tabela 21 - Compostos encontrados em cada idade, para cada argamassa confeccionada.

COMPOSTOS	REFERÊNCIA			RESÍDUO 10%			RESÍDUO 30%			CCA/CA 30%			CA 30%		
	7hrs	24hrs	21d	7hrs	24hrs	7hrs	24hrs	21d	7hrs	24hrs	21d	7hrs	24hrs	21d	
C-S-H	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
CH		X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	

Nota: hrs = horas e d = dias.

Analisando de uma forma geral, o componente que se apresenta claramente, em todas as idades é o S (SiO_2), como era esperado. Comparando os dados do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* (apud Laboratório de Material Didático Multimídia, 2012) para este componente, confirma-se a presença de seus principais picos, em todas as argamassas e em todas idades, sendo eles: primário $2\theta = 26,66^\circ$ ($d = 3,34\text{Å}$) e secundário em $2\theta = 20,85^\circ$ ($d = 4,26\text{Å}$).

Em relação aos produtos de hidratação encontrados, a análise qualitativa mostrou que todas as argamassas apresentaram formação de C-S-H em 7 horas, 24 horas e 21 dias. Já o CH foi identificado em 24 horas e 21 dias nas argamassas REFERÊNCIA, CCA/CA 30% e CA 30%, diferente das argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%. Estas já apresentavam este composto em 7 horas, bem como nas 24 horas e em 21 dias.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

A argamassa RESÍDUO 30%, nas idades de 7 horas e 21 dias, foram previamente testadas, apresentando espectogramas iguais (Figura 40). Em função desse resultado, esta análise foi realizada em todas as argamassas, somente na idade de 7 horas.

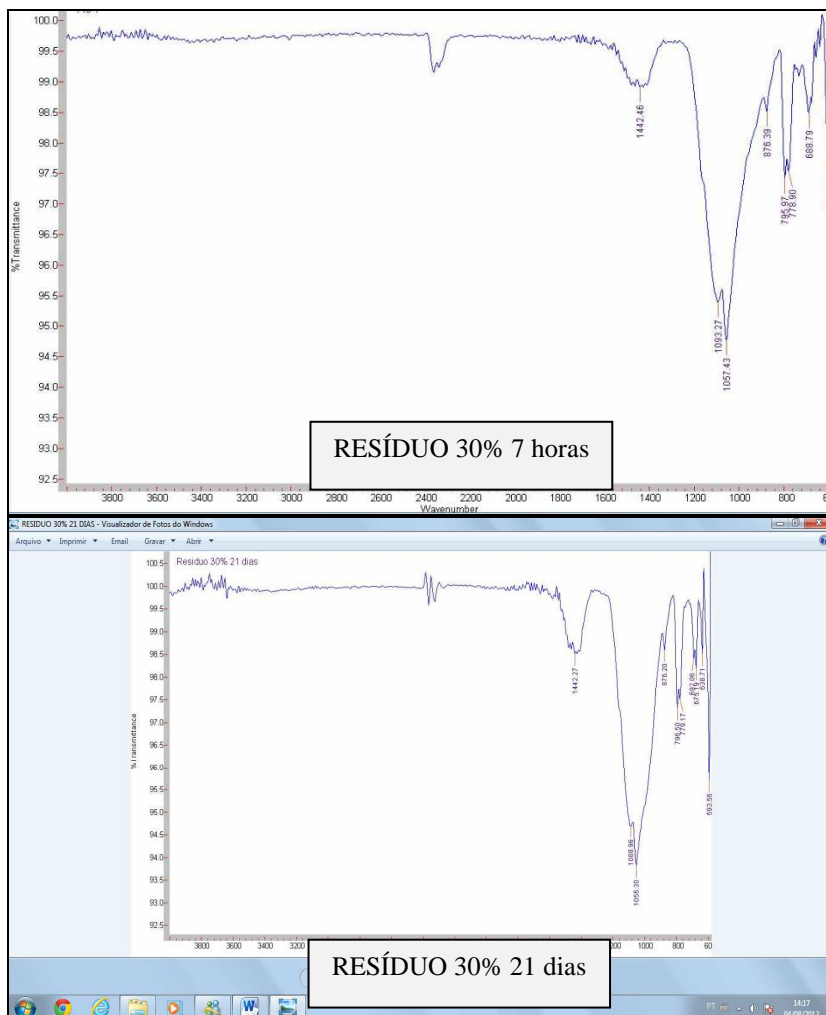


Figura 40 - Espectros argamassa RESÍDUO 30% 21 dias e 7 horas.

Os resultados obtidos para argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10% são apresentados na Figura 41.

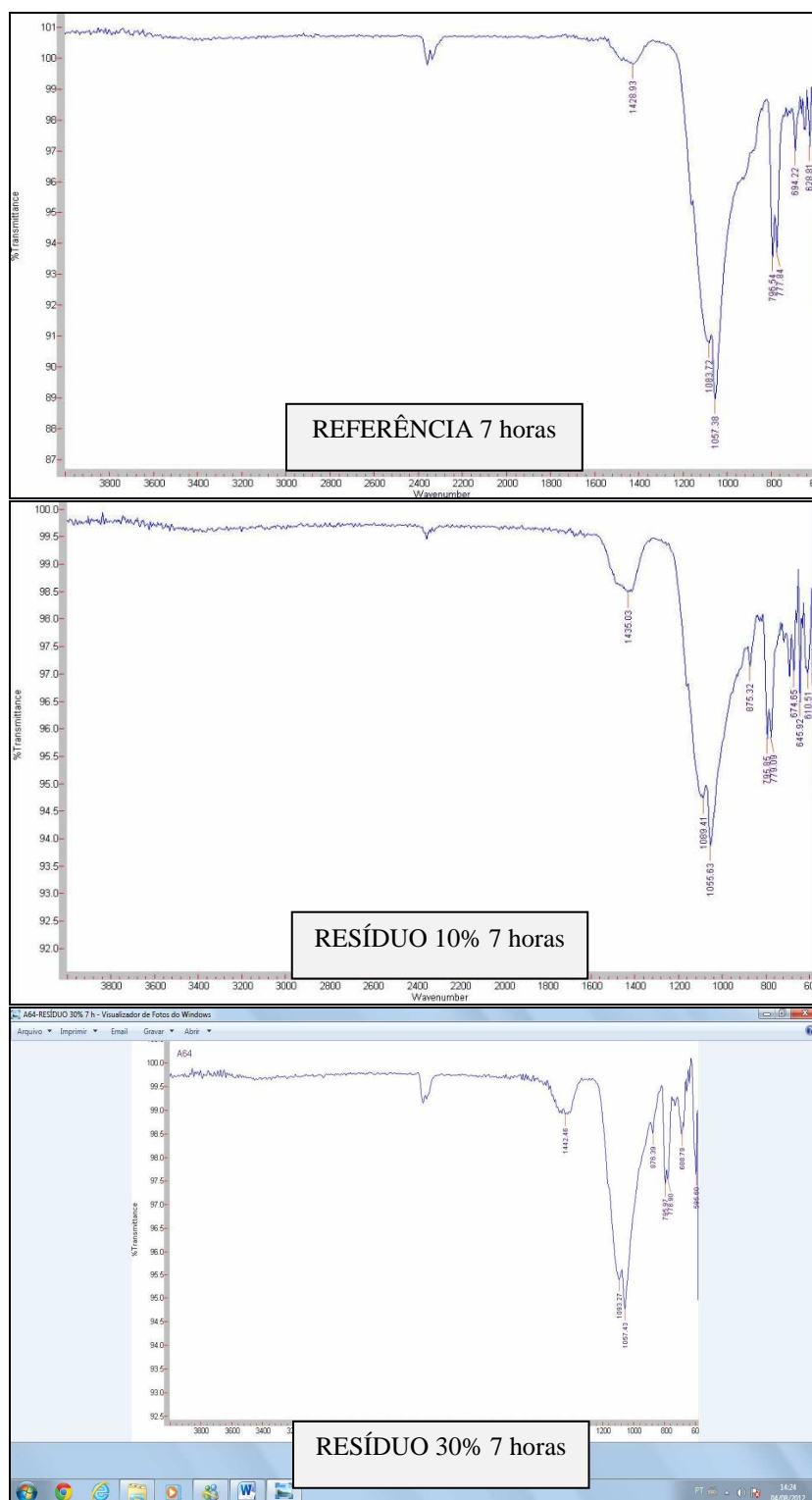


Figura 41 - Espectro argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%.

Os resultados das argamassas CCA/CA 30% e CA 30% são expostos na Figura 42.

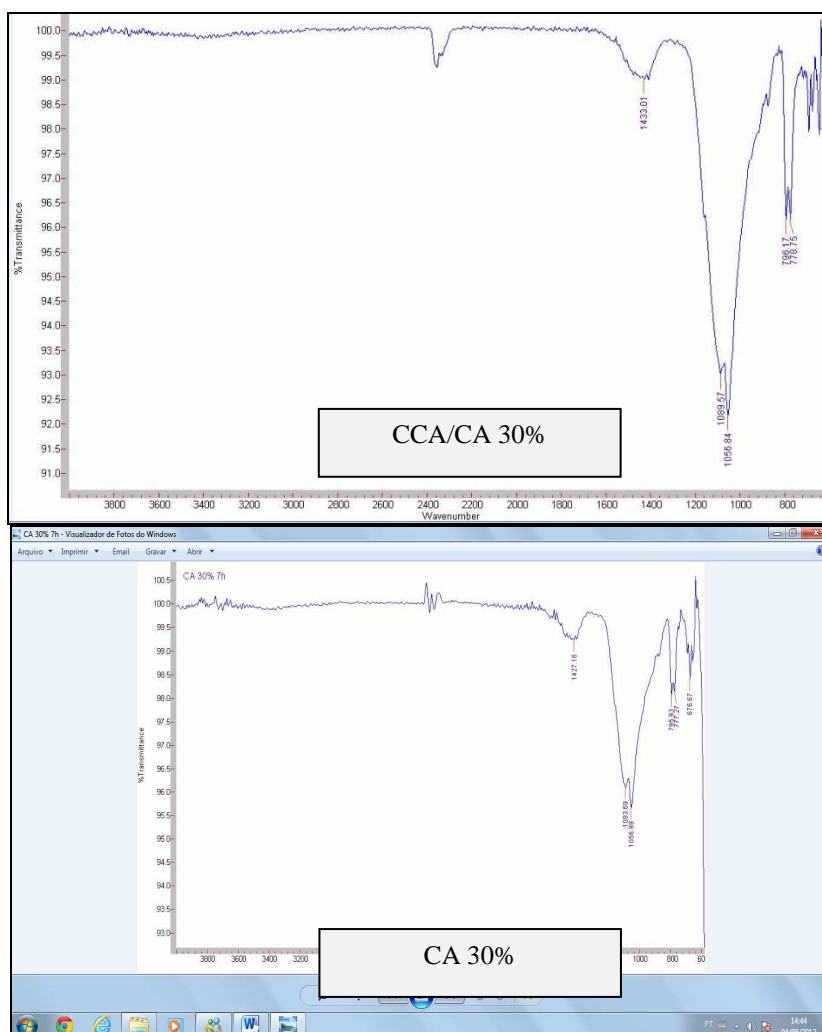


Figura 42 - Espectros argamassas CCA/CA 30% e CA 30%.

Os espectrogramas apresentados na Figura 41 e Figura 42 são semelhantes. Os picos apresentados nesses espectros encontram-se compilados na Tabela 22.

Tabela 22 - Picos encontrados nos espectrogramas de infravermelho.

ARGAMASSAS	REFERÊNCIA	RESÍDUO 30% 7 horas	RESÍDUO 10% 7 horas	CA 30% 7 horas	CCA/CA 30% 7 horas
PICOS (cm^{-1})	1428.93	1442.46	1435.03	1427.16	1433.01
	1083.72	1093.27	1089.41	1093.69	1089.57
	1057.38	1057.43	1055.63	1056.99	1056.84
		876.39	875.32		
	796.54	795.97	795.85	795.93	796.17
	777.84	778.90	779.09	777.27	778.75
	694.22	688.79	674.65	676.67	
	628.81	595.60	645.92		
		610.51			

Conforme Silverstein, Webster e Kiemle (2005), os hidrocarbonetos aromáticos mononucleares (BTEX) apresentam absorção característica em três regiões do espectro, expostas na Tabela 23. A título de complementação, na Figura 43 é exposto um espectro de hidrocarboneto aromático mononuclear, no caso, o benzeno.

Tabela 23 - Absorção característica de hidrocarbonetos aromáticos

Absorção (cm^{-1})	Vibração
900 - 675 (mais proeminentes)	Ligações C-H fora do plano de flexão do anel.
1600-1585 e 1500-1400	C=C que se estendem dentro do anel
3100- 3000	Banda estiramento C-H aromático.

Fonte: Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

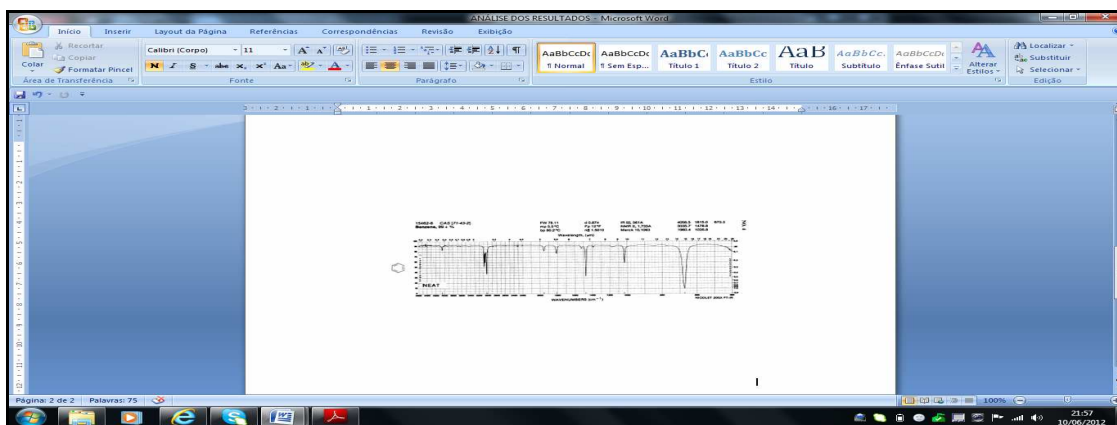


Figura 43 - Espectro benzeno.

Fonte: Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

Comparando-se os resultados da Tabela 22, referentes às argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, com as bandas de absorção características de hidrocarbonetos aromáticos (Tabela 23), não se constatou a presença de banda na região de 3100-3000 cm^{-1} . As demais bandas características destes hidrocarbonetos foram identificadas. Importante destacar que estas argamassas apresentam picos diferentes das demais, em 876,39 cm^{-1} e 875,32 cm^{-1} , respectivamente. Por tal fato, aliado ao odor característico presente nos corpos-de-prova confeccionados, sugere-se a presença de BTEX nestas argamassas.

As bandas na região de 1427,16 cm^{-1} a 1442,46 cm^{-1} são características de presença de carbonatos. Conforme Singh et al. (2003) e Mishra et al. (2003), uma absorção em 1417 cm^{-1} mostra a presença de dióxido de carbono (CO_2). Rai e Singh (2005), também confirmam a presença de grupo carbonato, pela vibração de alongamento assimétrico ($\nu_3(\text{CO}_3)$) na banda 1425 cm^{-1} . Sivakumar (2009) mostra a presença de carbonatos na região de 1460 cm^{-1} a 1420 cm^{-1} (vibrações de alongamento assimétrico - ν_3) e 874 cm^{-1} (vibrações fora do plano - ν_4). Sagin, Böke e Aras (2012), atribuíram à presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) às seguintes bandas: 1432 cm^{-1} (alongamento da ligação C-O), 876 cm^{-1} e 712 cm^{-1}

(flexão C-O). Tais constatações corroboram com as argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, referente aos picos 876.39 cm^{-1} e 875.32 cm^{-1} , respectivamente, bem como possivelmente para os picos $694,22$, $688,79$, $674,65$ e $676,67\text{ cm}^{-1}$ da REFERÊNCIA, RESÍDUO 30%, RESÍDUO 10% e CA 30%, respectivamente. Carmona-Quiroga et al. (2010), também identificaram a presença de carbonatos pelo pico 875 cm^{-1} , resultante de análise em pastas de cimento. Entretanto, este composto não foi detectado pela difração de raios-x. Isto talvez pelo fato de estar presente em uma quantidade muito pequena para ser detectada, aliada ao limite de sensibilidade da técnica, sendo difícil a detecção de fases cristalinas com concentração abaixo de 5% (SOUZA, 2006). A presença de carbonato pode estar vinculada a composição do cimento Portland (fíler), bem como ser oriundo do processo de preparação das argamassas.

Já as bandas $1083,72$ a $1093,69\text{ cm}^{-1}$ e $1055,63$ a $1057,93\text{ cm}^{-1}$ correspondem à presença de grupo silicato. Conforme Hanna (1995), uma das reações do silicato durante a hidratação do cimento pode ser visualizada na banda 1000 cm^{-1} , correspondente a $\nu_3\text{SiO}_4^{-4}$. Sagin, Böke e Aras (2012) identificaram a presença de SiO_2 em 1100 cm^{-1} (alongamento Si-O) e em 470 cm^{-1} (flexão Si-O).

Além disso, Rai e Singh (2005), Singh et al. (2003) e Mishra et al. (2003) consideram que picos nas regiões de 700 a 1200 cm^{-1} referem-se a C_3S . Como na análise de DRX este foi identificado em todas as argamassas, infere-se sua presença.

Levando-se em consideração as análises estabelecidas, sugere-se a presença de BTEX nas argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, bem como a presença, em todas as argamassas, de carbonatos e silicatos, pertinentes às suas composições (cimento, areia natural, resíduo ou CCA e CA *in natura*).

4.3.3 Resistência à Tração na Flexão e Compressão

Os resultados alcançados na resistência à tração na flexão são exibidos na Figura 44. Observa-se que as argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% apresentaram semelhança entre resultados. A diferença entre o maior e menor desempenho foi de 8,9% e 5,6% para 7 e 21 dias, respectivamente.

Já as argamassas CCA/CA 30% e CA 30% apresentaram, aos 7 e 21 dias, desempenho inferior à argamassa REFERÊNCIA (32% e 24%; 10% e 33%, respectivamente).

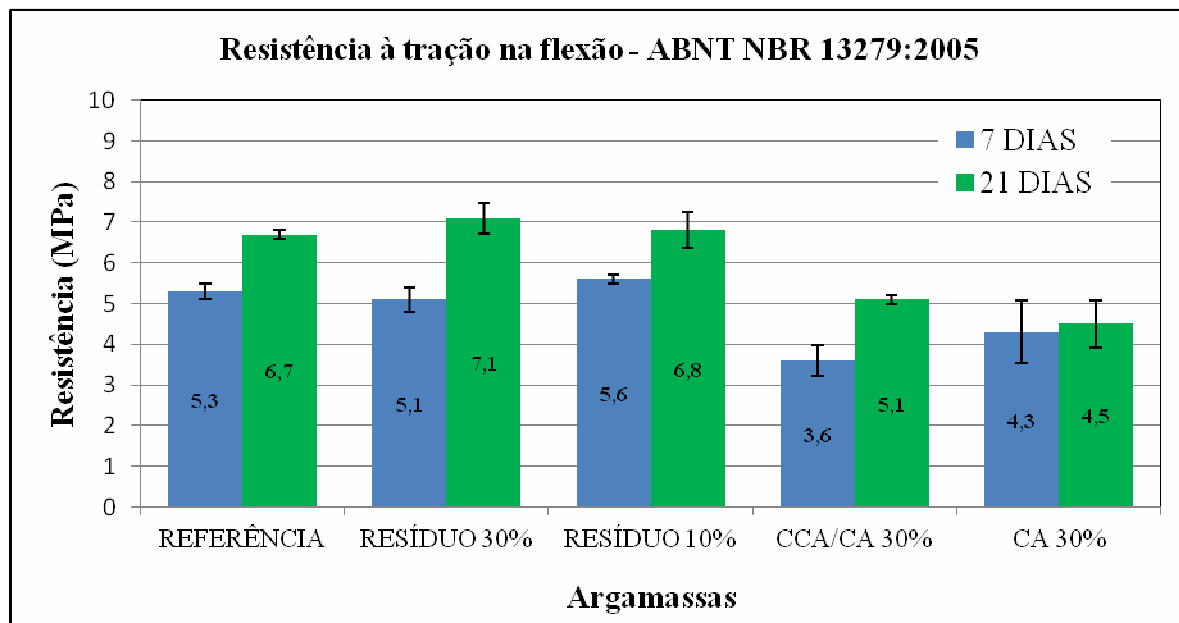


Figura 44 - Resistência à tração na flexão.

A Figura 45 expõe os resultados obtidos na resistência a compressão. O desempenho aos 7 dias, do RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% foram superiores ao de REFERÊNCIA. Aos 21 dias, a REFERÊNCIA apresentou o melhor desempenho, 31,7% e 52,5% superior à argamassa RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, respectivamente. Novamente, as argamassas CCA/CA 30% e CA 30% apresentaram o menor desempenho.

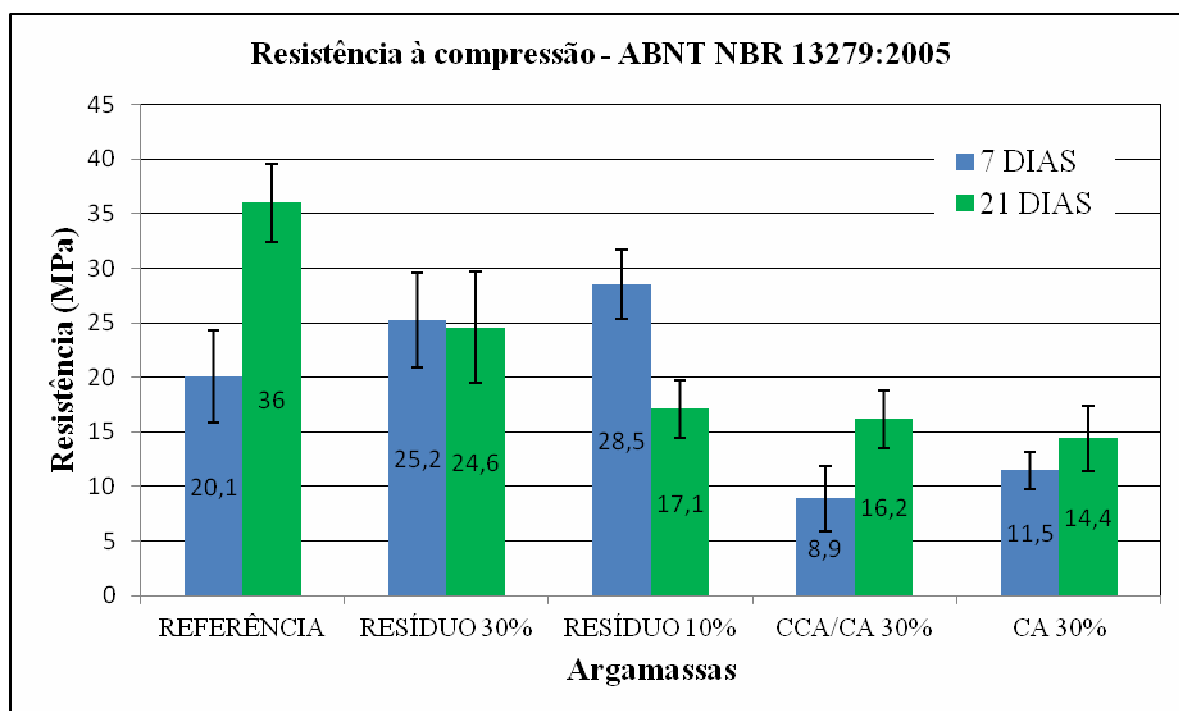


Figura 45 - Resistência à compressão.

O baixo desempenho das argamassas CCA/CA 30% e CA 30%, tanto para a resistência a tração na flexão, quanto à resistência a compressão, quando comparado aos resultados obtidos na argamassa REFERÊNCIA, pode estar vinculada a quantidade de água utilizada na mistura, atrelada ao uso de CA. A quantidade de água adotada nas argamassas CCA/CA 30% e CA 30% foi superior ao REFERÊNCIA, em função do carvão ativado, material poroso, que apresenta maior capacidade de absorção de água em relação ao agregado natural. A absorção de água está diretamente ligada à porosidade, sendo diretamente proporcionais, naturalmente. Conforme Etxeberria et al. (2007), mais poros irão significar uma diminuição da resistência mecânica. Dutta, Bordoloi e Borthakur (1995) encontraram resistências à compressão, aos 28 dias, menores em pastas de cimento com adição de CA. Os autores referiram tal resultado em função do maior consumo de água. Tais resultados corroboram com os do presente trabalho, referente às argamassas CA 30% e CCA/CA 30% relacionadas à REFERÊNCIA. Em complemento, Pilz (2012) relata que materiais carbonosos são considerados prejudiciais, pois são materiais de baixa resistência. Além disso, a granulometria do CA empregado é superior a da areia natural substituída, o que possivelmente pode ter acarretado em um número maior de vazios na argamassa.

Em ambas as idades os resultados da argamassa RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% são superiores as CCA/CA 30% e CA 30%. Logo, sugere-se que a diferença obtida entre as argamassas RESÍDUO 30% e CCA/CA 30% esteja vinculada a presença do contaminante, o qual possivelmente contribuiu quanto a aderência entre as partículas da mistura, proporcionando maior resistência.

No presente trabalho, os resultados de resistência à tração na flexão foram semelhantes para as argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, em ambas as idades e nos 7 dias da resistência a compressão. Contudo, a resistência à compressão aos 21 dias não apresentou o mesmo desempenho. Em função dos resultados obtidos, não é possível avaliar a melhoria do desempenho com relação à idade, porém, observa-se que a contaminação presente contribuiu para a resistência mecânica das argamassas, se comparada a CCA/CA 30%.

4.3.4 Caracterização Ambiental

Os resultados obtidos na análise do lixiviado (ABNT NBR 10.005:2004), são exibidos na Tabela 24.

Tabela 24 - Análise do lixiviado.

Parâmetro (mg/L)	L.D.	REFERÊNCIA	RESÍDUO 10%	RESÍDUO 30%	CCA/CA 30%	CA 30%	LIMITE MÁXIMO (mg/L) ABNT NBR 10.005
Arsênio	0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	1,00
Bário	0,001	< 0,001	0,177	0,165	0,165	0,172	70,0
Cádmio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,500
Chumbo	0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,005	< 0,004	1,00
Cromo	0,001	< 0,001	0,025	0,021	0,021	0,024	5,00
Fluoreto	0,050	0,106	0,221	0,032	< 0,050	0,069	150
Mercúrio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,100
Prata	0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	5,00
Selênio	0,006	< 0,006	0,018	< 0,006	0,025	0,016	1,00

L.D. = limite de detecção (mg/L).

Analisando a Tabela 24, constata-se que todas as argamassas ficaram dentro dos limites máximos estipulados para cada parâmetro, ou seja, estão aprovadas ambientalmente no quesito lixiviação.

As argamassas com substituições apresentaram bário e cromo, parâmetros não detectados na REFERÊNCIA. A CCA/CA 30% apresentou chumbo, parâmetro não detectado em nenhuma outra argamassa, não apresentando fluoreto, detectado em todas as outras. Além disso, foi detectado selênio na de RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30%.

Nas argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, em função da incorporação do resíduo contaminado por BTEX, uma análise do extrato lixiviado quanto a presença destes contaminantes foi realizada. Os resultados são apresentados na Tabela 25, onde se observa a ausência do contaminante.

Tabela 25 - BTEX e TPH DRO/GRO/TOTAL no lixiviado.

	Parâmetros (µg/Kg)						
	B	T	E	X	TPH DRO	TPH GRO	TPH TOTAL
L.D.	0,440	0,430	0,420	0,450	0,500	0,500	1,000
RESÍDUO 10%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,500	< 0,500	< 1,000
RESÍDUO 30%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,500	< 0,500	< 1,000

*B = Benzeno, T = Tolueno, E = Etilbenzeno, X = Xilenos, L.D. = limite de detecção (µg/Kg), TPH = concentração de hidrocarbonetos totais.

A ausência de hidrocarbonetos de petróleo na análise do lixiviado, associado ao resultado obtido na técnica de infravermelho, para as argamassas RESÍDUO 10% e

RESÍDUO 30%, reforçam que os contaminantes foram estabilizados/solidificados na matriz de cimento Portland.

Os resultados obtidos na análise do extrato lixiviado pela ABNT NBR 10.005:2004, classifica todas as argamassas como Classe II. A análise do extrato solubilizado ((ABNT NBR 10.006:2004), apresentada na Tabela 26, classifica a matriz como Classe II inerte ou não-inerte.

Tabela 26 - Análise do solubilizado.

Parâmetro	L.D.	REFERÊNCIA	RESÍDUO 10%	RESÍDUO 30%	CCA/CA 30%	CA 30%	LIMITE MÁXIMO (mg/L)
*Alumínio	0,001	0,537	0,466	0,589	1,18	1,61	0,2
*Arsênio	0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,010
*Bário	0,001	0,191	0,123	0,121	0,017	0,026	0,700
*Cádmio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,005
*Chumbo	0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,006	0,010
*Cianeto	0,003	0,003	0,049	0,004	< 0,003	< 0,003	0,070
*Cloretos	0,800	1,46	1,02	1,35	1,67	1,29	250
*Cobre	0,001	0,001	< 0,001	0,001	0,001	< 0,001	2,00
*Cromo	0,001	0,047	0,033	0,024	0,056	0,040	0,050
*Fenóis	0,001	< 0,001	< 0,001	0,119	< 0,001	0,272	0,010
*Ferro	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,300
*Fluoreto	0,050	0,055	0,322	0,004	0,709	0,534	1,50
*Manganês	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,100
*Mercúrio	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001
*Nitrato (como N)	0,010	0,202	0,097	0,132	0,168	0,146	10,0
*Prata	0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,050
*Selênio	0,006	< 0,006	0,006	0,009	< 0,006	0,016	0,010
*Sódio	0,023	18,4	13,9	11,0	20,6	18,1	200
*Sulfato	0,050	35,2	25,3	17,4	34,3	26,1	250
Surfactantes	0,020	< 0,020	0,196	< 0,020	0,209	0,093	0,500
*Zinco	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	5,00

L.D. = limite de detecção (mg/L)

Avaliando-se a Tabela 26, constata-se que os parâmetros Arsênio, Cádmio, Ferro, Manganês, Mercúrio, Prata e Zinco não foram detectados em nenhuma das argamassas. Já o Alumínio, Bário, Cloretos, Fluoreto, Nitrato, Sódio, Sulfato e Cromo estão presentes em todas as argamassas. Destes, o Alumínio excedeu o limite máximo para todas, inclusive na REFERÊNCIA e o Cromo foi detectado acima do limite máximo na CCA/CA 30%

O Chumbo foi detectado na CA 30%, abaixo do limite máximo.

Ainda dentro do limite máximo permitido, foram encontrados: Cianeto, na REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%; Cobre na REFERÊNCIA, RESÍDUO 30% e CCA/CA 30% e SURFACTANTES, na RESÍDUO 10%, CCA/CA 30% e CA 30%.

Fenóis foram detectados na RESÍDUO 30% e CA 30%, fora do limite máximo, bem como Selênio na CA 30%, e dentro do limite máximo na RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%.

Na argamassa RESÍDUO 10%, apenas o alumínio foi solubilizado acima da norma. A liberação de alumínio pode estar associada às propriedades físicas da água, especialmente sua mudança de volume com a variação da temperatura e sua habilidade para dissolver os componentes do cimento (PASCHOALINO et al., 2006). Este fato pode estar relacionado à dissolução do carbonato de cálcio constituinte da argamassa, conforme sugerido por LYE (1992). Na argamassa RESÍDUO 30%, além do alumínio, também foi solubilizado fenol, acima do limite estabelecido.

Todas as argamassas, inclusive a REFERÊNCIA, pelos resultados obtidos da análise do solubilizado são consideradas Classe II A – Não inerte, em função dos parâmetros identificados acima do limite permitido.

Analisou-se também o extrato solubilizado frente à presença de BTEX, das argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30%. Os resultados são expostos na Tabela 27.

Tabela 27 - BTEX e TPH DRO/GRO/TOTAL no solubilizado.

	Parâmetros (µg/Kg)						
	B	T	E	X	TPH DRO	TPH GRO	TPH TOTAL
L.D.	0,440	0,430	0,420	0,450	0,500	0,500	1,000
RESÍDUO 10%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,500	< 0,500	< 1,000
RESÍDUO 30%	< 0,440	< 0,430	< 0,420	< 0,450	< 0,500	< 0,500	< 1,000

*B = Benzeno, T = Tolueno, E = Etilbenzeno, X = Xilenos, L.D. = limite de detecção (µg/Kg), TPH = concentração de hidrocarbonetos totais.

Tanto na análise do extrato lixiviado quanto do solubilizado das argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, não foi detectada a presença de BTEX o outro hidrocarboneto de petróleo, o que confirma a s/s do contaminante na matriz de cimento Portland. Este fato, associado aos resultados obtidos na caracterização ambiental pelas Normas ABNT NBR 10.005:2004 e ABNT NBR 10.006:2004 tornam viável a aplicação do resíduo, objeto deste estudo, em produtos da construção civil.

5 CONCLUSÃO

Considerando a revisão da literatura, os resultados e discussões, são apresentadas as conclusões, conforme segue.

Quanto à caracterização do resíduo CCA/CA contaminado com hidrocarbonetos, CCA SEGREGADA, CA *in natura* e CCA/CA *in natura*, são expostas as seguintes considerações:

- Na contaminação do resíduo há presença de Benzeno (3128 mg/kg), Tolueno (1428 mg/kg), Etilbenzeno (1793 mg/kg), Xileno (982 mg/kg), hidrocarbonetos na faixa DRO (43767 mg/kg) e GRO (2169 mg/kg). A presença de Benzeno, Tolueno e Xileno classifica o resíduo como Classe I- Perigoso, pois são consideradas substâncias tóxicas, conforme anexo E da ABNT NBR 10004:2004.

- O Silício apresenta-se como elemento majoritário na CCA segregada, CCA/CA *in natura* e RESÍDUO. Já no CA *in natura* o elemento majoritário é o carbono.

- A difração de raio-x identificou a presença de material cristalino, na forma de cristobalita (SiO₂), bem como halo de amorfismo, na CCA segregada, CCA/CA *in natura* e RESÍDUO. Já o CA não apresentou difratograma com linha de base horizontal, indicativo de uma estrutura predominantemente amorfa.

- Quanto à análise granulométrica, constatou-se que o substituto da areia natural que apresentou uma distribuição mais contínua e adequada aos limites para agregado miúdo da NBR 7211:2009 foi a CCA segregada. O CA *in natura* e CCA/CA *in natura* apresentaram uma granulometria superior a da areia natural, com mais da metade do percentual retido na peneira 1,2mm. Essa diferença reflete sobre a eficiência no empacotamento de partículas na matriz de cimento Portland, bem como na quantidade de água utilizada na mistura.

Quanto às propriedades no estado fresco, apresentam-se as seguintes conclusões:

- Foi necessária uma quantidade maior de água em todas as argamassas com incorporação produzidas, para atingir a consistência padrão adotada. Este fato está relacionado à natureza da substituição efetuada. A areia natural foi substituída por CCA/CA e CA, que possuem alta área superficial, o que, conseqüentemente, demandou maior quantidade de água, para mesma consistência.

- Na evolução da temperatura semi-adiabática, a argamassa RESÍDUO 10% atingiu a maior temperatura, seguida da REFERÊNCIA, RESÍDUO 30%, CA 30% e CCA/CA 30%, com variação máxima entre elas de 9,7°C. O tempo decorrido entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação foi inferior para as argamassas RESÍDUO 10%, CA 30% e CCA/CA 30% e superior para a argamassa RESÍDUO 30%, quando comparadas à REFERÊNCIA. Considerando o resíduo incorporado, o óleo presente impediu, em parte, na argamassa RESÍDUO 30%, a passagem da água, retardando o processo de hidratação. Esse resultado é fundamentado analisando-se o resultado obtido pela argamassa CCA/CA 30%, onde foi incorporado o adsorvente, sem contaminação. Já a argamassa com substituição de 10% da areia natural pelo resíduo acelerou o tempo entre o início e fim da evolução da temperatura devido à hidratação e atingiu temperatura superior, em relação à REFERÊNCIA.

- Todas as argamassas, em relação a REFERÊNCIA, apresentaram menor consistência, nos dois tempos da penetração de cone, ou seja, estavam mais endurecidas.

- O tempo de início e fim de pega foi menor para todas as argamassas com incorporação, em relação a REFERÊNCIA.

Quanto à caracterização química, física e mecânica no estado endurecido, pode-se afirmar que:

- A incorporação do resíduo não interferiu na formação dos compostos de hidratação do cimento, porém, a hidratação, conforme os resultados obtidos na evolução da temperatura semi-adiabática, ocorreu mais lentamente com a substituição, em volume, de 30% da areia natural pelo resíduo.

- Os resultados da espectroscopia de infravermelho sugerem a presença BTEX nas argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%. Carbonatos e silicatos foram identificados em todas as argamassas, pertinentes às suas composições (cimento, areia natural, resíduo ou CCA e CA *in natura*).

- Quanto aos resultados de resistência mecânica, observou-se, na resistência a tração na flexão, que as argamassas REFERÊNCIA, RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% apresentaram semelhança entre resultados. A diferença entre o maior e menor desempenho foi de 8,9% e 5,6% para 7 e 21 dias, respectivamente. Já na resistência à compressão, aos 7 dias, os resultados obtidos das argamassas RESÍDUO 10% e RESÍDUO 30% foram superiores ao de REFERÊNCIA. Aos 21 dias, a REFERÊNCIA apresentou o melhor desempenho, 31,7% e

52,5% superior à argamassa RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10%, respectivamente. Com os resultados de resistência mecânica obtidos, não foi possível avaliar a melhoria de desempenho com relação à idade. Porém, observou-se que a contaminação presente contribuiu para a resistência das argamassas, comparando aos resultados obtidos na argamassa CCA/CA 30%. Logo, sugere-se que a presença do contaminante possivelmente contribuiu quanto à aderência entre as partículas da mistura, proporcionando maior resistência.

- Na caracterização ambiental, as argamassas confeccionadas foram classificadas como Classe II A, resíduo não perigoso, não inerte. A análise do extrato lixiviado e solubilizado das argamassas RESÍDUO 30% e RESÍDUO 10% não identificou a presença de hidrocarbonetos de petróleo. Estes resultados, associados à espectroscopia de infravermelho, bem como ao odor característico dos corpos de prova, confirmam a s/s do contaminante na matriz de cimento Portland. Dessa forma, a aplicação do resíduo, objeto deste estudo, em produtos da construção civil, torna-se viável.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar desempenho mecânico em 28 e 91 dias;
- Avaliar liberação de BTEX durante a confecção das argamassas;
- Realizar a extração do BTEX das argamassas confeccionadas e realizar a espectroscopia de infravermelho do extrato;
- Estudar a possibilidade de separação dos hidrocarbonetos do meio filtrante contaminado;
- Avaliar a s/s deste material em matriz polimérica.
- Aprofundar, melhorar as avaliações dos resultados obtidos na evolução da temperatura semi-adiabática, penetração de cone e tempo de pega e suas correlações.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADASKA, Wayne S.; TRESOUTHICK, Stewart W.; WEST, Presbury. **Solidification and stabilization of wastes using Portland cement**. 2. ed. United States of America: Portland Cement Association, 1998. 18 p.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012**. Disponível em: <WWW.anp.gov.br/?pg=60983&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1343845283255> . Acesso em: 01 ago. 2012.

AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Banco de informação de geração – BIG**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.asp>>. Acesso em: 02 jul. 2012.

ALMEIDA, David Costa. **Desempenho de argamassas com sílica ativa em ambiente marinho**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for potencial alkali reactivity of aggregates (Montan-Ban Method)**. Philadelphia, 1004. (ASTM 1260).

_____. 2011. **Standard Test Method for Preconstruction and Construction Evaluation of Mortars for Plain and Reinforced Unit Masonry: A1 – Consistency by cone penetration test method**. Pennsylvania, 2011.

_____. 1996. **ASTM D 5744: Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials using a Modified Humidity Cell**. 1996, 13 p.

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.

ANNES, Jacqueline. **Manufatura Ambientalmente Consciente**. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 2005.

ANUÁRIO BRASILEIRO DO ARROZ. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz Ltda, 2012.

ANUÁRIO BRASILEIRO DO ARROZ. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz Ltda, 2011.

ANTUNES, Rubiane Paz do Nascimento. **Estudo da Influência da cal hidratada nas pastas de gesso**. 1999. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1999.

ARMESTO, L. et al. J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, 2002, p. 171-179.

ARNOLD, Daiana Cristina Metz. **Análise da influência da forma dos grãos nas propriedades das argamassas**. 2011. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, São Leopoldo, RS, 2011.

ASAVAPISIT, Suwimol; NANTHAMONTRY, Weena; POLPRASERT, Chongrak. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. **Cement and concrete research**, n. 31, p. 1147-1152, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1991. NBR 5733 – Cimento Portland de alta resistência inicial: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2003. NBR 5738 - Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2007. NBR 5739 - Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2009. NBR 7211 – Agregados para Concreto – Especificação: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 1996. NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 1987. NBR 9776 - Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 9778 - Argamassas e Concreto endurecido - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 1987. NBR 9935 – Agregados – Terminologia: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2004. NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 1991. NBR 12077 (MB-3414) – Carvão ativado pulverizado – Determinação da umidade: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 1992. NBR 12651 – Determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido à reação álcali-agregado: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 13276 - Argamassa para Assentamento e Revestimento de Paredes e Tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 13279 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2005. NBR 15259 - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2003. NBR NM 9 – Concreto e Argamassas – Determinação dos tempos de pega por meio de resistência à penetração: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2002. NBR NM 43 – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2002. NBR NM 65 – Cimento Portland – Determinação do tempo de pega: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2009. NBR NM 52 – Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente: Rio de Janeiro, ABNT.

_____. 2003. NBR NM 248 - Agregados – Determinação da composição granulométrica: Rio de Janeiro, ABNT.

BAIRD, Colin. Química Ambiental / Colin Baird; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARBOSA, Michele Beniti. **Utilização de resíduos de cinza de casca de arroz e borracha de pneus em concreto de alto desempenho.** 2006. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista – UNESP “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2006.

BEZERRA, Izabelle M. et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 6, p. 639-645. 2011.

BEZERRA, Izabelle Marie Trindade. **Cinza de Casca de Arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento.** 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2010.

BOUCHELTA, Chafia et al. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 82, p. 70-77. 2008.

BRAGA, Florindo dos Santos et al. **Encapsulamento: uma alternativa para o tratamento e destinação final de resíduos oleosos – um enfoque ambiental (estudos preliminares).**In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6., 2002, Vitória – ES.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE - MS. **PORTARIA Nº 518/GM de 25 de março de 2004.** Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

BREHM, Feliciane Andrade. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil.** 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

BRISTOTI, Anildo. **O papel das fontes renováveis de energia para o desenvolvimento do Rio Grande do Sul**. 2003. Disponível em: <http://coralx.ufsm.br/cenergia/arquivos_downloads/bristoti2.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2011.

BUENO, Cristiane Imenes de Campos; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

CALHEIRO, Daiane. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. 2011. 97 f. (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

CALLISTER JUNIOR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARASEK, Helena. Argamassas. In: ISAIA, Geraldo C. **Materiais da Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, 2007, v.1, cap. 26, p. 1-37. Disponível em: <www.abcp.org.br/comunidades/recife3/.../Argamassas_Ibracon.pdf>. Acesso em: 04 jun 2012.

CARMONA-QUIROGA, P. M. et al. Interaction between two anti-graffiti treatments and cement mortar (paste). **Cement and Concrete Research**, n.40, p. 723-730. 2010.

CARNEIRO, A. M. P. **Contribuição ao estudo da influência do agregado nas propriedades de argamassas compostas a partir de curvas granulométricas**. 1999. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CARNEIRO, Arnaldo Manoel Pereira; CINCOTTO, Maria Alba; JOHN, Vanderley M. A massa unitária da areia como parâmetro de análise das características de argamassas. **Ambiente construído**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 37-44, jul/dez. 1997.

CASCUDO, Oswaldo. Estrutura Atômica e Molecular dos Materiais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2007. cap. 6, p. 139-178.

CAUDURO, Fernanda; ROBERTO, Sebastião. **Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos**. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 28. Cancun, México, 2002.

CAUÊ. **Cauê estrutura CPV ARI.** Disponível em: <<http://www.caue.com.br/Institucional/LinhaCimentos/Paginas/caue-estrutura.aspx>>. Acesso em: 15 mai. 2012.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. **Journal of Materials Science**, 1988. n. 23. p. 21-24.

CHARLES, Thiago Faheina, *et. al.* Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Química nova**, v. 32, n. 6, p. 1378-1383. 2009. Disponível em: <www.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/.../02-AR08125.pdf>. Acesso em: 25 mai. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Ficha de Informação Toxicológica - Etilbenzeno.** Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2010. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/etilbenzeno.pdf>>. Acesso em: 9 mai. 2011.

_____. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001. Disponível em: <<http://www.ambientenet.eng.br/TEXTOS/ORIENTADOR.PDF>>. Acesso em: 5 mai. 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira – Grãos.** Safra 2010/2011. Nono levantamento, jun 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_06_09_08_50_47_graos_-_boletim_junho-2011.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução N° 05, de 5 de agosto de 1993. **Diário Oficial da União**, n. 166, seção 1, p. 12996-12998. Brasília, 31 ago. 1993.

_____. Resolução N° 273, de 29 de novembro de 2000. **Diário Oficial da União**, Brasília, 08 jan. 2001.

CORDEIRO, L. N. P. [B]. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica.** 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

CORSEUIL X. H. **Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. Ph.D. dissertation, Ann Arbor, University of Michigan, EUA, 1992.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave?** Engenharia Sanitária, v. 2, 1997.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Edurado Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares. **Biomassa para energia**. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 2008. cap. 1, p. 15-27.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. Vol. I. ed. LNEC. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1997. 401 p.

CRUZ JÚNIOR, Orlando Ferreira. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

CUNHA, Emerson Reikdal et al. **Produção de areia manufaturada em usina piloto**. In: SUFFIB, 2. – SEMINÁRIO: O uso da fração fina da britagem, 2005, São Paulo - SP. Anais do II Suffib.

DAFICO, D.A.; PRUDÊNCIO JÚNIOR, L.R. Um estudo visando a identificação das condições de queima da casca de arroz para produção de pozolana branca. In: Encontro Nacional do Ambiente Construído, 9, 2002, Foz do Iguaçu, PR. p. 1671-1680.

DAL MOLIN, D.C.C. **Adições Minerais para Concreto Estrutural**. In: Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 345-379.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DUART, Marcelo Adriano. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

DUTTA, Dipak k.; BORTOLONI, Dipoc; BORTHAKUR, Prakash C. Hydration of portland cement clinker in the presence of carbonaceous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 5, p. 1095-1102. 1995.

ETXEBERRIA, M. et al. Influence of amount of recycled coarse aggregates and production process on properties of recycled aggregate concrete. **Cement and Concrete Research**, n.37, p.735-742. 2007.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **FAOSTAT**. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 21 jul. 2011.

FERREIRA, C.S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. **Polímeros**. v.17, No.3, p. 240-243. 2007.

FOLETTTO, Edson Luiz et al. Aplicabilidade das cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raio-x e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 119 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais e Hidrogeologia) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias – Separações mecânicas**. São Paulo: [s. N.], 1980.

GONÇALVES, Maraísa et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out., 2007.

GOU, Zhongru; CHANG, Jiang. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 24, p. 93-99. 2004.

GUARAMEX. **Laudo de análise FILTRON-A**. 2012.

HANNA, R. A. et al. Solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1435-1444. 1995.

HOFFMANN, R. et al. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 9. - SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ENERGIA, 4., 2002, Rio de Janeiro - RJ. Soluções para a energia no Brasil - Anais, 2002. v. III. p. 1138-1143.

HOPPE, Alessandro Eduardo. **Carbonatação em concretos com cinza de casca de arroz sem moagem**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

HOPPE, Tiago Fernandes. **Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. 2005. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2005.

HUNT, L. P. et al. Rice Hulls as a Raw Material for Producing Silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, 1984. v. 131. p. 1683-1686.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. v. 77, p. 257. 2000. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-10.pdf>>. Acesso em abr. 2011.

_____. **Benzene**. IARC Monographs – 100F, 2012. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-24.pdf>>. Acesso em jun. 2012.

_____. **Toluene**. IARC Monographs, v. 71, p. 829-874. 1989. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-36.pdf>>. Acesso em jun. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola – LSPA**. Disponível em:<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201205.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2012.

IRWIN, Roy J. **Environmental contaminants encyclopedia: PHAS** entry. Colorado: National Park Service -Water Resources Divisions, Water Operations Branch. 1997.

ISAIA, Geraldo Cechella et al. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte I: propriedades mecânicas e microestrutura. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 1, p. 121-137, jan.-mar, 2010a.

ISAIA, Geraldo Cechella et al. **Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte II:** propriedades da durabilidade. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUIDO, 8. Gramado, RS, 2010b.

ISIKI, Vera Lúcia Keiko; MARUMO, Júlio Takehiro. **Adição de microssílica em cimento Portland, para imobilização de carvão ativo proveniente do reator de pesquisa do IPEN, IEA-R1m.** 2002. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2002/inac/08813.PDF>>. Acesso em: jun 2012.

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.

JORGE, Cuca. Conceitos e avanços da análise no infravermelho. **Química e derivados**, ed. 413, 2003. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd413/analise_instrumental1.htm>. Acesso em: 03 ago. 2011.

JOSIC, Drazan; ZELIC, Jelica; JANJATOVIC, Igor. Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement mortars. **Ceramics – Silikáti**, n. 54 (2), p. 144-151. 2010.

KADIRVELU, K. et al. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater. **Bioresource Technology**, 74, p. 263-265, 2000.

KATSIOTI, M. et al. The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals. **Cement & Concrete Composites**, n. 30, p. 1013-1019, 2008.

KHAN, Rawaid et al. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. **Construction and Building Materials**, n. 30, p. 360-365. 2012.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente.** 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2009.

KIELING, Amanda Gonçalves *et. al.* Influência da adição de cinza de casca de arroz na aderência de argamassas de revestimento. **Estudos tecnológicos**, v. 5, n. 2, p. 157-170, mai/ago 2009.

KIM, Ann G. **CCB leaching summary**: survey of methods and results. National Energy Technology Laboratory. Pittsburg, Pennsylvania, 2002.

KNOP, Alexandre. **Encapsulamento de solos contaminados com hidrocarbonetos**. 2003. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003.

KNOP, Alexandre et al. **Remediação de um solo residual contaminado por hidrocarbonetos**. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 4. 2004.

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

KRUG, Lucas Fernando. **Influência do beneficiamento por peneiramento no comportamento da cinza de casca de arroz: estudo como adição pozolânica em concretos**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

KULAKOWSKI, Marlova Piva. **Contribuição ao estudo de carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2002.

LABORATÓRIO DE MATERIAL DIDÁTICO MULTIMÍDIA. Ciência dos materiais multimídia. **Difratograma de raio-X da Sílica (SiO₂) cristalina – ICDD card**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=11>>. Acesso em: 12 jul. 2012.

LAKSHMI, Uma R. et al. Rice Husk Ash as na effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo carmine dye. **Journal of Environmental Management**, n. 90, p. 710-720. 2009.

LE, Hoang Anh et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂-anatase and coconut Shell activated carbon. **Elsevier: Powder Technology**, n. 225, p. 167-175. 2012.

LIU, Weining; CHANG, Jiang. Setting Properties and biocompatibility of dicalcium silicate with varying additions of tricalcium aluminate. **Journal of Biomaterials Applications**, n. 0, p.1-9. 2011.

LYE, D.J. Microbiology of rainwater cistern systems: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, A27(8), 2123-2166. 1992

LOPEZ, Rafael Holdorf; CERRI, José Alberto; ARAÚJO, Márcia Silva. **Análise da evolução das fases presentes na pasta de cimento Portland com adição de cinza de xisto**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. Foz do Iguaçu, PR, 2006.

LOURENÇO, Carlos; LIMA, Barbosa de. **Evolução do agronegócio brasileiro, desafios e perspectivas**: Observatorio de la Economía Latinoamericana. n. 118, 2009. Disponível em: <<http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/>> Acesso em: 06 de abril de 2011.

MADANDOUST, Rahmat et al. Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete. **Biosystems Engineering**, n. 110, p. 144-152. 2011.

MANIQUE, Márcia Cardoso et al. Rice Husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Journal Elsevier – Fuel**, n. 92, p. 56-61. 2012.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.

MAYER, Flávio Dias; CASTELLANELLI, Carlo; HOFFMANN, Ronaldo. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27., 2007, Foz do Iguaçu. **A energia que move a produção**: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade. Foz do Iguaçu, Paraná: 2007. p. 1-10.

MAYER, Flávio Dias; HOFFMANN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: SIMPÓSIO - SIMPEP, 8., 2006, São Paulo. **Título do documento**. Bauru, São Paulo: 2006. p. 1-11.

MAZZEO, Dânia Elisa Christofolletti. **Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do btex, antes e após o processo de biorremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de *Allium Cepa* e cultura de células de mamífero.** 2009. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Biologia Celular e Molecular. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, SP, 2009.

MCGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513-522, 1961.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 616 p. 2008.

MEHTA, P. K. **Rice husk ash: a unique supplementary cementing material.** Ottawa: Canadá Centre for Mineral and Energy Technology. 1992. p. 407-431. (Advances in Concrete Technology).

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Ed. Pini – 1ª Ed., São Paulo, 1994. 573 p.

MEHTA, P.K. The chemistry and technology of cements made from rice-husk ash, **Proceedings of UNIDO/ESCAP/RCTT Workshop on Rice-Husk Ash Cement**, Peshawar, Pakistan, Regional Centre for Technology Transfer, Bangalore, Índia, 1979, p.113-122.

MEIRA, Leticia Ribeiro. **Propriedades mecânicas e retração do concreto com adição de cinza de casca de arroz natural, sem beneficiamento de moagem.** 2009. 115 f. (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2009.

MERCK. **101783 Benzeno.** Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2011. Disponível em:<
[http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print .pdf?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=W.Sb.s1LthUAAAEWtOefVhTl&ProductUUID=rGqb.s1OI7YAAAEaIO1qKZLD&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl](http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=W.Sb.s1LthUAAAEWtOefVhTl&ProductUUID=rGqb.s1OI7YAAAEaIO1qKZLD&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl)>. Acesso em: 05 jul. 2011.

_____. **108325 Tolueno.** Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2011. Disponível em:<
http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=W.Sb.s1LthUAAAEWtOefVhTl&ProductUUID=teOb.s1OqaoAAAEaxSxqKZL_&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl>. Acesso em: 05 jul. 2011.

_____. **801372 Etilbenzeno**. Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2011. Disponível em:<
http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=Xkyb.s1LSXUAAAEW8OEFVhTI&ProductUUID=LIGb.s1OIGD8AAAEaeUJqKZLY&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTI>. Acesso em: 05 jul. 2011.

_____. **108681 Xileno**. Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2011. Disponível em:<
http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-BR-Site/pt_BR/-/EUR/ViewPDF-Print.pdf?RenderPageType=ProductDetail&CatalogCategoryID=8DSb.s1L0msAAAEWauEfVhTI&ProductUUID=7QOb.s1OIUMAAAEaBLFqKZMB&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTI>. Acesso em: 05 jul. 2011.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à gestão ambiental**. 254 f. 2006. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Risco Químico: Atenção à Saúde dos Trabalhadores Expostos ao Benzeno**. Secretaria de Atenção à Saúde – Departamento de ações programáticas estratégicas, Brasília – DF, 2006.

MISHRA, P. C. et al. Effect of carboxymethyl-cellulose on the properties of cement. **Materials Science e Engineering A**, A 357, p. 13-19. 2003.

MISSAU, Fabiano. **Penetração de cloretos de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. 2004. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2004.

MONTEIRO, Gonçalo Murteira Machado. **Análise de revestimentos orgânicos por espectroscopia de infravermelho**. 2007. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa, 2007.

MORAES, Carlos Alberto Mendes et. al. Life Cycle analysis (LCA) for the incorporation of rice husk ash in mortar coating. **Resource Conservation & Recycling**, 2010.

MOURA, Marlon Augusto de; HEINECK, Karla Salvagni; SCHNAID, Fernando. **Estudo da durabilidade de um solo residual contaminado com hidrocarbonetos encapsulados com cimento portland.** In: SEMINÁRIO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA DO RIO GRANDE DO SUL – GEORS, 3. 2005.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Laboratório de Instrumentação Nuclear (CENA), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 1999. Disponível em: <apostilas.cena.usp.br/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc>. Acesso em: 14 ago 2012.

NOIRFONTAINE, Marie-Noëlle *et. al.* Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 superstructure analysis: a route towards the structure of the M_1 polymorph. **Zeitschrift für Kristallographie**, 227, p. 102-112. 2012.

NUNES, Gabriela. **Contaminação do solo e água subterrânea por hidrocarbonetos de petróleo e o caso da gasolina brasileira.** 2008. 98 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Civil). Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

OLIVARES-MARÍN, M. *et al.* Adsorption of Mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones. **Adsorption**, 14, p. 601-610, 2008.

OLIVEIRA, M. J. E. **Materiais descartados pelas obras de construção civil: Estudo dos resíduos de concreto para reciclagem.** 2002. 191 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2002.

PATNAIK, P. **Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, soil, and Solid Wastes.** 1996. 604p.

PAYÁ, J. *et al.* Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cement and Concrete Research**. v. 31. p. 227 – 231. 2001.

PASCHOALINO, Matheus Paes *et al.* Incorporação de CuSO_4 residual em argamassa, como método de disposição final. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 699-703. 2006.

PEDROZO, Éder Claro. **Estudo da utilização de cinza de casca de arroz residual em concretos estruturais:** uma análise da durabilidade aos cloretos. 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

PEREIRA, Fulvy Antonella Venturi. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção.** 2011. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

PILZ, Sivio Edmundo. **Apostila Concretos e Argamassas.** Unochapecó, Santa Catarina. Disponível em: < <http://pt.scribd.com/Silvioed/d/39493468-Apostila-Concreto-e-Argamassas>>. Acesso em: 12 jun. 2012.

POGGLIALI, Flavia Spitale Jacques. **Durabilidade de estruturas de concreto em usinas siderúrgicas.** 2009. 81 f. Monografia (Especialista em Construção Civil) – Curso de Especialização em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2009.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** 2006. 320 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

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

RAI, U. S.; SINGH, R.K. Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar. **Materials Science and Engineering A**, A 392, p. 42-50. 2005.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do efeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

REGO, J. H. S. **Viabilidade técnica da utilização da Cinza de Casca de Arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento.** 2001. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2001.

ROCHA, Welca Duarte et al. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 59 (4), p. 409-414, out./dez., 2006.

ROCHA, Sandra Patrícia Bezerra; SILVA, Gisele Cristina Sena; MEDEIROS, Denise Dumke. **Análise dos Impactos Ambientais causados pelos Postos de distribuição de combustíveis: uma visão integrada.** XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção. Florianópolis, SC, 2004.

RODRIGUES, Michelle S.; BERALDO, Antonio L. Caracterização física e mecânica de argamassas a base de cimento portland e cinza de casca de arroz residual. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 2, p. 193-204, mar/abr, 2010.

ROJAS, José Waldomiro Jimenez; CONSOLI, Nilo César; HEINECK, Karla Salvagni. **Comportamento mecânico de solo encapsulado contaminado por resíduo industrial.** In: SIMPÓSIO DE JOVENS GEOTÉCNICOS - GEOJOVEM, 2. 2006.

ROSA, Maura Alves. **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto à imobilização de cromo.** 2001. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.

RUKZON, Sumrerng; CHINDAPRASIRT, Prinya; MAHACHAI, Rattana. **Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 16, n. 2, p. 242, 2009.

RUVER, Cesar A. et al. **Uso do equipamento de lixiviação em coluna para análise da eficiência do método solidificação e estabilização de solos contaminados.** In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, 18., 2003, ITAJAÍ – SC.

SAFIUDDIN, Md; WEST, J.S.; SOUDKI, K.A. Flowing ability of the mortars formulated from self-compacting concretes incorporating rice husk ash. **Construction and Building Materials**, n. 25, p. 973-978. 2011.

SAGIN, Elif Ugurlu; BÖKE, Hasan; ARAS, Nadir. Determination of CaCO₃ and SiO₂ content in the binders of historic lime mortars. **Materials and Structures**, n. 45, p. 841-849. 2012.

SALVADOR, Vera Lúcia Ribeiro. **Introdução a Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.** Apostila. Shimadzu. 2007.

SANCHES, Carmen Silvia. Gestão Ambiental Proativa. **Revista de Administração de Empresas – RAE**, São Paulo, v. 40, n.1, p. 76-87, jan./mar. 2000.

SANCHES DE ROJAS, M. I.; FRÍAS, M.; RIVERA, J.. Estudios sobre el calor de hidratación desarrollado en morteros com materiales puzolánicos: naturales y subproductos industriales. **Materiales de Construcción**, v. 50, n. 260, out/nov/dez. 2000.

SANTIAGO, Bruno H. S. et al. Estudo de viabilidade tecno-econômica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. **Revista Analytica**, n. 17, jun/jul. 2005.

SANTOS, Sílvia. **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**. 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

SEFFF, L.; FOLGUERAS, M.V.; HOTZA, D. **Hidratação do cimento CP V ARI-RS: Influência da água nas reações de hidratação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49. São Pedro, SP, 2005.

SEFFF, Luciano. **Caracterização do compósito cimentício com a adição de particulados de madeira – espécie *Pinus Taeda***. 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC, 2004.

SHACKELFORD, James F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. **Journal of Hazardous Materials**, B 90, p. 169-188, 2002.

SILVA, C. A. R. **Aplicação do conceito de maturidade em concreto com adição de cinza de casca de arroz**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2004.

SILVA, E. J.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L. Estudo de reações expansivas em argamassas de cimento portland com cinza de casca de arroz (CCA). **Holos Environment**, v. 7, n. 1, p. 72, 2007.

SILVA, Everton José; AKASAKI, Jorge Luís; DASNOY, Jean Richard. Influência das variáveis envolvidas no plantio de arroz nas características da cinza de casca de arroz. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 67-82, out/dez. 2009. Disponível em: <<http://www.sumarios.org/sites/default/files/pdfs/8274-40297-1-pb.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2012.

SILVA, J. B. *et. al.* **Avaliação da incorporação de rejeitos de gesso de construção em formulações de massa cerâmica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. Foz do Iguaçu, PR, 2006.

SILVEIRA, Adriana Augustin. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos.** 1996. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1996.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David. **Spectrometric Identification of Organics Compounds.** 7. Ed. John Wiley, 2005.

SINGH, N. K. *et al.* Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. **Cement and Concrete Research**, n. 33, p. 1319-1329. 2003.

SIVAKUMAR, G. Investigation on the hydration properties of the rice husk ash cement using FTIR and SEM. **Applied Physics Research**, v. 1, n. 2, Nov. 2009.

SOUZA, J. *et al.* **Avaliação de argamassas com cinza e casca de arroz.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51. Salvador, BA, 2007.

SOUZA, M.F. *de et al.* Rice hull-derived silica: applications in Portland cement and mullite whiskers. *Mat. Res.* [online]. 2000, vol.3, n.2, p. 25-30. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392000000200005>>. Acesso em: out. 2012.

SOUZA, Rui Barbosa. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – Método de ensaio acelerado.** 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

SUN, Luyi; GONG, Kecheng. Silicon-Based Materials from Rice Husk and Their Applications. **Ind. Eng. Chem.**, n. 40, p. 5861-5877. 2001.

TACHARD, A.L.R.S; RIBEIRO, D.V; MORELLI, M.R. **Avaliação da resistência mecânica de argamassas de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. Foz do Iguaçu, PR, 2006.

TASHIMA, M. M.. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes decimento Portland.** 2006. 81f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, SP, 2006.

TASHIMA, Mauro Mitsuuchi; SILVA, Carlos Adriano Rufino da; AKASAKI, Jorge Luis. **Concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) obtida através de um processo de combustão não controlada.** In: JORNADAS SUDAMERICANAS DE INGENIERIA ESTRUCTURAL, 31. Mendoza, Argentina, 2004.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** Editora Academic Press, 2 ed., London, 1998.

TIBONI, Rafaelle. **A utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland.** 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Estruturas da Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TOLMASQUIM, M.T. **Fontes Renováveis de Energia no Brasil.** Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003, 515p.

United States Environmental Protection Agency – EPA. **Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation.** EPA/600/R-09/148, Cincinnati, OH, 2009.

_____. **Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes.** EPA/540/2-86/001, Cincinnati, OH, 1986.

U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS. **Tractability studies for solidification/stabilization of contaminated material.** Technical Letter N. 1110-1-158, Washington, 1995.

VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. **Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement.** **Cement and concrete research**, n. 30, p. 1671-1678, 2000.

WALTER, Jaqueline Paula; ROSSATO, Marivane Vestena. **Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de Restinga Seca – RS: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental.**

In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 6., 2010, Niterói. **Energia, Inovação, Tecnologia e Complexidade para a Gestão Sustentável**. Niterói, Rio de Janeiro: 2010. P. 1-23.

WALTRICK, Carlos Edson. **Elaboração e caracterização de compósitos para a construção civil a base de resíduos de argamassa, entulho e cal residual**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

WANG, Minghua *et. al.* Preparation and characterization of Ca_3SiO_5 as a new CO_2 sorbent. **IEEE**, 978-1-61284-8/11, p. 173-177. 2011.

WATTS, Richard J. et al. A Foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, B76, p. 73-89. 2000.

WILK, Charles M. **Principles and use of solidification/stabilization treatment for organic hazardous constituents in soil, sediment and waste**. In: WM'07 Conference, Tuscon, AZ, 2007.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels. **Journal of Hazardous Materials**, B69, p. 287-302, 1999.

ZUCCO, L.L. **Avaliação do comportamento físico-químico-mecânico de misturas cimento-cinza de casca de arroz por meio de corpos de prova cilíndricos e placas prensadas**. 2007. 422 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.