

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Cinza de Casca de Arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland

MAURO MITSUUCHI TASHIMA

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil – Área de Conhecimento: Estruturas.

Ilha Solteira – SP

Outubro/2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

T197c	<p>Tashima, Mauro Mitsuuchi Cinza de casca de arroz altamente reativa : método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland / Mauro Mitsuuchi Tashima. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2006 80 p. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2006</p> <p>Orientador: Jorge Luís Akasaki Bibliografia: p. 76-80</p> <p>1. Argamassa. 2. Atividade pozolânica. 3. Cinza de casca de arroz. 4. Pozolanas.</p>
-------	--

DEDICATÓRIA

*“Aos meus pais, a minha irmã e aos meus falecidos avós,
que sempre iluminaram o meu caminho.”*

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos a todas as pessoas que, direta ou indiretamente me ajudaram durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki pela sua atenção e dedicação na missão de orientar essa dissertação. Também pela sua incondicional amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Jordi Payá Bernabeu por transmitir parte de seu grandioso conhecimento com muita dedicação e paciência. Também pela sua amizade e incentivo para a realização desta dissertação.

Ao Prof. Dr. José Maria Monzó Balbuena pela sua inestimável dedicação na realização e desenvolvimento dessa dissertação e também, pela sua amizade.

A Prof^ª. Dra. María Victoria Borrachero Rosado, a Prof^ª. Dra. Ana María Mellado Romero e a Prof^ª Dra. Mercedes Bonilla Salvador, por seus valiosos conselhos e ajudas, durante a realização desta dissertação.

Aos meus amigos: Marcela Jodas, Aline Botini Tavares, Victor Marcuz de Moraes, Ana Carolina Marques, Joel Roberto Guimarães Vasco, Jair José Pereira Junior, Bárbara Gonçalves Logullo, Maíra de Carvalho Sanomiya, Carlos Adriano Rufino da Silva, Everton José da Silva, Ana Flávia da Silva, Ana Paula Moreno Trigo, Leonardo de Souza, Maria Lidiane Marques, Michele Beniti Barbosa, Guido José Denipotti pela amizade, companheirismo e pelos momentos de descontração que me ajudaram a refletir nos momentos de dificuldade desta dissertação.

Aos meus amigos: Andres, Felipe, Veronica, Diego e, especialmente a Lourdes, todos doutorandos pertencentes ao grupo GIQUIMA - “Grupo de Investigación en Química de los Materiales”, desejo expressar minha gratidão pelo carinho e amizade proporcionados durante os 8 meses que estive em Valencia – España.

Aos técnicos, Amparo e Daniel, do Laboratório de Química e de Materiais de construção da Universidad Politécnica de Valencia - UPV por sua amizade e apoio durante a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Engenharia Civil da CESP – em especial ao engenheiro e amigo Flávio Moreira Salles que disponibilizou o laboratório para a realização de ensaios e também pelos seus valiosos conselhos e ajuda durante esses últimos 6 anos.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Civil da Unesp – Ilha Solteira: Mario, Gilson, Sílvio, Cavazano e Ronaldo que me ajudaram durante todos os anos em que estive utilizando o Laboratório de Engenharia Civil da Unesp.

À todos os técnicos do Laboratório CESP, em especial aos amigos Michelin, Lana, Bertolucci, Sérgio e Branco.

Ao Colégio Mayor La Coma, em especial ao diretor Alfonso García e a Rubén Torregrosa por sua grande amizade e companheirismo e por permitir minha estância neste Colégio durante todo o tempo que estive em Valencia - España.

Aos meus amigos do Colégio Mayor La Coma, que muito me ensinaram durante o período que estive na Espanha: Enrique, Marie, Jesus, Diego, Antonio, Nestor, Cristian, Miriam, Léo, Ramadán, Patricia, Rosa, Simón, Claudia e especialmente, a Tatiana, Jorge, Nadiesda, Vanessa e Lizbeth.

À minha grande amiga Ana Paula Fugii pelo seu companheirismo, carinho e amizade, pela sua inestimável ajuda e determinação para que a minha viagem pudesse ser realizada com grande sucesso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo concedida para o desenvolvimento desta dissertação.

CINZA DE CASCA DE ARROZ ALTAMENTE REATIVA: MÉTODO DE PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPORTAMENTO EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND.

Mauro Mitsuuchi Tashima

Resumo

O presente trabalho apresenta um método de produção de cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa e de coloração clara, bem como o seu comportamento em matrizes de cimento Portland com o intuito de avaliar a atividade pozolânica da CCA. O trabalho está dividido em quatro etapas, a saber: construção de um forno e produção da cinza de casca de arroz, caracterização físico-química da CCA, verificação da atividade pozolânica do material através de métodos instrumentais e, finalmente, ensaios mecânicos em argamassas de cimento Portland.

O forno utilizado para a produção da cinza de casca de arroz não apresenta controle de temperatura e, o tempo de queima é bastante longo, aproximadamente 36 horas. Neste método obtém-se cerca de 1,5Kg de cinza por processo de queima. A cinza obtida apresenta uma coloração clara e o seu caráter amorfo foi determinado através de diferentes métodos: difração de Raio-X, determinação do teor de sílica amorfa, análise termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos em argamassas de cimento Portland. O programa experimental também abrange estudos de variação da finura da CCA e estudos com diferentes porcentagens, em substituição ao cimento Portland.

Os resultados obtidos foram comparados com a sílica ativa, pois se trata do material que mais se assemelha a cinza de casca de arroz, tanto no que se refere à composição química como em sua atividade pozolânica. Verifica-se que a cinza de casca de arroz produzida sob essas condições também pode ser utilizada como uma fonte alternativa da sílica ativa já que os resultados mostram que a CCA em estudo apresenta características adequadas para a utilização como material pozolânico em matrizes de cimento Portland.

Palavras-chaves: argamassa, atividade pozolânica, cinza de casca de arroz, método de produção e pozolana.

HIGH REACTIVE RICE HUSK ASH: METHOD OF PRODUCTION, PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS AND BEHAVIOUR IN PORTLAND CEMENT MATRIX.

Mauro Mitsuuchi Tashima

Abstract

This research shows a method of production of white amorphous Rice Husk Ash (RHA), therefore, the behaviour of RHA in Portland cement matrix to evaluate the pozzolanic activity of this material. The research can be shared in four steps, to know: construction of an oven and production of rice husk ash, physical-chemical analysis of the rice husk ash, evaluation of pozzolanic activity of the pozzolan through instrumental analysis and, finally, mechanical properties of Portland cement mortars.

The oven used for production of rice husk ash didn't have a control of temperature and, the time of burning is so longer, approximately 36 hours. In this method is obtained for about 1,5Kg of ash. The obtained ash has white colour and its amorphous phase were determined through different methods: X-ray diffractometry, determination of amorphous silica, Thermogravimetric Analysis (TA), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical properties of Portland cement mortars. Besides that, the experimental procedure involves studies on fineness variation of rice husk ash and different degrees of Portland cement substitution.

The obtained results were compared with silica fume, because this is the most similar pozzolanic material with rice husk ash. The RHA produced under this method can be used in place of silica fume because the RHA in study has good properties to be used as a pozzolanic material in Portland cement matrix.

Keywords: method of production, mortar, pozzolanic activity, pozzolan and rice husk ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Micrografia da sílica ativa.	28
Figura 2- Etapas da construção do forno utilizado para a produção da CCA.	37
Figura 3- Temperatura de queima em função do tempo.....	38
Figura 4- Equipamento: Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	38
Figura 5- Equipamento: Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.	39
Figura 6- Equipamento: Difractômetro de Raio-X.....	40
Figura 7- Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	41
Figura 8- Equipamento: Moinho de Bolas.	42
Figura 9- Equipamento: Granulômetro a Laser.....	44
Figura 10- Equipamento: Análise Termogravimétrica.....	45
Figura 11- Crisol de alumínio.....	45
Figura 12- Equipamento: prensa para selar os crisoles.	46
Figura 13- Molde para a preparação dos corpos-de-prova e mesa compactadora.....	47
Figura 14- Pressas utilizadas nos ensaios de resistência à compressão e à flexão, respectivamente.	48
Figura 15- Cinza de Casca de Arroz obtido no processo de combustão.	51
Figura 16- Espectro Infravermelho para a CCA e SA.....	53
Figura 17- Difratoograma de Raio-X da CCA.	54
Figura 18- Difratoograma de Raio-X da SA.	55
Figura 19- Micrografia da cinza de casca de arroz antes do processo de moagem.....	57
Figura 20- Estrutura externa e interna da CCA, respectivamente.	57
Figura 21- Distribuição Granulométrica da sílica ativa: influência da aplicação do ultrassom.....	58
Figura 22- Distribuição granulométrica da CCA para diferentes tempos de moagem.....	59
Figura 23- Curvas TG e DTG para pastas de cimento/5%CCA com 3 dias de cura.....	62
Figura 24- Curvas DTG para pastas de cimento com 5% CCA para diferentes idades.	63
Figura 25- Curvas DTG para pastas de cimento com 10% de SA para diferentes idades.....	63
Figura 26- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 5% CCA com 3 dias de cura. ..	64
Figura 27- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 10% CCA com 3 dias de cura.	64
Figura 28- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 15% CCA com 3 dias de cura.	64
Figura 29- Etringita em pastas de cimento com 10% SA com 3 dias de cura.....	65
Figura 30- Cristais de portlandita presente em pastas de cimento com 10% CCA aos 28 dias de cura.	65

Figura 31- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 10% SA aos 28dias de cura: Portlandita.....	66
Figura 32- Silicatos de cálcio hidratados em pastas de cimento com 15% CA e 15% SA, respectivamente.	66
Figura 33- Gráfico de resistência à flexão.....	67
Figura 34- Resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de SA..	68
Figura 35- Resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de CCA.	69
Figura 36- Gráfico comparativo de resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de SA e CCA.	69
Figura 37- Ganho de resistência à compressão em função do teor de substituição para argamassas com CCA.....	71
Figura 38- Ganho de resistência à compressão em função do teor de substituição para argamassas com SA.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Caracterização química do Cimento Portland CEM I 52,5R.	33
Tabela 2- Análise química da água de amassamento.	34
Tabela 3- Ficha técnica do MELMENT L240.....	35
Tabela 4- Caracterização química da sílica ativa.	35
Tabela 5- Traços das argamassas e porcentagem de aditivo utilizado.	49
Tabela 6- Caracterização química da sílica ativa e da cinza de casca de arroz.	52
Tabela 7- Resultados do ensaio de Perda ao Fogo.	52
Tabela 8- Teor de Sílica Amorfa e Cristalina para a CCA e para a SA	56
Tabela 9- Diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ para os diferentes tempos de moagem da CCA e também para a SA.	60
Tabela 10- Densidade real e Área específica para os diferentes tempos de moagem da CCA e também para a sílica ativa.	60
Tabela 11- Fixação da cal em função da porcentagem de substituição e da idade de cura.	62
Tabela 12- Tratamento estatístico para os valores de resistência à flexão, com um nível de confiança de 95%.	68
Tabela 13- Tratamento estatístico para os valores de resistência à compressão, com um nível de confiança de 95%.....	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	14
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. MATERIAIS POZOLÂNICOS	21
3.1.1. <i>Histórico</i>	21
3.1.2. <i>Definição</i>	21
3.1.3. <i>Classificação das Pozolanas</i>	22
3.1.4. <i>Características e Comportamento das Pozolanas em Matrizes de Cimento Portland</i>	25
3.1.5. <i>Sílica Ativa</i>	27
3.1.6. <i>Cinza de Casca de Arroz</i>	29
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	33
4.1. MATERIAIS.....	33
4.1.1. <i>Cimento Portland</i>	33
4.1.2. <i>Água de Amassamento</i>	34
4.1.3. <i>Agregado Miúdo</i>	34
4.1.4. <i>Aditivo Superplastificante</i>	34
4.1.5. <i>Sílica Ativa</i>	35
4.1.6. <i>Outros materiais</i>	35
4.2. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	36
4.2.1. <i>Produção da Cinza de Casca de Arroz (CCA)</i>	37
4.2.2. <i>Espectrofotômetro de Absorção Atômica</i>	38
4.2.3. <i>Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	39
4.2.4. <i>Difratômetro de Raio-X</i>	40
4.2.5. <i>Determinação do Teor de Sílica Amorfa</i>	40
4.2.6. <i>microscópio Eletrônico de Varredura (mev)</i>	41
4.2.7. <i>Moinho de Bolas</i>	42
4.2.8. <i>Massa Específica</i>	42
4.2.9. <i>Granulômetro a Laser</i>	43
4.2.10. <i>Análise Termogravimétrica</i>	44
4.2.11. <i>Composição das Pastas de Cimento e Cimento/Pozolana</i>	47
4.2.12. <i>Ensaio de Resistência Mecânica em Argamassas</i>	47
4.2.13. <i>Composição dos Traços de Argamassas</i>	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	52
5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	53
5.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	54
5.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA	55
5.5. MORFOLOGIA DA CINZA DE CASCA DE ARROZ	56
5.6. GRANULOMETRIA A LASER	58
5.7. MASSA ESPECÍFICA E ÁREA ESPECÍFICA	60
5.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	61
5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS PASTAS	64
5.10. RESISTÊNCIA MECÂNICAS DE ARGAMASSAS.....	67
5.10.1. Resistência à Flexão.....	67
5.10.2. Resistência à Compressão.....	68
6. CONCLUSÕES.....	74
6.1. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA

Desde o Império Romano até o século XVIII, misturas de pozzolana natural com cal eram empregadas para a construção de estruturas. Esse método construtivo se difundiu por toda a Europa durante este período até o surgimento do cimento Portland. Em 1824, com a descoberta do cimento Portland e posterior invenção do concreto, em meados do século XIX, misturas de pozzolana/cal ficaram esquecidas devido às características de rápida pega e endurecimento apresentadas pelo cimento Portland. A partir de então, a produção de cimento Portland e o consumo de concreto foram crescendo a cada ano. Atualmente, o concreto é o material mais utilizado na construção civil e, o segundo mais consumido no Mundo, só perdendo para a água (AİTCIN, 2000 p.1350).

Para se ter uma idéia, a produção mundial de cimento Portland no ano de 2004 foi da ordem de 2188,6 milhões de toneladas (OFICIMEN, 2004). Só no Brasil, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) foram produzidos 36,7 milhões de toneladas de cimento Portland no ano de 2005 (SNIC, 2005).

Segundo Mehta citado por Costenaro (2003 p.2) a produção de cimento Portland é responsável por cerca de 5% da emissão de gás carbônico do Mundo, sendo esta uma das principais responsáveis pelo efeito estufa. Diante desse fato e, tendo em vista a imensa produção mundial de cimento Portland, cientistas, pesquisadores e tecnólogos estão na busca de alternativas ecologicamente mais adequadas para a fabricação do cimento Portland, não se esquecendo, é claro, dos aspectos tecnológicos e dos custos que envolvem a produção do cimento Portland.

Com o intuito de prolongar a vida útil das jazidas de argila e calcário, matérias-primas fundamentais para a produção do clínquer, almejando um menor custo para a fabricação dos cimentos e também pensando no avanço tecnológico para a fabricação dos mesmos, as indústrias cimenteiras vêm utilizando pozzolanas, em substituição parcial ao clínquer, no seu processo produtivo. Essas adições, geralmente resíduos de outros setores produtivos, têm dado origem aos chamados cimentos com adições e/ou cimentos pozzolânicos. A adição de

pozolanas na produção de cimentos iniciou-se na década de cinquenta na Europa com a utilização de resíduos de centrais termoelétricas (GAVA, 1999 p.1).

Uma outra forma de emprego das pozolanas é no processo de produção de argamassas e concretos. Sabe-se que a utilização de materiais pozolânicos interfere nas propriedades mecânicas de argamassas e concretos contribuindo, principalmente, com o aumento da resistência à compressão, com a diminuição da permeabilidade e com aumento da durabilidade. Atualmente, a grande utilização desses materiais está na produção de concretos de alto desempenho (CAD), concretos auto-adensáveis e também no que se refere a inibição de reações expansivas, como é o caso por exemplo, da Reação Álcali-Agregado (RAA).

Além dos efeitos benéficos no que tange ao avanço tecnológico em concretos e argamassas, a utilização de pozolanas também contribui com a preservação do meio ambiente. Isso ocorre basicamente de duas maneiras:

- a utilização desses materiais diminui o consumo de clínquer, conseqüentemente, provocando uma redução na exploração de jazidas naturais de argila e calcário; e
- os materiais pozolânicos encontrados na atualidade são resíduos provenientes de outros setores produtivos, contribuindo, assim, com a preservação do meio ambiente.

Uma outra contribuição das pozolanas refere-se à geração de energia. Sabe-se que, devido à crescente crise de energia que afeta o país, existe um grande incentivo para a utilização de biomassa como combustível em usinas termoelétricas, sendo esta uma fonte alternativa e eficiente de geração de energia elétrica (RÊGO, 2004 p.1 e p.2). Dentre os materiais que vêm sendo utilizados como combustível, destacam-se alguns resíduos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar e a casca de arroz, devido ao seu elevado poder calorífico. O resíduo resultante desse processo de geração de energia, ou seja, a cinza obtida pode ser empregada como material pozolânico, dependendo das características do material obtido. Esse processo, além de contribuir com a geração de energia, pode gerar pozolanas de excelentes características para a aplicação em argamassas e concretos.

Dentre as pozolanas, a Cinza de Casca de Arroz (CCA) tem recebido uma atenção especial nas últimas décadas devido ao elevado caráter pozolânico que pode apresentar o material. Tanto no Brasil como no exterior, diversos pesquisadores mostraram interesse no estudo das propriedades desse material, podendo destacar entre eles: Payá (2001), Sugita (1994), Oda (2003), Silveira (1996), Silva (2004), Bui e Stroeven (2005), Hasparyk (1999), Prudêncio e Dafico (2002), Tashima (2005), Rêgo (2004), dentre outros.

A obtenção de uma CCA com boas características para aplicação em argamassas e concretos depende do método de produção utilizado. Várias pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de se desenvolver um método de queima que apresente características adequadas para a produção de cinzas de elevada reatividade. Dentre os métodos estudados estão: queima a céu aberto, em caldeiras e em fornalhas. O grande problema é que os métodos utilizados para a produção de cinzas amorfas necessitam de um controle de temperatura e tempo de queima e, normalmente, o que se obtêm são cinzas com um elevado conteúdo em carbono, ou seja, de coloração escura. Alguns pesquisadores estudaram maneiras para produzir cinza de elevada reatividade e de coloração clara, porém, nesses casos os problemas são: o elevado custo para a construção de um forno, a necessidade de um controle rigoroso na temperatura e no tempo de queima e também, a necessidade de injeção de ar durante o processo de queima para a eliminação do carbono.

O presente trabalho apresenta um método de produção de cinza de casca de arroz que utiliza um forno construído em escala de laboratório para o processo de combustão. Trata-se de um método simples, sem controle de temperatura e que obtém cinzas de elevado caráter pozolânico e com uma coloração clara. Para confirmar esse caráter pozolânico da cinza produzida, foi realizada sua caracterização química, bem como verificou-se o seu comportamento em matrizes de cimento Portland. O desenvolvimento deste processo de queima iniciou-se em 2002 sob orientação do Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki dando origem a uma pesquisa de Iniciação Científica (TASHIMA, 2003 e 2004) e também a uma Dissertação de Mestrado (SILVA, 2004), que utilizavam a cinza de casca de arroz para a produção de concretos e argamassas. Vale ressaltar que o processo de queima empregado encontra-se em concessão de patente pelo grupo de pesquisa em Materiais Alternativos de Construção – MAC/UNESP – Ilha Solteira.

Neste trabalho está se buscando não somente benefícios econômicos e ecológicos mas, principalmente, benefícios tecnológicos ao introduzir a cinza de casca de arroz em matrizes de cimento Portland.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está subdividida em 7 capítulos. No primeiro, faz-se uma abordagem sobre a importância do tema estudado englobando a utilização de pozolanas na antigüidade para produção de misturas de pozolana/cal e a sua atual utilização tanto na produção de cimentos, como na fabricação de concretos e argamassas.

No segundo capítulo descrevem-se os objetivos principais desta dissertação.

O terceiro capítulo ressalta a utilização de materiais pozolânicos como adição a concretos e argamassas. Aborda os diferentes tipos de pozolanas (naturais e artificiais) e os efeitos físicos e químicos da adição dessas pozolanas em matrizes de cimento Portland. Apresenta também um breve resumo sobre a utilização da sílica ativa e da cinza de casca de arroz em argamassas e concretos, bem como alguns dos processos de obtenção de CCA amorfas e claras já conhecidos.

O quarto capítulo trata do programa experimental desenvolvido para a realização deste estudo. É nesta parte que estão descritos todos os materiais, equipamentos e métodos experimentais empregados para o desenvolvimento desta pesquisa.

O capítulo cinco mostra os resultados obtidos na pesquisa e, além disso, apresenta discussões sobre os resultados obtidos, comparando com dados apresentado por outros pesquisadores.

O sexto capítulo mostra as conclusões desta pesquisa, dando também algumas sugestões para pesquisas futuras.

O sétimo capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas para nortear esta dissertação.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O trabalho apresenta três objetivos principais, a saber:

- Mostrar um método de produção de cinza de casca de arroz altamente reativa e com coloração clara. Trata-se de um método de queima simples, sem controle de temperatura e que apresenta características adequadas para a produção de CCA amorfa e clara. Ressalta-se que o método apresentado está em processo de concessão de patente;

- Estudar as características físicas e químicas da Cinza de Casca de Arroz (CCA) produzida pelo grupo de Materiais Alternativos de Construção do Departamento de Engenharia Civil da UNESP – Campus de Ilha Solteira, bem como o seu comportamento em matrizes de cimento Portland; e

- Verificar o comportamento mecânico de argamassas com diferentes porcentagens de cinza de casca de arroz, em substituição ao cimento Portland. Foram realizados ensaios de resistência à flexão e resistência à compressão simples e, como modo de comparação, argamassas com sílica ativa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS POZOLÂNICOS

3.1.1. HISTÓRICO

O uso de pozolanas como composto cimentício é bastante antigo. O termo pozolana era popularmente conhecido nos vilarejos próximos ao Monte Vesúvio na Itália para designar as cinzas vulcânicas utilizadas nas construções do Império Romano. A origem do nome pozolana deve-se ao fato de que as cinzas mais famosas foram aquelas encontradas próximo ao Monte Pozzuoli. Com a descoberta de novos materiais naturais que ao reagir com a cal apresentavam propriedades cimentícias, o termo pozolana passou a ser utilizado de forma mais abrangente. Até a descoberta do cimento Portland, século XIX, misturas de cal e pozolanas eram os materiais empregados na construção de estruturas em todo o Mundo.

Atualmente o termo pozolana inclui não somente tufos vulcânicos, mas também resíduos agroindustriais tais como, cinza volante, sílica ativa, cinza de casca de arroz e diversos outros materiais. Segundo Cincotto (1988 p.23), o termo pozolana é empregado para todos os materiais, sejam eles naturais ou artificiais, que apresentam características semelhantes a cinza vulcânica encontrada na Itália.

3.1.2. DEFINIÇÃO

De acordo com a ABNT – NBR 12653 (1992 p.1 e p.2), pozolana é um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentícia, mas que, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes.

As pozolanas podem ser utilizadas tanto no processo de fabricação do cimento, como em substituição a uma parte do clínquer ou ainda na produção de argamassas e concretos. No Brasil, a prática mais comum é a utilização das pozolanas no processo de fabricação do cimento, gerado assim, os chamados cimentos com adições e/ou cimentos pozolânicos, ou a utilização da pozolana como substituição a uma parte do cimento na produção de concretos e

argamassas. Em ambos os casos, ocorre uma redução no consumo de cimento Portland, ou seja, uma redução na extração das jazidas de calcário e argila prolongando a vida útil das mesmas contribuindo, assim, com a preservação de recursos naturais não-renováveis.

3.1.3. CLASSIFICAÇÃO DAS POZOLANAS

No que se refere à origem das pozolanas, pode-se distinguir dois grandes grupos:

- Pozolanas Naturais; e
- Pozolanas Artificiais.

3.1.3.1. POZOLANAS NATURAIS

O termo pozolanas naturais refere-se a todos os materiais pozolânicos derivados de rochas ou minerais vulcânicos que passam por processo de britagem, moagem, classificação, e que, geralmente, são ativados termicamente, pois apresentam impurezas que diminuem a sua atividade pozolânica. Como exemplo de pozolanas naturais, temos: tufos vulcânicos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.

Normalmente, as pozolanas naturais são de origem vulcânica produzidas por ações eruptivas violentas. A projeção do magma na atmosfera produz um esfriamento rápido e, conseqüentemente, a formação de um material que possui um elevado caráter vítreo ou amorfo. A composição química destas pozolanas é bastante variável, ainda que consistam basicamente de sílica, alumínio e óxido de ferro.

A utilização das pozolanas naturais faz com que se tenha uma redução considerável no consumo de energia para a fabricação do cimento Portland. Esta redução aumenta quando a pozolana é utilizada em porcentagem de substituição ao cimento Portland. Além disso, o uso de pozolanas gera uma grande diminuição nas emissões de gases produzidas na fabricação do clínquer.

Mas não se pode esquecer dos efeitos negativos da utilização das pozolanas naturais: trata-se de um recurso natural não-renovável trazendo assim, impactos ambientais negativos devido à exploração desses materiais tanto no que se refere à fauna, flora e, sem falar no esgotamento dos recursos naturais.

Com o objetivo de reduzir tanto o consumo de energia no processo de fabricação do cimento e, portanto, o custo de argamassas e concretos, bem como os impactos ambientais causados pela extração dessas pozolanas naturais, vêm-se buscando outras fontes alternativas, como por exemplo, a introdução de pozolanas artificiais.

3.1.3.2. POZOLANAS ARTIFICIAIS

As pozolanas artificiais são definidas como resíduos ou subprodutos agroindustriais provenientes de diversas origens e possuindo diferentes características, mas tendo em comum a atividade pozolânica (fixação da cal). Segundo Cincotto citado por Silveira (1996 p.28), existe uma diferença entre o termo resíduo e subproduto. A denominação resíduo é circunstancial, referindo-se a um material acumulado, sem destinação; a partir do momento que apresente uma aplicação qualificada, passa a ser um subproduto.

Nos dias atuais, as pozolanas artificiais mais empregadas na construção civil são as cinzas volantes, provenientes de centrais termoelétricas; as escórias de alto forno; e a sílica ativa, resíduo da siderurgia do silício metálico e ligas à base de silício. Porém, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com propósito de introduzir outros resíduos ou subprodutos como substituição ao cimento Portland em argamassas e concretos. Dentre esses materiais podemos citar: resíduo de catalizador de craqueamento catalítico do petróleo, bagaço de cana-de-açúcar e a cinza de casca de arroz.

De acordo com a ABNT- NBR 12653 (1992 p.2) os materiais pozolânicos são classificados em três grupos:

- Classe N \Rightarrow Pozolanas naturais e artificiais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas;

- Classe C \Rightarrow Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas; e
- Classe E \Rightarrow Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores.

A referida Norma classifica os materiais pozolânicos em função somente da origem do material e também, não faz nenhum tipo de menção às pozolanas altamente reativas como a sílica ativa, metacaulim e a cinza de casca de arroz. A ABNT- NBR 12653 (1992 p.2) menciona alguns requisitos mínimos no que se refere às características químicas e físicas das pozolanas. Ela especifica uma perda ao fogo máxima de 6% para as classes C e E e, 10% para a classe N. Uma outra exigência é que a soma, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, seja no mínimo de 70%. Já no que se refere às exigências físicas, a norma aponta uma atividade pozolânica com o cimento de no mínimo, aos 28 dias, de 75%. Para a atividade com a cal o valor mínimo é de 6,0MPa. Outra propriedade abordada na ABNT- NBR 12653 (1992 p.2) é a água requerida, sendo que o máximo permitido é de 115% para a classe N e de 110% para as classes C e N.

Diante do exposto, faz-se uma crítica a ABNT- NBR 12653 (1992), pois acredita-se que, por exemplo, um limite mínimo de 70% da soma, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, é uma característica que não tem muito sentido, pois a atividade pozolânica está influenciada pelo teor de SiO_2 e/ou Al_2O_3 amorfos, sendo portanto, incoerente o limite de 70% já que pode-se ter uma soma de 70%, porém, com SiO_2 e Al_2O_3 em estado cristalino. Outro fato incoerente é quando se fala do Índice de atividade pozolânica (ABNT- NBR 5752, 1992). Nesta norma, a fixação da trabalhabilidade faz com que a demanda de água para pozolanas muito finas seja muito elevada, fazendo com que a resistência das argamassas com pozolanas seja diminuída, em comparação ao traço controle (GAVA, 1999 p.81 e p.82).

Gava (1999 p.104) faz ainda severas críticas as metodologias para determinação do Índice de atividade pozolânica. Critica aos ensaios de Chapelle modificado, IAP com cimento, entre outros afirmando que os resultados não apresentam concordância com o real desempenho das pozolanas em argamassas (GAVA, 1999 p. 104).

Tashima (2004 p.45) realizou o ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento para a cinza de casca de arroz e, nunca conseguiu resultados satisfatórios nestes ensaios, porém, quando utilizava a pozolana em argamassas e concretos observava um ganho de resistência da ordem de 20 a 30% em relação ao traço controle. Silva (2004 p.71) apresenta um valor de 60,7% de índice de atividade com o cimento para a sua cinza de casca de arroz, porém, quando se observam os resultados de resistência à compressão têm-se ganhos de 24% para concretos e 28% para argamassas (SILVA, 2004 p.97). Segundo Tashima (2004 p.48), o ganho de resistência é devido a atividade pozolânica da cinza de casca de arroz, sendo portanto, incoerente os resultados obtidos no ensaio de IAP.

Diante destes fatos, optou-se pela não realização destes tipos de ensaios no presente trabalho. O que se fez, foi a utilização de outros métodos para se medir a atividade pozolânica dos materiais. Realizaram-se ensaios utilizando métodos instrumentais, tais como, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e, também análises químicas (determinação do teor de sílica amorfa) e ensaios mecânicos (resistência de argamassas). Esses métodos vêm sendo bastante utilizados para a caracterização de materiais pozolânicos, conforme pode-se observar nos trabalhos de Velásquez (2002), Payá (2001), Rêgo (2004), Cordeiro (2006), Martínez (2006), Sugita (1992), entre outros.

3.1.4. CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO DAS POZOLANAS EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

A preocupação com a durabilidade das estruturas, o aumento da produção de concretos de elevada resistência e o interesse na destinação adequada de resíduos vêm tornando cada vez mais freqüente o uso de pozolanas em matrizes de cimento Portland, principalmente, nas últimas décadas. Porém, ainda não se conhece muito sobre o modo como esses materiais atuam em argamassas e concretos. Sabe-se que as pozolanas reagem com a portlandita (CH) formada na hidratação do cimento gerando produtos de hidratação resistentes (C-S-H, A-C-H e/ou S-A-C-H). Essa quantidade de cal fixada pelas pozolanas depende de alguns fatores, tais como (HEWELETT, 1998 p.488 e p.489):

- Teor de SiO_2 e Al_2O_3 ;
- Natureza da fases ativas;
- Quantidade presente de fases ativas nas pozolanas;
- Relação pozolana/cal na mistura; e
- Tempo de cura.

Também se conhece que a velocidade de fixação da cal pelas pozolanas depende de sua superfície específica, da relação água/sólido da mistura e também da temperatura de cura a que são submetidos às argamassas e concreto (HEWELETT, 1998 p.489).

Segundo Mehta citado por Amahjour (2000 p.5), a substituição de parte do cimento Portland por pozolana acelera o início das reações de hidratação dos compostos do cimento, especialmente dos aluminatos de cálcio. Isso faz com que se libere uma maior quantidade de cal, favorecendo assim, a formação de mais produtos de hidratação, que no final tem influência sobre as características das argamassas e concretos no estado endurecido, tais como, resistência mecânica, ataques químicos e reações expansivas (UCHIKAWA citado por AMAHJOUR, 2000 p.5).

No que se refere à atuação das pozolanas em argamassas e concretos, podemos separar em dois efeitos:

- Efeito químico, também chamado de atividade pozolânica; e
- Efeito físico.

A atividade pozolânica ou efeito químico inclui todas as reações químicas que acontecem entre os elementos ativos das pozolanas, a cal e a água. O processo de reação da pozolana com o hidróxido de cálcio (produzido durante a hidratação do cimento Portland) contribui para a formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos de cálcio hidratados (A-C-H) e/ou silicoaluminatos de cálcio hidratados (S-A-C-H) gerando assim, um aumento de resistência mecânica, diminuição da permeabilidade e, conseqüentemente, um aumento na durabilidade. Essas melhoras nas propriedades dos concretos estão diretamente

relacionadas com a relação A/C, pois somente para relações inferiores a 0,5 a atividade pozolânica vai contribuir de forma significativa. Para relações superiores a 0,5 a grande quantidade de poros na matriz vai predominar sobre a atividade pozolânica, fazendo com que o efeito pozolânico seja diminuído.



Esta atividade da pozolana depende principalmente da sua natureza e, mais precisamente, da qualidade e quantidade das fases ativas (amorfas) presentes na pozolana. A atividade pozolânica também está influenciada pela granulometria e pela superfície específica das pozolanas.

O chamado efeito físico da pozolana atua no preenchimento de vazios de concretos e argamassas melhorando a coesão e diminuindo a exsudação, é o chamado efeito fíler. Uma outra, e também importante forma de atuação da pozolana é o chamado efeito nucleação que aumenta a velocidade de hidratação das partículas de cimento Portland nos primeiros dias de cura. Este comportamento origina uma maior quantidade de hidratos, fazendo com que a quantidade de portlandita (CH) disponível neste período seja maior, no qual incrementa posteriormente a reação pozolânica. O efeito fíler e o efeito nucleação estão diretamente relacionados com a distribuição granulométrica das pozolanas (MARTÍNEZ, 2006 p.31 à p.33).

Diante do exposto, verifica-se que os efeitos químicos e físicos das pozolanas estão diretamente relacionados sendo muito difícil uma quantificação desses dois efeitos em separado.

3.1.5. SÍLICA ATIVA

Segundo Malhotra citado por Dal Molin (1995 p.66), as primeiras investigações sobre a utilização da sílica ativa no concreto foram realizadas na Noruega, no início da década de 60. No Brasil, o uso da sílica ativa foi inicialmente debatido no I Seminário Tecnológico da Elkem Microssilica, em 1984 (DAL MOLIN, 1995 p.67).

A sílica ativa é um subproduto resultante de fornos a arcos de indução na fabricação do silício metálico, das ligas de ferro-silício e de outras ligas de silício. Na redução do quartzo a silício em altas temperaturas (2000°C), produz-se o vapor de silício que se oxida e condensa em zonas de temperaturas mais baixas, formando minúsculas partículas esféricas. A Figura 1 mostra a forma das partículas da sílica ativa mediante a utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A sílica ativa possui, normalmente, mais de 85% de SiO₂ e suas propriedades físicas e químicas variam muito dependendo do tipo de liga produzida e, principalmente, do seu grau de pureza. De acordo com Neville (1997 p.104) quanto maior o teor de silício da liga, maior será o teor de SiO₂ presente na sílica ativa.

Por se tratar de um material muito fino, área específica da ordem de 20.000 m²/kg (método B.E.T¹), e altamente reativo (amorfo), os efeitos benéficos da sílica ativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas do concreto são devido não apenas à rápida reação pozolânica, mas também devido ao efeito físico conforme já explicado anteriormente.

Atualmente, a sílica ativa vem sendo empregada, principalmente, na produção de concretos de Alto Desempenho (CAD). Isto se deve ao fato de que a sílica ativa é um material extremamente reativo, considerado por muitos pesquisadores como uma super-pozolana.

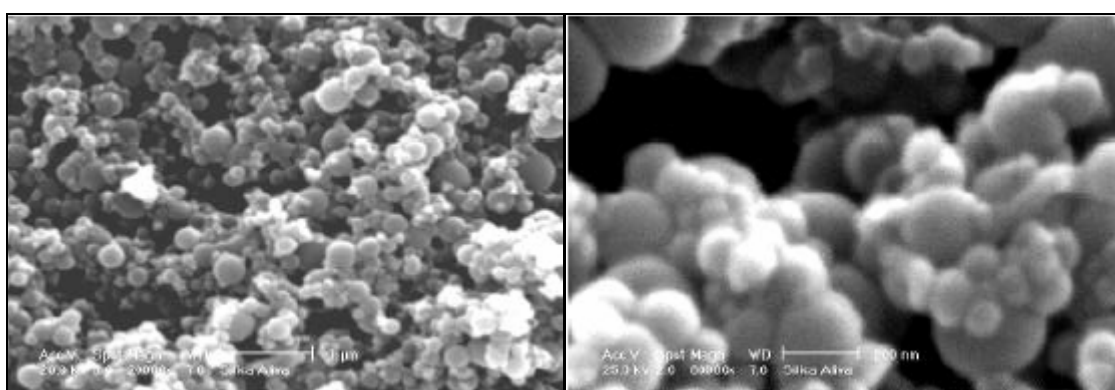


Figura 1- Micrografia da sílica ativa.
Fonte: Abreu citado por Kulakowski (2002 p.50).

¹ Método B.E.T – Método de ensaio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller para medir área específica de materiais.

3.1.6. CINZA DE CASCA DE ARROZ

O arroz, *Oryza Sativa*, planta originária de espécies selvagens de gramíneas existentes na África, Índia e sudeste Asiático, contém grandes quantidades de silicatos. Do processo de obtenção do arroz, gera-se uma enorme quantidade de casca de arroz. O aproveitamento da casca como combustível já é uma prática comum, porém o resíduo cinza de casca de arroz, ainda é depositado a céu aberto, demonstrando uma prática que não satisfaz às crescentes preocupações ambientalistas.

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa. Na sua composição encontram-se 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra. No processo de combustão da casca de arroz a matéria orgânica (lignina e celulose) é perdida, restando principalmente sílica e algumas impurezas como carbono, potássio, cálcio e sódio.

A composição química da cinza é basicamente sílica e, a sua atividade pozolânica está diretamente relacionada com o processo combustão da casca. Sua coloração pode variar desde um branco rosado até negro, dependendo do teor de carbono contido na cinza. Trata-se de um material considerado, por diversos pesquisadores, como uma fonte alternativa de obtenção de sílica amorfa e de alto grau de reatividade.

A primeira pesquisa realizada para se produzir cinza de arroz altamente reativas foi realizado por Mehta e Pitt citados por Silveira (1996 p.30) utilizando parâmetros controlados de temperatura e tempo de queima da casca. A partir daí, diversos pesquisadores demonstraram interesse neste material como adição ao cimento: Payá (2001), Silveira (1996), Rêgo (2004), Sensale (2004), Tashima e Akasaki (2005), Silva (2004), entre outros.

Independentemente do processo de queima da casca para a obtenção da cinza de arroz, a cinza resultante possui um teor de sílica da ordem de 74% a 97%. A influência do tipo de queima está mais relacionada à morfologia da sílica presente na cinza. A temperatura atingida durante a combustão é fator determinante para o aparecimento da sílica em estado amorfo (mais reativa) ou em estado cristalino.

Oda (2003 p.50) afirma que para se obter um cinza de elevado grau de amorficidade é necessário calcinar a casca a temperatura abaixo de 700°C. De acordo com Payá (2000 p.493), quando a temperatura de combustão é maior que 600°C, é obtida uma cinza parcialmente cristalina e, conseqüentemente, sua atividade pozolânica torna-se muito menor.

Segundo Sugita (1992 p.499), se a casca for pré-aquecida a uma temperatura de 300°C-350°C por um tempo determinado e, depois levada a temperaturas de até 1000°C é possível que a cinza obtida deste processo não apresente nenhuma fase cristalina.

O aumento da temperatura de queima diminui a quantidade de carbono presente na sílica, resultando numa diferença de coloração da CCA. Quanto menor a quantidade de carbono, mais clara é a cinza, variando desde uma cor cinza escuro até o branco rosado. A quantidade de carbono tem grande influência na absorção de água já que as moléculas de carbono são extremamente finas gerando um aumento na absorção de água. Portanto, normalmente associasse cinza amorfa com uma coloração escura e, cinza cristalina com uma coloração mais clara.

De acordo com Krishnarao et al. (2001 p.104) o potássio é o principal responsável pela formação de carbono na cinza de arroz. Ainda segundo Krishnarao et al. (2001 p.99), o tratamento da casca de arroz com uma solução de HCl 3M evita a formação destas partículas pretas já que o potássio é dissolvido com esse tratamento.

Porém, o grande interesse do meio técnico e científico é a produção de cinzas amorfas e com coloração clara, ou seja, adequadas para a utilização em argamassas e concretos. No que se refere aos métodos de produção empregados para a produção de cinza de casca de arroz de elevada reatividade e com coloração clara, podemos citar:

- Em sua patente, Sugita (1994) propõe um processo de combustão da casca de arroz que utiliza duas fornalhas rotativas ligadas em série. Numa primeira fase a casca é queimada a uma temperatura de aproximadamente 300°C e é mantida assim até a volatilização completa da água e hidrocarbonetos. Após essa fase, com a casca já pirolisada, o material passa para a segunda fornalha onde ocorre a combustão completa da casca. Nesta segunda fornalha a temperatura atingida é da ordem de 600°C.

-
- Ainda na mesma patente, Sugita (1994) sugere uma outra maneira para a produção de cinza de casca de arroz branca. Trata-se da queima de uma pilha de casca de arroz em forma de cone, onde é colocada uma chaminé no eixo dessa pilha para proporcionar a circulação de ar necessária para as reações de combustão. Quando comparados os dois métodos de produção, verifica-se que este último produz cinzas com menos reatividade pozolânica do que o primeiro método.
 - Dafico e Prudêncio (2002 p.1674 e p.1675) propõem uma combustão utilizando uma fornalha de leito fixo com fluxo de ar invertido. Com este processo obtêm cinzas com baixos conteúdos de carbono e de elevada reatividade. As temperaturas atingidas neste tipo de processo são superiores do que as relatadas em literatura (600-700°C) para se obter cinza amorfa.
 - Um outro processo de obtenção de CCA clara com elevada reatividade foi realizado por Libório et al. citado por Oda (2003 p.6). Neste processo, a casca é tratada previamente com uma solução de HCl e, depois lavada com água até que o pH encontre-se entre 6 e 7. Após seca a casca é queimada a uma temperatura de 300°C durante 2 horas, depois é colocada em um moinho de bolas durante 45 minutos. Para a obtenção de cinza de casca de arroz clara, o que os autores chamam de sílica da casca de arroz, o material é recolocado no forno rotativo e queimado por 6 horas a uma temperatura de 600°C com circulação constante de ar (COSTENARO, 2003 p.60).

Dentre os métodos de produção de cinza amorfa e clara verifica-se a necessidade de um forno especial e com temperatura controlada para a produção da cinza. O elevado custo para a produção de cinzas com essas características pode tornar inviável a utilização desta pozolana. O presente trabalho apresenta um método de produção de baixo custo, sem controle de temperatura e que também consegue produzir cinzas amorfas e claras.

PROGRAMA EXPERIMENTAL



4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais, os equipamentos e os métodos experimentais empregados para o desenvolvimento desta pesquisa. Vale ressaltar que o trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira desenvolvida no Brasil e a segunda etapa na Espanha.

No Brasil, foi realizada a parte de construção do forno e produção da cinza de casca de arroz e também o ensaio de absorção atômica para a quantificação dos óxidos presentes na cinza e na sílica ativa. Todos os demais ensaios foram realizados na Universidad Politécnica de Valencia – Espanha, onde o mestrando esteve durante oito meses (Novembro 2005/Julho 2006). Durante o período em que esteve na Espanha, o mestrando teve acesso aos laboratórios de materiais de construção civil e de química dos materiais além de utilizar equipamentos disponíveis em outros departamentos da Universidade. Contou com a colaboração, ajuda e experiência dos professores pertencentes ao grupo GIQUIMA “Grupo de Investigación en Química de los Materiales”, sendo esta indispensável para a conclusão da pesquisa.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland utilizado para a produção de argamassas e pastas de cimento foi o CEM I 52,5R produzido por Lafarge Asland - Espanha. Trata-se de um cimento com mais de 95% de clínquer, ou seja, um cimento puro e que apresenta como resistência aos 28 dias o valor de 52,5 MPa. Na Tabela 1 abaixo se apresenta a composição química deste cimento. A escolha desse tipo de cimento foi realizada para evitar ao máximo a interferência de outras adições na análise da atividade pozolânica da CCA.

Tabela 1- Caracterização química do Cimento Portland CEM I 52,5R.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
CEM I 52,5R	20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07

4.1.2. ÁGUA DE AMASSAMENTO

A água utilizada para a mistura de argamassas e pastas foi proveniente da rede de distribuição de água potável da Universidad Politécnica de Valencia – España. A seguir apresenta-se a análise química da água utilizada (Tabela 2).

Tabela 2- Análise química da água de amassamento.

Cloro (mg/l)	Ca e Mg (expressado em CaCO₃, em mg/l)	Sulfatos (mg/l)	Condutividade a 20°C (µS/cm)	pH
93	480	298	9,39	7,9

4.1.3. AGREGADO MIÚDO

Para a composição dos traços de argamassas foi utilizado como agregado miúdo uma areia de origem silícea, beneficiada pela empresa Caolines Lapiedra (Liria, Valencia - ES). A areia utilizada é equivalente a areia normalizada CEN EN 196-1 citada na UNE-EN 196-1 (1996 p.19). Esta areia apresenta um teor de umidade inferior a 2% e sua distribuição granulométrica é similar ao especificado na norma. Para se obter a granulometria especificada na norma, realizou-se uma mescla de duas granulometrias de areias: 60% de uma areia grossa e 40% de areia fina. Com essa mescla obtém-se uma areia que se enquadra na norma CEN EN 196-1.

4.1.4. ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

No processo de moldagem das argamassas utilizou-se um aditivo superplastificante para manter fixa a trabalhabilidade de todos os traços em estudos sem alterar a relação água/material cimentante. Isto é para que não exista nenhum tipo de interferência no processo de moldagem dos corpos-de-prova. O MELMENT L240 foi aditivo/redutor de água utilizado. Este é distribuído pela Master Builders Technologies e, sua dosagem recomendada está entre 0,6 e 3,0% sobre o peso do cimento. A Tabela 3 mostra a ficha técnica do aditivo utilizado.

Tabela 3- Ficha técnica do MELMENT L240.

Aspecto Físico	líquido azul-acinzentado
Densidade a 20°C	1,190 ± 0,03g/cm ³
pH a 20°C	8-11,5
Conteúdo em Cloro	≤ 0,1%

4.1.5. SÍLICA ATIVA

A sílica ativa, considerada por muitos pesquisadores como uma super-pozolana, apresenta como características principais o seu elevado conteúdo em SiO₂ (superior a 85%), a sua alta reatividade (material amorfo) e sua elevada finura. A sílica ativa utilizada neste trabalho é um material que se encontra disponível no mercado brasileiro e, apresenta-se em seu estado densificado. A Tabela 4 mostra a composição química da sílica ativa utilizada.

Tabela 4- Caracterização química da sílica ativa.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
SA	91,7	0,29	0,14	0,37	0,36	0,54

4.1.6. OUTROS MATERIAIS

A seguir estão listados os demais materiais empregados para o desenvolvimento da pesquisa. Tratam-se de reagentes químicos utilizados nos ensaios de caracterização das pozolanas:

- Ácido Clorídrico (35% de pureza);
- Ácido Sulfúrico (96% de pureza);
- Ácido Fluorídrico (45% de pureza);
- Acetona (99,5% de pureza);
- Hidróxido de Potássio (85% de pureza); e
- Tolueno (99% de pureza).

4.2. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O primeiro passo realizado para o desenvolvimento desta pesquisa foi à construção de um forno para a produção da cinza de casca de arroz. Depois de produzida toda a cinza e realizado o processo de homogeneização do material, tomou-se uma amostra para a análise química. Todos os procedimentos empregados desde a construção do forno até o processo de produção da cinza são descritos no item 4.2.1.

Com a mesma amostra utilizada para a caracterização química, realizaram-se os ensaios de Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), difração de Raio-X, determinação do teor de sílica amorfa e análise da casca por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a sílica ativa foram realizados os mesmos ensaios de caracterização química.

Passado essa fase de estudos de caracterização química da cinza, realizou-se um estudo sobre a influência do tempo de moagem da cinza em relação a sua finura. Foram tomadas amostras de 2,5min; 5,0min; 10min; 15min; 20min e 60min de moagem. Para cada amostra realizou-se a análise granulométrica, determinou-se a massa específica e também a sua área específica. A partir destas análises, definiu-se um tempo “ótimo” de moagem da cinza para o prosseguimento do estudo. No caso da sílica ativa, o material foi utilizado da mesma forma como ele foi obtido, ou seja, na sua forma densificada. A sua granulometria, densidade real e área específica também foram determinadas.

Depois de definido uma granulometria “ótima”, iniciaram-se os estudos do efeito da substituição da CCA em matrizes de cimento Portland. Nesta etapa final, foram realizadas análises termogravimétricas para pastas de cimento Portland e resistências mecânicas para argamassas. Em ambos os casos, os teores de substituição adotados foram de 5%, 10% e 15% em relação à massa de cimento. Para efeito de comparação também foram realizados os mesmos ensaios com a sílica ativa. As idades estudadas foram de 3, 7 14 e 28 dias. Para as idades de 3 e 28 dias, algumas amostras de pastas de cimento e cimento/pozolana foram visualizadas no MEV.

4.2.1. PRODUÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Para a obtenção da CCA utilizada neste trabalho, foi construído um forno no Laboratório de Engenharia Civil da Unesp - Campus de Ilha Solteira. O desenvolvimento deste forno unificou-se em 2002 sob orientação do Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki dando origem a uma pesquisa de Iniciação Científica (TASHIMA, 2003 e 2004) e também a uma Dissertação de Mestrado (SILVA, 2004), que utilizavam a cinza de casca de arroz para a produção de concretos e argamassas. A Figura 2 ilustra o processo de construção do forno.

O forno possui uma capacidade para queimar cerca de 15Kg de casca de arroz. O processo de combustão se inicia com o acendimento do fogareiro a gás. Este fica aceso por, aproximadamente, 10 minutos. Durante esse período a casca é colocada no forno em pequenas quantidades a fim de que se inicie o processo de combustão da mesma. Passado esse período o fogareiro é apagado e todo o restante da casca é adicionado ao forno.

Coloca-se uma tampa no forno durante todo o processo de queima e, depois de, aproximadamente, 36 horas de queima se obtém a cinza de casca de arroz. Deste processo obtêm-se cerca de 1,5Kg de cinza, ou seja, 10% do total de casca. Durante o processo de queima da casca de arroz, foi feito o monitoramento da temperatura de queima da casca, no centro do forno, utilizando-se um termopar. A Figura 3 mostra a evolução da temperatura de queima em função do tempo.

O processo de queima apresentado está em processo de concessão de patente pelo grupo de pesquisa em Materiais Alternativos de Construção – MAC/UNESP – Ilha Solteira, portanto, não são apresentados maiores detalhes sobre o processo de obtenção da cinza.



Figura 2- Etapas da construção do forno utilizado para a produção da CCA.

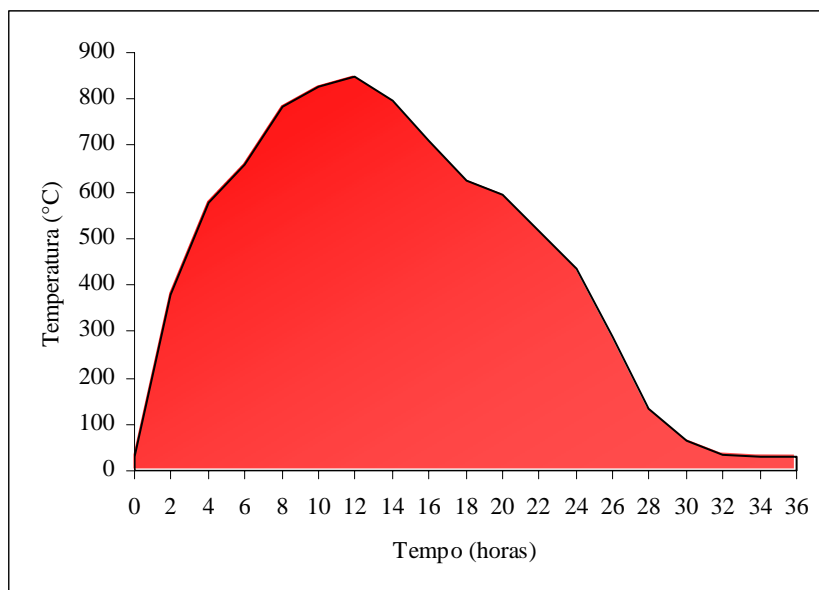


Figura 3- Temperatura de queima em função do tempo.

4.2.2. ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O espectrofotômetro de absorção atômica foi utilizado determinar quantitativamente os óxidos presentes na cinza de casca de arroz e também na sílica ativa. A Figura 4 mostra o equipamento utilizado para a determinação desses óxidos.



Figura 4- Equipamento: Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

4.2.3. ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar qualitativamente as pozolanas. O equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é do modelo espectrômetro Mattson Genesis II F.T.I.R. Este equipamento está ligado a um computador cujos resultados são gerados pelo software WinFIRST- FTIR.

A região do espectro de infravermelho abrange entre $4000-400\text{cm}^{-1}$. A interação deste tipo de radiação com a pozolana origina mudanças de estados vibracionais e rotacionais de suas moléculas. Para a análise das pozolanas realizou-se uma mistura de KBr puro com as pozolanas. A proporção de mistura foi de 1:200 e, a escolha de KBr é porque no intervalo de análise, $4000-400\text{cm}^{-1}$, o KBr não apresenta mudanças de estado das suas moléculas. Depois de realizada a mistura, foi confeccionada uma pastilha desta mistura com o auxílio de uma prensa manual para a realização do ensaio. A Figura 5 mostra o equipamento de Espectroscopia por Infravermelho.



Figura 5- Equipamento: Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.

No que se refere a aplicação do infravermelho para materiais de construção, existe um amplo estudo que foi realizado por Vásquez (1971), onde o pesquisador identifica diversos componentes do cimento Portland através do equipamento de infravermelho. Esse estudo de Vásquez (1971) foi tomado com referência para a análise das pozolanas utilizadas nesta pesquisa.

4.2.4. DIFRACTÔMETRO DE RAIOS-X

A difração de Raios-X foi utilizada para a determinação da composição mineralógica das pozolanas em estudo. O difractômetro de raios-X, modelo Philips PW1710 (Figura 6), foi empregado com radiação K_{α} de Cu e monocromador secundário (filtro de níquel) que elimina a radiação K_{β} de Cu. A voltagem e a intensidade do tubo gerador de Raios-X foram ajustadas em 40 KV e 20 mA, respectivamente.

As amostras foram ensaiadas em um suporte de alumínio e, os registros foram efetuados em um intervalo 2θ entre 5° e 60° , com um intervalo de ângulo de 2θ de 0,02 e um tempo de acumulação de 2 segundos. A análise dos resultados foi realizada utilizando-se o programa DRXWin 1.4 e, com o auxílio da base de dados do programa CREFIT 1.3.



Figura 6- Equipamento: Difractômetro de Raios-X.

4.2.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

O ensaio consiste na determinação do teor de dióxido de silício (SiO_2) amorfo ou reativo das pozolanas. Este ensaio foi realizado segundo a norma espanhola UNE 80-225 (1993). Esta norma especifica que a quantidade de sílica amorfa contida nas pozolanas é obtida pela diferença entre a sílica total e a sílica que permanece insolúvel após um ataque com ácido clorídrico 3M e uma solução em ebulição de hidróxido de potássio 4M por 4 horas.

Porém, segundo Payá et al. (2001 p.229), com um tempo superior a 3 minutos de tratamento com KOH em ebulição, não somente a sílica amorfa se dissolve, mas também a

sílica cristalina. Logo, realizou-se o ensaio de determinação do teor de sílica amorfa segundo os resultados obtidos por Payá et al. (2001 p.229).

4.2.6. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia e a estrutura das pozolanas em estudo. Também foi utilizado para a visualização de produtos de hidratação em pastas de cimento, cimento/pozolanas. As imagens de microscopia foram obtidas a partir de elétrons secundários gerados pelo equipamento, modelo JEOL JSM6300, e em todos os casos foi utilizado uma voltagem de 20KV para a obtenção das imagens. A Figura 7 mostra o microscópio eletrônico de varredura utilizado.

Para melhorar a condutividade elétrica dos materiais, as amostras eram previamente recobertas por um banho de ouro e, com isso se obtêm imagens mais nítidas. Este recobrimento foi realizado utilizando-se o equipamento BALTEC SCD 005. O tempo de exposição da amostra ao ouro foi de 90 segundos, com uma intensidade de 40mA e, a uma distância de 5mm. Todo este procedimento de recobrimento foi realizado com uma pressão de $2,4 \times 10^{-2}$ mbar.



Figura 7- Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

4.2.7. MOINHO DE BOLAS

Para a moagem da cinza de casca de arroz utilizou-se um moinho de bolas Gabrielli Mill-2. Este processo se faz necessário já que a cinza de casca de arroz em seu estado natural é um material que apresenta uma granulometria grossa, sendo necessário diminuir a finura do material e, conseqüentemente, aumentar a atividade pozolânica do mesmo.

Este moinho é composto por um vaso cerâmico com capacidade para 1 litro no qual se introduziram 50 bolas de alumina com 2cm de diâmetro, com um peso total de 570g. A quantidade de amostra de cinza em cada processo de moagem foi de 80g e, o tempo de moagem variou desde 5 até 60 minutos. A Figura 8 mostra o equipamento utilizado para a moagem da cinza de casca de arroz.



Figura 8- Equipamento: Moinho de Bolas.

4.2.8. MASSA ESPECÍFICA

O ensaio de massa específica ou também chamado de densidade real foi realizado para as CCAs com diferentes tempos de moagem e também para a sílica ativa. Este ensaio foi realizado de acordo com a UNE 80-105 (1986). O método consiste em colocar uma amostra de material seco, no caso a pozolana, de peso conhecido dentro de um picnômetro previamente cheio de tolueno (material que não reage com a pozolana) e pesá-lo. Eliminando o líquido deslocado pela amostra, se pesa novamente o conjunto. Outro dado importante é o peso do picnômetro vazio. A partir desses dados e da densidade do tolueno se obtêm a densidade real do material em análise:

$$\rho = \frac{(c - a)}{[(b - a) - (d - c)]} \times \rho_t$$

Em que:

c: massa do picnômetro+amostra (g)

a: massa do picnômetro vazio (g)

b: massa do picnômetro+tolueno (g)

d: massa do picnômetro+tolueno+amostra (g)

ρ_t : densidade do tolueno, na temperatura do ensaio

4.2.9. GRANULÔMETRO A LASER

No estudo de variação da granulometria em função do incremento do tempo de moagem da CCA e, também, para a determinação da distribuição do tamanho de “partículas” da sílica ativa foi utilizado o equipamento Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Este equipamento utiliza como princípio de medição a dispersão de Fraunhofer e Mie e consegue detectar “partículas” situadas numa faixa entre 0,02 e 2000 micras. A Figura 9 ilustra o granulômetro a laser utilizado. O equipamento conta também, com uma sonda de ultrassom de baixa potência. Isso serve para promover a dispersão de pequenas partículas quando estas se aglomeram devido ao líquido dispersante.

Uma outra opção do equipamento de granulometria a laser é que através da distribuição granulométrica e da massa específica do material em estudo, consegue-se determinar, através de métodos matemáticos, a área específica do material.



Figura 9- Equipamento: Granulômetro a Laser.

4.2.10. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O equipamento empregado neste ensaio foi um TGA 850 Mettler- Toledo (Figura 10) que permite medir simultaneamente a curva termogravimétrica (TG) e a curva de térmico-diferencial (DTA) sem a necessidade de um material de referência (Single Differential Thermal Analysis, SDTA). O equipamento possui uma balança horizontal com precisão de 0,1µg, um forno e sensores de temperatura que estão conectados com um computador.

A Análise Termogravimétrica (ATG) foi uma das técnicas empregadas neste trabalho para a determinação da atividade pozolânica das pozolanas. O método consiste em medir perdas de massa devido a variações de temperatura.

Ao se estudar pastas de cimento com e sem a substituição de pozolanas, o que se medem são as perdas de massa devido à desidratação da pasta de cimento. Essa perda é devida, principalmente, aos seguintes processos de desidratação:

- $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\cong 550^\circ\text{C}$);
- $\text{S-C-H} \rightarrow \text{SC} + x\text{H}_2\text{O}$ ($\cong 120\text{-}150^\circ\text{C}$);
- $\text{A-C-H} \rightarrow \text{AC} + y\text{H}_2\text{O}$ ($\cong 120\text{-}150^\circ\text{C}$); e
- $\text{S-A-C-H} \rightarrow \text{SAC} + z\text{H}_2\text{O}$ ($\cong 120\text{-}150^\circ\text{C}$).



Figura 10- Equipamento: Análise Termogravimétrica.

Na curva TG se avalia a variação de massa da amostra em função da temperatura e tempo de modo que podem ser produzidas tanto perdas como ganhos de massa. Essas variações de massa são características das reações químicas que se produzem durante o experimento. A curva derivada termogravimétrica (DTG) mostra informações sobre a velocidade de perda ou ganho de massa em função da temperatura e tempo. Este gráfico permite identificar com maior facilidade as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas ou também quando existem processos químicos com temperaturas muito próximas.

Para a realização deste tipo de análise, utilizou-se crisoles de alumínio de 100 μ l com tampa selável. Esta tampa possui um orifício que ajuda a obtenção de uma atmosfera autogerada. Isto faz com que a amostra esteja um maior tempo em equilíbrio com sua fase gasosa dando como resultado uma melhor separação entre os processos de perdas de massa consecutivos e, conseqüentemente, um deslocamento de picos a temperaturas superiores.

A Figura 11 mostra o crisol utilizado para a realização dos experimentos e, a Figura 12 mostra a prensa utilizada para selar os crisoles.



Figura 11- Crisol de alumínio.

O forno está dotado de uma resistência elétrica que mantém uniforme a temperatura ao redor da amostra e, pode atingir temperaturas de até 1100 °C. Essa temperatura é medida por um termopar que está conectado com um computador. O computador recebe esses dados através do programa Mettler Toledo STARe Thermal Analysis System. É nesse programa que se estabelece o intervalo de temperatura do ensaio e também a velocidade de aquecimento.

As análises com pastas de cimento e cimento/pozolana realizaram-se com uma atmosfera inerte de nitrogênio, com um fluxo de 75ml/min. e uma velocidade de aquecimento de 10°C/min., sendo que o intervalo de temperatura do ensaio foi entre 35°C e 600°C.

Todas as amostras analisadas foram previamente moídas (passante na #80 μ m) a fim de que a amostra possuísse uma finura adequada para que as reações sofridas pela amostra ocorressem à mesma temperatura e tempo e, de forma a se obter saltos de perda de massa o mais “verticais” possíveis. As amostras foram moídas em presença de acetona com o objetivo de parar os processos de hidratação do cimento e, depois foram secas em estufa a 60°C durante 30 minutos. Só depois de todo esse processo é que a amostra era levada à análise termogravimétrica.



Figura 12- Equipamento: prensa para selar os crisoles.

4.2.11. COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO E CIMENTO/POZOLANA

Na termogravimetria analisaram-se pastas de cimento e cimento/pozolana com uma relação água/material cimentante igual a 0.5 e, com porcentagens de substituição de 5%, 10% e 15% em relação ao peso do cimento. As idades estudadas foram: 3, 7, 14 e 28 dias. As pastas eram moldadas e permaneceram em câmara úmida até a idade de ensaio. Foram ensaiadas pastas de cimento, cimento/CCA e cimento/SA. Com as mesmas pastas, para as idades de 3 e 28 dias realizou-se um estudo por microscopia eletrônica de varredura para observar a formação de produtos hidratados.

4.2.12. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA EM ARGAMASSAS

Na determinação de resistências mecânicas (flexão e compressão) de argamassas utilizou-se como referência a norma espanhola UNE-EN 196-1 (1996). Todos os procedimentos de mistura, moldagem, adensamento e cura estão especificados na referida norma.

Vale ressaltar que os corpos-de-prova possuem dimensões de 4x4x16cm e seu adensamento é realizado mecanicamente, ou seja, utilizando-se uma mesa compactadora. No processo de cura, os corpos-de-prova eram mantidos em uma câmara úmida a 20°C e imersos em água até a idade de ruptura. A Figura 13 mostra os moldes dos corpos-de-prova e a mesa compactadora utilizada para o adensamento da argamassa.



Figura 13- Molde para a preparação dos corpos-de-prova e mesa compactadora.

Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de resistência à flexão e resistência à compressão são mostrados na Figura 14.



Figura 14- Prensas utilizadas nos ensaios de resistência à compressão e à flexão, respectivamente.

4.2.13. COMPOSIÇÃO DOS TRAÇOS DE ARGAMASSAS

O traço controle de argamassa utilizado neste trabalho foi de 1:3 com uma relação água/material cimentante igual a 0,5. A partir deste traço controle foram elaborados os demais traços que utilizavam a adição de pozolanas, ressaltando que a utilização das pozolanas foi feita em substituição, em relação à massa de cimento.

A trabalhabilidade fixada foi à obtida no traço controle sem a utilização de aditivos. Nos demais traços, para atingir a mesma trabalhabilidade e manter a mesma relação água/material cimentante, foi utilizado o aditivo superplastificante MELMENT L240. A opção de manter a trabalhabilidade fixa é para evitar problemas de compactação das argamassas, fato que pode ser responsável por alterações nas resistências mecânicas das mesmas. A Tabela 5 mostra os traços de argamassas utilizados. As idades estudadas para as argamassas foram as mesmas que para a análise termogravimétrica, ou seja: 3, 7, 14 e 28 dias. A escolha das idades de ensaio é devido ao que se observa na literatura (ODA, 2003 p.81 a p.84), isto é, para materiais pozolânicos altamente reativos, como é o caso da sílica ativa e da cinza de casca de arroz, a reação pozolânica (incremento de resistência) ocorre nas primeiras idades.

Tabela 5- Traços das argamassas e porcentagem de aditivo utilizado.

	Cimento (g)	Areia (g)	Pozolana (g)	água (g)	Trabalhabilidade (mm)	Aditivo (%)
controle	450,0	1350,0	-	225,0	153-154	-
5% CCA	427,5	1350,0	22,5	225,0	155-153	-
10%CCA	405,0	1350,0	45,0	225,0	156-157	0,2
15% CCA	382,5	1350,0	67,5	225,0	153-156	0,3
5%SA	427,5	1350,0	22,5	225,0	155-153	0,2
10%SA	405,0	1350,0	45,0	225,0	156-157	0,4
15% SA	382,5	1350,0	67,5	225,0	152-154	0,6

Diante da Tabela 5 apresentada, observa-se que as argamassas com cinza de casca de arroz apresentaram uma menor demanda de água, ou seja, um menor consumo de aditivo superplastificante em relação aos traços com sílica ativa para manter a mesma trabalhabilidade. Acredita-se que isso pode ter sido causado pela elevada finura que apresentam as partículas da sílica ativa (aproximadamente 1 μ m).

RESULTADOS E DISCUSSÕES



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No que se refere ao processo de produção da cinza de casca de arroz, deve-se ressaltar algumas características deste processo: trata-se de um processo de combustão não controlada, em que se atinge picos de temperatura da ordem de 850°C e o tempo de queima da casca é bastante grande, cerca de 36 horas. A cinza obtida desta queima apresenta coloração clara (Figura 15), pois a maior parte do carbono é eliminada durante o processo.

Segundo Payá (2000 p.493), quando a temperatura de combustão atinge valores superiores a 600°C, a cinza obtida apresenta como característica um certo caráter cristalino e, a medida que se aumenta essa temperatura, maior é a presença das fases cristalinas. Um outro fato relevante, é com relação ao tempo de queima. Quando se refere a tempos muito longos, o que se obtém são cinzas com baixa reatividade, ou seja, com caráter cristalino. Para obter CCAs altamente reativas o que se faz é um processo de combustão a temperaturas não superiores a 600°C e, com um tempo de queima relativamente curto, algo em torno de 6 horas.

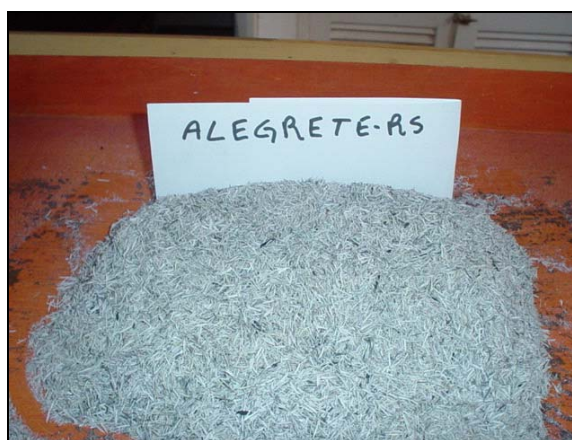


Figura 15- Cinza de Casca de Arroz obtido no processo de combustão.

Portanto, diante do exposto espera-se que a CCA produzida através do método de queima proposto, apresente um caráter cristalino pois além da temperatura de queima atingir picos de 850°C, o tempo de queima é bastante elevado.

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A Tabela 6 apresenta a caracterização química da CCA e, como modo de comparação, a composição da sílica ativa. Essa análise foi realizada utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica. Este ensaio foi realizado no Laboratório CESP de Engenharia Civil e, trata-se de um método bastante usual para a quantificação dos óxidos presentes em materiais.

Tabela 6- Caracterização química da sílica ativa e da cinza de casca de arroz.

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O
SA	91,73	0,29	0,14	0,37	0,36	0,54	-	-
CCA	83,53	1,42	0,86	1,79	0,36	0,45	0,96	0,78

Pelos resultados observa-se que ambas as pozolanas são de natureza silícea, com um conteúdo de mais de 80% de SiO₂ para ambas as pozolanas. O elevado teor de sílica é um indicativo de que a CCA possa atuar como uma pozolana, porém, é necessário verificar ainda a composição mineralógica da mesma.

Com relação ao teor de álcalis (Na₂O e K₂O), verifica-se que esses óxidos são encontrados em baixas quantidades nesta CCA. Esse fato pode contribuir com a não formação de partículas de carbono, já que segundo Krisshinarao et al. (2001 p.104) o potássio é o principal responsável pela formação de carbono na cinza de casca de arroz.

No que se refere a coloração da cinza, verifica-se que a CCA em estudo apresenta uma coloração clara indicando um baixo conteúdo em carbono. Para verificar o teor de carbono das pozolanas, realizou-se o ensaio de perda ao fogo. Os resultados deste ensaio são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados do ensaio de Perda ao Fogo.

	PERDA (%)
CCA	5,28
SA	4,61

Ambas as pozolanas apresentaram valores de perda ao fogo inferiores ao especificado na ABNT NBR 12653 (1992 p.2). Quando comparamos com valores de perda ao fogo de cinzas amorfas e claras apresentadas por outros pesquisadores (ODA, 2003 p.66; SUGITA, 1992 p.503), verifica-se que a CCA em estudo apresenta valores de perda ao fogo bem próximos aos apresentados por esses pesquisadores.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 16 mostra o espectro de Infravermelho obtido tanto para a CCA como para a sílica ativa. Neste tipo de análise qualitativa, verificou-se uma grande semelhança nos picos identificados nos dois materiais. Isso mostra que as pozolanas em estudo apresentam características muito semelhantes. A identificação dos picos foi realizada baseando-se nos estudos de Vázquez (1971) e Velázquez (2002).

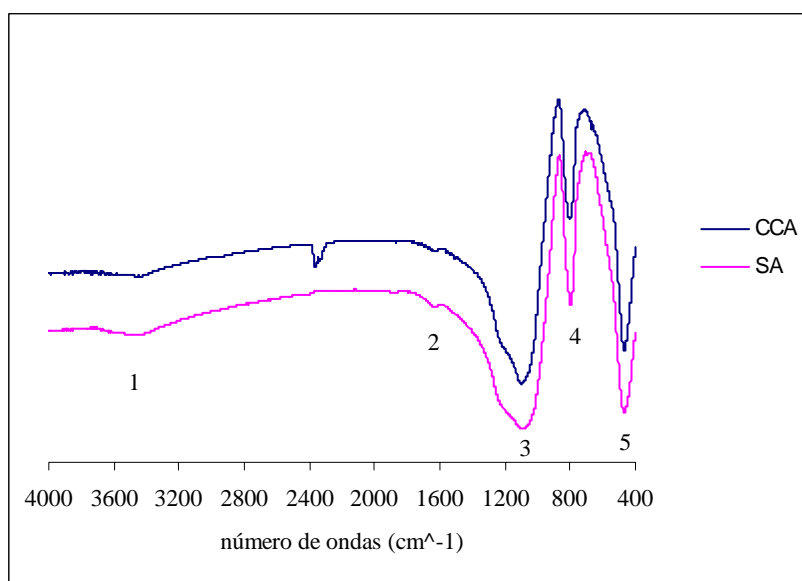


Figura 16- Espectro Infravermelho para a CCA e SA.

A zona 1 (aproximadamente 3400cm^{-1}) representa as vibrações de valência -OH simétrica e assimétrica. A zona 2 ($1650\text{-}1750\text{cm}^{-1}$) indica a vibração devido a deformação H-O-H . Os picos representados pelos números 3 e 4 são característicos do SiO_2 . Já o pico número 5 é originado por vibrações angulares de deformações da ligação Si-O-Si .

Esses picos mostrados nos espectros de ambas as pozolanas confirmam os resultados de caracterização química apresentado anteriormente. Tanto a CCA como a SA são materiais de alto teor de SiO_2 , fato que vem a ser comprovado pela identificação de picos representativos de SiO_2 e ligações Si-O-Si.

5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O ensaio de difração de Raios-X é uma outra análise instrumental que determina qualitativamente a presença ou não de fases cristalinas nas pozolanas, ou seja, estuda a composição mineralógica do material. Materiais cristalinos ou com algum caráter cristalino serão identificados pela presença de picos no difratograma. O desvio da linha base entre 15 e 30 graus é indicativo da amorficidade do material. As Figura 17 e Figura 18 mostram os resultados de difração de Raios-X da cinza de casca de arroz e da sílica ativa, respectivamente.

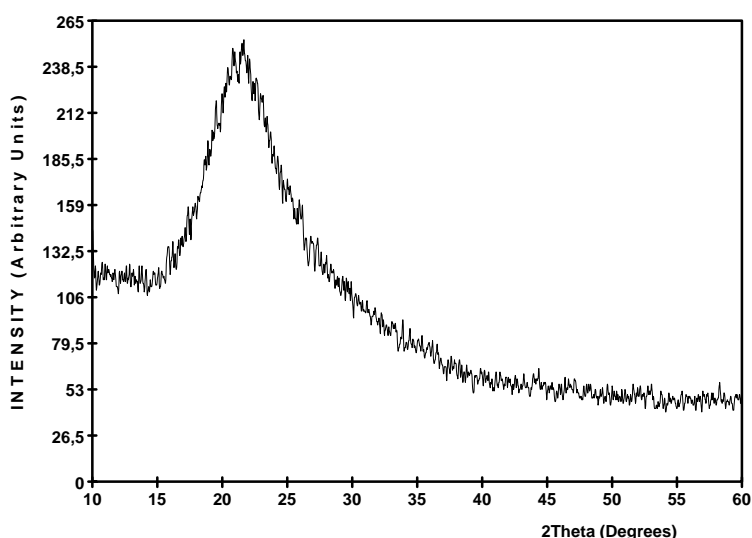


Figura 17- Difratograma de Raios-X da CCA.

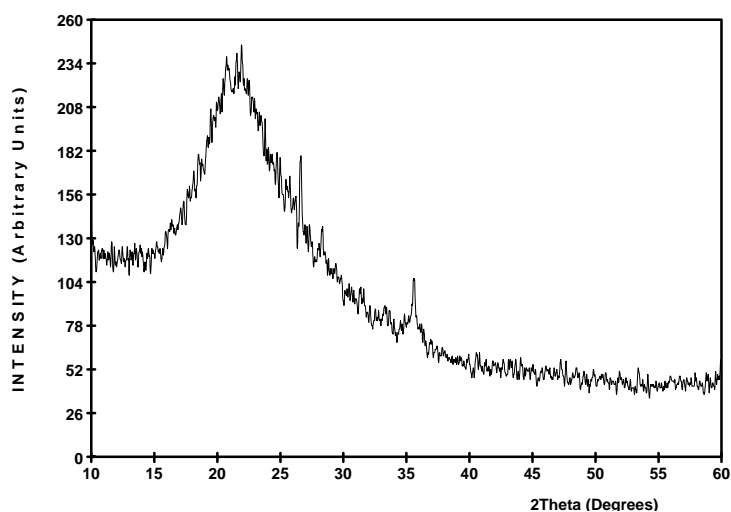


Figura 18- Difratograma de Raio-X da SA.

Pelos resultados obtidos no ensaio de difração de Raio-X, observa-se que a CCA apresenta-se em estado amorfo, pois, além de não demonstrar picos no difratograma, mostra um desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus. A sílica ativa em estudo também apresentou um caráter amorfo, porém, foram identificados alguns picos indicando a presença de material cristalino. De acordo com o programa DRXWIN 1.4 e com o auxílio da base de dados Creafit 1.3 os picos apresentados no difratograma da sílica ativa foram identificados como sendo cristobalita e quartzo.

Não se pode esquecer que este ensaio tem apenas um caráter qualitativo, não indicando a quantidade de material cristalino presente na pozolana. A determinação quantitativa do teor de sílica amorfa e cristalina foi realizado de acordo com os procedimentos sugeridos por Payá et al. (2001 p. 229) e seus resultados são apresentados a seguir.

5.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma espanhola UNE 80225 (1993), porém utilizando a modificação proposta por Payá et al. (2001 p.229). Os resultados deste ensaio são apresentados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8- Teor de Sílica Amorfa e Cristalina para a CCA e para a SA

	Sílica total(%)	Sílica Cristalina (%)	Sílica Amorfa (%)
CCA	89,53	0,70	99,30
SA	89,31	1,80	98,20

Pelos resultados obtidos verifica-se que a CCA e a SA apresentam um teor de sílica total muito parecidos (aproximadamente 90%). A sílica ativa apresentou um conteúdo de sílica amorfa um pouco mais baixo do que a CCA, ou seja, a SA possui um teor de sílica cristalina mais elevado do que a CCA. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio de difração de Raio-X onde indicava-se a presença de picos cristalinos para a sílica ativa.

Devido a diferença de sílica amorfa entre as duas pozolanas serem muito pequenas, pode-se afirmar que as duas pozolanas são semelhantes tanto na composição química como também na presença de fases ativas (reativas) das pozolanas. Em um dos seus estudos, Payá et al. (2001 p.229) apresentam CCAs com porcentagens de sílica amorfa de até 83,88% utilizando o mesmo método empregado neste trabalho.

Um fato que pode ser notado é diferença no teor de SiO_2 obtida neste ensaio e no ensaio de caracterização química (Tabela 6). Isso pode ser explicado pois a determinação do SiO_2 foi realizada de diferentes maneiras apresentando, assim, uma pequena variação nos seus valores (5% de variação para a CCA).

5.5. MORFOLOGIA DA CINZA DE CASCA DE ARROZ

A seguir são apresentados algumas fotos de microscopia eletrônica de varredura que mostram a morfologia e a estrutura da cinza de casca de arroz antes do processo de moagem (Figura 19).

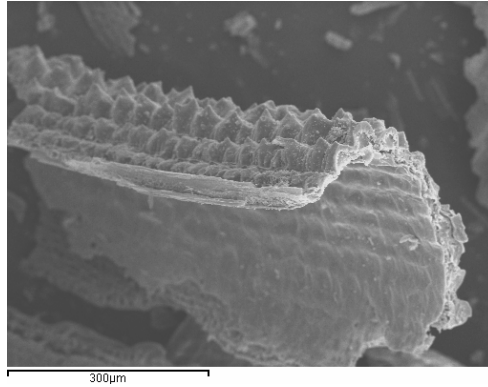


Figura 19- Micrografia da cinza de casca de arroz antes do processo de moagem.

Verifica-se que a cinza de casca de arroz é um material que apresenta duas fases totalmente distintas, ou seja, a face externa, formada por uma estrutura mais densa; e a face interna, uma estrutura extremamente porosa (Figura 20). É devido a essa estrutura interna que a CCA deve, obrigatoriamente, ser moída antes de ser utilizada como material pozzolânico, já que a demanda de água seria muito elevada. Além disso, o processo de moagem faz-se necessário, pois a cinza apresenta uma granulometria muito grossa, fato que dificultaria as reações pozzolânicas.

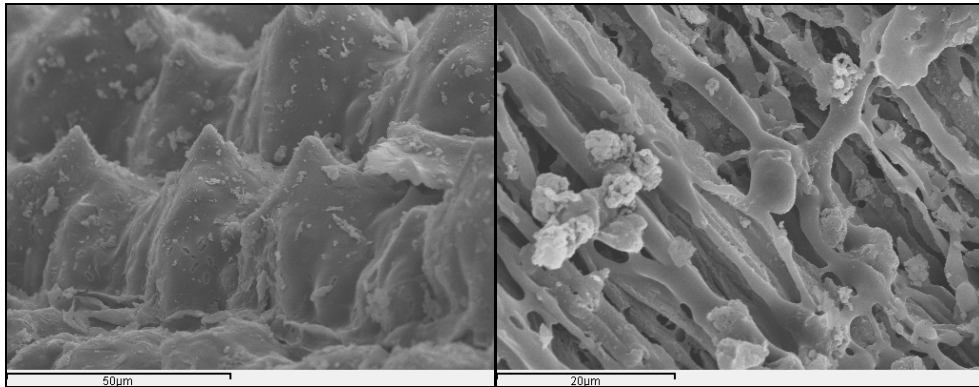


Figura 20- Estrutura externa e interna da CCA, respectivamente.

5.6. GRANULOMETRIA A LASER

Nesta etapa da pesquisa realizou-se a determinação da granulometria das pozolanas. A granulometria da sílica ativa foi obtida sem a utilização de nenhum tratamento prévio na SA (sílica densificada). Para o caso da cinza de casca de arroz foi realizado um estudo da influência do tempo de moagem da cinza na sua granulometria. Foram tomadas amostras com 5min.; 10min.; 15min.; 20min. e 60 min. de moagem para a análise granulométrica.

A seguir são apresentados os resultados da análise granulométrica da sílica ativa (Figura 21). A curva tracejada indica a distribuição granulométrica de uma amostra de SA analisada da mesma forma como ela foi recebida. A curva em vermelho é a mesma amostra, porém aplicando-se 2 minutos de ultra-som para promover uma dispersão das partículas. Logo, adotou-se o tempo de 2 minutos de aplicação de ultra-som para a determinação da granulometria das CCAs, pois observou-se uma tendência das pozolanas se aglomerarem. As curvas granulométricas para os diferentes tempos de moagem da CCA são apresentados na Figura 22.

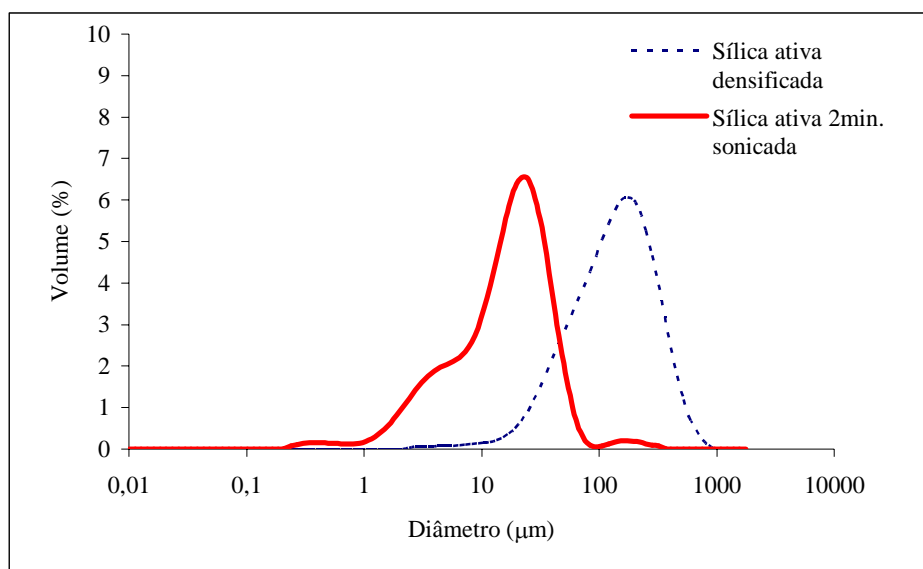


Figura 21- Distribuição Granulométrica da sílica ativa: influência da aplicação do ultrasom.

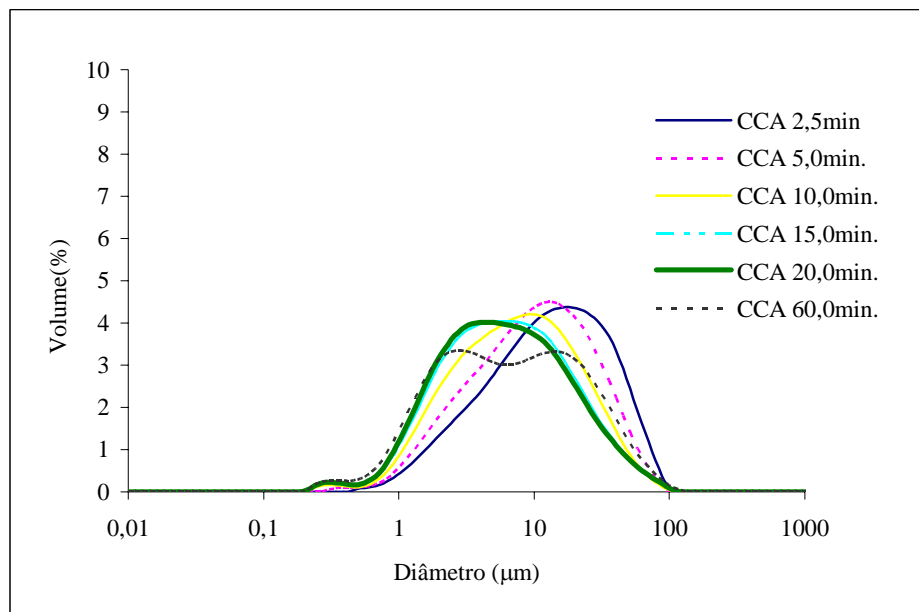


Figura 22- Distribuição granulométrica da CCA para diferentes tempos de moagem.

Verificou-se uma grande influência do tempo de moagem na granulometria da cinza, principalmente, em tempos curtos. Para 15 minutos e 20 minutos de moagem verificou-se que a diminuição na granulometria foi muito pequena, indicando que para este tempo de moagem temos a máxima eficiência do moinho de bolas utilizado. Quando observamos o diâmetro médio da CCA 60min., este é ligeiramente superior do que o diâmetro para a CCA 20min..

Este fato pode ser explicado considerando-se que a CCA a partir desse tempo de moagem começou a aglomerar-se, aumentando assim, o diâmetro médio da cinza. Esse fato pode ser comprovado observando-se a Tabela 9 que apresenta além do diâmetro médio, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$. Esses dados indicam que 10%, 50% e 90%, respectivamente, das partículas possuem um diâmetro menor do que o valor indicado.

Tabela 9- Diâmetro médio, d(0,1), d(0,5) e d(0,9) para os diferentes tempos de moagem da CCA e também para a SA.

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	diâmetro médio (µm)
CCA 2,5min.	2,896	14,002	46,316	20,026
CCA 5,0min.	2,366	10,770	36,365	15,725
CCA 10,0min.	1,882	7,933	29,814	12,672
CCA 15,0min.	1,658	6,500	26,956	11,371
CCA 20,0min.	1,583	6,113	26,491	11,076
CCA 60,0min.	1,410	6,870	33,673	13,274
Sílica ativa	3,612	18,448	42,657	23,251

5.7. MASSA ESPECÍFICA E ÁREA ESPECÍFICA

Abaixo (Tabela 10) são mostrados os resultados do ensaio de massa específica de acordo com a UNE 80-105 (1986). Os valores de área específica foram obtidos do equipamento de granulometria a laser que realiza cálculos matemáticos utilizando os valores de massa específica e do diâmetro das partículas.

Tabela 10- Densidade real e Área específica para os diferentes tempos de moagem da CCA e também para a sílica ativa.

	Diâmetro Médio (µm)	Massa Específica (g/cm³)	Área Específica (cm²/g)
CCA 2,5min.	20,026	2,16	3946,72
CCA 5,0min.	15,725	2,14	5032,96
CCA 10,0min.	12,672	2,14	6631,68
CCA 15,0min.	11,371	2,13	7714,81
CCA 20,0min.	11,076	2,14	8077,61
CCA 60,0min.	13,274	2,13	8563,51
Sílica ativa	23,251	2,28	3541,80

Verifica-se que a massa específica da CCA apresenta uma pequena variação. Os valores obtidos estão bem próximos dos valores encontrados na literatura. Foi observado também, que conforme o diâmetro médio das partículas diminuía, a área específica do material aumentava. Diante destes resultados obtidos, definiu-se a CCA 20min como sendo a finura “ótima” e, para esta cinza foram realizados os demais ensaios programados. A escolha da CCA de 20min como sendo a finura “ótima” foi baseando, principalmente, na distribuição granulométrica e também na área específica do material, pois o que se buscava era um

material o mais fino possível para que sua reatividade com a portlandita fosse a maior possível.

Quando se compara a granulometria da CCA 20min. com a sílica ativa verifica-se que a CCA é um material que apresenta partículas menores do que a SA, porém, vale lembrar que a sílica ativa em estudo está em estado densificado e que, na realidade o que estamos medindo não é o diâmetro médio das partículas da SA, mas sim, de aglomerados de partículas.

5.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Este ensaio foi realizado com o intuito de se verificar a fixação da cal (CH) quando da adição de uma pozolana. A Tabela 11 mostra os valores de fixação da cal utilizando tanto a CCA como a SA em diferentes porcentagens de substituição, em relação a massa de cimento.

A Figura 23 mostra o resultado do ensaio de análise termogravimétrica para uma pasta de cimento com 5%CCA com 3 dias de cura. A curva TG mostra a perda de massa (água) em função da temperatura. Já a curva DTG nos fornece informação a respeito da velocidade com que ocorre a perda de massa, em função da temperatura e do tempo.

Os valores de fixação de cal são calculados a partir da curva DTG. O primeiro pico, temperatura de aproximadamente 120°C-150°C, mostrado na Figura 23 indica a perda de massa devido aos hidratos, já o segundo pico (aproximadamente 550°C) indica a perda de massa devido a portlandita.

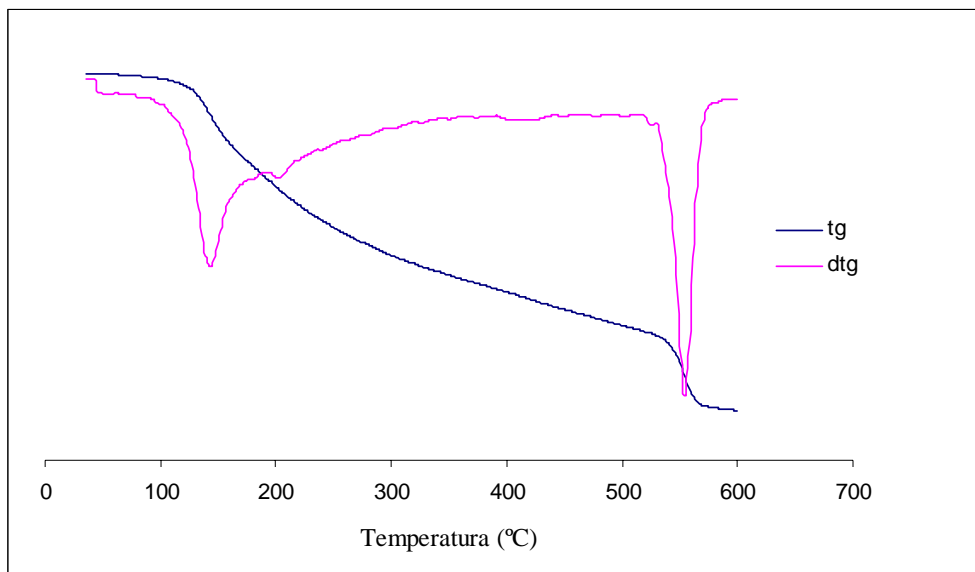


Figura 23- Curvas TG e DTG para pastas de cimento/5%CCA com 3 dias de cura.

Tabela 11- Fixação da cal em função da porcentagem de substituição e da idade de cura.

Pozzolana	Substituição (%)	Tempo de cura (dias)			
		3	7	14	28
% de Cal Fixada					
CCA	5%	-1,32	0,56	13,65	11,64
SA		17,28	-1,15	11,07	5,24
CCA	10%	7,29	-6,29	12,65	22,95
SA		16,46	0,07	19,86	12,98
CCA	15%	8,67	10,35	16,07	31,28
SA		16,98	8,67	20,81	18,03

Na Tabela 11 pode-se verificar a influência do teor de substituição na fixação da portlandita. Para ambas as pozolanas, quanto maior o teor de substituição, maior a fixação de CH aos 14 e 28 dias de cura. Para idades curtas (3 e 7 dias de cura) o que se verifica é que os valores de fixação da cal não possuem a mesma tendência do que para longas idades. Esse fato é devido a atuação em paralelo dos chamados efeito pozolânico e efeito partícula, fazendo com que se tenha valores aleatórios de fixação de cal. Aos 28 dias de cura, observa-se que as pastas com adição da cinza de casca de arroz apresentam um maior consumo de CH, em relação as pastas com sílica ativa e, conforme se aumenta a porcentagem de pozolana, mais se aumenta a fixação de cal.

A Figura 24 mostra as curvas DTG obtidas para uma pasta de cimento com 5%CCA para diferentes idades. Verifica-se que as perdas de massa para as diferentes idades são obtidas sempre a uma mesma temperatura, variando apenas a quantidade de água perdida. O mesmo pode ser observado para todas as demais pastas. Como exemplo, são colocados as curvas DTG para pastas com 10%SA para diferentes idades (Figura 25).

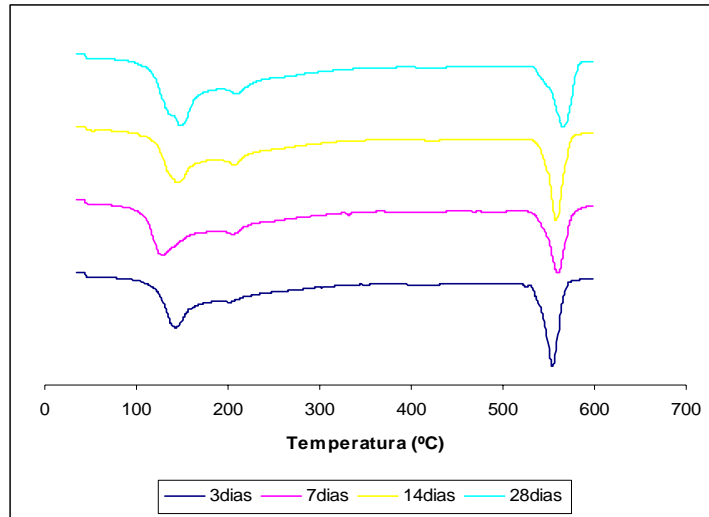


Figura 24- Curvas DTG para pastas de cimento com 5% CCA para diferentes idades.

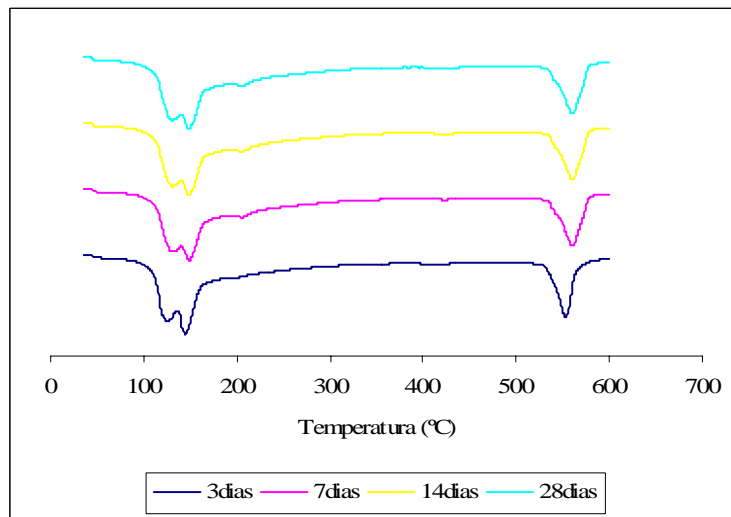


Figura 25- Curvas DTG para pastas de cimento com 10% de SA para diferentes idades.

5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS PASTAS

A seguir serão mostradas algumas fotos tomadas de pastas de cimento e cimento/pozolana para a visualização da formação de produtos de hidratação. Nas Figura 26, Figura 27 e Figura 28 verifica-se a presença de C-S-H tanto em estado amorfo como em estado cristalino. Observa-se também a presença de etringita.

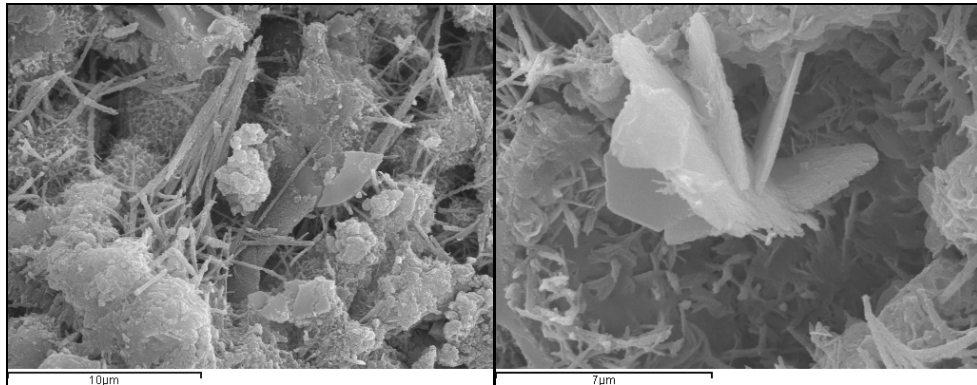


Figura 26- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 5% CCA com 3 dias de cura.

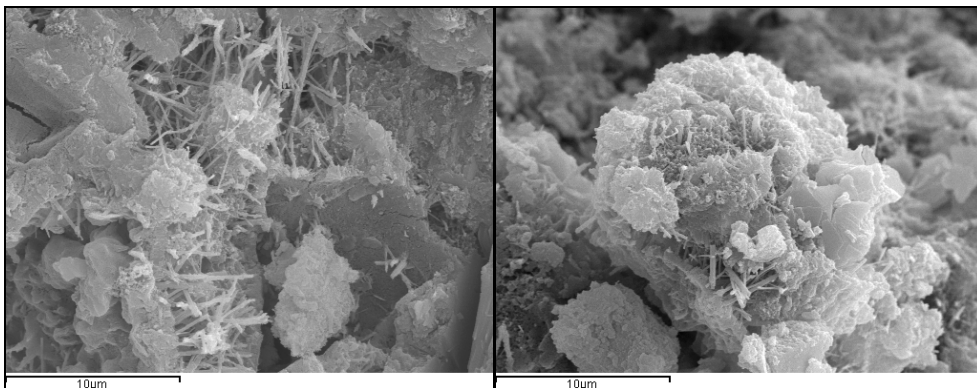


Figura 27- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 10% CCA com 3 dias de cura.

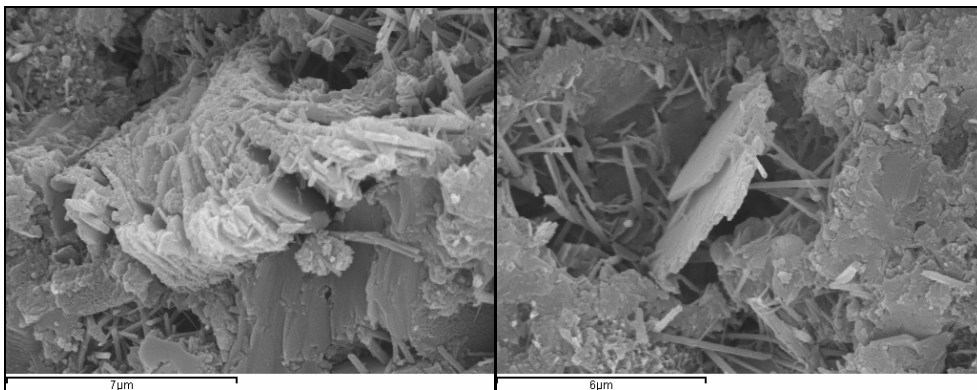


Figura 28- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 15% CCA com 3 dias de cura.

Abaixo são mostrados micrografias de pastas de cimento com 10% SA aos 3 dias de cura. Pode-se observar a existência de uma grande quantidade de etringita nestas pastas (Figura 29).

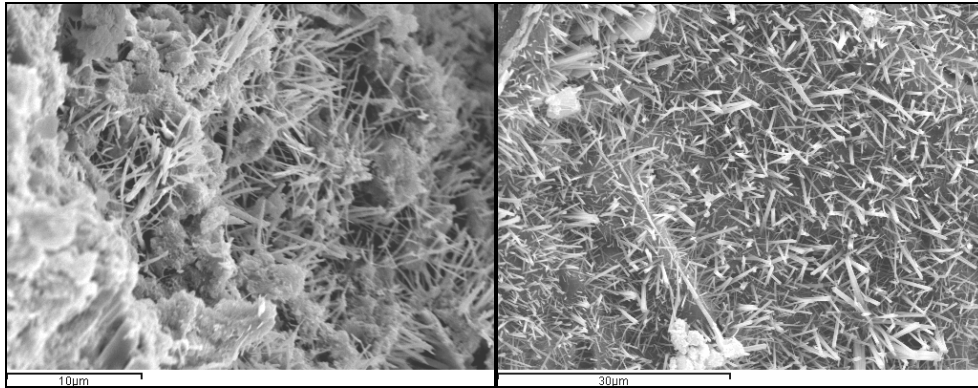


Figura 29- Etringita em pastas de cimento com 10% SA com 3 dias de cura.

Aos 28 dias de cura, observa-se que a presença de cristais de C-S-H são mais abundantes. Ainda assim, a etringita pode ser encontrada com bastante facilidade, porém, em menor quantidade. A Figura 30 mostra a formação de cristais de hidróxido de cálcio em pastas com 10% CCA.

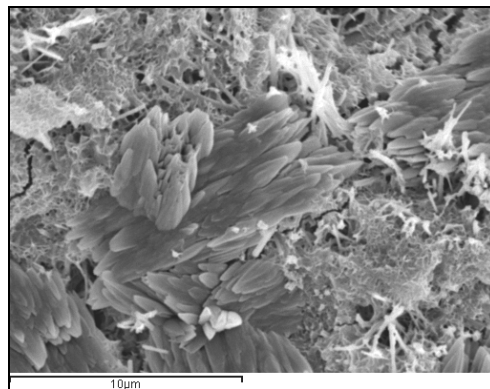


Figura 30- Cristais de portlandita presente em pastas de cimento com 10% CCA aos 28 dias de cura.

Nas pastas de cimento com 10% SA encontrou-se cristais de portlandita em grande quantidade (Figura 31). Já para pastas com CCA, os cristais de CH foram encontrados em menor quantidade.

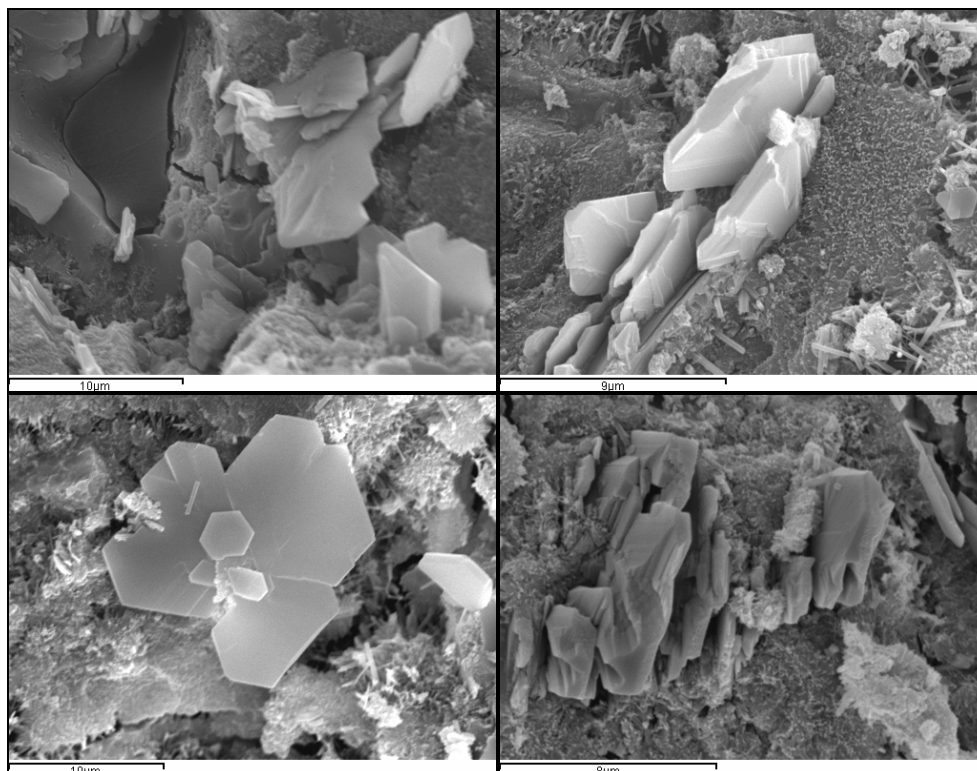


Figura 31- Produtos de hidratação de pastas de cimento com 10% SA aos 28 dias de cura: Portlandita.

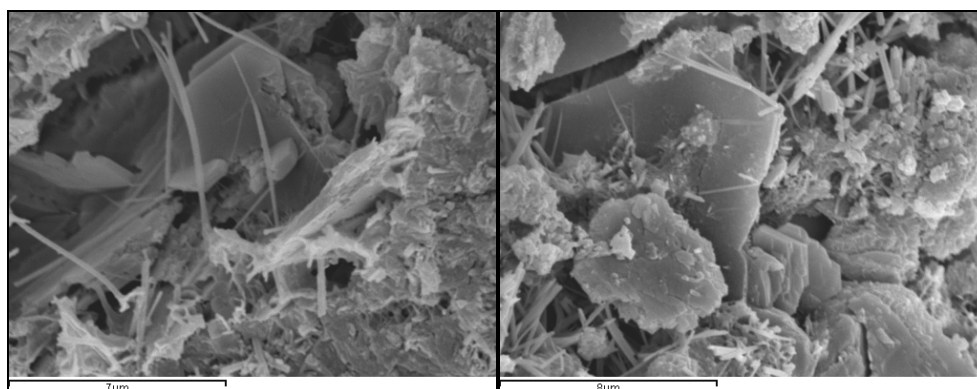


Figura 32- Silicatos de cálcio hidratados em pastas de cimento com 15% CA e 15% SA, respectivamente.

A Figura 32 mostra a formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) em pastas de cimento com 15% CCA e 15% SA, respectivamente. Ao redor desses cristais têm-se a presença de pequeno filamentos finos, conhecidos como etringita.

5.10. RESISTÊNCIA MECÂNICAS DE ARGAMASSAS

5.10.1. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A seguir são mostrados os resultados médios de resistência à flexão das argamassas em estudo. Os resultados mostram que para todas as porcentagens estudadas, as argamassas com adição de CCA apresentam desempenho superiores em relação as argamassas com SA. Também observa-se que para a idades de 3 e 7 dias os valores de resistência à flexão do traço controle são, geralmente, superiores aos valores apresentados para as argamassas com sílica ativa e inferiores aos valores de argamassas com cinza de casca de arroz. Já para a idade de 28 dias, verifica-se que as argamassas contendo pozolanas apresentam resistências superiores ao traço controle.

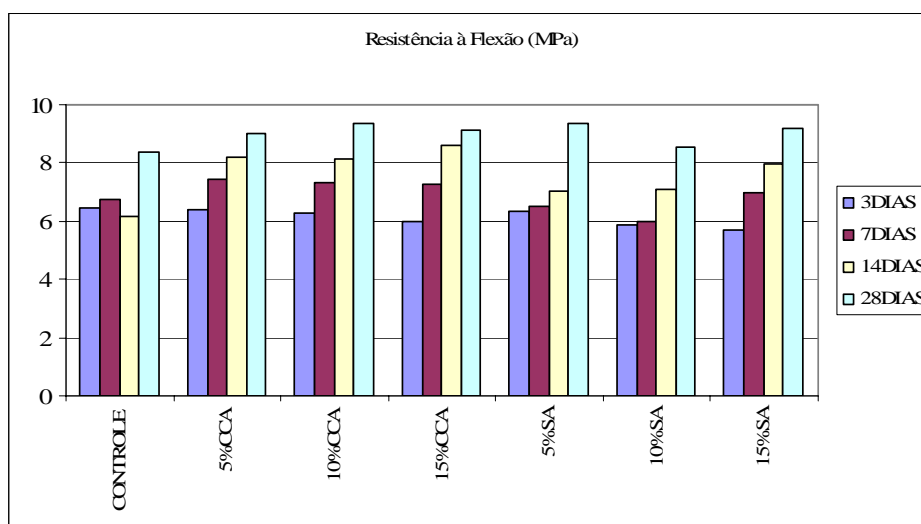


Figura 33- Gráfico de resistência à flexão.

Os valores de resistência à flexão foram submetidos a um tratamento estatístico onde adotou-se um nível de confiança de 95%, isto é, os valores apresentados (Tabela 12) possuem uma probabilidade de 0,95 que todos os valores se encontrem no intervalo determinado.

Tabela 12- Tratamento estatístico para os valores de resistência à flexão, com um nível de confiança de 95%.

	3 dias		7 dias		14 dias		28 dias	
	média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo
Controle	6,45	(5,66 - 7,24)	6,74	(4,87 - 8,61)	6,17	(4,92 - 7,42)	8,35	(7,38 - 9,32)
5% CCA	6,39	(5,85 - 6,93)	7,46	(6,59 - 8,33)	8,17	(6,31 - 10,03)	9,03	(8,66 - 9,4)
10% CCA	6,29	(5,63 - 6,95)	7,33	(6,96 - 7,70)	8,13	(7,14 - 9,12)	9,34	(9,14 - 9,54)
15% CCA	5,99	(5,29 - 6,69)	7,24	(6,74 - 7,74)	8,59	(7,35 - 9,83)	9,13	(8,86 - 9,40)
5% SA	6,32	(5,69 - 6,95)	6,5	(5,51 - 7,49)	7,06	(6,44 - 7,68)	9,34	(9,14 - 9,54)
10% SA	5,85	(4,66 - 7,04)	6,01	(4,89 - 7,13)	7,09	(5,72 - 8,46)	8,56	(7,77 - 9,35)
15% SA	5,68	(5,07 - 6,29)	6,97	(6,47 - 7,47)	7,99	(7,37 - 8,61)	9,18	(8,11 - 10,25)

5.10.2. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os resultados de resistência à compressão das argamassas são mostrados a seguir. A Figura 34 mostra as resistências à compressão obtidas para argamassas com diferentes porcentagens de SA. Já a Figura 35 mostra os valores para as argamassas com CCA.

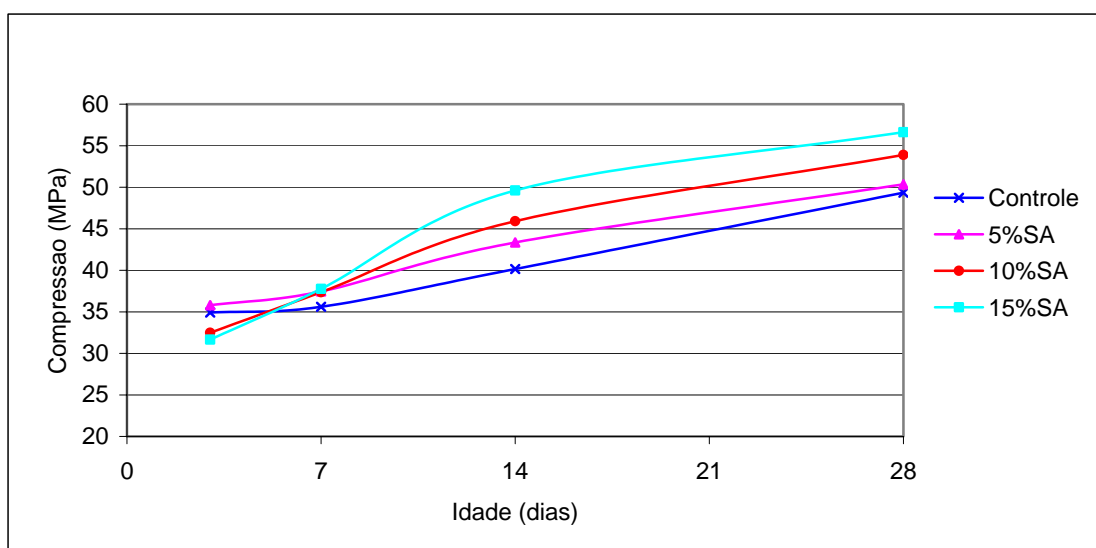


Figura 34- Resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de SA.

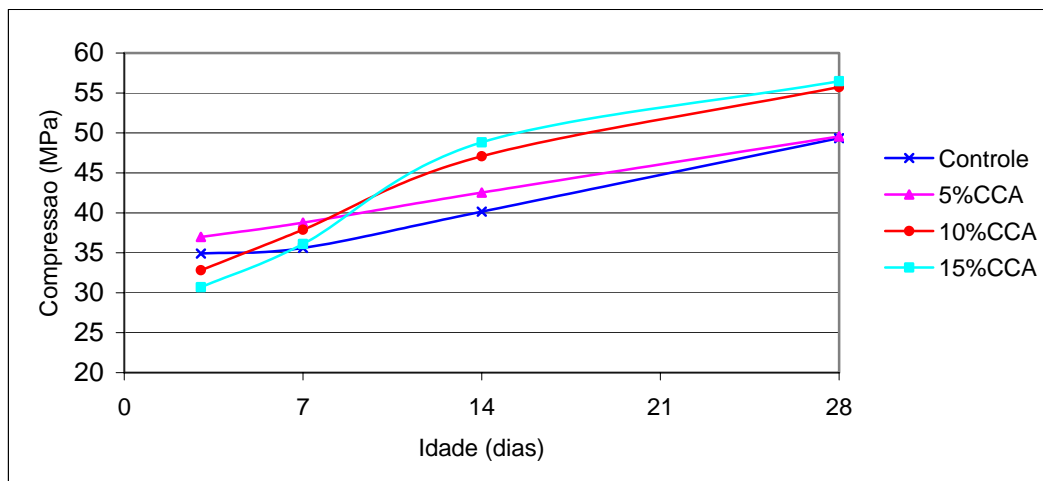


Figura 35- Resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de CCA.

Pelos resultados obtidos verificou-se que a substituição de cimento por SA ou por CCA, para todas as porcentagens estudadas, melhora a resistência à compressão da argamassa. A medida que aumentava-se a porcentagem de substituição, o ganho de resistência aumentava, mesmo retirando-se uma parte do cimento (substituição em massa). Esse fato pode ser explicado já que estamos introduzindo um material pozolânico que além do seu efeito químico, também atua como um fíler diminuindo o tamanho dos poros e aumentando, assim, a resistência das argamassas.

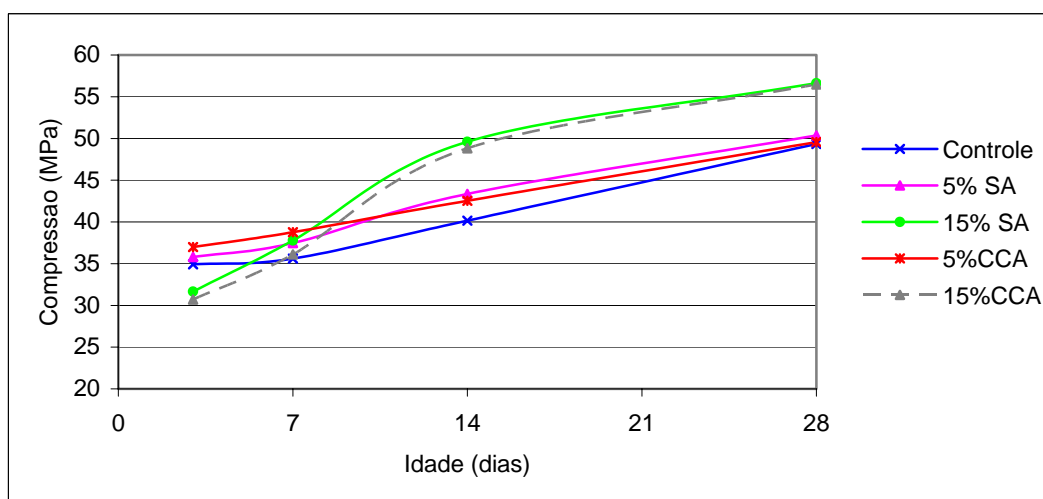


Figura 36- Gráfico comparativo de resistência à compressão para argamassas com diferentes porcentagens de SA e CCA.

A Figura 36 mostra um gráfico comparativo entre as resistências obtidas para argamassas com sílica ativa e com cinza de casca de arroz. Nota-se que para um mesmo teor de substituição, as argamassas com CCA e com SA apresentam valores de resistência à compressão similares e, superiores ao traço controle.

Os valores de resistência à compressão foram submetidos a um tratamento estatístico onde adotou-se um nível de confiança de 95%, isto é, os valores apresentados (Tabela 13) possuem uma probabilidade de 0,95 que todos os valores se encontrem no intervalo determinado.

Tabela 13- Tratamento estatístico para os valores de resistência à compressão, com um nível de confiança de 95%.

	3 dias		7 dias		14 dias		28 dias	
	média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo
Controle	34,91	(30,31 - 39,51)	35,6	(32,04 - 39,16)	40,15	(37,59 - 42,71)	49,34	(47,64 - 51,04)
5% CCA	36,98	(35,59 - 38,37)	38,77	(37,97 - 39,57)	42,54	(40,03 - 45,05)	49,57	(48,65 - 50,49)
10% CCA	32,82	(31,40 - 34,24)	37,88	(35,09 - 40,67)	47,09	(46,47 - 47,71)	55,74	(52,14 - 59,34)
15% CCA	30,7	(29,20 - 32,20)	36,11	(34,97 - 37,25)	48,82	(47,17 - 50,47)	56,47	(54,72 - 58,22)
5% SA	35,8	(35,16 - 36,44)	37,46	(35,88 - 39,04)	43,37	(41,21 - 45,53)	50,35	(48,79 - 51,91)
10% SA	32,49	(31,69 - 33,29)	37,36	(36,73 - 37,99)	45,91	(44,7 - 47,12)	53,9	(52,74 - 55,06)
15% SA	31,65	(30,18 - 33,12)	37,77	(37,09 - 38,45)	49,61	(47,76 - 51,46)	56,62	(53,06 - 60,18)

A seguir são mostrados os ganhos de resistência das argamassas em função do teor de substituição das pozolanas. No caso da CCA (Figura 37) verifica-se que para todas as porcentagens e idades estudadas a introdução da CCA proporciona ganhos de resistência.

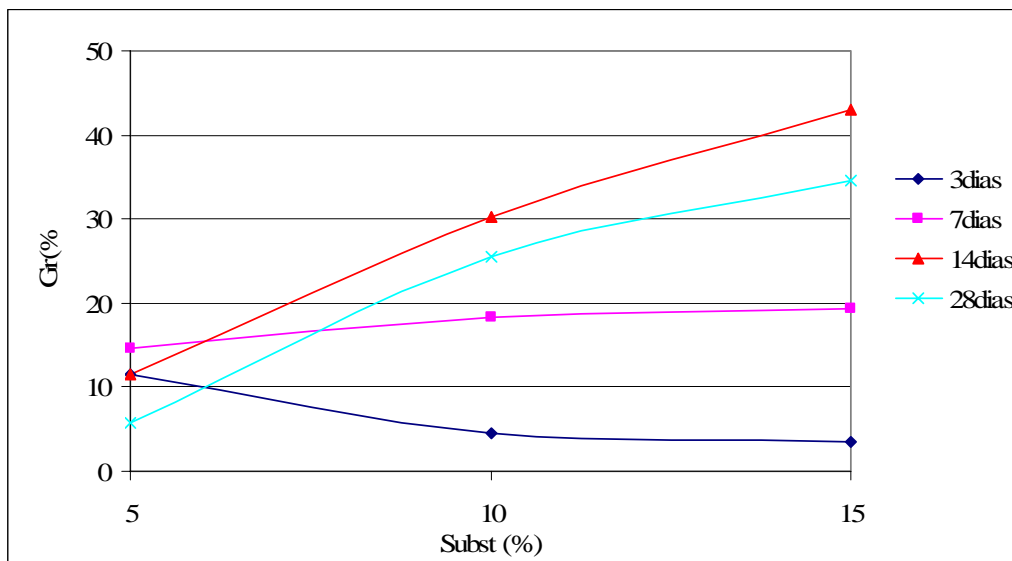


Figura 37- Ganho de resistência à compressão em função do teor de substituição para argamassas com CCA.

Para argamassas com SA (Figura 38) nota-se a mesma tendência que para a cinza de casca de arroz. Para a idade de 3 dias verifica-se que o ganho de resistência é muito pequeno pois, a pozolana ainda não começou a atuar. Entre as idades de 7 e 28 dias percebe-se claramente o efeito pozolânico tanto da SA como da CCA. Os ganhos de resistência atingidos para argamassas com 15% de substituição, aos 14 dias de idades, chega a mais de 40% tanto para argamassas com SA como para a cinza de casca de arroz.

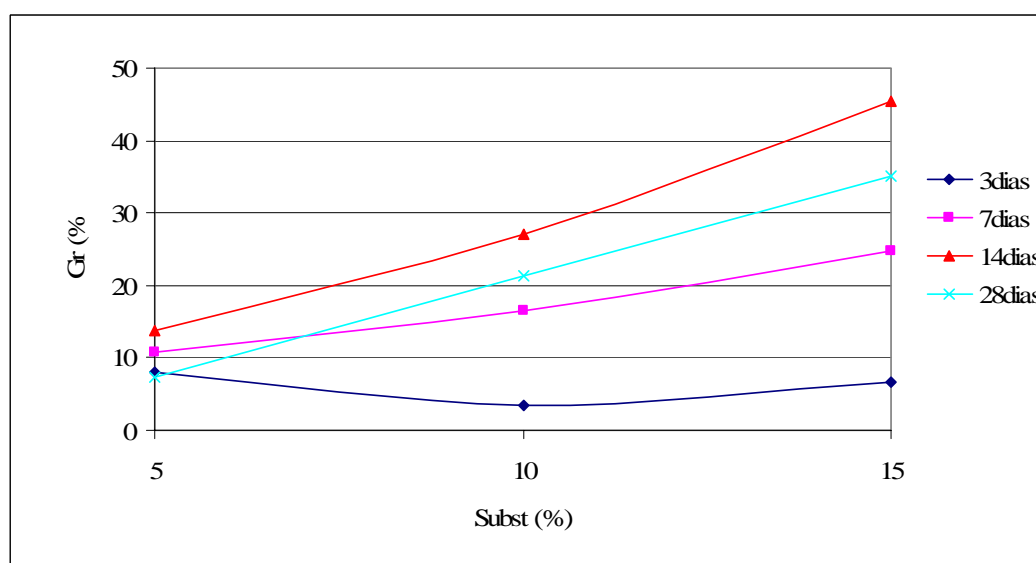


Figura 38- Ganho de resistência à compressão em função do teor de substituição para argamassas com SA.

Um outro fato a ser notado é para ambas as pozolanas em estudo, o ganho de resistência está sempre associado a uma elevada fixação de cal. Isso vêm a comprovar que o ganho de resistência das argamassas está muito influenciado pela atividade pozolânica, ou seja, pelo consumo da portlandita liberada durante o processo de hidratação do cimento Portland.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a cinza de casca de arroz produzida sob as condições de queima propostas, ou seja, sem controle de temperatura e com tempo de queima de aproximadamente 36 horas, apresenta características adequadas para a utilização como material pozolânico em matrizes de cimento Portland.

No que refere a caracterização química, a CCA apresentou teor de SiO_2 da ordem de 90% e, quase todo o SiO_2 (99,30%) apresenta-se em estado amorfo ou reativo. Esse caráter foi confirmado pelos ensaios como a difração de Raio-X, determinação de sílica amorfa e microscopia eletrônica.

A confirmação desse caráter pozolânico foi realizada introduzindo o material em matrizes de cimento Portland. Neste caso, observou-se que a CCA em estudo gera um aumento na fixação da cal, quando comparado com um traço controle e, além disso, quando adicionados em argamassas verifica-se ganhos de resistência de até 40% em relação ao traço controle.

A reatividade da CCA em estudo é comparável a sílica ativa, material pozolânico mais reativo que se encontra no mercado atual. Diante desse fato, acredita-se que a CCA pode ser utilizada como uma fonte alternativa da sílica ativa para a produção de argamassas e concretos.

6.1. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Propõe-se que sejam realizados ensaios de durabilidade com esta CCA para garantir sua total efetividade na produção de argamassas e concretos. Alguns dos ensaios que podem ser realizados são: carbonatação, ataques químicos, ação de úmido/seco, etc. A determinação do caráter amorfo ou cristalino da cinza de casca de arroz utilizando o método de microscopia eletrônica deve ser realizado para outras cinzas validando, assim, o método de análise.

Um outro tipo de estudo seria a ativação dessa pozolana através de tratamentos físicos, químicos, etc. A possibilidade de se comparar a reatividade de CCA altamente reativas, como as produzidas por Prudêncio (2002), Oda (2003), Sugita (1992) entre outros seria um estudo muito interessante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMAHJOUR, F.(2000). *Estudio de la Reactividad de las Puzolanas Artificiales: Cenizas Volantes y Humo de Sílice, y su Reutilización en Ingeniería Civil*. Tesis Doctoral por la Universidad Politécnica de Valencia, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais Pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro, 1992. p.3

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: materiais Pozolânicos – Índice de atividade pozolânica com o cimento. Rio de Janeiro, 1992. p.3

BUI, D. D.; HU, J.; STROEVEN, P. (2005). *Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete*. Cement and Concrete Composites. vol.27, p.357-366, 2005.

CINCOTTO, M. A. e KAUPATEZ, R. M. Z. (1988). *Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica*. Tecnologia de edificações, Pini, São Paulo, 1988 p.23-26.

COSTENARO, F. L (2003). *Desenvolvimento de concreto de alto desempenho com adições de cinza e sílica da casca de arroz*. São Carlos, 2003. 151p. (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos - Área de Interunidades, Universidade de São Paulo.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. (2005). *Mineral admixture in mortars quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration*. Cement and Concrete Research. vol.35, p.719-730, 2005.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. (2006). *Efficiency of mineral admixtures in mortars: quantification of physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength*. Cement and Concrete Research. vol.36, p.264-277, 2006.

DAFICO, D. A., PRUDÊNCIO, L. R. (2002). *Um estudo visando a identificação das condições de queima da casca de arroz para produção de pozolana branca*. Foz de Iguaçu -

PR., 2002. p.1671-1680. In: IX Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído. Artigo Técnico.

DAL MOLIN, D. C. C. (1995). *Contribuição ao Estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adição de microssílica*. São Paulo, 1995. p.286 (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo.

HASPARYK, N. P.; MONTEIRO, P. J. M.; CARASEK, H.(1999). *Efeito da cinza de casca de arroz e sílica ativa na reação álcali-agregado*. 41º IBRACON - Congresso Brasileiro do Concreto, 1999.

HEWELETT, P.C. (1998). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourth Edition, Arnold, 1998.

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

KULAKOWSKI, M. P. (2002). *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*. Porto Alegre, 2002. p.199 (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. (2003). *Mineral admixtures in mortars effect of inert materials on short-term hydration*. Cement and Concrete Research. vol.33, p.1939-1947, 2003.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. (2005). *Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength*. Cement and Concrete Research. vol.35, p.1092-1105, 2005.

NEVILLE, A. M. (1997). *Propriedades do Concreto*. 2ºed. Editora Pini, 1997.

ODA, G. A. (2003). *Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matrizes de cimento Portland*. São Carlos, 2003. p.115. (Mestrado em Ciência e engenharia dos Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos - Área de Interunidades, universidade de São Paulo.

OFICEMEN. Datos Coyunturales. Producción mundial del Cemento. Disponível em: {HYPERLINK <http://www.oficemen.com>} . Acesso em 15 de Maio de 2006.

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

RÊGO, J. H. S. (2004). *As cinzas de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento – aspectos de microestrutura das pastas*. Brasília, 2004. p.301. (Tese de Doutorado).Universidade de Brasília.

SILVA, C. A R.(2004). *Aplicação do Conceito de Maturidade em concretos com adição da cinza de casca de arroz*. Ilha Solteira, 2004. p.115 (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

SILVA, F. G. S. et al.(2005). *Influência dos efeitos pozolânico e microfiller na resistência à compressão do concreto*. 47º IBRACON – Congresso Brasileiro do Concreto, p.957-968, 2005.

SILVEIRA, A. A. (1996). *A utilização da cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos*. Porto Alegre, 1996. p.139. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SNIC- Sindicato nacional da Indústria do Cimento. Produção Nacional de Cimento por Regiões e por Estados. Disponível em: {HYPERLINK <http://www.snic.org.br>}. Acesso em 10 de Agosto de 2006.

SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. (1992). *Evaluation of Pozzolanic Activity of Rice Husk Ash*. In: PROCEEDINGS FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE, ISTAMBUL-TURKEY, 1992. p.495-512.

SUGITA, S. *Method of producing active rice husk ash*. United States Patent nº 5329867. July, 1994.

TASHIMA, M. M. (2003). *A possibilidade do uso de cinza de casca de arroz no concreto ordinário*. Relatório de Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Bolsista PIBIC- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Jorge Luís Akasaki.

TASHIMA, M. M. (2004). *Influência da granulometria da cinza de casca de arroz em concretos*. Relatório de Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Bolsista PIBIC- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Jorge Luís Akasaki.

TASHIMA, M. M. ; SILVA, C. A. R. ; AKASAKI, J. L. ; BARBOSA, M. B. (2005). *Influence of rice husk ash in mechanical characteristics of concrete*. In: IV International ACI/CANMET conference on quality of concrete structures and recent advances in concrete materials and testing, 2005. Olinda. p. 780-790.

UNE 80-105, 1986. *Métodos de Ensayo de Cementos. Ensayos Físicos. Determinación de la Densidad Real Mediante el Picnómetro de Líquido*. 1986.

UNE-EN 196-1, 1996. *Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de las Resistencias Mecánicas*. 1996.

UNE 83-811, 1992. *Métodos de Ensayo de Morteros Frescos. Determinación de la Consistencia. Mesa de Sacudidas*. 1992.

UNE 80-225, 1993. *Métodos de Ensayo de Cementos. Análisis Químico. Determinación del Dióxido de Silicio (SiO₂) Reactivo en los Cementos, en las Puzolanas y en las Cenizas Volantes*. 1993.

VÁZQUEZ, T. (1971) *Estudio de Algunos Componentes del Cemento por Espectroscopia Infrarroja*. Monografía, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, N. 297, Madrid, 1971.

VELÁSQUEZ, S.R. (2002). *Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudios de sus propiedades puzolánicas*. Tesis Doctoral por la Universidad Politécnica de Valencia, 2002.