

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM CINZA DE
CASCA DE ARROZ (CCA) COM DIFERENTES TEORES DE SÍLICA
AMORFA**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS
E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM CINZAS
DE CASCA DE ARROZ (CCA) COM DIFERENTES TEORES
DE SÍLICA AMORFA**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS
E CONSTRUÇÃO CIVIL**

**PUBLICAÇÃO: E.DM-019A/16
BRASÍLIA/DF AGOSTO – 2016**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA EM CINZAS DE
CASCA DE ARROZ (CCA) COM DIFERENTES TEORES DE SÍLICA
AMORFA**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.**

APROVADA POR:

**Prof. João Henrique da Silva Rêgo, DSc. (UnB)
(Orientador)**

**Prof. Cláudio Henrique de A. F. Pereira, DSc. (UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Enio José Pazini Figueiredo, DSc. (UFG)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 31 DE AGOSTO DE 2016.

FICHA CATALOGRÁFICA

PINHEIRO, DIVINO GABRIEL LIMA

Avaliação da atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa. [Distrito Federal] 2016.

xvi, 112p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2016).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cinzas de Casca de Arroz (CCA)

3. Teor intermediário de sílica amorfa

I. ENC/FT/UnB

2. Adições altamente reativas

4. Adições pozolânicas

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA PINHEIRO, D. G. L. (2016). Avaliação da atividade pozolânica em cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-019A/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 100p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Divino Gabriel Lima Pinheiro

TÍTULO: Avaliação da atividade pozolânica em cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Divino Gabriel Lima Pinheiro
Rua 15, quadra 91, lote 17, Parque da Colina II
CEP 73808-140 Formosa/GO, Brasil.
E-mail: divino.pinheiro@ifg.edu.br

Dedico este trabalho aos meus pais Jonas e M^a Nilva.

“Muitas vezes Deus quer nos dar abundância, mas nós preferimos as migalhas. Confie que a Vontade de Deus sempre vai ser boa, perfeita e agradável, mesmo que o caminho pelo deserto seja um pouco maior. Ele veio para que tenhamos vida, e vida em abundância (João 10:10)”.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de trabalho. Ele não escolhe os capacitados mas sim capacita os escolhidos.

Agradeço à toda minha família, em especial aos meus pais Jonas e Maria Nilva por tudo o que fizeram para possibilitar a finalização deste trabalho, inclusive a compreensão pela ausência em vários momentos. Agradeço ao meu irmão Tarciso Manoel que sempre esteve ao meu lado com palavras de incentivo, de entusiasmo. À minha noiva Denisy Gouveia que esteve de perto durante todo este curso, inclusive ajudando a fazer ensaios, muito obrigado! Sem a ajuda de vocês essa batalha não teria sido vencida.

Ao Professor João Henrique, pela excelente orientação, por toda paciência e compreensão durante este trabalho. Não foram poucos os momentos de orientação que nortearam este trabalho.

Aos Professores do PECC que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho, em especial aos professores Elton Bauer, Eugênia Silva e Valdirene Capuzzo. Obrigado por todos os momentos de aprendizado.

Obrigado à todos que contribuíram diretamente para a execução da parte experimental deste trabalho. Prof. Edi Guimarães, DRX-UnB, ao Prof. Carlos Bergmann, UFRGS, ao Matthew Brown Geocronologia UnB, ao Prof. Elton Bauer LEM-UnB, à Gabriela FRX-UnB, Prof. Luis Fernando Geotecnia-UnB, ao Prof. Valdecir Quarcione e ao Químico Sergio Lima IPT.

Obrigado também aos colegas do IFG – Formosa, onde foi realizada parte do trabalho experimental, agradeço aos técnicos do laboratório Alexandre e Milton e a todos os professores da área de Construção Civil.

À todos os amigos do PECC, Matheus, Nailde, Lucas, Pablo, Débora, Thyala, Washington, Maria Cláudia, Thiago e demais colegas. Obrigado por toda a ajuda prestada.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para o andamento e finalização deste trabalho, muito obrigado a todos e que Deus os abençoe sempre.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA) COM DIFERENTES TEORES DE SÍLICA AMORFA

Autor: Divino Gabriel Lima Pinheiro

Orientador: João Henrique da Silva Rêgo

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, agosto de 2016

A cinza da casca de arroz (CCA) é uma adição mineral pozolânica ao cimento Portland que vem sendo cada vez mais estudada nos últimos anos. Quando produzida com processo de queima controlada e finamente moída, apresenta alto teor de sílica amorfa e é classificada como pozolana altamente reativa, com propriedades similares à da sílica ativa. Porém, devido ao seu alto poder calorífico, a casca de arroz, na maioria das vezes, é utilizada como combustível em alguns processos industriais. Quando a CCA é gerada sem queima controlada, é chamada de CCA residual, que tem como característica principal um menor teor de sílica amorfa, quando comparada a CCA produzida de forma controlada. Cordeiro et al. (2009), Sensale (2010), Rêgo et al. (2014, 2015), já comparam CCAs com alto e baixo teor de sílica amorfa, tanto em relação às suas propriedades pozolânicas quanto quando incorporadas em pastas de cimento. Contudo, não existem trabalhos com valores intermediários de sílica amorfa para investigar e avaliar o efeito da granulometria no grau de atividade pozolânica. Neste sentido, neste trabalho foram utilizadas amostras de CCAs com valores intermediário, alto e baixo de sílica amorfa. As três CCAs geradas após o processo de calcinação, foram moídas originando, cada uma delas, seis amostras diferentes de acordo com o tempo de moagem. Foram executados ensaios relacionados a finura, caracterização física e ensaios de atividade pozolânica dessas CCAs. Assim, foi possível determinar relações entre a finura, quantidade de sílica amorfa e atividade pozolânica nas amostras de CCA com baixo, intermediário e alto teor de sílica amorfa. Foi observado que a atividade pozolânica da CCA com teor intermediário de sílica amorfa apresentou um aumento substancial das suas propriedades mecânicas e consumo de hidróxido de cálcio com a diminuição do tamanho da partícula. Desta forma, pode-se constatar que a cinza intermediária estudada apresenta potencial para sua utilização como adição mineral altamente reativa ao cimento Portland.

Palavras-Chave: Cinzas de Casca de Arroz (CCA), adições altamente reativas, teor intermediário de sílica amorfa.

ABSTRACT

POZZOLANIC ACTIVITY EVALUATION OF RICE HUSK ASH (RHA) WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF AMORPHOUS SILICA

Author: Divino Gabriel Lima Pinheiro

Supervisor: João Henrique da Silva Rêgo

Postgraduate program in Structural Engineering and Construction

Brasília, August of 2016

The rice husk ash (RHA) is a pozzolanic mineral addition to Portland cement that has been more studying in the last years. When produced with controlled burning process and finely ground, it shows a high amorphous silica content and is classified as highly reactive pozzolan, with similar properties to silica fume. However, due to your high calorific power, the rice husk, is usually used as fuel in some industrial processes. When RHA is produced without controlled burning, it is called residual RHA, that has like main feature a smaller content of amorphous silica if compared to RHA produced in a controlled manner. Cordeiro et al. (2009), Sensale (2010), RÊGO et al. (2014, 2015), as compared RHAs with high and low content of amorphous silica, both in relation to their pozzolanic properties as when incorporated into cement pastes. However, there are no studies with intermediate values of amorphous silica to investigate and evaluate the effect of particle size on the degree of pozzolanic activity. So, in this work were used RHAs samples with intermediate values, high and low amorphous silica to investigate RHAs as mineral additions. For this study were analyzed three temperatures of calcination that showed different levels of amorphous silica in the samples of RHA produced. The RHAs generated after the calcination process at each one of these temperatures were milled and it produced six different samples according with the grinding time, thus, the calcination and grinding influenced in your pozzolanic activity. Tests were performed related to thinness, physical characterization and pozzolanic activity assays of these RHAs. Then, it was possible to determine relations between the fineness, the amount of amorphous silica and pozzolanic activity in RHA samples with low, intermediate and high content of amorphous silica. At the end of this search, after to analyzed the samples it was possible to evaluate the influence of grain fineness and amorphous silica content in the pozzolanic activity of RHA. It was observed that the pozzolanic activity of the RHA with intermediate content of amorphous silica presented a substantial increase with the reduction of the particle size that enables their use as a mineral addition highly reactive to Portland cement.

Keywords: Rice Husk Ash (RHA), Highly Reactive Additions, Intermediate Content of Amorphous Silica.

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|---|----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | MOTIVAÇÃO DA PESQUISA..... | 2 |
| 1.2 | OBJETIVO GERAL..... | 3 |
| 1.3 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 3 |
| 1.4 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 3 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 | ADIÇÕES MINERAIS..... | 5 |
| 2.1.1 | MÉTODOS DE AVALIAÇÃO..... | 10 |
| 2.1.1.1 | MÉTODOS INDIRETOS | 11 |
| 2.1.1.1.1 | ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS 28 DIAS | 11 |
| 2.1.1.1.2 | SÍLICA ATIVA PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA SEGUNDO A ABNT NBR 13956:2012 | 12 |
| 2.1.1.1.3 | METACAULIM PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA CONFORME ABNT NBR15894:2010 | 14 |
| 2.1.1.1.4 | DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL AOS SETE DIAS..... | 15 |
| 2.1.1.1.5 | MÉTODO DE LUXAN | 16 |
| 2.1.1.2 | MÉTODOS DIRETOS..... | 17 |
| 2.1.1.2.1 | ENSAIO DE FRATINI SEGUNDO À ABNT NBR 5753:2010..... | 17 |
| 2.1.1.2.2 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO FIXADO UTILIZANDO O MÉTODO DE CHAPELLE MODIFICADO SEGUNDO À ABNT NBR 15895:2010 | 20 |
| 2.1.1.3 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA | 22 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 2.1.1.3.1 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA, MÉTODO DE PAYÁ (2001)..... | 22 |
| 2.1.1.3.2 | ÍNDICE DE AMORFISMO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X QUANTITATIVO (MÉTODO DE RIETVELD)..... | 23 |
| 2.1.1.3.3 | MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO (IA) PELO DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X..... | 24 |
| 2.2 | CINZA DE CASCA DE ARROZ | 24 |
| 3 | METODOLOGIA | 41 |
| 3.1 | FLUXOGRAMA DE TRABALHO | 41 |
| 3.2 | OBTENÇÃO DA CCA | 43 |
| 3.3 | ESTUDO PILOTO | 43 |
| 3.4 | CALCINAÇÃO DA CASCA DE ARROZ | 44 |
| 3.4.1 | ENSAIOS REALIZADOS NAS CCAs CALCINADAS | 45 |
| 3.4.1.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 45 |
| 3.4.1.2 | PERDA AO FOGO | 46 |
| 3.4.2 | SELEÇÃO DAS CCAs PARA O RESTANTE DA PESQUISA..... | 47 |
| 3.5 | PROGRAMA EXPERIMENTAL..... | 48 |
| 3.5.1 | CALCINAÇÃO E MOAGEM DAS CCAs SELECIONADAS..... | 48 |
| 3.6 | ENSAIOS REALIZADOS NAS CCAs SELECIONADAS..... | 50 |
| 3.6.1 | ENSAIOS DE FINURA DAS AMOSTRAS DE CCA..... | 50 |
| 3.6.1.1 | GRANULOMETRIA À LASER | 50 |
| 3.6.1.2 | DETERMINAÇÃO DA FINURA PELO MÉTODO DE PERMEABILIDADE AO AR – MÉTODO DE BLAINE SEGUNDO À ABNT NBR 16372:2015 | 51 |
| 3.6.2 | ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CCA | 52 |
| 3.6.2.1 | MASSA ESPECÍFICA..... | 52 |
| 3.6.2.2 | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X | 52 |
| 3.6.2.3 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 53 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 3.6.2.4 | DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO POR MEIO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X..... | 53 |
| 3.6.2.5 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA (MÉTODO DE PAYÁ 2001)..... | 54 |
| 3.6.3 | ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA..... | 55 |
| 3.6.3.1 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO FIXADO – MÉTODO DE CHAPPELLE MODIFICADO ABNT NBR 15895:2010 | 55 |
| 3.6.3.2 | SÍLICA ATIVA PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA. ABNT NBR 13956:2012 – PARTE 3- DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS 7 DIAS. | 56 |
| 4 | ANÁLISE DE RESULTADOS | 58 |
| 4.1 | RESULTADOS DO ESTUDO PILOTO | 58 |
| 4.2 | RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL..... | 64 |
| 4.2.1 | ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 82 |
| 4.2.1.1 | TEOR DE SÍLICA AMORFA | 82 |
| 4.2.1.2 | MASSA ESPECÍFICA REAL DOS GRÃOS..... | 85 |
| 4.2.1.3 | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS | 86 |
| 4.2.2 | ENSAIOS DE FINURA | 88 |
| 4.2.2.1 | GRANULOMETRIA | 88 |
| 4.2.2.2 | SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO MÉTODO DE BLAINE..... | 90 |
| 4.2.3 | ENSAIOS DE ATIVIDADE POZOLÂNICA | 92 |
| 4.2.3.1 | ENSAIO DE CHAPPELLE MODIFICADO..... | 92 |
| 4.2.3.2 | ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS SETE DIAS | 93 |
| 5 | CONCLUSÕES | 97 |
| 5.1 | RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 99 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Deposição da CCA no leito de um rio (RÊGO, 2001)..... | 2 |
| Figura 2.1 - Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas (a) sem adição de aditivo, (b) sem adição mineral e com aditivo superplastificante e (c) com superplastificante e adição mineral de elevada finura (Cordeiro,2011)..... | 10 |
| Figura 2.2 – Reatividade da CCA com cal de acordo com o tempo e temperatura de queima (DASS,1983)..... | 16 |
| Figura 2.3 – Curva de indicação do cimento pozolânico conforme ABNT NBR 5753:2010..... | 19 |
| Figura 2.4– (a)Potencial problema ambiental devido a casca de arroz sendo carregada pela água da chuva; (b) depósito de casca de arroz na Indústria..... | 26 |
| Figura 2.5 – Modificação da casca de arroz em função da temperatura de calcinação..... | 27 |
| Figura 2.6-Difratograma de Raio-X: (a) amostra com alto teor de sílica amorfa, (b) amostra com baixo teor de sílica amorfa. (Rêgo,2015)..... | 32 |
| Figura 2.7 -Influência dos tempos de moagem na granulometria das diferentes amostras(CORDEIRO et al., 2011)..... | 35 |
| Figura 2.8- Variação do tamanho médio do grão (D50) e a superfície específica Blaine e B.E.T após a moagem (CORDEIRO et al., 2011)..... | 36 |
| Figura 2.9- (a)Relação entre atividade pozolânica e superfície específica BET, (b) Relação entre atividade pozolânica e superfície específica Blaine, (c) Relação entre atividade pozolânica e tamanho médio do grão (CORDEIRO et al., 2009)..... | 38 |
| Figura 2.10- Correlação entre Ca(OH)_2 consumido e o diâmetro médio da CCA A e CCA B (RÊGO et al., 2015)..... | 39 |
| Figura 2.11- Porosidade total das amostras e porosidade de poros menores que $5.10^{-2}\mu\text{m}$ (%) em pastas com 91 dias de hidratação(RÊGO et al., 2015)..... | 39 |
| Figura 3.1 - Fluxograma do trabalho realizado..... | 42 |
| Figura 3.2 – “Big-Bag” de casca de arroz utilizado na pesquisa..... | 43 |
| Figura 3.3 – (a) Equipamento utilizado na preparação de amostras; (b) Amostra no almofariz antes de ser moída; (c) Amostra já moída; (d) Amostra com granulometria inferior à 0,074 mm..... | 45 |
| Figura 3.4 – (a) Pesagem das amostras; (b) Amostras na mufla para calcinação..... | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.5– (a) Equipamento de moinho de panelas; (b) Detalhe do equipamento de moinho de panelas. | 50 |
| Figura 4.1 - Resultados dos difratogramas do estudo piloto, (a) CCA500, (b) CCA600, (c) CCA700, (d) CCA800, (d) CCA 900, (e) CCA1000 e (f) CCA1100 | 63 |
| Figura 4.2 – Difratogramas de raio-x das CCAs selecionadas | 64 |
| Figura 4.3 – Teor de sílica amorfa das amostras. | 82 |
| Figura 4.4 – (a) Difratogramas com alto teor de sílica amorfa (CCA AA 5, CCA AA 300); (b) Difratograma com intermediário teor de sílica amorfa (CCA IA 5, CCA IA 300); (c) Difratograma com baixo teor de sílica amorfa (CCA BA 5, CCA BA 300)..... | 84 |
| Figura 4.5 - Variação da Massa específica CCAs analisadas..... | 86 |
| Figura 4.6 – Quantidade de óxido de sílica (SiO ₂) nas amostras. | 87 |
| Figura 4.7– Quantidade de óxido de potássio (K ₂ O) nas amostras. | 88 |
| Figura 4.8 - Relação entre Diâmetro médio e tempo de moagem das CCAs calcinadas | 89 |
| Figura 4.9 - Relação entre a Superfície específica Blaine e o tempo de moagem das CCAs | 90 |
| Figura 4.10– Relação entre o diâmetro médio e a superfície específica Blaine das amostras ensaiadas..... | 91 |
| Figura 4.11 – Relação entre o tempo de moagem e o consumo de Hidróxido de Cálcio.... | 92 |
| Figura 4.12 – Resultados entre o índice de desempenho aos sete dias e o tempo de moagem. | 94 |
| Figura 4.13 – Relação entre o consumo de hidróxido de cálcio e o desempenho com cimento Portland..... | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 Classificação das adições minerais (RILEM, 1988)..... | 7 |
| Tabela 2.2 Classificação das adições minerais (MEHTA e MONTEIRO, 2014)..... | 8 |
| Tabela 2.3 – Classificação quanto à condutividade dos materiais pozolânicos (LUXAN, 1989)..... | 17 |
| Tabela 2.4 - Resultados do ensaio de Chapelle para diferentes materiais pozolânicos (QUARCIONI et al., 2015) adptado..... | 21 |
| Tabela 2.5 – Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA(POUEY, 2006b). | 28 |
| Tabela 2.6 - Produção Nacional de Arroz (IBGE,2015) adaptado..... | 30 |
| Tabela 2.7-Comparação entre o diâmetro médio das partículas e o tempo de moagem. (Calheiro, 2013)..... | 34 |
| Tabela 3.1 – Quantidade de material para execução do ensaio, segundo a ABNT NBR 13956-3:2012..... | 57 |
| Tabela 4.1 – Valores do ensaio de perda ao fogo, realizado no estudo piloto. | 59 |
| Tabela 4.2 – Resultado dos ensaios realizados com a amostra de CCA AA..... | 66 |
| Tabela 4.3 – Resultados dos ensaios realizados com a amostra de CCA IA..... | 67 |
| Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios realizados com a amostra de CCA BA | 68 |
| Tabela 4.5 – Teores de sílica amorfa para as amostras | 83 |
| Tabela 4.6 - Valores de variação do diâmetro médio em função da moagem..... | 89 |

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

| | |
|----------------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CCA | Cinza de casca de arroz |
| DRX | Difração de raio-x |
| EDX/FRX | Fluorescência de raio-x |
| LEM | Laboratório de Ensaios de Materiais |
| MDL | Mecanismo de Desenvolvimento Limpo |
| NBR | Norma Brasileira Registrada no INMETRO |
| RCE | Redução Certificada de Emissões |
| UnB | Universidade de Brasília |
| I_{cimento} | Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias |
| f_{cb} | Resistência média aos 28 dias da argamassa utilizando 25% de material pozolânico |
| f_{ca} | Resistência média aos 28 dias da argamassa de referência |
| NBR | Norma Brasileira |
| IAP | Índice de Atividade Pozolânica |
| CaO | íons de oxídios de cálcio |
| OH ⁻ | íons de hidroxila |
| $I_{\text{ca(OH)2}}$ | índice de atividade pozolânica Chapelle |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, busca-se em diversos meios industriais, maneiras de minimizar impactos ao meio ambiente. Cada vez mais, são procurados materiais com o mínimo de impacto ambiental, ou seja, com pouca ou nenhuma geração de resíduos. Produtos com resíduo zero são aqueles que quando processados geram subprodutos que podem ser aproveitados, de modo que não serão destinados de maneira inadequada (FOLETTTO et al., 2005).

Diversas cinzas pozolânicas agroindustriais tem sido utilizada como alternativa para a destinação de resíduos que seriam descartados de forma inadequada. Os cereais mais produzidos no mundo são arroz, milho e trigo (METHA; MONTEIRO, 2014). Os resíduos gerados por estas colheitas são um grave problema ambiental.

A casca de arroz é um dos subprodutos de beneficiamento do arroz e a cinza da casca de arroz (CCA) é o produto da queima da casca de arroz. Sendo a produção mundial de arroz em 2015 estimada em 474 milhões de toneladas. Considerando que 4% da produção de arroz pode ser convertida em CCA, tem-se uma produção potencial de cerca de 19 milhões de toneladas de CCA.

É conhecida a potencialidade da utilização da CCA como pozolana altamente reativa como adição ao cimento Portland. A atividade pozolânica é a capacidade de um material silico-aluminoso, quando finamente moído, de reagir com o hidróxido de cálcio para formar um composto aglomerante. Assim são cada vez mais utilizadas em escala global como adição mineral, pelas vantagens que sua utilização traz no aspecto técnico, econômico, ambiental e energético.

Para que a CCA seja considerada uma pozolana altamente reativa, com propriedades similares à sílica ativa o processo de queima da casca precisa ser controlado. É dessa forma que a CCA apresenta sílica no estado amorfo e, portanto, mais reativa. Mas, geralmente, nas indústrias de beneficiamento de arroz, a casca de arroz é utilizada como combustível, sem nenhum controle de queima. A CCA gerada por este processo é chamada de CCA residual e apresenta normalmente menor teor de sílica amorfa e menor teor de reatividade que a CCA com processo de queima controlado.

Alguns pesquisadores Rêgo (2001, 2004), Rêgo et al.(2014, 2015), Isaia (2003), Duart (2008), Bezerra et al. (2011), Cordeiro et al. (2009, 2011), Kielling et al. (2009), Benassi (2015), Fernandes et al. (2016), Liu, Chen, Yang (2016), Mor, Chhoden, Ravindra (2016), nos últimos anos tem demonstrado a importância de se estudar a CCA residual como adição mineral ao cimento, quer seja pela seu grande volume de produção e consequentemente geração de problemas ambientais, conforme mostrado na Figura 1.1, quer pelo seu potencial de atuação como material pozolânico ao cimento.



Figura 1.1 – Deposição da CCA no leito de um rio (RÊGO, 2001)

1.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

A CCA residual geralmente apresenta menor teor de sílica amorfa do que a CCA produzida com processo de queima controlado, mas diversos autores têm demonstrado o potencial da utilização da CCA com baixo teor de sílica amorfa como adição mineral ao cimento Portland.

De fato, observa-se na literatura, que mesmo CCAs com baixo teor de sílica amorfa (menos de 25%) quando finamente moídas, apresentam um aumento da sua reatividade. Por isso entender a relação entre o teor de sílica amorfa, o tamanho da partícula, a superfície específica e a atividade pozolânica das CCAs é de fundamental importância. Deste modo, foram utilizados parâmetro de pesquisas de Rêgo et al. (2014, 2015) onde foram estudadas CCA's com alto e baixo teor de sílica amorfa, porém sem controle de temperatura. Para este trabalho foram investigados, além de amostras com alta e baixa quantidade, um teor intermediário de sílica amorfa, todos com temperatura de calcinação controlada.

Desta forma, pretende-se que os resultados encontrados neste trabalho possam ser utilizados no meio técnico como material de consulta em relação à teores de sílica amorfa na cinza de casca de arroz e a influência desta na sua atividade pozolânica.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta dissertação é avaliar a influência da finura do grão (granulometria e superfície específica) e do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica em Cinza de Casca de Arroz.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentro do objetivo geral, serão elencados os seguintes objetivos específicos:

- Produzir CCAs com diferentes teores de sílica amorfa, por meio da queima controlada da casca de arroz em diferentes temperaturas, produzindo assim amostras com alto, intermediário e baixo teor de sílica amorfa;
- Alterar a finura das CCAs com diferentes teores de sílica amorfa por meio de moagem;
- Caracterizar as CCAs em relação a finura e o teor de sílica amorfa;
- Avaliar a atividade pozolânica das CCAs analisadas.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho foi estruturado em cinco capítulos. Este capítulo de introdução descreve a importância do tema e a motivação da pesquisa, apresenta os objetivos e organização da dissertação.

O capítulo dois aborda a revisão bibliográfica da dissertação. É apresentada a importância do estudo das adições minerais, onde são demonstrados alguns métodos de avaliação. Logo em seguida uma revisão sobre a CCA, mostrando as suas características bem como a influência da calcinação e moagem na sua atividade pozolânica.

O terceiro capítulo contém a descrição da metodologia utilizada na pesquisa. Descreve como foi realizado o ensaio piloto que norteou a pesquisa, detalha as condições de calcinação e moagem do programa experimental realizado e como foram realizados os ensaios nas amostras de CCAs.

No capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados, tanto no estudo piloto como no programa experimental realizado, bem como discussões sobre estes resultados encontrados.

No quinto e último capítulo, são apresentadas as conclusões obtidas no trabalho as relações encontradas, assim como as considerações finais e sugestões para novas pesquisas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre adições minerais, métodos de avaliação da atividade pozolânica e foi abordado com mais detalhes a Cinza da Casca de Arroz (CCA).

2.1 ADIÇÕES MINERAIS

Adições minerais são materiais inorgânicos finamente moídos (normalmente com granulometria igual ou menor que o cimento) que podem ser adicionados ao concreto com finalidades de melhorar suas propriedades ou proporcionar características especiais ao concreto, geralmente essas características são resistência mecânica ou durabilidade (DUART, 2008).

As adições podem se dividir em pozolânicas, onde ocorre a reação da sílica amorfa com o hidróxido de cálcio, cimentantes, que há a hidratação com a presença de hidróxido de cálcio e gipsita e as adições inertes, que há apenas o efeito físico do microfíler (MELO, 2013). Entre as adições minerais mais importantes estão as pozolanas, sendo que as mais comumente utilizadas são as cinzas volantes, sílica ativa e em menor quantidade a cinza de casca de arroz. (COSTA FILHO, 2005).

As principais adições minerais foram listadas em dois grupos: materiais naturais e materiais subprodutos. Materiais naturais são os materiais processados com a única finalidade de produzir uma pozolana. Seu processamento, normalmente, envolve: britagem, moagem e separação por tamanho e, em alguns casos, pode incluir também ativação térmica. Os materiais subprodutos, são subprodutos industriais que podem ou não exigir algum processamento (secagem e pulverização, por exemplo) antes de serem usados como adição mineral (METHA e MONTEIRO, 2014).

A substituição parcial de adições minerais, tais como cinza de casca de arroz, escória de alto forno e cinzas volantes para o cimento ajuda a reduzir as emissões de CO₂ e reduz a necessidade de materiais novos. Isso também pode reduzir o custo dos produtos finais e

proporcionar uma utilização final para resíduos industriais, contribuindo para práticas de desenvolvimento sustentável. (GASTALDINI et al., 2010.)

Os créditos de carbono, implementados através de um mecanismo chamado Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) é um grande incentivo para a execução de projetos que reduzem as emissões de CO₂ nos países em desenvolvimento (Americano, 2008). O MDL, o que foi estabelecido pelo Protocolo de Quioto, permite a redução ou eliminação da emissão para ganhar a Redução Certificada de Emissões (RCE), cada uma equivalente a uma tonelada de CO₂. Essas RCEs podem ser negociadas e vendidas, e utilizadas pelos países industrializados para atender a uma parte de suas metas de redução de emissões no âmbito do Protocolo de Quioto. O mecanismo estimula o desenvolvimento sustentável e a redução de emissões, dando a países industrializados alguma flexibilidade para atingir suas metas de limitação de redução de emissões. (Fairbairn et al., 2010).

Além das vantagens técnicas, o uso de substituições parciais de adições minerais para cimento também afeta os custos de produção por causa do seu baixo custo quando comparado com o cimento. Em alguns casos, grandes quantidades de uma mistura são necessárias para atingir a mesma consistência de um concreto sem adição mineral. A escolha de um tipo específico de material cimentício, tal como a cinza de casca de arroz, escórias, cinzas volantes, sílica ativa, é guiado principalmente por preocupações sobre disponibilidade e as características de desempenho especificados para o concreto a uma determinada idade, bem como os custos de produção (GASTALDINI et al., 2010).

A durabilidade do concreto é de grande interesse para os engenheiros e pesquisadores de todo o mundo. O desejo de garantir o desempenho de produtos à base de cimento levou à utilização de adições pozolânicas (SUBALAKSHMI et al, 2012).

Segundo Sensale e Dal Molin (1999), devido às características das partículas das pozolanas altamente reativas (CCA amorfa e sílica ativa), vários são seus efeitos no concreto. O efeito microfíler, é aquele associado ao aumento da densidade da mistura pelo tamponamento dos poros promovido pelas minúsculas partículas das pozolanas altamente reativas. O efeito

microfiller também é uma característica importante que as pozolanas propiciam às pastas ou concretos adicionados, contribuindo para a formação de pastas mais densas pelo refinamento dos poros e também pela redução da porosidade total em alguns casos. (DUART, 2008). As adições minerais altamente reativas são materiais que, ao substituírem parte do cimento Portland alteram sua constituição potencializando suas propriedades.

A Tabela 2.1, RILEM (1988), classifica as principais adições minerais usadas na produção do concreto; e na Tabela 2.2, é feita a classificação do mesmo material por MEHTA e MONTEIRO (2014):

Tabela 2.1 Classificação das adições minerais (RILEM, 1988)

| CLASSIFICAÇÃO | COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA | CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS |
|--|--|---|
| Cimentante: Escória granulada de alto forno. | Na maior parte, silicatos vítreos contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Podem estar presentes, em pequena quantidade, compostos cristalinos do grupo melilita e merinita. | O material não processado tem a dimensão da areia e contém de 10 à 15 % de umidade. Antes do uso, deve ser seco e moído até partículas menores do que 45µm, (comumente cerca de 500 m ² /kg de finura Blaine). As partículas têm textura rugosa. |
| Cimentante e pozolânico: Cinza volante com alto teor de cálcio (CaO > 10%) | Na maior parte, silicatos vítreos contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo e C ₃ A; podem estar presentes cal livre e periclásio (MgO); CS e C ₄ A ₃ S podem estar presentes em carvões de elevado teor de enxofre. O carbono não queimado é comumente inferior a 2%. | Pó com 10-15% de partículas maiores do que 45µm (comumente 300 - 400 m ² /kg de finura Blaine). Muitas partículas são esferas sólidas menores do que 20µm de diâmetro. A superfície das partículas é geralmente lisa, mas não tão limpas quanto as cinzas volantes de baixo teor de cálcio. |
| Pozolanas comuns: (a) Cinza volante de baixo teor de cálcio (CaO<10%) (b) Materiais naturais | Na maior parte silicatos vítreos contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mulita, silimanita, hamatita e magnetita. As pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica além de vidro de aluminossilicato | pó com 15-30% de partículas maiores do que 45 µm, (comumente 250 - 350 m ² /kg de finura Blaine). A maior parte das partículas são esferas sólidas com 20 µm de diâmetro médio. Podem estar presentes cenosferas e plerosferas. As partículas são moídas abaixo de 45 µm, na maior parte, e têm textura rugosa. |
| Altamente pozolânicas | | |

| | | |
|---|---|--|
| (a) Sílica ativa | Sílica na forma amorfa | Pó fino constituído de esferas sólidas de diâmetro médio de 0,1µm. Superfície específica em torno de 20.000 m ² /kg |
| (b) Cinza de casca de arroz produzida por combustão controlada | sílica na forma amorfa | Partículas geralmente inferiores à 45 µm. Altamente celulares com superfície específica de até 60.000 m ² /kg. |
| (c) Metacaulim | Aluminossilicato na forma amorfa | Partículas com tamanho médio de 1,5 µm. Superfície específica em torno de 16.800 m ² /kg. |
| Outras: Escória granulada de alto-forno resfriada lentamente, cinza de grelha, escória, cinza de casca de arroz queimada em campo | Consiste essencialmente de silicatos cristalinos e somente uma pequena quantidade de material não cristalinos | os materiais devem ser moídos a um pó muito fino para desenvolver uma certa atividade pozolânica. As partículas moídas têm textura rugosa. |

Tabela 2.2 Classificação das adições minerais (MEHTA e MONTEIRO, 2014)

| Classificação | Composição química e mineralógica | Características da partícula |
|---|---|--|
| Cimentantes pozolânicos | | |
| Escória granulada de alto forno | Na maior parte sílicato vítreo contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Componentes cristalinos do grupo melilita podem estar presentes em pequenas quantidades | o material não-processado é da dimensão da areia e contém 10 a 15% de umidade. Antes de ser usado, é seco e triturado em partículas menores de 45 µm (cerca de 500 m ² /kg Blaine). As partículas têm textura áspera. |
| cinzas volantes com alto teor de cálcio (cimentantes pozolânicos) | Na maior parte sílicato vítreo contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente geralmente consiste de quartzo e C ₃ A; cal livre e periclásio podem estar presentes; CS e C ₄ A ₃ S podem estar presentes no caso de carvões com alto teor de enxofre. O carbono não queimado é menor que 2% | O pó corresponde a 10-15% de partículas maiores de 45µm (normalmente 300-400 m ² /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com o diâmetro menor que 20µm. A superfície da partícula normalmente é lisa, mas não tão limpa quanto as cinzas volantes com baixo teor de cálcio. |
| Pozolanas altamente reativas | | |
| Sílica ativa | consiste essencialmente de sílica pura na forma não cristalina | Pó extremamente fino, consistindo em esferas sólidas de 0,1µm de diâmetro médio (área superficial específica de cerca de 20m ² /g por adsorção de nitrogênio) |
| Cinza de casca de arroz | consiste essencialmente de sílica pura na forma não cristalina | As partículas normalmente são menores que 45µm, mas são altamente celulares (área superficial específica de 40 a 60 m ² /g por adsorção de nitrogênio) |

| | | |
|--|---|--|
| Pozolanas comuns | | |
| Cinza volante com baixo teor de cálcio | Na maior parte silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina geralmente de quartzo, mulita, silimanita, hematita e magnetita | o pó corresponde a 15-30% de partículas maiores do que 45 µm (normalmente 200 a 300 m ² /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro médio de 20 µm. Cenosferas e plerosferas podem estar presentes. |
| Materiais naturais | Usualmente solos vulcânicos. Além de aluminossilicatos vítreos, as pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato, zeólitas e/ou mica | As partículas são moídas a menos de 45 µm e têm textura áspera. |
| Metacaulim | Argila caulínica calcinada em 650°-800°C para aumentar a atividade pozolânica | Pode-se notar que MCAR (metacaulim de alta reatividade) para uso comercial está disponível nos EUA, e este material é produzido pela calcinação de uma argila caulínica altamente pura, com subsequente moagem do produto a um tamanho de partícula muito fino (área de superfície de 12 m ² /g, por adsorção de nitrogênio). |
| Pozolanas reativas pouco | | |
| Escória de alto-forno resfriada lentamente, cinzas de forno, escória de caldeira, casca de arroz queimada em campo | consistem essencialmente de materiais de silicato cristalino e apenas uma quantidade de matéria não-cristalina | Os materiais devem ser pulverizados em partículas de dimensões muito finas para desenvolver alguma atividade pozolânica. As partículas moídas são de textura áspera. |

A inclusão de adições minerais em argamassas e concretos influencia na movimentação das partículas de água, em relação aos sólidos da mistura, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que fica retido sob o agregado. Além disso, as partículas da adição ocupam os vazios deixados pelas reações de hidratação do cimento. Esses fatores em conjunto com a redução de Ca(OH)₂, proporciona uma melhoria expressiva na zona de transição pasta/agregado. A Figura 2.1 mostra a diferença de diversas pastas com e sem adição mineral (CORDEIRO, 2006).

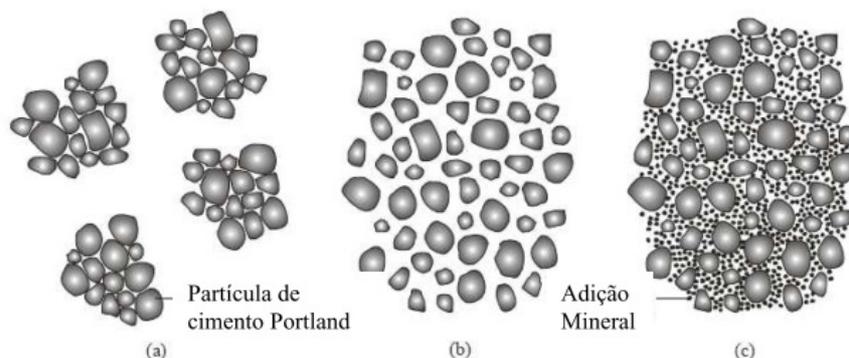


Figura 2.1 - Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas (a) sem adição de aditivo, (b) sem adição mineral e com aditivo superplastificante e (c) com superplastificante e adição mineral de elevada finura (Cordeiro,2006)

2.1.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO

Segundo a norma ABNT NBR 12653:2014, material pozolânico é definido como : silicosos ou silicoaluminosos que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante. No entanto, quando são finamente moídos e misturados, reagem com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, formando assim compostos com propriedades aglomerantes.

Para Silveira (1996), o termo atividade pozolânica surgiu da necessidade de conceituar de uma forma mais fidelizada o comportamento quanto a reatividade e a eficácia de cada pozolana. Segundo DONATELLO, TYRER e CHEESEMAN (2010) os métodos para determinação da atividade pozolânica podem ser categorizados como indiretos e diretos. Métodos diretos monitoram a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e sua subsequente redução devido à reação pozolânica e os métodos indiretos são medidas de alguma propriedade física da amostra, que indica a extensão da atividade pozolânica (ensaios de resistência mecânica, condutividade elétrica, entre outros).

Segundo Silveira(1996) a variedade de métodos de ensaio indica a dificuldade de encontrar um meio que sirva para todos os tipos de pozolana, que seja rápido e preciso, e que possa ser relacionado com características de emprego do material.

A atividade pozolânica está ligada à composição mineralógica das CCAs. Amostras com maior teor de sílica amorfa tendem a apresentar maior atividade pozolânica. Para o estudo destes fatores é importante o uso de técnicas para quantificar, o teor de sílica amorfa. Cordeiro et al. (2011); Rêgo et al. (2015) afirmam que a atividade pozolânica da CCA é fortemente influenciada tanto pelas condições de calcinação, quanto pela granulometria e também por suas propriedades químicas.

Para esta pesquisa foram utilizados os seguintes ensaios para determinação da atividade pozolânica: sílica ativa - determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias segundo ABNT NBR 13956-3:2012; determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle Modificado, segundo a ABNT NBR 15895:2010. A determinação do teor de sílica amorfa, método de Payá, determinação da quantidade de material cristalino pelo método de quantificação do índice de amorfismo pelo difratograma de raio-x proposto pela professora Edi Mendes Guimarães, foram utilizados para determinar o teor de sílica amorfa das CCAs.

A seguir serão explicados estes métodos e também outros principais métodos de determinação de pozolanicidade de materiais e para a determinação do teor de sílica amorfa das CCAs.

2.1.1.1 MÉTODOS INDIRETOS

2.1.1.1.1 ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS 28 DIAS

A norma ABNT NBR 5752:2014 descreve o método para determinação do índice de desempenho com cimento Portland, que é um método de avaliação da determinação da pozolanicidade fisicamente. Esta norma prescreve a execução de duas argamassas, A e B, sendo a argamassa A composta de cimento Portland CII F - 32 e quatro frações de areia normal, de acordo com a norma ABNT NBR 7215:2012 – chamada de argamassa de referência. A segunda argamassa, B, tem substituição de 25% da massa de cimento Portland CII F - 32 pela pozolana investigada, quatro frações de areia normal e água. A argamassa B deve ter índice de consistência igual ou entre ± 10 mm do obtido com argamassa A, para isso deve ser acrescentado, se necessário, aditivo superplastificante. A medida de

consistência das argamassas é feita de acordo com o anexo A da norma ABNT NBR 7212:2012.

A determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias é calculada segundo a seguinte expressão:

Eq.2.1

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100$$

Onde:

$I_{cimento}$ é o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. O resultado deve ser expresso em porcentagem (%) e arredondado para um número inteiro;

f_{cB} é a resistência média aos 28 dias da argamassa utilizando 25% de material pozolânico (argamassa B), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa);

f_{cA} é a resistência média aos 28 dias da argamassa de referência, moldada somente com cimento Portland CII-F-32 (argamassa A), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa).

Esta norma é utilizada para determinação do índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento Portland aos 28 dias com exceção de sílica ativa e metacaulim.

2.1.1.1.2 SÍLICA ATIVA PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA SEGUNDO A ABNT NBR 13956:2012

A norma ABNT NBR 13956:2012 descreve as especificações para o uso de Sílica ativa com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Esta norma é dividida em quatro partes, a primeira parte especifica os requisitos e métodos de ensaio para o recebimento da sílica ativa destinada à utilização com cimento Portland em concreto argamassa e pasta, bem como para o emprego como adição durante a fabricação de cimento Portland.

A segunda parte determina os ensaios químicos realizados com a sílica ativa. Os ensaios da segunda parte da norma são: Determinação do teor de sólidos, determinação de perda ao fogo, determinação do teor de SiO₂, determinação dos teores de óxidos de sódio (Na₂O) e óxidos de potássio (K₂O).

A terceira parte da norma determina o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. Nesta parte, são moldados corpos de prova, segundo a ABNT NBR 7215:2012 com cimento Portland CII-F-32. Este método também determina a pozolanicidade fisicamente através da determinação da resistência mecânica dos corpos de prova aos sete dias.

São moldadas duas argamassas, A e B, sendo a primeira composta somente com cimento CII-F-32, quatro frações de areia normal e água. A argamassa B tem 10% da massa de cimento Portland CII-F-32 substituída por sílica ativa, quatro frações de areia normal, água e é utilizado um teor de aditivo que mantenha o índice de consistência da argamassa B igual ou ± 10 mm do obtido com a argamassa A, sendo a consistência da argamassa medida de acordo com a norma ABNT NBR 7215:2012.

Após moldados os corpos de prova são levados à cura conforme a norma ABNT NBR 7215:2012 e levados à ruptura em 7 dias. A determinação do índice de desempenho é feita conforme a seguinte equação:

Eq. 2.2

$$I_{cimento} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \cdot 100$$

Onde

$I_{cimento}$ é o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. O resultado deve ser expresso em porcentagem (%) e arredondado para um número inteiro;

f_{cB} é a resistência média aos 7 dias da argamassa utilizando 10% de sílica ativa (argamassa B), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa);

f_{cA} é a resistência média aos 7 dias da argamassa A, moldada somente com cimento Portland CII-F-32, aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa).

A última parte desta norma é a determinação da finura por meio da peneira de 45 μm . O método consiste em peneiramento por lavagem da amostra na peneira de malha 45 μm e o resultado é expresso em função da massa do material retido após secagem, expresso em porcentagem (%).

2.1.1.1.3 METACAU LIM PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA CONFORME ABNT NBR15894:2010

A determinação da pozolanicidade do metacaulim é determinada através da norma ABNT NBR 15894:2010 que é dividida em três partes, especificando os métodos de ensaio e requisitos para o metacaulim destinado ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

Segundo a norma ABNT NBR 15894:2010 o metacaulim é produto da calcinação e moagem de argilominerais cauliníticos. Constitui um tipo de pozolana formada essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina.

A primeira parte da norma estabelece os requisitos para metacaulim. Já na segunda parte da norma, especifica um método para determinação do índice de desempenho para metacaulim com cimento Portland aos sete dias.

Nesta parte da norma, são produzidas duas argamassas, A e B, análoga às argamassas determinadas pela norma ABNT 13956-3:2012 – Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, no entanto, é modificado a quantidade de pozolana utilizada na argamassa B que deve conter 15% de Metacaulim. Depois de moldados os corpos de prova, são curados e rompidos aos sete dias onde é determinada o índice de desempenho novamente de forma análoga à ABNT NBR 13956-3:2012.

A terceira da norma ABNT NBR 15894:2010 especifica um método de ensaio para determinação da finura do metacaulim por meio da peneira com abertura de malha 45 µm.

2.1.1.1.4 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL AOS SETE DIAS

É um método físico para determinação da pozolanicidade. A maioria dos pesquisadores não utiliza este ensaio por causa das variações na qualidade da cal e seu reflexo no ensaio (POUEY, 2006a).

O índice de atividade Pozolânica descrito na ABNT NBR 5751:2015, conhecido como IAP, com a cal é obtido pelo valor médio das amostras submetidas ao ensaio de resistência à compressão aos sete dias.

Segundo Donatello(2010), há uma correlação entre os ensaios de Frattini e o IAP com cal. JOHN et al. *apud* Pádua (2012) mostram que não existe correlação entre os ensaios de atividade pozolânica com a cal e com o cimento Portland. Na verdade são dois sistemas muito diferentes e que quando elevada temperatura no ensaio com cal irá levar consequentemente a uma resistência maior.

Ainda de acordo com Pádua (2012), o método pode ser utilizado como ensaio preliminar de avaliação de eficiência para vários tipos de materiais pozolânicos propostos, ou para a avaliação de materiais pozolânicos para uma determinada obra.

O ensaio é realizado em corpos de prova com adição de material pozolânico e ensaiados aos sete dias de idade. Dass (1983) apud Silveira (1996) detectou que a atividade pozolânica da CCA com a cal é afetada com o tempo e temperatura de queima. A Figura 2.2 mostra a CCA com cal em diferentes tempos e temperaturas de queima, ele mostrou que com temperaturas inferiores à 700°C têm-se o máximo de atividade pozolânica, pois este foi o ponto de inflexão entre os dois trechos da curva.

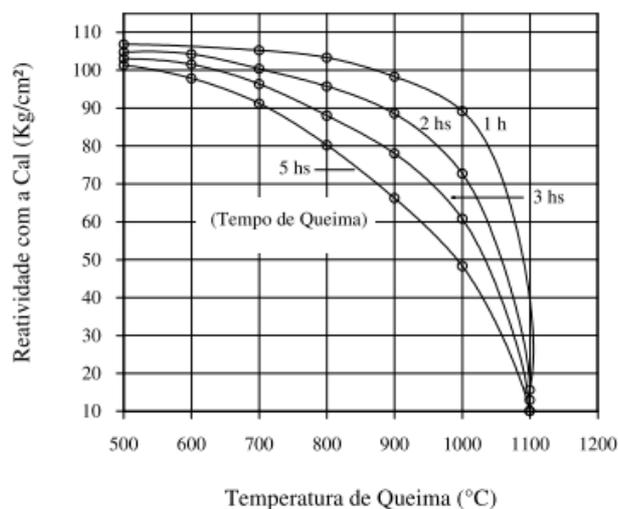


Figura 2.2 – Reatividade da CCA com cal de acordo com o tempo e temperatura de queima (DASS,1983)

2.1.1.1.5 MÉTODO DE LUXAN

O método se baseia na medida da variação da condutividade de uma solução saturada de Ca(OH)_2 antes e depois de 2 minutos da pozolana ser adicionada e misturada, de forma contínua na solução (LUXAN, 1989). De acordo com Dafico (2001) neste ensaio é medida a capacidade da sílica da pozolana entrar rapidamente em solução e reagir com o hidróxido de cálcio formando C-S-H, que se precipita como composto insolúvel, diminuindo a concentração dos íons de cálcio da solução. Assim, segundo o pesquisador, o ensaio determina predominantemente o conteúdo de material com alta reatividade química da pozolana. A classificação dos materiais pozolânicos segue a tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Classificação quanto à condutividade dos materiais pozolânicos (LUXAN, 1989)

| Classificação do Material | Variação na conectividade de acordo com o método proposto (mS/cm) |
|---------------------------|---|
| Não Pozolânico | menor que 0,4 |
| Pozolânico intermediário | entre 0,4 e 1,2 |
| Pozolânico | maior que 1,2 |

O ensaio de Luxan pode também apresentar erros quando os íons de Ca^{2+} são atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre os íons e sílica amorfa, principalmente se considerado o curto espaço de tempo do ensaio. Desta forma o decréscimo na condutividade está mais relacionado a superfície específica das amostras do que com o teor e da qualidade da sua fase vítrea (PÁDUA, 2012).

2.1.1.2 MÉTODOS DIRETOS

2.1.1.2.1 ENSAIO DE FRATINI SEGUNDO À ABNT NBR 5753:2010

Este método é aplicado para medir a pozolanicidade de cimentos Portland pozolânicos (teor de pozolana entre 15 e 50%), embora também se utilize para avaliar qualitativamente se uma determinada mistura de cimento e pozolana é eficiente (PONTES, 2011). A norma descreve um método químico que tem como princípio a dissolução da cal e dos hidróxidos alcalinos derivados da hidratação das fases do cimento, quando a solução entra em contato com a pasta de cimento hidratado (RÊGO, 2004). O procedimento adotado pela norma é uma referência, podendo ser utilizado outro método desde que apresente um resultado que seja satisfatório.

No ensaio a pozolanicidade é estimada pela comparação entre a concentração de íons de cálcio, presente na solução aquosa em contato com cimento hidratado, e a quantidade de íons de cálcio capaz de saturar a solução de mesma alcalinidade. Considera-se um resultado

positivo quando a concentração de íons de cálcio for menor do que a solução saturada, neste caso o cimento ensaiado satisfaz o ensaio de Fratini (ABNT NBR 5753:2010)

De acordo com Luxan e Soria (1975) este ensaio lida com a solubilidade do hidróxido de cálcio na presença de álcalis. Geralmente para este ensaio são utilizados 20g de cimento e 100 ml de água a 40°C, esta amostra atinge o equilíbrio após um período de 8 dias, ou 15 dias quando o equilíbrio não é atingido aos oito dias. Após o equilíbrio a solução é filtrada e titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,1M para determinar a concentração de íons de OH⁻ e uma outra solução de EDTA 0,03M para determinar a concentração de íons de Ca²⁺. Considera-se que o cimento satisfaz o ensaio, ou seja, apresenta resultado positivo se a concentração de íon de cálcio na solução for menor que a concentração saturada.

De acordo com a norma os resultados que se situarem na zona a, abaixo da curva, zona de solubilidade da portlandita (zona a) são efetivamente uma mistura pozolânica caso contrário se o resultado for compreendido na zona b não será um cimento pozolânico. A Figura 2.2 traz a curva utilizada na norma ABNT NBR 5753:2010.

A curva na Figura 2.2 representa a solubilidade de Íons de cálcio na presença de álcalis e é regida pela seguinte equação:

Eq. 2.3

$$[CaO] = \frac{350}{[OH^-] - 15}$$

Onde:

CaO representa os íons de cálcio (expressos como óxidos de cálcio), em milimoles por litro

OH é a concentração de íons de hidroxila, expressa em milimoles por litro.

Na Figura 2.3, o valor de x é a concentração de íons de hidroxila, expresso em milimoles por litro, já o valor de y é a concentração de íons de cálcio (expresso como CaO), em milimoles por litro. Após encontrado o resultado, se o ponto referente a amostra estiver contido em a (abaixo da curva) então é um cimento pozolânico, se contido em b (acima da curva) então não é um cimento pozolânico.

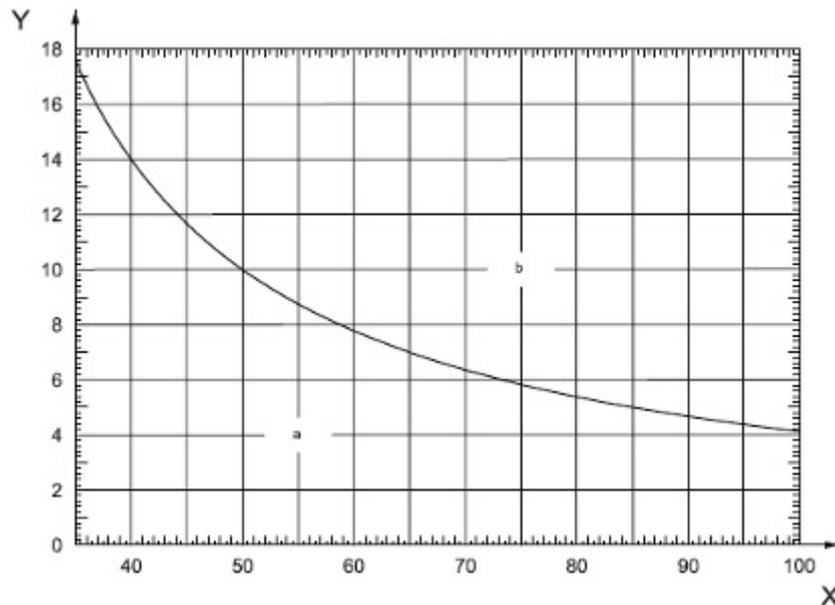


Figura 2.3 – Curva de indicação do cimento pozolânico conforme ABNT NBR 5753:2010

Para a realização deste ensaio, a ABNT NBR 5753:2010 determina um ambiente com temperatura constante (40°C). Com a utilização de 20g de cimento para 100 ml de água o equilíbrio deve ser atingido entre 8 e 15 dias. Sendo o ensaio estendido para os 15 dias quando o cimento ainda apresentar soluções supersaturadas em hidróxido de cálcio ou exibir teor insuficiente de adição.

Ressalta-se que o processo químico de fixação da cal pela pozolana não indica resultado satisfatório do cimento, tornando os resultados pelo método de Fratini passíveis de críticas (RÊGO, 2004).

2.1.1.2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO FIXADO UTILIZANDO O MÉTODO DE CHAPELLE MODIFICADO SEGUNDO À ABNT NBR 15895:2010

É um método químico em que a pozolanicidade do material é determinada pela quantidade do teor de hidróxido de cálcio fixado. Esta norma se aplica a materiais silicosos e sílico-aluminosos, cuja fase amorfa tenha capacidade de fixar o hidróxido de cálcio. Exemplos de materiais que podem ser utilizados são, pozolana naturais e artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim, não se aplicando a escórias siderúrgicas. O ensaio é acelerado e realizado em 16 horas (POUEY, 2006a). Segundo ABNT NBR 15894:2010 – 1 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto argamassa e pasta para o material ser considerado pozolânico deve apresentar um limite mínimo de 750 mg de CaO/g.

Em um béquer contendo 250 ml de água destilada, é colocado 1g de material pozolânico moído a finura do cimento e 2g de cal. A solução é mantida por 16 horas em temperatura de 90°C em equipamento padronizado com agitação mecânica. O resultado é medido, por meio de titulação de cerca de 50 ml da solução com HCl 0,1N e fenolftaleína (1g/L). Quanto maior o consumo de CaO, maior a pozolanicidade do material. Todo este material precisa ser pulverizado e seco antes do ensaio (ABNT NBR 15894:2010)

Ao final do ensaio, o cálculo do índice de atividade pozolânica Chapelle, que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado é obtido pela seguinte equação:

Eq. 2.4

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32$$

Onde:

$I_{Ca(OH)_2}$ é o índice de atividade pozolânica Chapelle obtido no ensaio, corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, é expresso em miligramas (mg) de Ca (OH)₂ por grama (g) de material;

m_2 é a massa de material pozzolânico em gramas;

V_2 é o volume de HCl 0,1M consumido no ensaio, expresso em mililitros (mL);

V_3 é o volume HCl 0,1M consumido no ensaio branco, expresso em mililitros (mL);

F_c fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1M;

1,32 é a relação molecular $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$.

Quarcione et al. (2015) fez um estudo com diversos materiais pozzolânicos que foram ensaiados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo em três anos. Os resultados foram divididos em amostras ensaiadas com 1g e amostras com 2g, é importante notar que o consumo não aumenta proporcionalmente em função quantidade de amostra ensaiada. Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Resultados do ensaio de Chapelle para diferentes materiais pozzolânicos (QUARCIONI et al., 2015) adaptado

| Consumo de Cálcio (g de CaO/g de material pozzolânico) para diferentes materiais pozzolânicos. Ensaio com 1 ou 2 gramas de material. | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|-----|-------------------------------|------|---------------|-----|------------|------|--------------|------|
| | Bagaço de cana de açúcar | | Cinza de Casca de Arroz (CCA) | | Cinza volante | | Metacaulim | | Sílica ativa | |
| | 1 g | 2 g | 1 g | 2 g | 1 g | 2 g | 1 g | 2 g | 1 g | 2 g |
| Valor médio | 279 | 298 | 622 | 864 | 269 | 403 | 656 | 842 | 755 | 1089 |
| Valor máximo | 146 | 143 | 255 | 559 | 174 | 286 | 579 | 752 | 394 | 967 |
| Valor mínimo | 468 | 568 | 867 | 1080 | 378 | 489 | 804 | 1015 | 858 | 1153 |
| Número de materiais | 106 | 145 | 141 | 179 | 97 | 91 | 50 | 101 | 117 | 71 |
| Desvio padrão | 7 | 13 | 16 | 6 | 4 | 4 | 17 | 8 | 16 | 5 |

2.1.1.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

2.1.1.3.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA, MÉTODO DE PAYÁ (2001)

A reatividade da CCA como material pozolânico depende de sua relação material cristalino/material amorfo. Assim, para a caracterização da CCA, a avaliação da quantidade de sílica amorfa torna-se importante. (RÊGO, 2004)

O método químico analítico rápido para a determinação do teor de material amorfo em CCA e Cinzas Volantes foi desenvolvido a fim de obter um resultado rápido para a quantificação de sílica amorfa na amostra de CCA (PAYÁ et al., 2001).

De acordo com Payá et al. (2001), a velocidade é uma vantagem do método, que pode ser finalizado em um período entre 35 e 50 minutos. Este método consiste em tratar a amostra que está sendo estudada com uma solução de glicerol de hidróxido de bário, utilizando fenolftaleína de alizarina como indicador amarelo. O método consiste em uma avaliação quantitativa da sílica amorfa livre baseado em uma mudança de cor da solução de glicerol ao ser colocado o indicador. A grande vantagem desse método é a velocidade com que os experimentos podem ser realizados. (ANDRADE, 2015)

Payá et al, ao utilizarem o método de KRESHKOV (1956) em 2001 pela primeira vez na determinação do teor de sílica amorfa em CCA, compararam os resultados da determinação obtida com os resultados esperados, estabelecidos por um método padrão. Foi demonstrado por eles que o método proposto para determinar o teor de sílica livre em silicatos é adequado também para avaliar a sílica amorfa em amostras de cinza de casca de arroz.

O método químico analítico rápido para a determinação do teor de material amorfo em CCA e Cinzas Volantes foi desenvolvido a fim de obter um resultado rápido para a quantificação de sílica amorfa na amostra de CCA (PAYÁ et al., 2001).

2.1.1.3.2 ÍNDICE DE AMORFISMO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X QUANTITATIVO (MÉTODO DE RIETVELD)

Segundo Gobbo (2003) O método de Rietveld foi introduzido por Hugo Rietveld em 1969, onde a partir de uma simulação de perfil difratométrico baseando-se em parâmetros estruturais das fases constituintes, e do refinamento de diversas fases cristalinas das amostras.

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld, que tem por base a simulação de todo um perfil difratométrico partindo de parâmetros estruturais das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas. (GOBBO, 2003). Sendo a difração de raios-x uma técnica largamente utilizada para a identificação das fases qualitativamente, a aplicação do método visa a determinação das proporções das fases de uma mistura e propicia uma análise quantitativa.

O método de Rietveld (1967), faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os picos de difração até que esses apresentem muito próximos dos picos medidos. (MELO, 2013)

A maneira encontrada por Rietveld para quantificar foi a comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. Utilizando o método dos mínimos quadrados é feito o ajuste das diferenças ponto a ponto (GOBBO, 2009).

2.1.1.3.3 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO (IA) PELO DIFRATOGRAMA DE RAIO-X

A difração de raios X pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centro de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. (CORDEIRO, 2009)

O índice de amorfismo (I.A), que mede a quantidade de material amorfo nas amostras, vem se mostrando um parâmetro extremamente importante. Para determinação do índice de amorfismo de amostras de CCA é utilizado o seguinte procedimento utilizado por Rêgo (2004)

- 1) As amostras de CCA que apresentaram reflexões foram comparadas ao padrão da cristobalita PDF.
- 2) Cada amostra teve seu pico ajustado à mesma intensidade da cristobalita
- 3) O valor da intensidade do pico da amostra é calculado subtraindo-se da intensidade total o valor do background obtido para o difratograma da amostra no programa JADE 3.0
- 4) A diferença entre o valor do background nas extremidades do pico e o background do difratograma é tomado como valor de referência da amorficidade.

2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo, sendo a principal fonte de alimentos para bilhões de pessoas, sua área de cultivo é de cerca de 1% da superfície da Terra (KUMAR et al., 2015). De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (2015), a produção mundial de arroz está estimada em 742,6 milhões de toneladas.

O arroz, ao ser colhido, deve ser beneficiado para consumo, e neste processo é gerado um resíduo agroindustrial: a casca de arroz. Esse resíduo é uma carapaça dura, bastante volumosa e apresenta um sério problema de acúmulo para as centrais beneficiadoras de arroz (NEVES, 2005). Para se ter ideia da quantidade de volume da casca de arroz, esta representa 20% da massa de arroz colhido, sendo o resíduo agroindustrial que representa um dos maiores volumes de material disposto na natureza (SANTOS, 2006).

A camada externa do grão de arroz, muitas vezes chamado como casca de arroz, gerado pelas indústrias de moagem de arroz, é um subproduto agroindustrial bem conhecido em muitas partes do mundo. (JAMIL et al, 2013)

Segundo Mehta (1992), o arroz contém grandes quantidades de silicatos, principalmente em sua casca, que apresenta em sua composição 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica em base anidra. De acordo com Chindaprasirt et al(2005), a sílica existe em duas formas: a sílica amorfa ou cristalina, dependendo da temperatura e da duração da queima. Sílica amorfa é de forma reativa e adequada para utilização como uma pozolana para substituir parte do cimento Portland. A sílica amorfa é obtida pela queima de casca de arroz à temperatura inferior a 700° C.

A casca de arroz gera um grave problema ambiental no que se refere a seu descarte, principalmente em beneficiadoras que não a utilizam como fonte de energia. Transformar esse material é a forma mais eficaz de reduzir o seu volume pois, ao ser queimada, a casca de arroz tem 80% do seu volume inicial reduzido. Na indústria, geralmente o material em estoque tem o pátio como depósito, sendo carregado pela chuva, gerando entupimento de bueiros, sobreposição em nascentes e outros problemas ao meio ambiente, conforme a Figura 2.4 a seguir.



Figura 2.4– (a)Potencial problema ambiental devido a casca de arroz sendo carreada pela água da chuva; (b) depósito de casca de arroz na Indústria

Por ser um resíduo bastante duro e possuir altas fibrosidade e abrasividade, a casca de arroz não tem valor comercial; no descarte, sua deposição ocupa grandes áreas e, por sua lenta biodeterioração, permanece inalterada por muito tempo. Para diminuir estes grandes volumes de deposição, a casca de arroz é utilizada como fonte de energia por meio do processo de queima. A partir dessa ação, é produzida a cinza de casca de arroz que, devido à presença de elevado percentual de sílica (SiO_2) na sua constituição, pode ter vários empregos (POUEY, 2006).

Atualmente, as empresas beneficiadoras de arroz consomem grande parte da casca para gerar energia. Porém, a destinação ambientalmente correta para a cinza nem sempre é seguida, sendo na maioria das vezes depositadas em terrenos baldios ou lançadas em curso d'água, ocasionando poluição e contaminação dos mananciais (OLIVEIRA, 2007). De acordo com (KUMAR et al., 2015) após a queima da casca de arroz, a cinza torna-se um grande problema ambiental, pois sua eliminação é muito difícil, sendo necessária uma atenção da comunidade científica quanto à sua correta reutilização e/ou eliminação.

Desta forma, é importante destinar corretamente a CCA produzida, sendo o não aproveitamento desse material inaceitável pela sociedade (Prudêncio, 2003). Assim, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de utilizar a CCA em diversas indústrias, principalmente na construção civil (OLIVEIRA, 2007). No Brasil podem ser destacados os trabalhos de Isaia (1995), Silveira (1996), Rêgo (2001, 2004), Rêgo et al. (2014, 2015), Della (2001), Cordeiro et al. (2006, 2009, 2011), entre outros.

Diversos pesquisadores como Metha e Pitt (1977), Dass (1984), Cook (1986), Sugita et al. (1993), Isaia (1995), Metha e Monteiro (2014), Zerbino et al. (2011), Cordeiro et al. (2012), Rêgo et al. (2015), entre outros, tem demonstrado que a CCA quando queimada de maneira controlada apresenta estrutura amorfa e alta atividade pozolânica, apresentando propriedades semelhantes à da sílica ativa.

Conforme demonstrado por diversos autores, a cinza de casca de arroz tem forte influência pelas condições de queima, grau de moagem e também sua composição química (quantidade de SiO₂) (RÊGO, 2004). Estes fatores determinam se o material proveniente da queima da casca de arroz será uma cinza residual (quando possui baixo teor de material amorfo, resultado de uma queima sem controle da temperatura) ou uma cinza amorfa (quando possui alto teor de material amorfo, proveniente de uma queima controlada). A Figura 2.5 demonstra a modificação de alguns compostos a partir da temperatura de calcinação

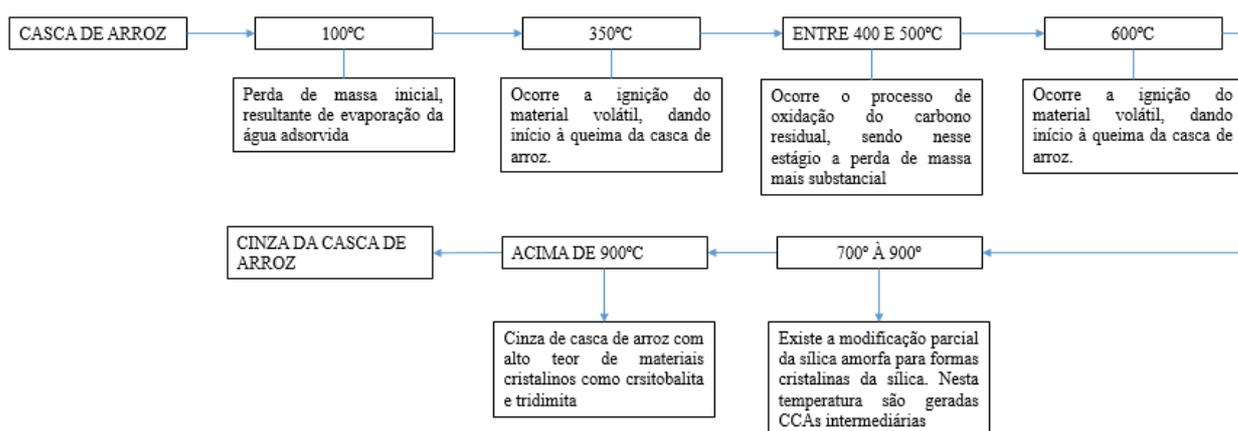


Figura 2.5 – Modificação da casca de arroz em função da temperatura de calcinação.

A Tabela 2.5 demonstra, de forma reduzida, o efeito das condições de queima nas propriedades de algumas amostras de CCA. O carbono presente na cinza pode ser removido por oxidação por que está fixado à sílica, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2.5 – Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA(POUEY, 2006b)

| Condições de queima (°C/tempo) | Ambiente de combustão | Propriedades da CCA | |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| | | Estrutura da sílica | área superficial (m ² /g) |
| 500-600 / 1 min | Moderada Oxidação | Amorfa | 122 |
| 500-600/30 min | Moderada Oxidação | Amorfa | 97 |
| 500-600/2 horas | Moderada Oxidação | Amorfa | 76 |
| 700-800/15 min | Moderada Oxidação | Amorfa | 42 |
| 700-800/15 min | Alta oxidação | cristalina parcial | 10 - 6 |
| > 800/ >1 h | Alta oxidação | cristalina | < 5 |

No processo de queima da cinza, a fixação da temperatura tem como objetivo principal a manutenção da sílica em seu estado amorfo, visto que na forma cristalina, além de ser prejudicial à saúde humana, apresenta elementos tais como a cristobalita e a tridimita, que tornam a sílica não reativa.

Rêgo et al.(2015) mostram que grande parte da CCA é produzida sem nenhum tipo de controle do processo de queima (CCA Residual), sendo, dessa forma, considerado um resíduo da produção. Através do acúmulo desse material, são gerados vários depósitos que se tornam um grande problema ambiental. Isto torna muito importante o estudo da CCA residual que tem baixo teor de carbono e alto teor de sílica amorfa. A diferença entre a CCA residual e a CCA produzida com controle do processo de queima é a diminuição do teor de sílica amorfa na CCA residual. (CORDEIRO et al., 2011; XU; LO; MENON, 2012, RÊGO 2015).

Segundo Malhotra e Mehta (1996), os benefícios da adição de pozolanas ao concreto dividem-se em três categorias:

Tecnológicos: melhoria na trabalhabilidade ou menor necessidade de água para o mesmo valor de abatimento do concreto, aumento da durabilidade e melhoria das propriedades mecânicas.

Econômicos: o uso de pozolanas leva à diminuição do consumo de cimento, além de contribuir para a redução do consumo de energia elétrica dispensada na produção do cimento. O fato de serem usadas, em grande parte, pozolanas derivadas de processos industriais, resulta em pouco ou nenhum custo adicional para o uso desse material no concreto.

Ecológicos: diminuição da agressão ao meio ambiente por destinação incorreta de materiais resultantes de processos industriais.

Cordeiro et al (2008), enumera algumas das vantagens do uso de CCA reativa como material complementar ao cimento, quais sejam:

- a) Pode conduzir a uma redução das emissões de dióxido de carbono causadas pela produção de cimento;
- b) Pode melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto;
- c) Além disso, a substituição de cimento por CCA tem outra vantagem ambiental: o carbono restante nas cinzas, o que pode ser libertado para a atmosfera durante um longo período de armazenamento, é aprisionado no concreto.

De acordo com Cordeiro et al (2011), além destas vantagens, substituição de cimento Portland com subprodutos pode causar consideráveis benefícios ambientais através de: (i) destinação adequada do subprodutos; (ii) redução do consumo de matérias-primas naturais (Isto é, pedra calcária e argila); (iii) redução no consumo de energia; (iv) a redução das emissões de gases de efeito estufa. Hoje em dia, o último ponto é particularmente importante, considerando que cerca de 5% antropogênica de dióxido de carbono global (CO₂) são gerados durante a produção de cimento Portland.

A Cinza de Casca de Arroz (CCA) é o material resultante da queima da casca de arroz, quer seja para a produção de energia calorífica, como fonte de energia, ou ainda para obtenção de sílica com alto teor de pureza. Depois da combustão, 20% da massa da casca de arroz é convertida em CCA (SANTOS, 2006). O potencial de geração de CCA mundial é de 29,7 milhões de toneladas. A Tabela 2.6 mostra a produção nacional e por região do arroz, da casca de arroz e da CCA.

Tabela 2.6 - Produção Nacional de Arroz (IBGE,2015) adaptado

| Produtos Agrícolas | Brasil | Norte | Nordeste | Sudeste | Sul | Centro-Oeste |
|---------------------------------------|---------------|--------------|-----------------|----------------|-------------|---------------------|
| Produção de arroz em casca | 12.546.122,0 | 941.467,0 | 886.212,0 | 71.638,0 | 9.874.000,0 | 772.805,0 |
| Produção de Casca de arroz | 2.509.224,4 | 188.293,4 | 177.242,4 | 14.327,6 | 1.974.800,0 | 154.561,0 |
| Potencial para produção de CCA | 501.844,9 | 376.58,7 | 35.448,5 | 2.865,5 | 394.960,0 | 30.912,2 |

Duarte (2008) em seu estudo com argamassas compostas com CCAs afirmou que a resistência à compressão é o resultado da menor porosidade, maior quantidade e maior dimensão dos cristais hidratados formados e também do efeito filler, que por sua vez também diminui a porosidade.

Della et al., (2005) utilizou CCA residual e as submeteu a um novo ciclo térmico. As amostras foram submetidas a tempos e temperaturas diferentes, sendo as temperaturas variando entre 400 à 700°C e com tempos de calcinação variando entre 1, 3 e 6 horas. Pode-se observar nos resultados que a CCA residual tem alto potencial de sílica amorfa, mesmo após novo ciclo térmico. É evidenciado o crescimento na quantidade de sílica amorfa e redução na perda ao fogo, em relação à amostra de referência (CCA1). Também é interessante demonstrar os resultados obtidos entre as amostras calcinada a 400°C e por 1 hora (amostra 4/1) e a amostra que foi calcinada à temperatura de 700°C por 6 horas (amostra 7/6). Neste caso houve um crescimento de 5,2% na quantidade de sílica amorfa e redução de 5,2% no ensaio de perda ao fogo. Outro resultado importante, foi o aumento da superfície específica de algumas amostras com o aumento no tempo de moagem, de 54 para 81m²/g. Seus resultados são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Resultados de fluorescência de Raio-X, adaptado de Della et. al,2005

| Amostras | Composição em óxidos (% em massa) | | | | | | | | | | |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|------------------|------|-------------------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | TiO ₂ | MgO | P ₂ O ₃ | PF* |
| CCA1 | 72,10 | 0,30 | 0,15 | 0,43 | 0,05 | 0,72 | 0,15 | 0,05 | 0,70 | 0,06 | 24,30 |
| CCA4/1 | 89,75 | 0,68 | 0,21 | 0,50 | 0,16 | 0,92 | 0,15 | 0,01 | 0,86 | 0,71 | 6,05 |
| CCA4/3 | 93,10 | 0,42 | 0,24 | 0,53 | 0,19 | 0,95 | 0,16 | 0,01 | 0,90 | 0,74 | 2,67 |
| CCA4/6 | 93,21 | 0,41 | 0,25 | 0,52 | 0,19 | 0,96 | 0,16 | 0,01 | 0,87 | 0,77 | 2,63 |
| CCA5/1 | 93,83 | 0,39 | 0,26 | 0,52 | 0,21 | 0,94 | 0,15 | 0,01 | 0,88 | 0,75 | 2,06 |
| CCA5/3 | 93,97 | 0,39 | 0,25 | 0,51 | 0,14 | 0,95 | 0,15 | 0,01 | 0,89 | 0,72 | 1,92 |
| CCA5/6 | 93,95 | 0,45 | 0,26 | 0,53 | 0,20 | 0,94 | 0,15 | 0,01 | 0,89 | 0,72 | 1,92 |
| CCA6/1 | 94,09 | 0,38 | 0,26 | 0,52 | 0,17 | 0,94 | 0,16 | 0,01 | 0,85 | 0,77 | 1,82 |
| CCA6/3 | 94,47 | 0,37 | 0,26 | 0,53 | 0,17 | 0,95 | 0,16 | 0,01 | 0,84 | 0,75 | 1,50 |
| CCA6/6 | 94,54 | 0,42 | 0,25 | 0,54 | 0,21 | 0,94 | 0,16 | 0,01 | 0,88 | 0,73 | 1,38 |
| CCA7/1 | 94,58 | 0,55 | 0,28 | 0,58 | 0,24 | 0,96 | 0,17 | 0,02 | 0,88 | 0,73 | 1,05 |
| CCA7/3 | 94,67 | 0,41 | 0,26 | 0,54 | 0,25 | 0,95 | 0,17 | 0,02 | 0,91 | 0,81 | 0,97 |
| CCA7/6 | 94,95 | 0,39 | 0,26 | 0,54 | 0,54 | 0,94 | 0,16 | 0,02 | 0,90 | 0,74 | 0,85 |

Como o objetivo de entender melhor o comportamento da CCA residual, alguns pesquisadores tem comparado uma cinza residual com baixo teor de sílica amorfa com amostras com alto teor de cinza amorfa (SENSALE, 2010, RÊGO et al. 2004, RÊGO et al 2015).

Rêgo et. al. (2015) selecionou, entre dez CCAs residuais de industrias no Brasil, duas amostras de CCA, uma com grande quantidade de sílica amorfa e outra com baixa quantidade de sílica amorfa, conforme Figura 2.6:

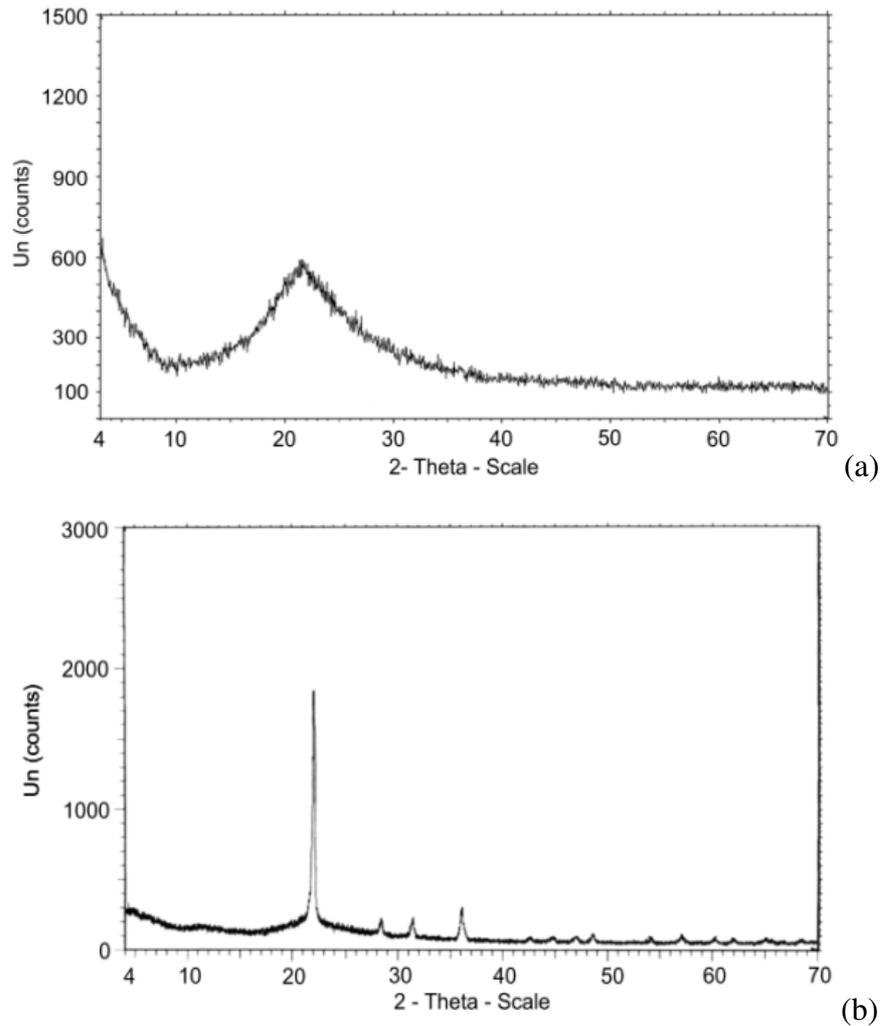


Figura 2.6-Difratograma de Raio-X: (a) amostra com alto teor de sílica amorfa, (b) amostra com baixo teor de sílica amorfa. (Rêgo,2015)

As amostras no difratograma apresentam características distintas quanto ao teor de sílica amorfa. Enquanto a CCA (a) não apresenta picos acentuados e sua intensidade é de cerca de 600, a CCA (b) apresenta picos bem definidos com intensidades muito maiores (por volta de 2000). O difratograma apresenta picos para materiais cristalinos, sendo a Figura (a) uma amostra com alto teor de sílica amorfa e a amostra (b) uma amostra com baixo teor de sílica amorfa.

Pesquisadores demonstraram que a estrutura de sílica amorfa presente é afetada pela temperatura de calcinação. Isso é associado à perda da quantidade de sílica amorfa da CCA pela diminuição de sua porosidade e aumento da cristalização com o aumento da temperatura.

A cinza da casca de arroz, quando finamente dividida para utilização como adição mineral ao cimento, traz benefícios aos concretos e argamassas tanto em aspectos relacionados com a sua resistência mecânica, quanto relacionados com a durabilidade das estruturas de concreto (RÊGO, 2001).

De acordo com Cordeiro (2009), a moagem é um processo de cominuição de materiais que tem por objetivo reduzir o tamanho das partículas. É necessária em materiais cimentícios e na maior parte das adições minerais, uma vez que acelera as reações químicas, cujas taxas são diretamente proporcionais à superfície específica do material.

A estrutura da sílica é afetada pela temperatura de calcinação, bem como pela moagem que é submetida a CCA. Essas transformações estruturais, conseqüentemente, irão influenciar a reatividade ou capacidade de reatividade da CCA (RÊGO, 2004).

O grau de moagem é um fator importante, pois modifica propriedades físicas da cinza da casca de arroz, como a superfície específica e finura. A moagem tem o objetivo de reduzir o tamanho das partículas das cinzas, pois a granulometria influencia na reatividade da pozolana e também no efeito fíller, ou seja, ocupando os espaços vazios, quando adicionadas aos cimentos, argamassas e concretos.

A Tabela 2.7 faz uma comparação entre o diâmetro médio das partículas e o tempo de moagem, abordando alguns autores e seus trabalhos:

Tabela 2.7-Comparação entre o diâmetro médio das partículas e o tempo de moagem. (Calheiro, 2013)

| Autores | Aplicação | Tipo de moinho | Tempo de Moagem | Diametro médio (µm) | Resultados |
|--|---|--|-----------------|---------------------|--|
| Possan; Venquiaruto e Dal Molin (2007) | Uso da CCA no concreto | Moinho de Bolas | 1h | 11,25 | Com vistas à durabilidade, a CCA moída por 1h pode ser utilizada em ambiente urbano e quando moída a 4h pode ser utilizada em meios mais agressivos. |
| | | | 4h | 9,45 | |
| Tashima; Silva; Akasaki e Barbosa (2005) | Uso da CCA no concreto | Moinho de Bolas | 30min | 12 | Ganho de resistência à compressão em todas as porcentagens estudadas. |
| Kieling; Moraes e Brehm (2009) | Uso da CCA para a remoção de cromo hexavalente | Moinho excêntrico modelo CB2-T (Piriquito) | 2h | 5,83 | As amostras moídas apresentaram maior eficiência de adsorção do cromo hexavalente. |
| Pouey (2006) | Emprego de CCA na confecção de cimentos Portland composto e/ou pozolânico | Moinho de bolas | 1h | 14,09 | CCA tem potencial para serem empregadas na produção de cimentos, tanto aquelas menos cristalinas, quanto as mais cristalinas. |
| | | | 2h | 9,82 | |
| | | | 3h | 16,53 | |
| Ferro, Silva e Wiebeck (2007) | CCA como carga em poliamida 6 e 6.6 | - | - | 4 | A CCA é uma alternativa viável para a substituição do talco como carga. |

A moagem é um fator importante quanto a pozolanicidade das amostras. A figura 2.7 demonstra diferentes amostras sujeitas a vários tempos de moagem (8-240 minutos), e, conforme esperado pelo autor, houve uma redução significativa no D50 (diâmetro médio) das amostras. Isso ficou mais evidenciado quando comparadas com a amostra de referência (CORDEIRO et al., 2011).

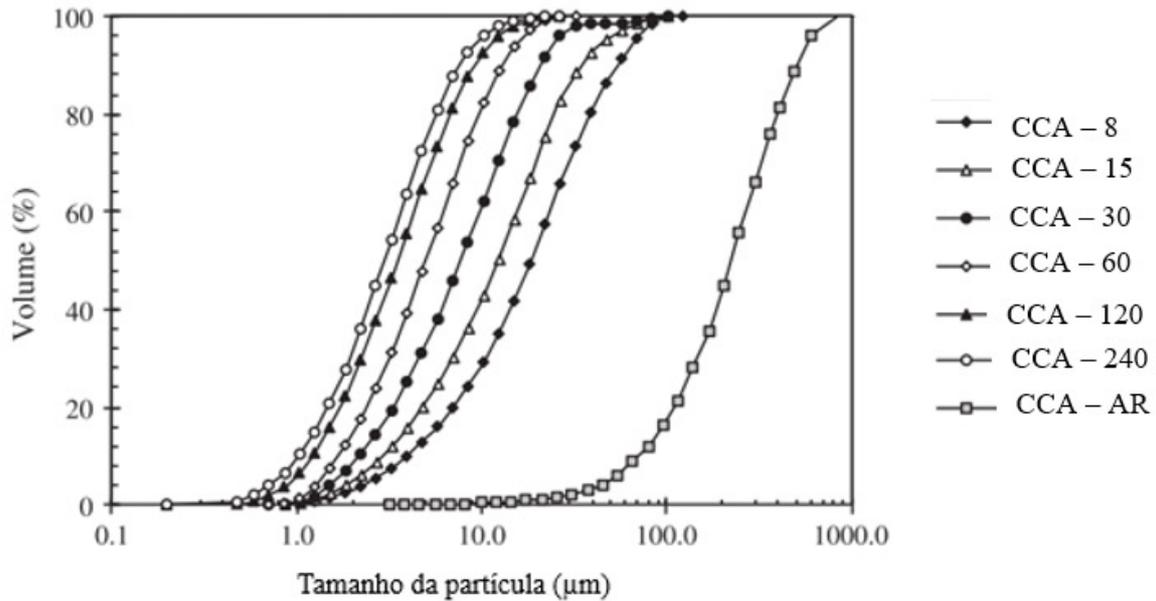


Figura 2.7 -Influência dos tempos de moagem na granulometria das diferentes amostras(CORDEIRO et al., 2011)

Na Figura 2.8 é mostrada a influência da moagem na superfície específica das amostras, sendo comparados dois ensaios, BET e Blaine. Eles mostram que, quanto mais fino tornaram-se as amostras com a moagem, as áreas superficiais específicas pelo ensaio de BET não aumentaram proporcionalmente, como aconteceu com o ensaio de Blaine. Segundo Cordeiro (2011), mesmo com tempos maiores de moagem, as amostras não apresentaram diferenças tão significativas no ensaio de BET, o que sugere que exista uma independência entre o D50 (diâmetro médio) e a área superficial BET para amostras de CCA. Desta forma, o pesquisador indica que o comportamento das CCA não é similar ao comportamento de materiais monolíticos, pois o aumento da moagem não irá gerar mais superfície específica no material. Neste caso, a ação da moagem quebra paredes de sílica frágeis dentro da microestrutura de CCA residual, resultando no colapso de poros, que podem ser preenchidos por partículas de tamanho bastante reduzido ou até frações de grãos maiores, o que pode resultar na diminuição da área de superfície específica.

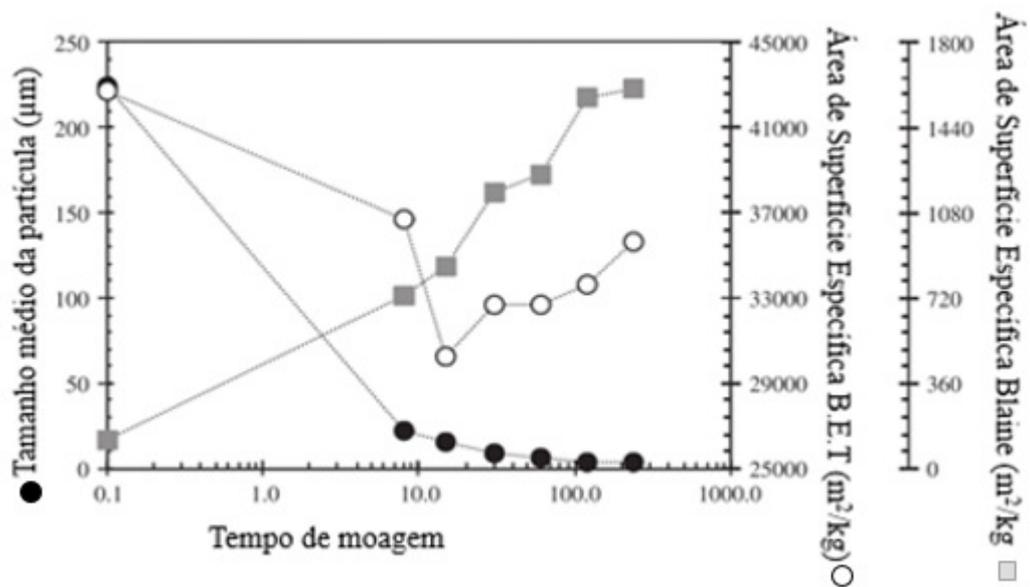
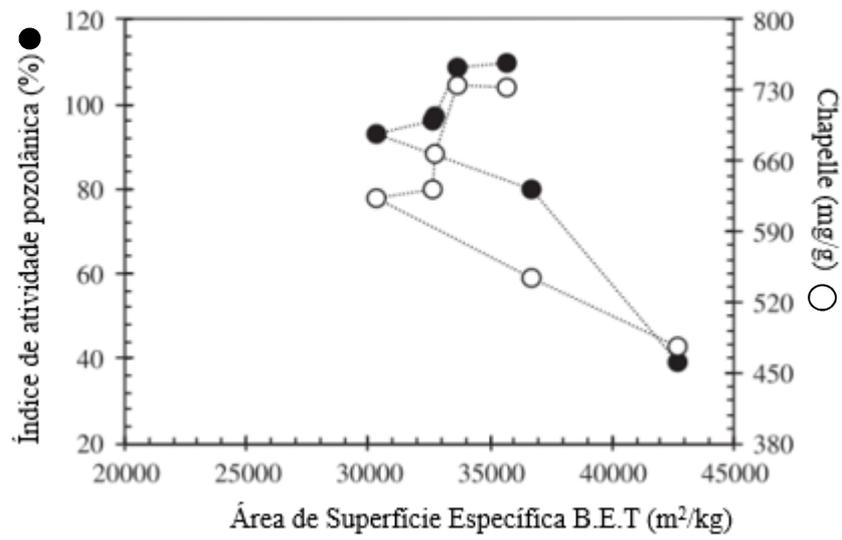
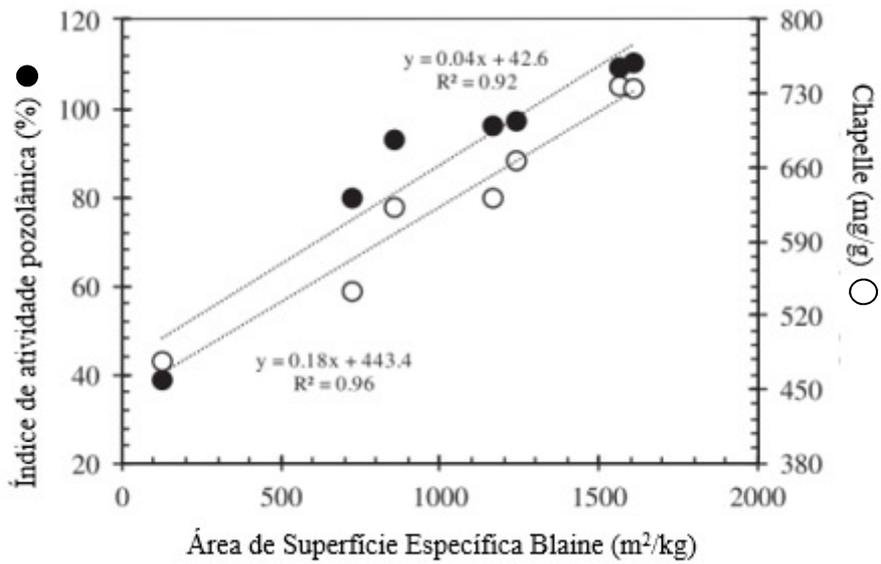


Figura 2.8- Variação do tamanho médio do grão (D50) e a superfície específica Blaine e B.E.T após a moagem (CORDEIRO et al., 2011).

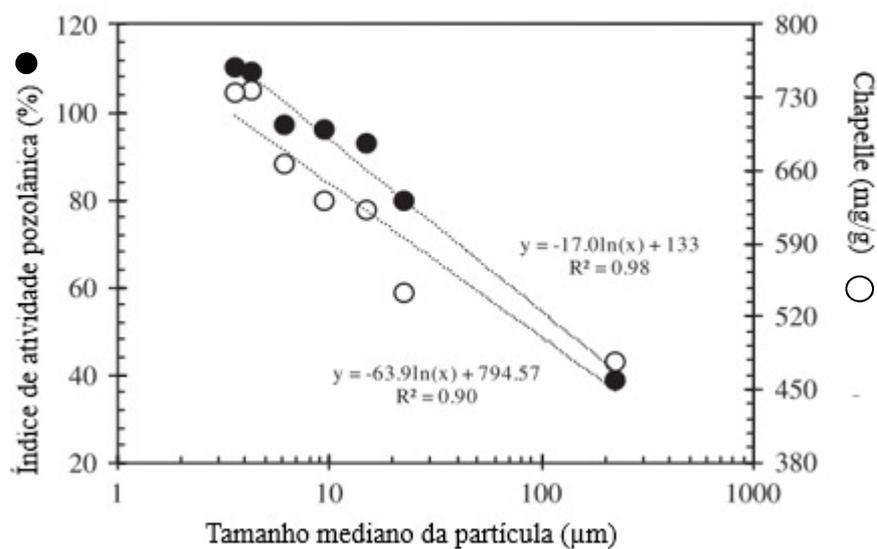
A figura 2.9 apresenta algumas correlações entre ensaios executados por Cordeiro (2011) em CCA residual. A figura 2.6 (a) mostra a relação entre atividade pozolânica e o ensaio de superfície específica B.E.T. Neste caso o índice de atividade pozolânica ou o Chapelle não é necessariamente maior para as amostras com superfície específica BET maior. Estes resultados indicam que a atividade pozolânica está associada principalmente com a sua área de superfície específica externa. Na verdade, essa correlação não é bem representada pela morfologia das amostras de CCA, que apresentam sua área específica fortemente influenciadas pela sua porosidade interna. Por outro lado, quando a atividade pozolânica é comparada com o tamanho do grão, existe uma boa correlação com sua superfície específica Blaine, como demonstra a figura 2.6 (b). Assim o índice de atividade pozolânica e Chapelle aumentam linearmente a medida que o diâmetro médio dos grãos aumentam. Estes resultados indicam a influência do tamanho de partícula sobre a atividade pozolânica das CCAs.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9- (a) Relação entre atividade pozolânica e superfície específica BET, (b) Relação entre atividade pozolânica e superfície específica Blaine, (c) Relação entre atividade pozolânica e tamanho médio do grão (CORDEIRO et al., 2009)

A figura 2.10 mostra uma fraca relação entre a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixado por grama, avaliado pelo método de Chapelle em relação a CCA A (rice huskash – RHA), em relação ao diâmetro médio dos grãos da amostra. Já no caso da CCA B, amostra com baixo teor de sílica amorfa, essa relação é forte. Como demonstrado por Rêgo (2015) o tamanho médio da partícula justifica esta mudança, pois há um aumento na área de superfície externa da CCA residual com a diminuição do tamanho da partícula. Mostrando assim que o tamanho do grão exerce uma grande influência sobre o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

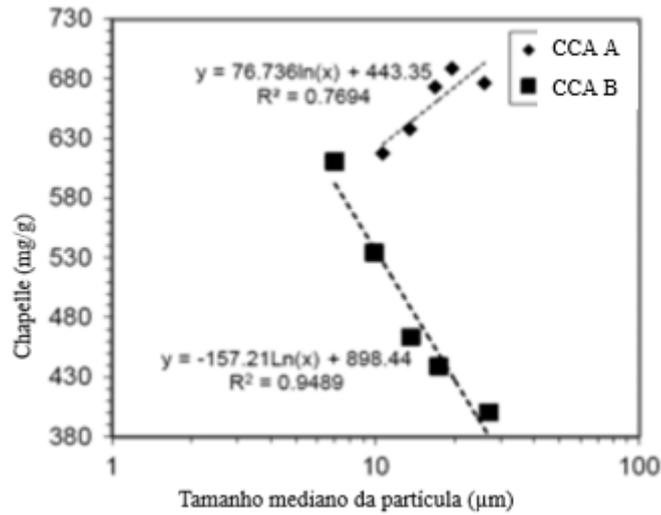


Figura 2.10- Correlação entre Ca(OH)_2 consumido e o diâmetro médio da CCA A e CCA B (RÊGO et al., 2015)

A figura 2.11 demonstra o refinamento dos poros, quando a CCA utilizada na pasta de cimento, a porosidade total aumentou para as amostras com pozolana entretanto o diâmetro dos poros reduziu drasticamente. Isso se deve ao fato do consumo de Ca(OH)_2 pelas reações pozolânicas, e conseqüentemente pela formação de C-S-H nos poros devido aos produtos de hidratação.

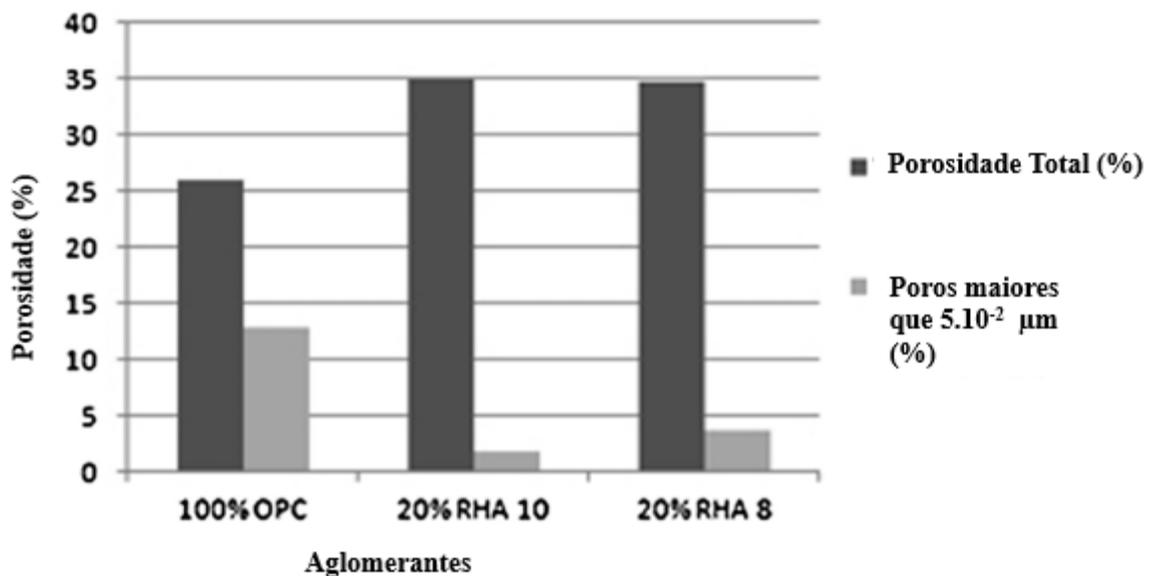


Figura 2.11- Porosidade total das amostras e porosidade de poros menores que $5.10^{-2} \mu\text{m}$ (%) em pastas com 91 dias de hidratação (RÊGO et al., 2015)

O processo de calcinação da casca de arroz tem muita influência na quantidade de sílica amorfa presente nas amostras de CCA. O processo de queima, assim como o equipamento onde a casca é queimada é determinante na formação de CCA com diferentes teores de sílica amorfa.

Gobbo(2009) realizou diversos ensaios e constatou um aumento gradativo nas proporções de cristobalita, em relação ao aumento da temperatura. Amostras produzidas entre 800° e 1100°C apresentaram também picos de tridimita. Assim sendo, temperaturas mais baixas de calcinação produzem amostras amorfas apresentando quartzo- β , fase amorfa dos polimorfismos da sílica presente nas amostras de CCA.

Para esta pesquisa foram adotadas temperaturas de queima, depois do estudo piloto, que não excediam 6% de perda ao fogo e também que demonstraram com os difratogramas as características desejadas. As temperaturas selecionadas foram 600°C, 900°C, 1100°C.

Rêgo et al. (2004) estudou amostras que apresentavam diferentes teores de sílica, um com baixo e outra com alto teor de sílica. Um dos objetivos desta pesquisa é buscar um teor de sílica intermediário.

A sílica é um composto químico formado por oxigênio e silício. Entre as classes de minerais, os silicatos é a de maior importância, pois constitui mais de 90% da crosta terrestre (CORDEIRO, 2009). Com relação à cinza de casca de arroz, os teores de sílica apresentam valores que variam de 90 a 95%, de acordo com o seu processo de queima (temperatura e tempo de queima).

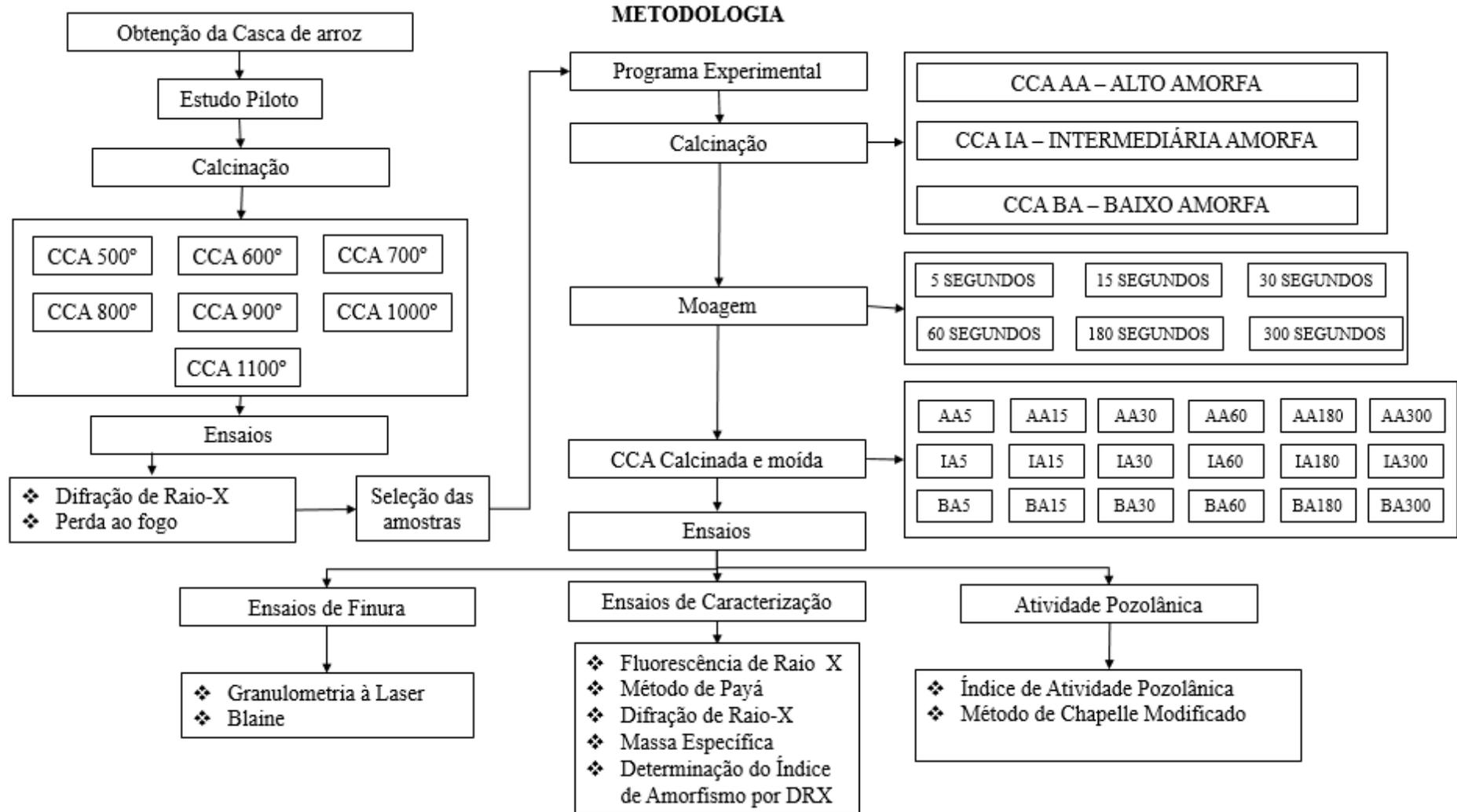
3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as etapas seguidas para alcançar os objetivos neste trabalho. A metodologia contempla a obtenção da casca de arroz, o estudo piloto realizado e os ensaios que foram feitos no programa experimental.

3.1 FLUXOGRAMA DE TRABALHO

A realização dos ensaios seguiu o fluxograma de trabalho abaixo.

Figura 3.1 - Fluxograma do trabalho realizado



3.2 OBTENÇÃO DA CCA

A casca de arroz utilizada nesta pesquisa foi obtida na região de Formosa-GO, derivada do beneficiamento de arroz com casca produzido na região e destinado à empresa Super limitada que atende o mercado varejista da região, com arroz tipo 1, embalados em pacotes de cinco quilos, já prontos para o consumo. No beneficiamento do arroz, a indústria produz vários sub-produtos que são comercializados com diversos fins. Um destes produtos é a casca de arroz. Para esta pesquisa foram coletados aproximadamente 150 kg de casca de arroz, a fim de obter uma boa amostragem. Destes 150 kg de casca foram coletados aproximadamente 15 kg e transformados em CCA. A Figura 3.2 mostra o volume coletado.



Figura 3.2 – “Big-Bag” de casca de arroz utilizado na pesquisa

3.3 ESTUDO PILOTO

Para este trabalho foi realizado um estudo piloto, que teve como objetivo determinar as temperaturas de calcinação que serão utilizadas no restante dessa dissertação de mestrado.

De acordo Hanafi e Ibrahim (1980), as amostras de CCA apresentam diferentes teores de sílica amorfa em função da sua temperatura de calcinação. Assim, no estudo piloto, foram escolhidas sete temperaturas de calcinação para obter amostras de CCAs com diferentes teores de sílica amorfa. Estas amostras devem apresentar também perda ao fogo compatível com a norma ABNT NBR 12653:2015, que estipula a quantidade máxima de 6%.

De acordo com os requisitos pré- estabelecidos, quantidade de sílica amorfa e perda ao fogo, para o estudo piloto, as seguintes temperaturas de calcinação: 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. Segundo CORDEIRO et al.,(2011) a CCA tem grande quantidade de material amorfo quando calcinada em temperaturas abaixo de 800° C. Desta forma, no estudo piloto foram buscadas: três amostras, com alto teor de sílica amorfa (AA), intermediário teor de sílica amorfa (IA) e baixo teor de sílica amorfa (BA) respectivamente.

3.4 CALCINAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

As amostras foram calcinadas em um forno tipo Mufla, localizado no Laboratório de Estruturas e Materiais (LEM) da Universidade de Brasília (UnB). Ressalta-se que a casca de arroz não teve nenhum tipo de preparo inicial, estando no mesmo estado que foi recolhida na indústria. O processo de queima e resfriamento foi executado da seguinte forma: aproximadamente 100g de casca de arroz foram colocadas na Mufla em temperatura ambiente e logo após as amostras foram aquecidas a uma taxa de 20° C a cada cinco minutos e, quando alcançada a temperatura desejada, foram mantidas em temperatura constante por duas horas sendo em seguida, sem nenhum controle de resfriamento, deixadas na mufla até atingir a temperatura ambiente, geralmente após 24 horas. Ao final deste processo são produzidas aproximadamente 20g de CCA.

Devido às altas temperaturas de queima que foram submetidas, as amostras foram calcinadas em capsulas de secagem de porcelana, que suportam temperaturas de trabalho de até 1200°. A utilização das capsulas de secagem foi importante para evitar contaminação da amostra com o refratário da mufla. Após todo o processo de queima/resfriamento acima descrito, as amostras calcinadas, de cada temperatura escolhida, foram misturadas em um recipiente de forma a se obter uma amostra homogênea.

Estas amostras foram encaminhadas para ensaios onde foram detectados o grau de cristalinidade e também ensaios de caracterização de perda ao fogo.

3.4.1 ENSAIOS REALIZADOS NAS CCAs CALCINADAS

3.4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de Difração de Raios-X, executados no estudo piloto, foram realizados no Laboratório de Geologia da UnB. Essa técnica permite analisar qualitativamente as fases cristalinas do material ensaiado. Materiais amorfos não apresentam picos no difratograma, ou seja, quanto menos picos o material apresentar, maior seu potencial reativo.

As amostras foram preparadas para este ensaio da seguinte maneira: Depois de homogeneizadas tiveram sua granulometria reduzida em um almofariz utilizando mão de Gal, para apresentar quantidade significativa de material com granulometria menor do que 0,074 mm. A Figura 3.3 mostra o processo de preparação das amostras.



Figura 3.3 – (a) Equipamento utilizado na preparação de amostras; (b) Amostra no almofariz antes de ser moída; (c) Amostra já moída; (d) Amostra com granulometria inferior à 0,074 mm.

O equipamento de difração de raio-x utilizado foi Geigeflex T / Max RIGAKU, difratômetro do laboratório de Difração de raio-x do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília operando com um tubo de cobre e um filtro de níquel a 40 KV e 20 mA. Sua varredura variou de 2° a 70° velocidade em 5° por minuto.

Os difratogramas do ensaio piloto estão no capítulo de resultados e discussão.

3.4.1.2 PERDA AO FOGO

O ensaio de perda ao fogo, foi realizado de acordo com a norma ABNT NM 18:2012 – Cimento Portland – Determinação de perda ao fogo, que determina a quantidade de material orgânico presente na amostra e, apesar de ser destinado à amostras de cimento, foi utilizado para a determinação das amostras de CCA do estudo piloto.

Este ensaio foi realizado no LEM da UnB, onde foi realizado o seguinte procedimento: a amostra inicial tem massa mínima de 1 g, determinada através de balança com precisão de 0,0001 g. Após ser pesada, foi levada ao forno tipo Mufla, onde foi aquecida a uma taxa de 20° C a cada 5 minutos até atingir a temperatura entre 900° e 1000° C, permanecendo em temperatura constante por, no mínimo, 50 min. Depois de calcinada, foi retirada da Mufla e colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, para então ser pesada.

A perda ao fogo é determinada pela equação 3.1:

Eq. 3.1

$$PF = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

Onde:

PF = perda ao fogo;

m_1 = massa inicial da amostra mais a massa do cadinho expressa em gramas,

m_2 = massa final da amostra mais a massa do cadinho expressa em gramas,

m = massa inicial da amostra expressa em gramas.

Para este ensaio as amostras foram preparadas no almofariz e mão de gral, conforme descrito para o ensaio de Difração de raio-X, no entanto sem passagem pela peneira de abertura 0,074 mm. A Figura 3.4 mostra os equipamentos utilizados no ensaio de perda ao fogo.



Figura 3.4 – (a) Pesagem das amostras; (b) Amostras na mufla para calcinação.

Os resultados de ensaio de perda ao fogo foram determinantes na escolha das amostras utilizadas na pesquisa. Os resultados do ensaio de perda ao fogo estão no capítulo de resultados e discussão.

3.4.2 SELEÇÃO DAS CCAS PARA O RESTANTE DA PESQUISA

De acordo com os dados obtidos no estudo piloto e de acordo com os critérios de seleção pré-estabelecidos, por norma ou por pesquisas anteriores, foram escolhidas as temperaturas

de calcinação. Levando-se em consideração os difratogramas e a quantidade de perda ao fogo de cada amostra, chegou-se a três CCAs com diferentes teores de sílica amorfa:

- a) CCA AA - Alto teor de sílica amorfa;
- b) CCA IA - Teor intermediário de sílica amorfa;
- c) CCA BA - Baixo teor de sílica amorfa.

3.5 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Após o estudo piloto, que definiu as amostras, foi realizado um programa experimental. Nesta parte da pesquisa foram investigados a finura das amostras por meio de ensaios de granulometria à laser e superfície específica, ensaios de caracterização e ensaios de atividade pozolânica das amostras.

3.5.1 CALCINAÇÃO E MOAGEM DAS CCAs SELECIONADAS

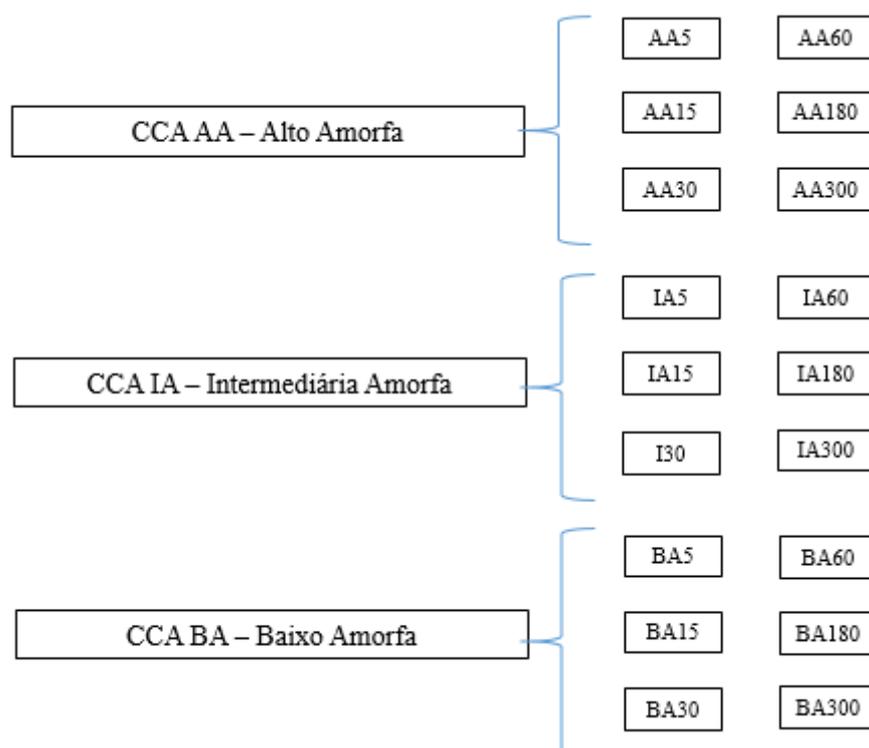
As CCAs, são um material de baixa massa específica, volumoso e altamente poroso (POUEY, 2006a). Para a investigação da viabilidade da produção de CCA é necessário investigar a influência do tamanho do grão e da superfície específica na sua atividade pozolânica(CORDEIRO et al., 2011).

Assim outro processo muito importante no estudo da CCA é a moagem, pois influencia diretamente na granulometria. Para esta pesquisa foram utilizados tempos de moagem diferentes para as amostras escolhidas. Foram seis tempos de moagem para as 3CCAs selecionadas que geraram 18 amostras.

Os tempos de moagem foram escolhidos de forma arbitrária, de modo que seriam modificados de acordo com a eficiência do moinho utilizado, os tempos escolhidos

inicialmente foram: 30 segundos, 60 segundos, 180 segundos e 300 segundos. Após a primeira moagem, por meio de granulometria de raio-x, foi observado que as amostras apresentaram diâmetro médio semelhantes e bastante reduzidos, o que confirmou a eficiência do moinho de panelas. Então foram escolhidos dois outros tempos de moagem, a fim de aumentar o diâmetro médio e conseguir aumentar a faixa granulométrica investigada nesta pesquisa.

A moagem das amostras foi realizada no Laboratório de Geocronologia da UnB em um moinho tipo panelas, utilizando dispositivos revestidos de tungstênio para evitar a contaminação da amostra. As amostras foram moídas em seis tempos de moagem: 5 segundos (5), 15 segundos (15), 30 segundos (30), 60 segundos (60), 180 segundos (180) e 300 segundos (300) e as amostras resultantes são designadas como:



A figura 3.5 mostra a CCA no moinho tipo panelas onde as amostras foram moídas.



Figura 3.5– (a) Equipamento de moinho de panelas; (b) Detalhe do equipamento de moinho de panelas.

3.6 ENSAIOS REALIZADOS NAS CCAs SELECIONADAS

Nesta pesquisa, foram realizados ensaios nas 18 amostras quanto à sua finura, caracterização e atividade pozzolânica. Os ensaios estão descritos abaixo.

3.6.1 ENSAIOS DE FINURA DAS AMOSTRAS DE CCA

Serão executados ensaios para determinação da finura das amostras. Para este estudo, variações na finura são variações do tamanho no grão ou variações na sua superfície específica.

3.6.1.1 GRANULOMETRIA À LASER

O ensaio de granulometria à laser é realizado por meio de refração de luz. Segundo Papini (2003) as partículas de pó causam descontinuidades no fluxo contínuo, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho da partícula. O ensaio é realizado em equipamentos que utilizam diversos algoritmos matemáticos para interpretar os sinais que chegam nos detectores, estrategicamente posicionados. O equipamento conta também

com um ultrassom que juntamente com o defloculante atua dispersando as partículas e evitando a formação de aglomerados de grãos.

Para este ensaio é necessária uma amostra de aproximadamente 10 g, essa quantidade pode variar de acordo com o tipo de amostra a ser ensaiada. O equipamento conta com um software que detecta quando a quantidade de amostra inserida no aparelho é suficiente para a realização da granulometria à laser.

Nesta pesquisa, este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O equipamento utilizado foi um Granulômetro da Marca CILAS 1180 que permite determinar a distribuição granulométrica do material analisado com granulometria variando de 0,04 μ m até 2500 μ m e foi utilizado como meio dispersor água.

3.6.1.2 DETERMINAÇÃO DA FINURA PELO MÉTODO DE PERMEABILIDADE AO AR – MÉTODO DE BLAINE SEGUNDO À ABNT NBR 16372:2015

A superfície específica de alguns materiais está relacionada com a sua finura e de acordo com a norma ANBT NBR 16372:2015 observando o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de material compactado, com dimensões, porosidade e condições climáticas conhecidas. Sob condições normalizadas, a superfície específica do cimento é proporcional ao tempo para o ar fluir entre a camada compactada do material.

O número e a faixa de tamanho dos poros individuais em uma camada específica são determinados pelo tamanho dos grãos do material, que também determina o regime do fluxo de ar através da camada de material compactado.

O ensaio tem outras particularidades que devem ser observadas para a interpretação dos resultados, como por exemplo, não considerar totalmente a porosidade do grão. Este é um dos fatores que explicam a diferença de resultados deste método avaliativo para outros métodos de medição de superfície específica.

O aparelho utilizado para os ensaios foi da marca Solotest e atende todas as dimensões estabelecidas na norma ABNT NBR 16372:2015. Os ensaios desta pesquisa foram realizados no LEM na UnB, utilizando sala com temperatura e umidade controlada.

3.6.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CCA

3.6.2.1 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica real dos sólidos foi determinada por meio do equipamento de pentapicnômetro modelo Pentapyc 5200e da “Quantachrome Instruments” do laboratório de geotecnia da UnB.

O Pentapyc 5200E tem o seguinte protocolo de funcionamento: Podem ser analisadas simultaneamente até cinco amostras, em seguida suas capsulas internas são preenchidas com gás Hélio. Cada uma das amostras é analisada automaticamente e são geradas leituras por cada célula e por cada processo de preenchimento de gás.

3.6.2.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para a caracterização química das amostras, será utilizado o ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). A técnica baseia-se no princípio de que quando o material absorve o raio-X ele fica com seus átomos ionizados, gerando uma radiação fluorescente.

Os raios emitidos no ensaio têm comprimentos de onda conhecidos, sendo possível comparar os materiais ensaiados com amostras padrão e assim estabelecer quantitativamente o teor dos elementos presentes.

O espectrômetro utilizado para os ensaios de fluorescência de raios-x por energia dispersiva utilizado foi o FRX/EDX 720 da Shimadzu no laboratório de Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Esse equipamento possui um tubo de ródio e executou as análises a vácuo.

3.6.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foram executados novos difratogramas de raio-x das amostras, novamente foi utilizado o equipamento de difração de raio-x utilizado foi Geigeflex T / Max RIGAKU, difratômetro do laboratório de Difração de raio-x do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília operando com um tubo de cobre e um filtro de níquel a 40 KV e 20 mA. Sua varredura variou de 2° a 70° velocidade em 5° por minuto. Utilizou-se a mesma metodologia realizada no estudo piloto.

3.6.2.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO POR MEIO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

A determinação do Índice de Amorfismo (IA) por meio do difratograma é um indicativo da porcentagem de sílica amorfa presente nas amostras. A determinação do I.A. é feita por meio de comparação entre os difratogramas das amostras de CCA analisadas e um difratograma padrão de uma amostras de cristobalita.

Foram plotadas curvas no programa CIVILCAD 2016 /AutoDesk a partir dos dados que foram obtidos nos ensaios de DRX. As curvas foram em seguida comparadas com a curva da amostra de Cristobalita.

De acordo com a Prof^a. Dr^a. Edi Mendes Guimarães do Instituto de Geociências da UnB e especialista na Técnica de DRX, a área abaixo das curvas é proporcional à quantidade de material cristalino que há na amostra. A metodologia é semelhante à utilizada por Rêgo (2004).

Para a quantificação no programa CIVILCAD 2016/AutoDesk foi feito um background nas curvas das amostras e logo após foram medidas as suas respectivas áreas.

3.6.2.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA (MÉTODO DE PAYÁ 2001)

O método baseia-se em Payá *et al.* (2001) e consiste em levar a fração de sílica amorfa da pozolana em solução com glicerosilicatos. É feita uma titulação da solução restante com glicerol de hidróxido de bário. É uma solução de titulação que dura em média 30 a 40 minutos, sendo ao final preparada uma solução padrão para comparação das cores finais do ensaio.

Para a execução do ensaio a amostra é colocada em um béquer contendo glicerol e então misturada por 20 minutos. Esse processo é feito para duas quantidades de amostra, a primeira quantidade é entre 10 e 30 miligramas e a segunda é entre 40 e 300 miligramas. Após os vinte minutos de mistura da solução de CCA e glicerol é adicionado aos poucos uma solução de hidróxido de Bário e glicerol à 0,05M.

Cada vez que é adicionada uma certa quantidade da solução de hidróxido de Bário a amostra é novamente misturada e depois são retiradas duas gotas e misturadas com fenolftaleína, onde busca-se o ponto de viragem desta amostra.

O ensaio foi executado no Laboratório de Materiais de Construção do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. As amostras analisadas foram as amostras AA5, AA300, IA5, IA300, BA5, BA300.

As amostras com alto teor de material amorfo mostraram difícil visualização do ponto de viragem do ensaio, assim foram utilizadas para todas as amostras as quantidades mínimas descritas por Payá (2001).

3.6.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

3.6.3.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO FIXADO – MÉTODO DE CHAPELLE MODIFICADO ABNT NBR 15895:2010

O método de determinação do teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado, é um ensaio acelerado, que indica a atividade pozolânica dos materiais. Este método é padronizado pela ABNT NBR 15895:2010 (Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado).

A norma é aplicável a materiais silicosos e sílico-aluminoso, cuja fase amorfa tenha a capacidade de fixar hidróxido de cálcio, tais como, pozolanas naturais, artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim.

Esta técnica é baseada na fixação do CaO pela amostra. Fixar hidróxido de cálcio quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio é um parâmetro para avaliação da atividade pozolânica. Para a execução do ensaio foi mantida uma solução contendo 2g de CaO, 1g de pozolana e 250 g de água a 90°C durante 16 horas, utilizando um agitador mecânico tipo Wagner. Após finalizado o ensaio, é verificado quanto de CaO livre resta na solução, e estima-se a quantidade que foi combinado com a pozolana.

O ensaio de determinação do teor de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle foi feito em todas as CCAs e foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo.

3.6.3.2 SÍLICA ATIVA PARA USO COM CIMENTO PORTLAND EM CONCRETO, ARGAMASSA E PASTA. ABNT NBR 13956:2012 – PARTE 3- DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS 7 DIAS.

Após calcinadas e moídas as amostras de CCA, foi verificada a resistência mecânica por meio do índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias. Nesta pesquisa, foi utilizada a norma ABNT NBR 13956:2012 – 3 que determina o índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias para amostras de sílica ativa, porém a sílica ativa foi substituída pelas CCAs estudadas.

A moldagem, confecção e cura corpos de prova é feita de acordo com a ABNT 7215:1996, onde o índice de desempenho foi obtido de forma análoga à norma ABNT NBR 13956:2010, porém com amostras de CCA no lugar de amostras de sílica ativa. A tabela 3.1 traz a quantidade de material estipulado pela norma para a execução do ensaio.

Tabela 3.1 – Quantidade de material para execução do ensaio, segundo a ABNT NBR 13956-3:2012

| Material | Massa necessária | |
|-------------------------------|------------------|--------------------------|
| | Argamassa A | Argamassa B ^a |
| Cimento CP II-F-32 | 624,0 | 561,6 |
| Cinza de Casca de Arroz - CCA | - | 62,4 |
| Areia Normal ^b | 1872,0 | 1872,0 |
| Água | 300,0 | 300,0 |
| Aditivo Superplastificante | - | c |

^aA sílica ativa e o cimento CP II-F-32 devem ser previamente misturados e homogenizados em recipiente fechado durante 2 min

^b Quatro frações de $(468,0 \pm 0,3)$ g

^c Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A, conforme a ABNT NBR 7215:1996, anexo B. O aditivo deve ser adicionado à água de amassamento diretamente na cuba

Após a cura os corpos de prova foram levados à ruptura foram retificados e rompidos em uma prensa universal de ensaio DL 200 da marca Emic. Os resultados deste ensaio constam no capítulo 4.

4 ANÁLISE DE RESULTADOS

Para o desenvolvimento da dissertação, foi elaborado um estudo piloto com a finalidade de selecionar as amostras que foram utilizadas na etapa seguinte do programa experimental. Os resultados destes ensaios seguem no item 4.1 e foram obtidos a partir de ensaio de Determinação de Perda ao Fogo, conforme a ABNT NM 18:2012, e ensaios de Difração de Raio-X.

Após a análise do estudo piloto, as amostras selecionadas foram calcinadas, moídas e realizaram-se os ensaios do programa experimental. Os resultados foram analisados e foram correlacionadas os parâmetros encontrados nos ensaios.

4.1 RESULTADOS DO ESTUDO PILOTO

O estudo piloto foi iniciado após a obtenção da casca de arroz, conforme explicado na metodologia. As amostras foram calcinadas em temperaturas entre 500° e 1100° e depois foram preparadas com o auxílio de um almofariz e mão de Grall. Foi utilizado o material passante na peneira de malha 0,074 mm (#200).

Foram executados ensaios de Difração de raio-X e também perda ao fogo das amostras de CCA calcinadas à 500°, 600°, 700°, 800°, 900°, 1000° e 1100°C. Estes ensaios foram utilizados com requisitos para a escolha das temperaturas de calcinação.

O primeiro ensaio executado foi de Determinação de Perda ao Fogo (ABNT NM 18:2012), este é um requisito exigido na norma ABNT NBR 12653:2014 - Materiais Pozolânicos, requisitos. A tabela 4.1 demonstra os valores de perda ao fogo das amostras que foram estudadas.

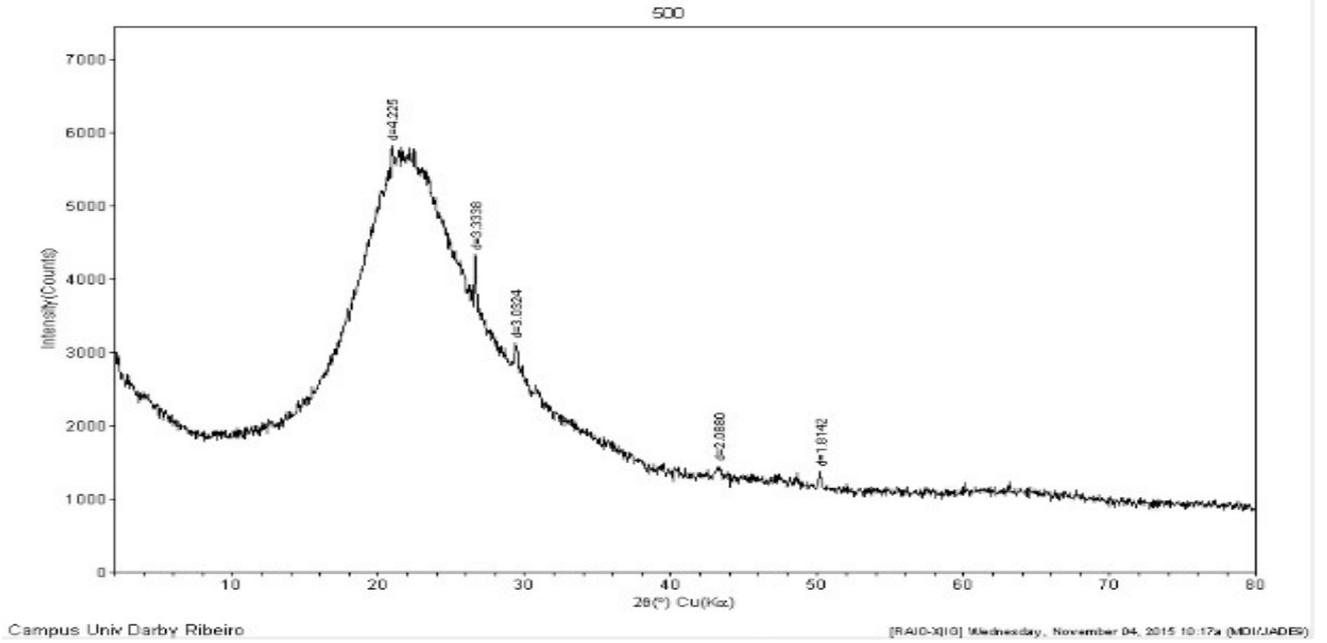
Tabela 4.1 – Valores do ensaio de perda ao fogo, realizado no estudo piloto.

| Determinação de Perda ao Fogo (ABNT NM 18:2012) | | | | | | |
|---|---------|----------------|--------------|--------|--------|-------|
| | C | C+CCA Antes | C+CCA pós | m1 | m2 | % |
| CCA500 | 19,5045 | 20,5856 | 20,4713 | 1,0811 | 0,9668 | 10,6% |
| CCA600 | 19,1955 | 20,1577 | 20,1190 | 0,9622 | 0,9235 | 4,0% |
| CCA700 | 32,1256 | 33,2498 | 33,0834 | 1,1242 | 0,9578 | 14,2% |
| CCA800 | 21,1255 | 22,1950 | 22,1737 | 1,0695 | 1,0482 | 2,0% |
| CCA900 | 13,3250 | 14,6960 | 14,6822 | 1,3710 | 1,3572 | 1,0% |
| CCA1000 | 31,6620 | 33,0310 | 33,0162 | 1,3690 | 1,3542 | 1,1% |
| CCA1100 | 24,5585 | 26,0548 | 26,0465 | 1,4963 | 1,4880 | 0,6% |

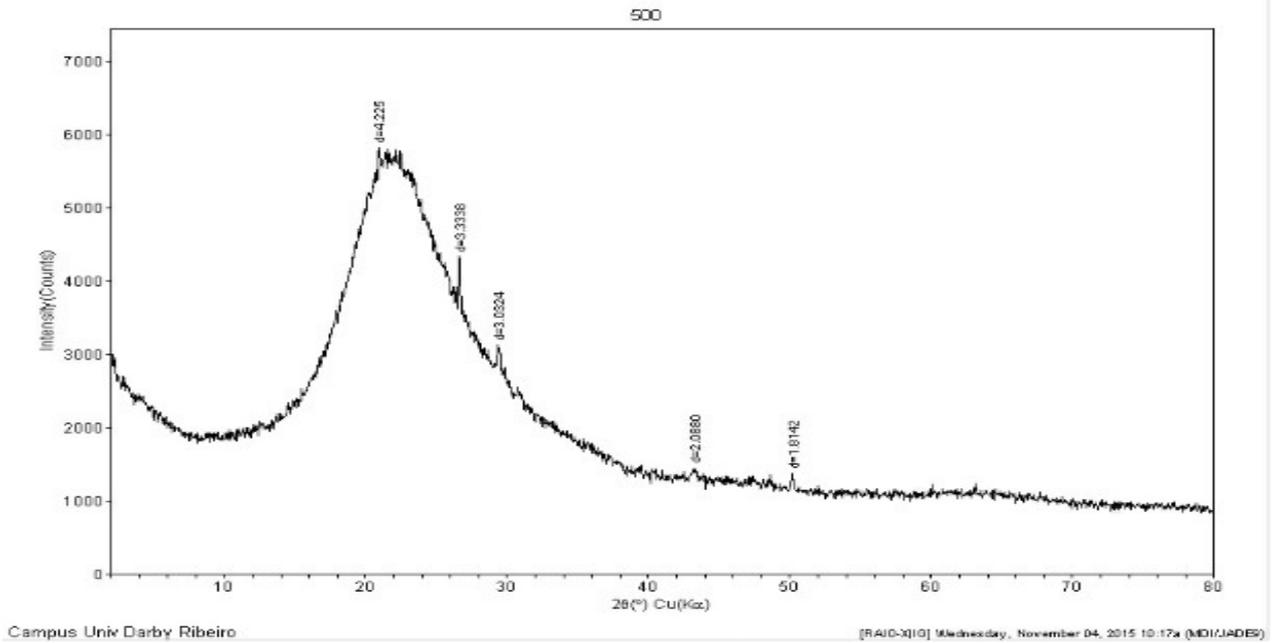
De acordo com o exposto inicialmente, as amostras deveriam apresentar teores menores de 6,0% para serem consideradas como um material pozolânico.

Neste ensaio, as amostras de CCA 500°C e CCA 700°C apresentaram teores de perda ao fogo maiores que o estipulado em norma, indicando que as amostras tem bastante material orgânico, apesar da calcinação. A amostra CCA 700°C apresentou resultados incompatíveis com o restante dos ensaios realizados, mesmo tendo refeitos os ensaios. Suspeita-se que a amostra CCA 700°C tenha apresentado algum problema durante a calcinação ou talvez não tenha tido uma boa amostragem.

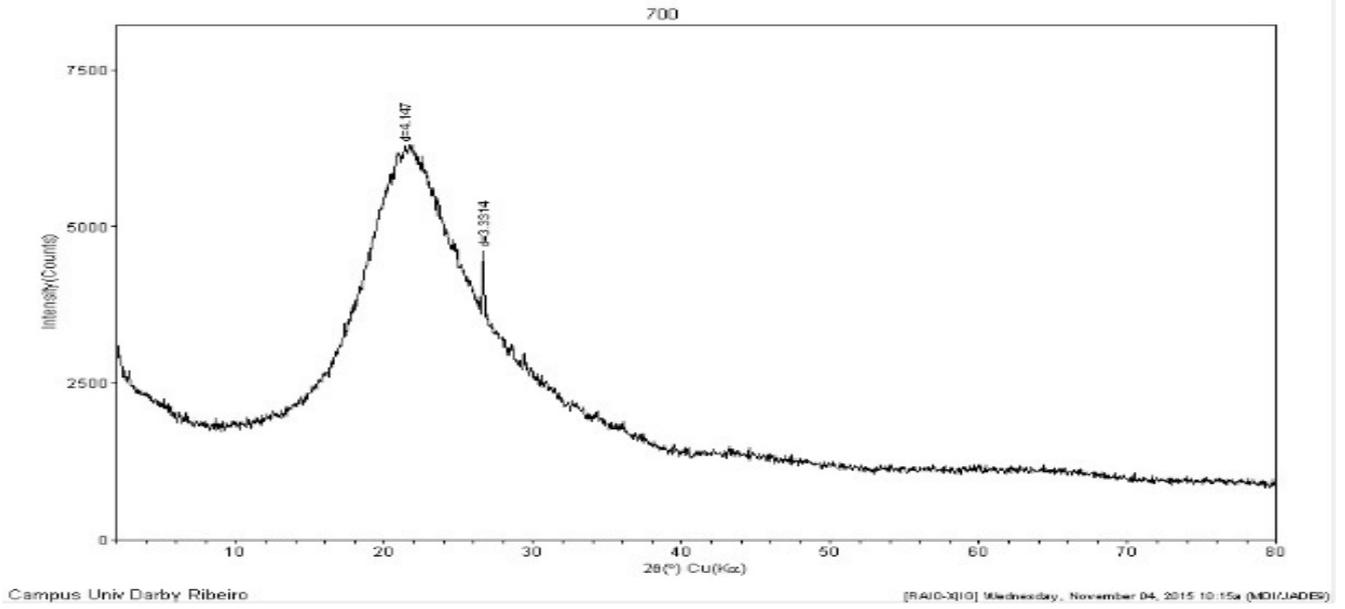
Além da Determinação de Perda ao Fogo, foi realizado o ensaio de Difração de Raio-X para selecionar as amostras que foram utilizadas nas etapas seguintes do programa experimental. As figuras abaixo mostram os resultados dos difratogramas do estudo piloto.



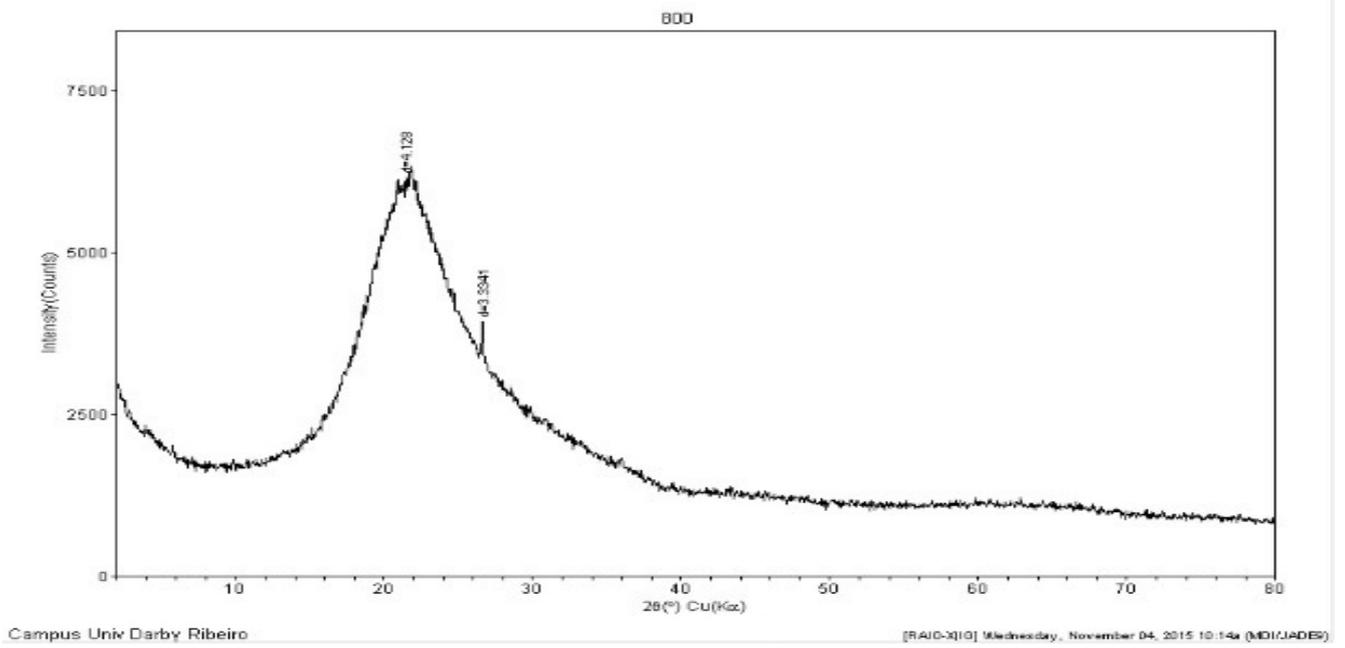
(a)



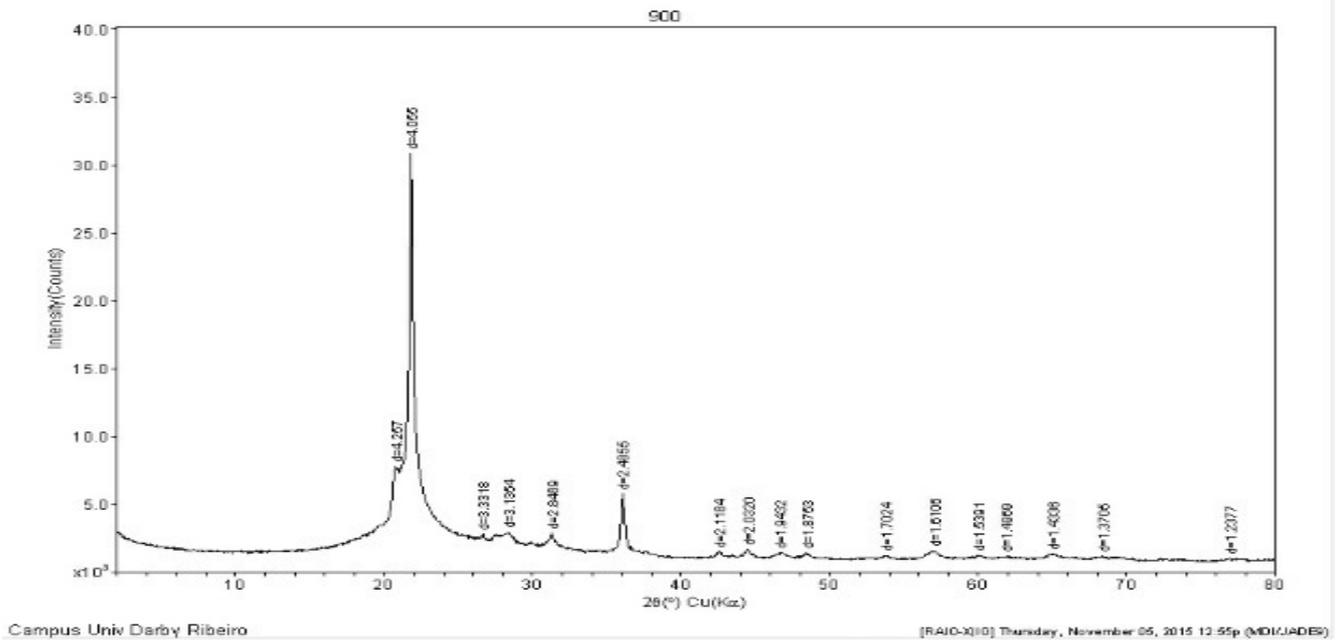
(b)



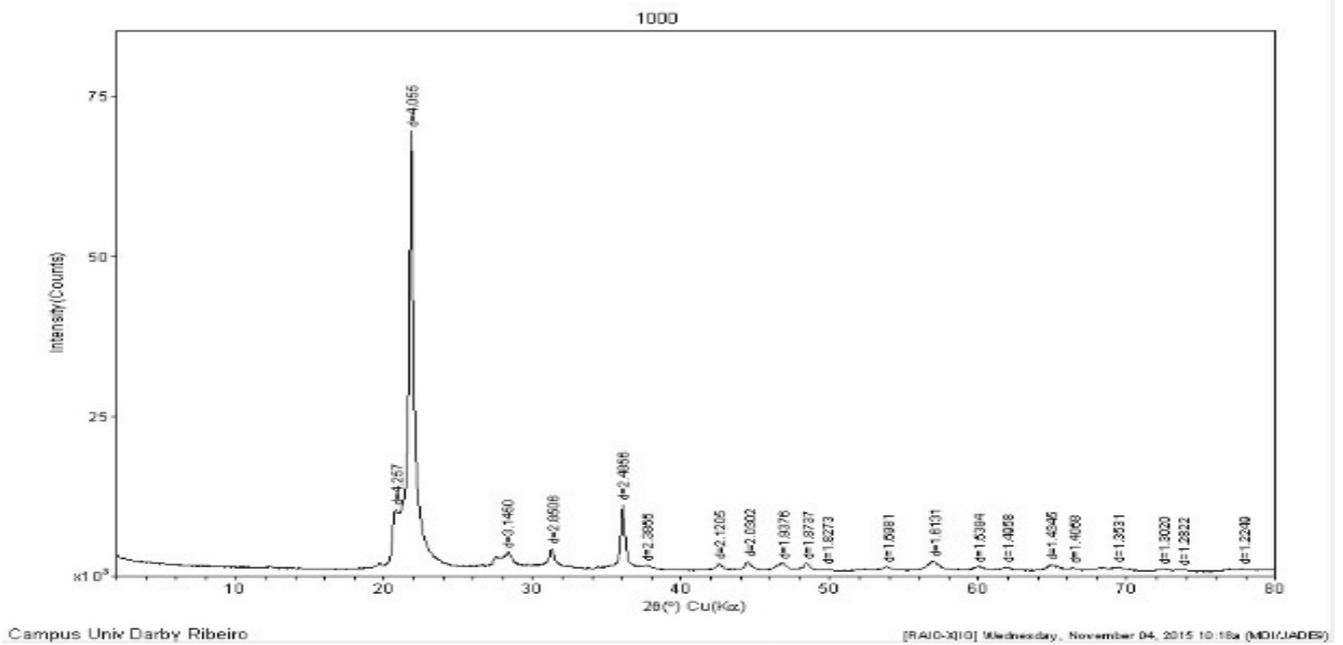
(c)



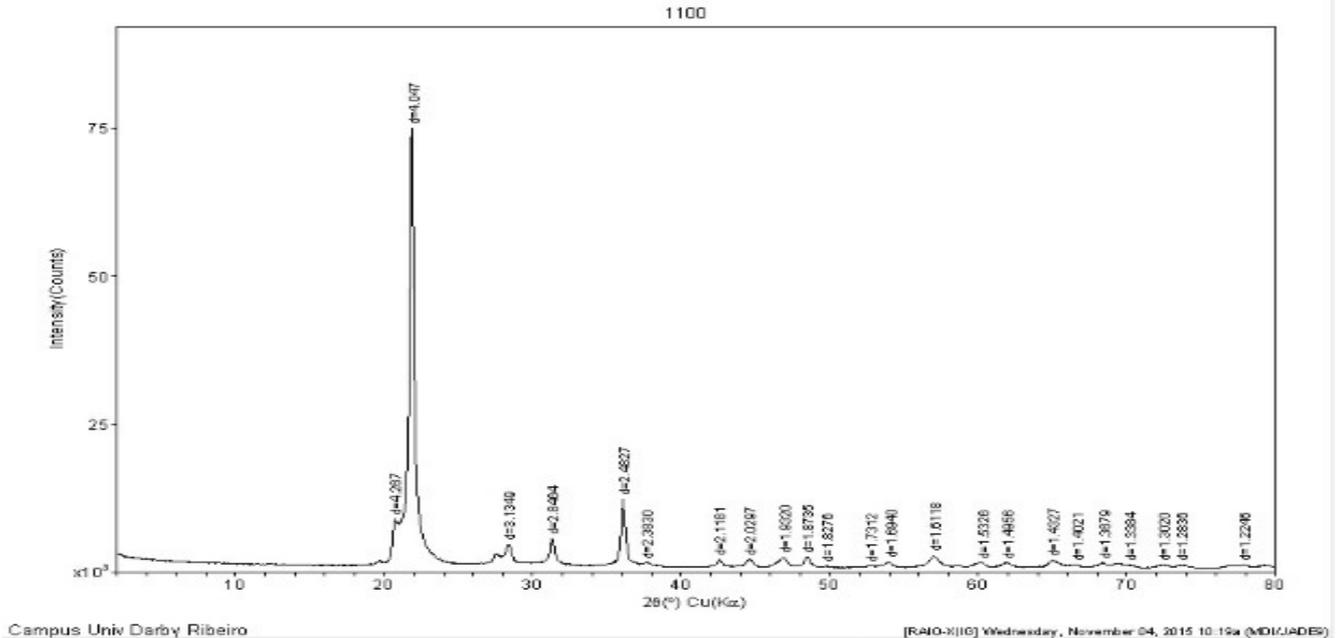
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 4.1 - Resultados dos difratogramas do estudo piloto, (a) CCA500, (b) CCA600, (c) CCA700, (d) CCA800, (d) CCA 900, (e) CCA1000 e (f) CCA1100

É possível notar que há um aumento gradual na intensidade dos picos do difratograma, indicando a presença sílica em estados diferentes de cristalinidade quando analisadas as amostras CCA500°, CCA600°, CCA700°, CCA800°, CCA900°, CCA1000° e CCA1100°C. Este comportamento já havia sido indicado por Cordeiro (2009), assim, é possível notar a existência de pequenos picos de quartzo desde a amostra CCA500 até picos de critobalita e tridimita nas amostras CCA800, CCA900, CCA1000 e CCA1100. A amostra CCA500° indica um difratograma com um pequeno pico de quartzo, predominando o seu halo amorfo, caracterizando um material com alto teor de sílica amorfa enquanto a amostra CCA1100° mostra um difratograma contendo pico com alta intensidade, demonstrando um material com baixo teor de sílica amorfa.

As amostras CCA800° e CCA900° demonstram a transição de fase da CCA com alto teor de sílica amorfa para CCA com baixo teor de sílica amorfa. Essa transição se deve ao polimorfismo da sílica, onde em baixas temperaturas é caracterizada por quartzo α (temperatura abaixo de 400°C) e quartzo β (por volta de 600°C) e com o aumento da

temperatura vai se transformando em cristobalita e tridimita (entre 900°C e 1400°C) (DAFICO, 2001).

Dessa forma foram selecionadas as amostras CCA 600°C, sendo chamada agora de AA (alto teor de sílica amorfa), CCA 900°C que será chamada de IA (teor intermediário de sílica amorfa) e CCA 1100° doravante chamada de BA (baixo teor de sílica amorfa). A Figura 4.2 demonstra os difratogramas de raio-x sobrepostos das três CCAs selecionadas.

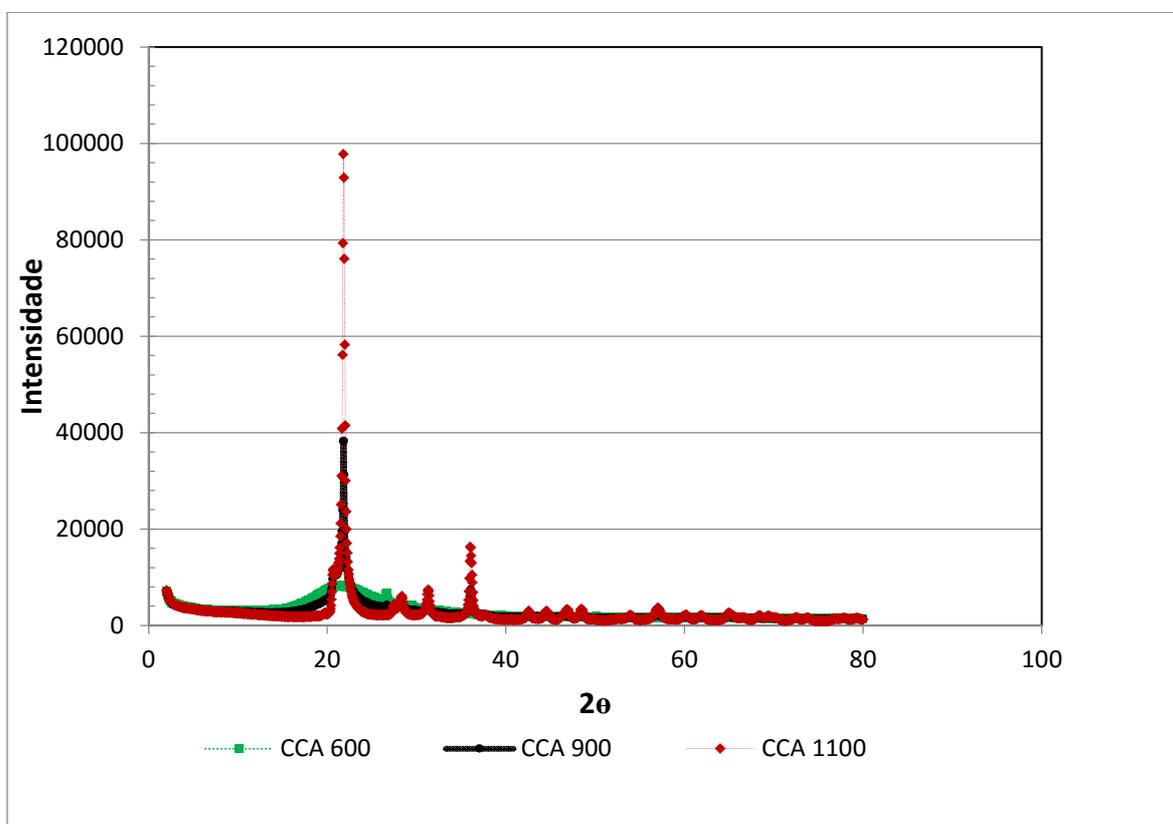


Figura 4.2 – Difratogramas de raio-x das CCAs selecionadas

4.2 RESULTADOS DO PROGRAMA EXPERIMENTAL

Após a seleção as CCAs no estudo piloto foram realizadas as moagens por diferentes tempos (5s , 15s , 30s, 60s, 180s e 300s) no moinho de painelas, totalizando 18 amostras. A seguir

foram realizados ensaios do programa experimental. Os resultados desses ensaios foram divididos em ensaios de finura, ensaios de caracterização e ensaios de atividade pozolânica.

Foram elaboradas tabelas com um resumo dos resultados encontrados nos ensaios realizados neste trabalho. As Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 demonstram os resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 4.2 – Resultado dos ensaios realizados com a amostra de CCA AA

| CCA ALTO AMORFA (AA) | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ensaio Realizado | | AA 5 | AA 15 | AA 30 | AA 60 | AA 180 | AA 300 |
| Fluorescência de Raio-X | Si | 82,88 | 82,12 | 82,16 | 82,40 | 82,39 | 81,42 |
| | K | 9,85 | 9,99 | 10,08 | 9,87 | 9,69 | 10,24 |
| | Ca | 2,65 | 2,93 | 2,77 | 2,79 | 2,73 | 3,32 |
| | Al | 1,57 | 1,78 | 1,81 | 1,82 | 1,80 | 1,91 |
| | P | 1,36 | 1,53 | 1,48 | 1,43 | 1,37 | 1,23 |
| | Fe | 0,63 | 0,59 | 0,75 | 0,69 | 0,62 | 0,90 |
| | Mn | 0,54 | 0,55 | 0,54 | 0,54 | 0,53 | 0,60 |
| | S | 0,29 | 0,37 | 0,31 | 0,30 | 0,26 | 0,27 |
| Granulometria à Laser | D m | 27,67 | 15,39 | 11,38 | 9,60 | 7,62 | 6,94 |
| | D 10 | 3,94 | 2,20 | 1,91 | 1,65 | 1,28 | 1,14 |
| | D 50 | 22,47 | 10,69 | 8,71 | 7,45 | 5,86 | 5,29 |
| | D 90 | 59,97 | 36,02 | 25,35 | 20,95 | 16,83 | 15,32 |
| Sup. Blaine (cm ² /g) | | 15.325,37 | 17.139,75 | 19.586,83 | 21.542,59 | 23.698,61 | 24.547,33 |
| Massa Específica (g/cm ³) | | 2,45 | 2,24 | 2,24 | 2,20 | 2,20 | 2,21 |
| Chapelle (Ca(OH) ₂ /g) | | 954 | 1.134 | 1.175 | 1.209 | 1.231 | 1.260 |
| Índice de desempenho | Resistência (MPa) | 25,30 | 27,90 | 30,50 | 33,50 | 34,90 | 35,20 |
| | Desempenho (%) | 98,44 | 108,56 | 118,68 | 130,35 | 135,80 | 136,96 |
| Quantificação pelo Difratoograma (%) | | 99,80 | - | - | - | - | 107,1 |
| Payá (FAs) | | 76,98 | - | - | - | - | 71,16 |

Tabela 4.3 – Resultados dos ensaios realizados com a amostra de CCA IA

| CCA INTERMEDIÁRIA AMORFA | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ensaio Realizado | | IA 5 | IA 15 | IA 30 | IA 60 | IA 180 | IA 300 |
| Fluorescência de Raio-X | Si | 84,120 | 83,980 | 84,160 | 84,020 | 84,340 | 84,120 |
| | K | 7,990 | 7,940 | 7,920 | 8,070 | 7,840 | 8,240 |
| | Ca | 2,65 | 2,74 | 2,68 | 2,70 | 2,57 | 2,97 |
| | Al | 1,97 | 1,93 | 2,01 | 1,97 | 2,03 | 1,55 |
| | P | 1,22 | 1,47 | 1,31 | 1,36 | 1,22 | 1,50 |
| | Fe | 0,988 | 0,893 | 0,888 | 0,854 | 0,967 | 0,736 |
| | Mn | 0,561 | 0,489 | 0,509 | 0,514 | 0,513 | 0,513 |
| | S | 0,210 | 0,349 | 0,288 | 0,224 | 0,225 | 0,262 |
| Granulometria à Laser | Dm | 19,63 | 8,69 | 8,08 | 7,02 | 6,04 | 5,78 |
| | D10 | 3,46 | 1,47 | 1,24 | 1,07 | 0,9 | 0,83 |
| | D50 | 15,81 | 6,36 | 5,56 | 4,87 | 3,79 | 3,56 |
| | D90 | 41,25 | 20,43 | 19,71 | 17,36 | 15,94 | 15,54 |
| Sup. Blaine (cm ² /g) | | 9948,9 | 12780,4 | 14185,1 | 14973,1 | 15064,5 | 15417,6 |
| Massa Específica (g/cm ³) | | 2,67 | 2,59 | 2,8 | 2,85 | 2,51 | 2,42 |
| Chapelle (Ca(OH) ₂ /g) | | 763 | 918 | 1003 | 1010 | 1129 | 1136 |
| Índice de desempenho | Resistência (MPa) | 24,6 | 28,3 | 30,3 | 30,8 | 31,6 | 29,1 |
| | Desempenho (%) | 95,7 | 110,1 | 117,9 | 119,8 | 123,0 | 113,2 |
| Quantificação pelo Difratoograma (%) | | 32,5 | - | - | - | - | 35,2 |
| Payá (FAs) | | 35,6 | - | - | - | - | 36,28 |

Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios realizados com a amostra de CCA BA

| CCA BAIXO AMORFA | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Ensaio Realizado | | BA 5 | BA 15 | BA 30 | BA 60 | BA 180 | BA 300 |
| Fluorescência de Raio-X | Si | 86,672 | 87,557 | 87,827 | 86,973 | 87,264 | 89,078 |
| | K | 6,038 | 5,659 | 5,630 | 5,707 | 5,994 | 4,534 |
| | Ca | 2,67 | 2,54 | 2,48 | 2,79 | 2,50 | 2,40 |
| | Al | 1,82 | 1,78 | 1,47 | 1,78 | 1,83 | 1,83 |
| | P | 1,16 | 1,09 | 1,17 | 1,18 | 1,14 | 0,75 |
| | Fe | 0,726 | 0,655 | 0,685 | 0,634 | 0,614 | 0,733 |
| | Mn | 0,579 | 0,514 | 0,500 | 0,502 | 0,525 | 0,500 |
| | S | 0,105 | 0,088 | 0,083 | 0,269 | 0,082 | 0,067 |
| Granulometria à Laser | Dm | 21,85 | 9,05 | 7,55 | 6,08 | 6,21 | 5,95 |
| | D10 | 3,61 | 1,5 | 1,26 | 0,98 | 0,95 | 0,9 |
| | D50 | 17,57 | 6,54 | 5,44 | 4,04 | 4,11 | 3,89 |
| | D90 | 46,22 | 21,74 | 18,17 | 15,3 | 15,5 | 14,8 |
| Sup. Blaine (cm ² /g) | | 6039,1 | 9609,8 | 12495,5 | 13408,6 | 17326,0 | 18258,3 |
| Massa Específica (g/cm ³) | | 2,60 | 2,60 | 2,57 | 2,48 | 2,62 | 2,48 |
| Chapelle (Ca(OH) ₂ /g) | | 347 | 398 | 401 | 524 | 655 | 759 |
| Índice de desempenho | Resistência (MPa) | 25,1 | 26,4 | 26,7 | 27,4 | 28,2 | 28,4 |
| | Desempenho (%) | 97,7 | 102,7 | 103,9 | 106,6 | 109,7 | 110,5 |
| Quantificação pelo Difratoograma (%) | | 12,6 | - | - | - | - | 15,7 |
| Payá (FAs) | | 12,34 | - | - | - | - | -11,29 |

4.2.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das amostras CCA AA, CCA IA e CCA BA, foram realizados ensaios de massa específica, fluorescência de raio-x, difração de raio-x, determinação do teor de sílica amorfa pelo método de Paya (2001) e método de quantificação do índice de amorfismo pela área do difratograma de raio-x.

4.2.1.1 TEOR DE SÍLICA AMORFA

Para determinar o teor de Sílica amorfa nas amostras foram utilizados os métodos de quantificação de Payá et al. (2001) e o método de quantificação do Índice de Amorfismo pela área do difratograma de raio-x utilizado na tese de doutorado de Rêgo (2004). Na figura 4.3 são apresentados os valores encontrados nessa dissertação.

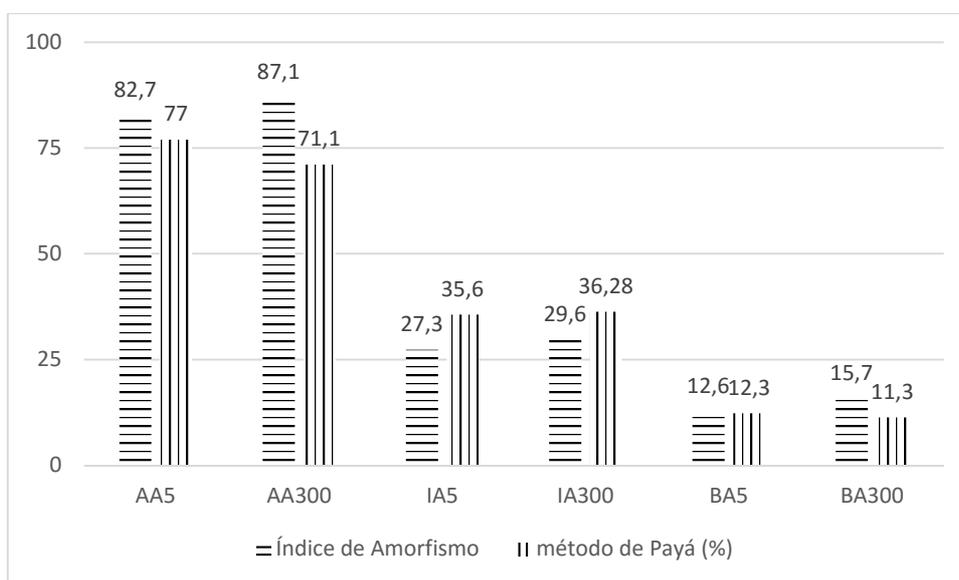


Figura 4.3 – Teor de sílica amorfa das amostras.

A partir da Figura 4.3 é possível verificar que houve pouca influência da moagem no teor de sílica amorfa das amostras, apesar dos valores não serem iguais, são bastante próximos,

mostrando que houve homogeneidade nas amostras. A tabela 4.5 mostra os valores médios do teor de sílica amorfa das amostras AA, BA e IA.

Tabela 4.5 – Teores de sílica amorfa para as amostras

| Amostra | Amostra Alto Amorfa (AA) | Amostra Intermediária Amorfa (IA) | Amostra Baixo Amorfa (BA) |
|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Teor de sílica amorfa (%) | 79,5 | 32,2 | 13 |

Os difratogramas de raio-x da Figura 4.4 demonstram a diferença na intensidade do pico característico da sílica nas amostras em função do tempo de moagem. As amostras com maior tempo de moagem apresentam menores intensidades nos picos quando realizados os ensaios de difração de raio-x. Isso demonstra que houve aumento do teor de sílica amorfa nas CCAs analisadas a medida que se diminuiu o tamanho dos grãos. Esses resultados são corroborados com os ensaios de consumo de hidróxido de cálcio e índice de desempenho aos sete dias com cimento Portland.

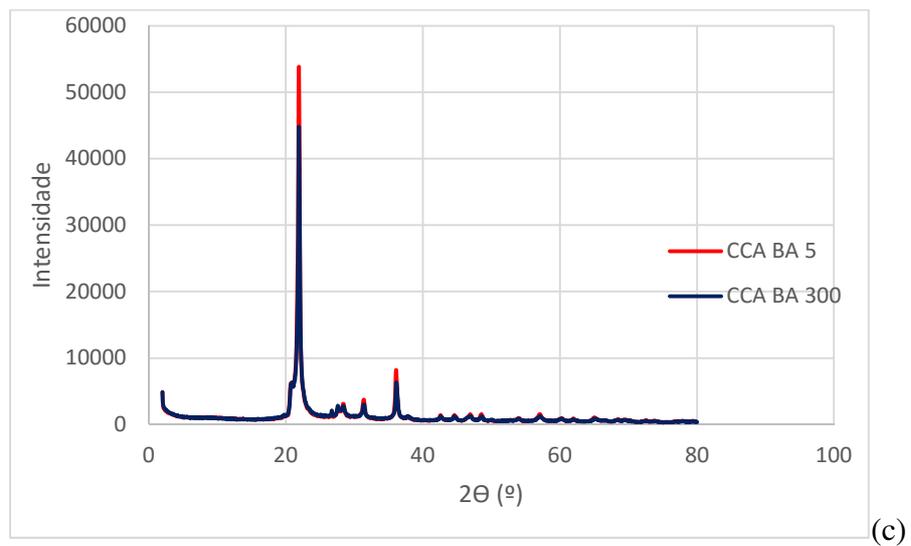
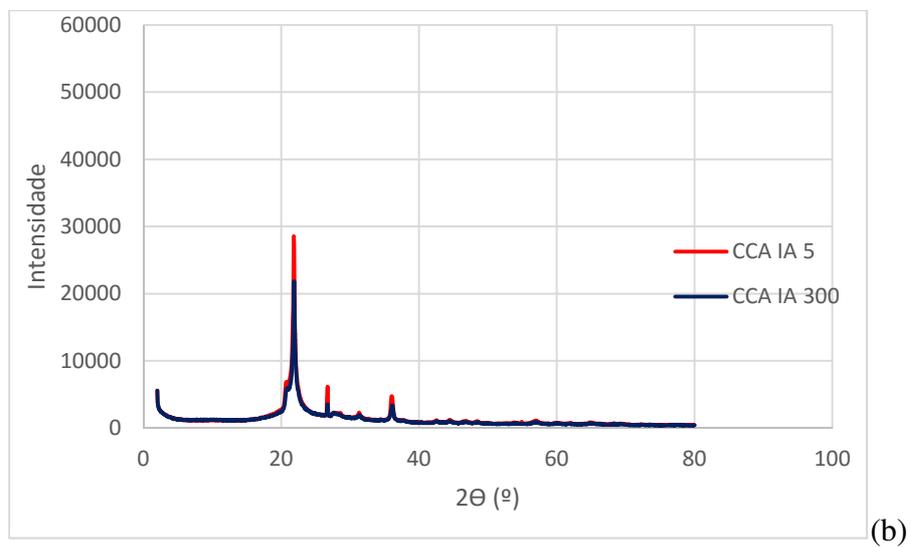
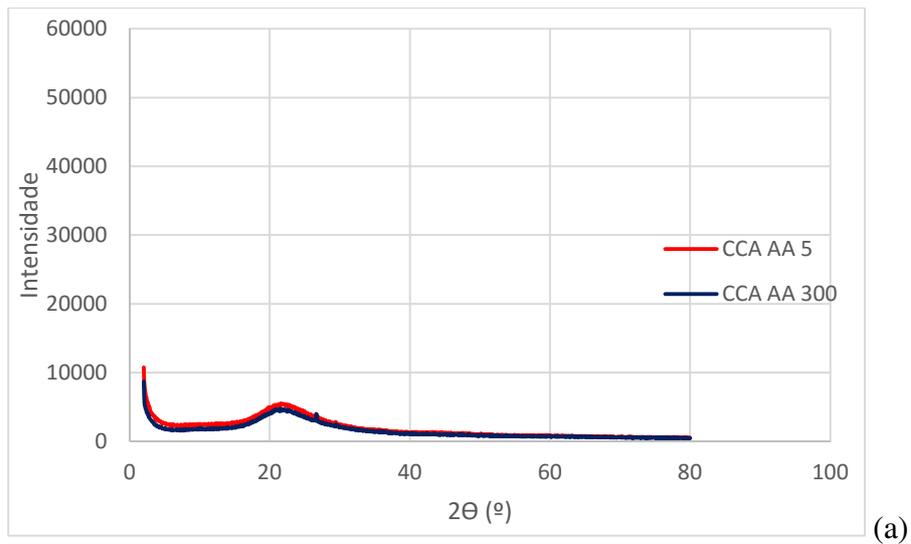


Figura 4.4 – (a) Difratoograma com alto teor de sílica amorfa (CCA AA 5, CCA AA 300); (b) Difratoograma com intermediário teor de sílica amorfa (CCA IA 5, CCA IA 300); (c) Difratoograma com baixo teor de sílica amorfa (CCA BA 5, CCA BA 300)

A partir destes resultados foi possível dividir as amostras em:

- Alto teor de sílica amorfa : > 70 % de sílica amorfa (AA);
- Intermediário teor de sílica amorfa: entre 20% e 70 % de sílica amorfa (IA);
- Baixo teor de sílica amorfa: < 20% de sílica amorfa (BA).

Os valores de alto e baixo teor de sílica amorfa já foram encontrados por Rêgo (2015), Chen et al., (2015), Cordeiro (2011). Esta pesquisa traz resultados de CCAs com valores intermediários de sílica amorfa, que serão utilizadas nas análises deste capítulo.

4.2.1.2 MASSA ESPECÍFICA REAL DOS GRÃOS

É possível notar que a massa específica das amostras não sofreu variação significativa após a calcinação e moagem, apesar de apresentarem resultados diferentes de caracterização e atividade pozolânica. Enfim, as amostras apresentaram resultados compatíveis com valores encontrados na literatura sendo menores que a massa específica do cimento Portland.

Os resultados de massa específica das amostras apresentaram valores entre 2,19 g/cm³ e 2,80 g/cm³. A influência predominante da massa específica aconteceu em função da temperatura de calcinação. O tempo de moagem teve pouca influência. A figura 4.5 demonstra a variação da massa específica em relação à moagem e aumento da temperatura.

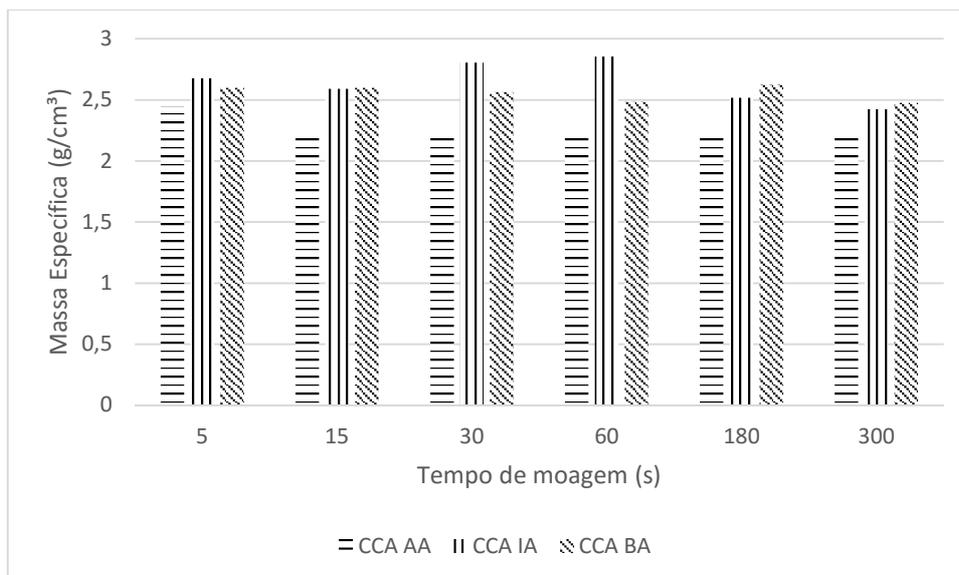


Figura 4.5 - Variação da Massa específica CCAs analisadas.

Rêgo (2004) encontrou valores próximos de $2,12 \text{ g/cm}^3$ para as amostras de CCA amorfa, e perda ao fogo superior à encontrada nesta pesquisa. Isso pode ser justificado pelo tipo queima. As amostras de Rêgo (2004) apresentaram maior massa específica pois eram amostras de Cinza de Casca de Arroz residuais. Desta forma, sabe-se, que quanto menor a massa específica da CCA maior o indício que ainda haja maior quantidade de material orgânico não calcinado, composto principalmente por lignina e celulose.

4.2.1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A composição química é muito importante porque mostra a quantidade de sílica presente na amostra e que poderá reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proveniente da hidratação dos silicatos para formar compostos com propriedades aglomerantes. As amostras analisadas demonstraram teores de SiO_2 entre 81,4% e 82,8%. A Figura 4.6 mostra a quantidade de SiO_2 em função da temperatura e do tempo de moagem. A partir do ensaio de Fluorescência de Raio – X é possível verificar que todas as amostras ensaiadas apresentam teor de SiO_2 acima de 80 %. Este valor é referente à quantidade de sílica presente na amostra em estado amorfo ou cristalino.

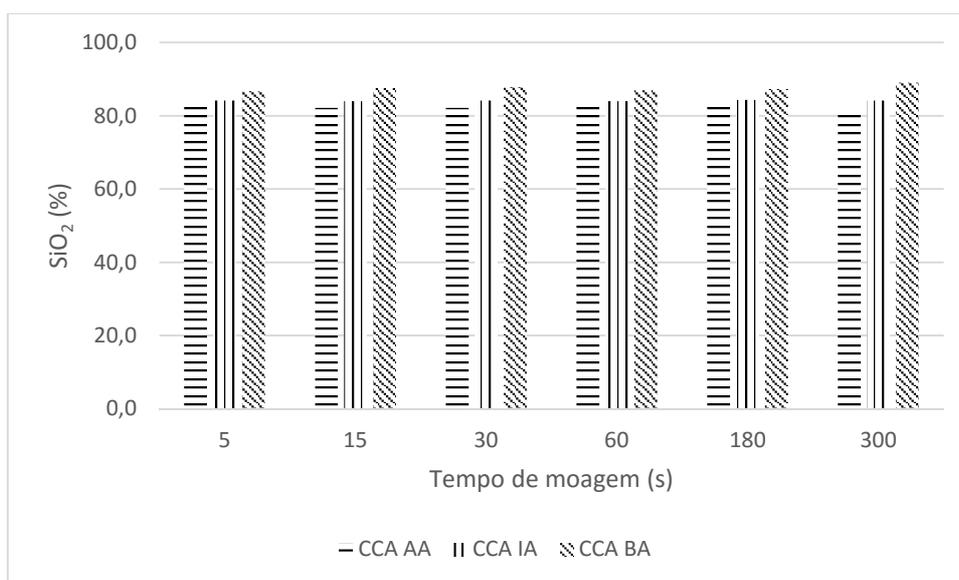


Figura 4.6 – Quantidade de óxido de sílica (SiO_2) nas amostras.

Na Figura 4.5 é possível notar que a quantidade de SiO_2 aumenta conforme a temperatura de calcinação aumenta. A quantidade apresentada é uma relação percentual ao total da amostra, assim quando aumentada a temperatura de calcinação os compostos orgânicos são volatizados e então a porcentagem de sílica passa a representar uma quantidade maior da amostra.

Apresentado como principal contaminante, o óxido de potássio (K_2O) é decorrente do tipo de solo e da quantidade de fertilizantes e agroquímicos no controle de pragas utilizados no campo (FERNANDES et al., 2016). A quantidade de K_2O encontrado variou entre 9% e 10%, para a amostra AA, e de 4% a 6%, para a amostra BA. O potássio é um composto alcalino que é muitas vezes encontrado em materiais à base de sílica. Esse óxido facilita a cristalização (BENASSI et al., 2015). A Figura 4.7 demonstra a quantidade de óxido de potássio em relação à temperatura de calcinação e o tempo de moagem das amostras.

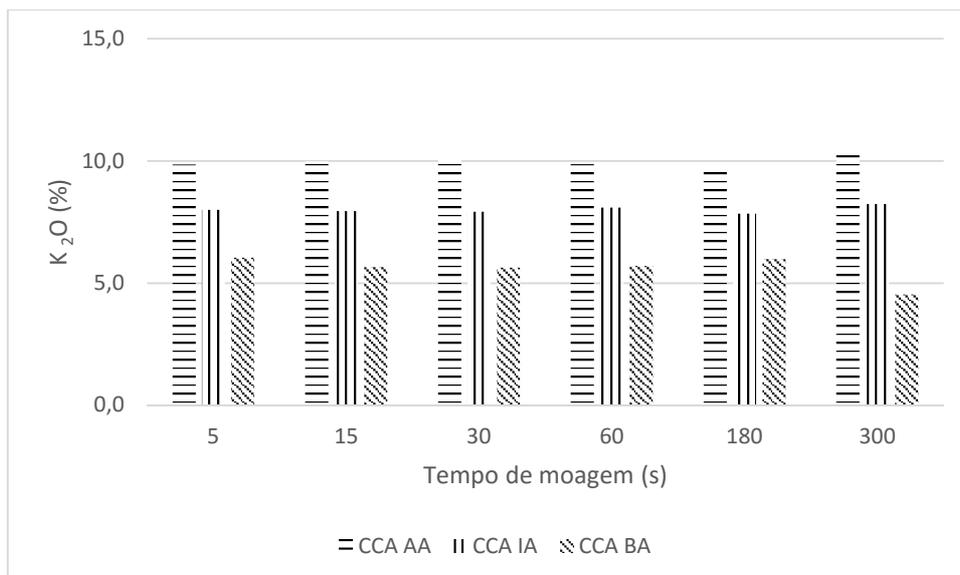


Figura 4.7– Quantidade de óxido de potássio (K_2O) nas amostras.

4.2.2 ENSAIOS DE FINURA

As amostras com alto teor de sílica amorfa (AA), intermediário teor de sílica amorfa (IA) e baixo teor de sílica amorfa (BA) foram analisadas segundo os ensaios de granulometria à laser e superfície específica pelo método de Blaine.

4.2.2.1 GRANULOMETRIA

A Figura 4.8 demonstra a variação do diâmetro médio das amostras de CCA em função do tempo de moagem e também do teor de sílica amorfa. Observa-se que quanto menor o teor de sílica amorfa, maior a facilidade de moagem do grão.

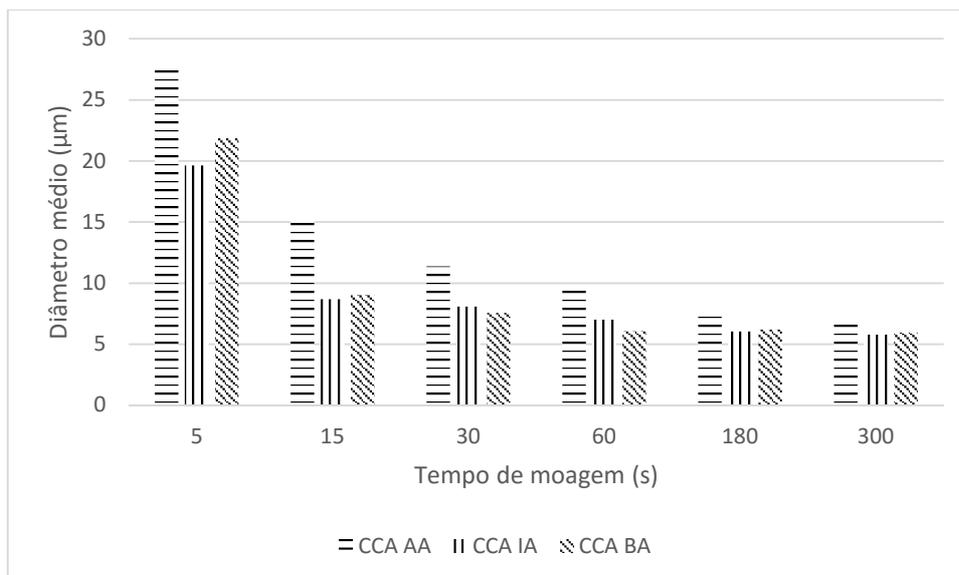


Figura 4.8 - Relação entre Diâmetro médio e tempo de moagem das CCAs calcinadas

Na Figura 4.8 é demonstrada uma grande variação do diâmetro médio do grão até 30 segundos de moagem. Na Tabela 4.6 pode-se observar a diminuição mais acentuada do diâmetro médio entre os primeiros tempos de moagem (5s e 30s) comparando-se com a diminuição dos maiores tempos de moagem (180s e 300s). Observa-se que até 30 segundos existe uma grande variação no Dm da partícula. Grãos com diâmetro médio menor que 10 µm necessitam de uma grande energia de moagem para um pequeno acréscimo na redução do tamanho do grão, independente do teor de sílica amorfa.

Tabela 4.6 - Valores de variação do diâmetro médio em função da moagem.

| | Dm 5s (µm) | Dm 30s (µm) | Redução do Dm (%) | Dm 180s (µm) | Dm 300s (µm) | Redução do Dm (%) |
|--------|---------------|----------------|-------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| CCA AA | 27,67 | 11,38 | 58,87 | 7,62 | 6,94 | 8,92 |
| CCA IA | 19,63 | 8,08 | 58,84 | 6,04 | 5,78 | 4,30 |
| CCA BA | 21,85 | 7,55 | 65,44 | 6,21 | 5,95 | 4,19 |

4.2.2.2 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO MÉTODO DE BLAINE

O resultado do ensaio de superfície específica também foi obtido utilizando o método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). A Figura 4.9 demonstra a relação entre a superfície específica Blaine com o teor de sílica amorfa e o tempo de moagem. É possível afirmar, a partir dos resultados obtidos, que quanto maior o tempo de moagem maior a sua superfície específica Blaine independente do teor de sílica amorfa da CCA.

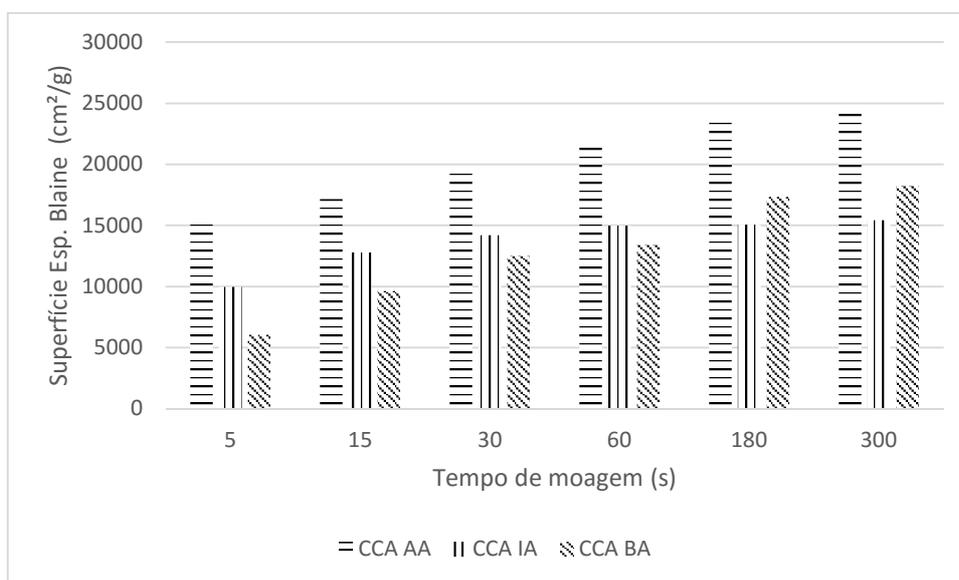


Figura 4.9 - Relação entre a Superfície específica Blaine e o tempo de moagem das CCAs

Apesar das amostras apresentarem o mesmo comportamento de aumento da superfície específica Blaine à medida que aumenta o tempo de moagem, observa-se uma redução significativa na superfície específica com a diminuição do teor de sílica amorfa da CCA para cada tempo de moagem. A amostra AA apresenta a maior superfície específica entre as amostras analisadas (15.000 e 25.000 cm²/g).

É possível observar o comportamento inversamente proporcional entre o tamanho do grão e a superfície específica Blaine. A metodologia do ensaio não avalia a porosidade interna das

amostras, sendo medida principalmente à superfície externa do grão (CORDEIRO et al., 2011).

A Figura 4.10 demonstra a relação entre superfície específica Blaine e o diâmetro médio a partícula para os três teores de sílica amorfa analisados.

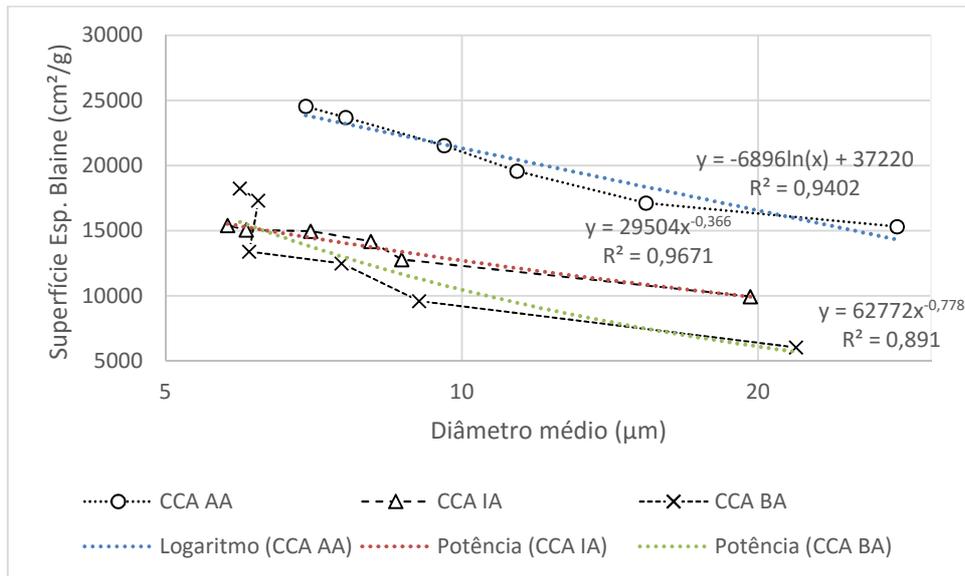


Figura 4.10– Relação entre o diâmetro médio e a superfície específica Blaine das amostras ensaiadas.

A CCA AA apresenta um comportamento similar a um material monolítico, de aumento da superfície específica Blaine em função da diminuição do tamanho do grão da CCA, inclusive com alta relação logarítmica com $R^2 = 0,94$, que demonstra a forte correlação destes parâmetros.

Apesar de apresentarem comportamento de crescimento da superfície específica Blaine à medida que ocorre a diminuição do tamanho do grão, as CCAs IA e BA mostram, a partir do diâmetro menor que 10 µm, aumento significativo da superfície específica Blaine sendo este efeito mais significativo nas amostra BA.

4.2.3 ENSAIOS DE ATIVIDADE POZOLÂNICA

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de atividade pozolânica. O ensaio de Chapelle modificado avalia o consumo de hidróxido de cálcio da CCA e o ensaio de Índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias avalia a resistência mecânica de argamassas com CCA abordando tanto o efeito pozolânico quanto o efeito filler da CCA com diferentes teores de sílica amorfa.

4.2.3.1 ENSAIO DE CHAPELLE MODIFICADO

A Figura 4.11 apresenta os valores do ensaio de Chapelle Modificado para as três CCAs analisadas em relação ao diâmetro do grão. Para a CCA AA com maior diâmetro médio entre as amostras analisadas ($27,67\mu\text{m}$) o consumo de hidróxido de cálcio foi de 954 mg de consumo por grama o que já a caracteriza como uma pozolana altamente reativa segundo a norma ABNT NBR 15894-1:2010 que estipula um valor de 750mg/g para pozolanas altamente reativas. A medida que se diminui o diâmetro do grão da CCA AA foi constatado um aumento no consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alcançando valores de 1.260 mg de consumo por grama para a CCA com diâmetro médio de $6,24\mu\text{m}$.

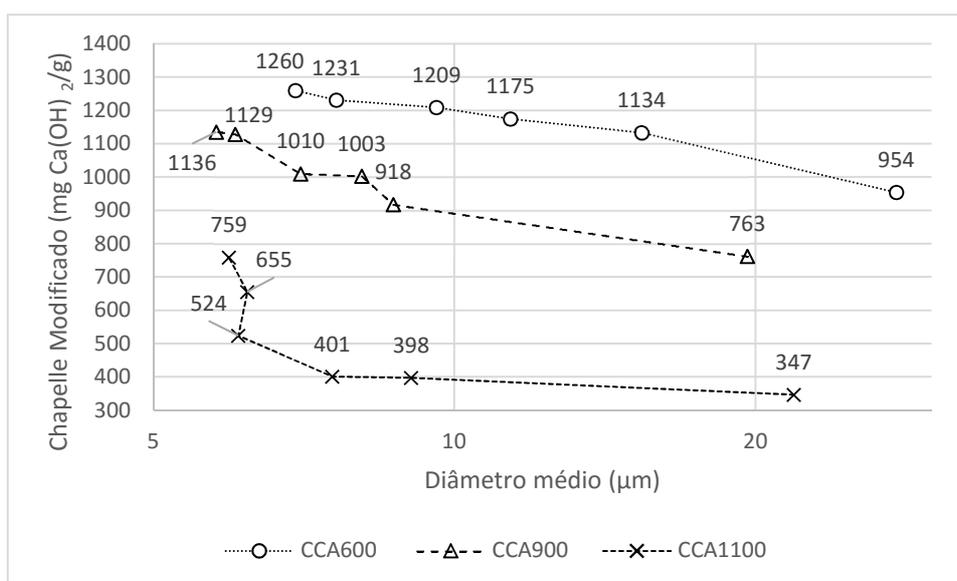


Figura 4.11 – Relação entre o tempo de moagem e o consumo de Hidróxido de Cálcio.

O mesmo comportamento foi verificado nas CCAs IA e BA. A medida que se diminui o diâmetro médio do grão aumenta-se o consumo de Hidróxido de Cálcio. A CCA IA apresentou valores entre 763 e 1136 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ com o diâmetro do grão respectivamente de 19,63 e 5,78 μm . Mesmo com 30% de sílica amorfa a CCA IA já apresentou alto valor de Chappelle, inclusive para o maior diâmetro médio, podendo ser classificada como pozolana altamente reativa.

A CCA BA apresentou valores de Chappelle modificado entre 347 e 759 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ com diâmetro médio, respectivamente, de 21,85 e 5,95 . No entanto a CCA BA somente apresentou consumo que a caracteriza como pozolana altamente reativa com granulometria muito reduzida, pois somente a amostra BA300 atende a norma.

É possível verificar também que o consumo de Ca(OH)_2 é mais influenciado pela diminuição do diâmetro médio da CCA BA. Neste caso ocorreu um acréscimo de 412 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ com a diminuição do diâmetro do grão. Na CCA IA também houve aumento no consumo de 373 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, enquanto na CCA AA houve um acréscimo de 306 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Esse comportamento já foi evidenciado por Cordeiro et al. (2011) e Rêgo et al. (2014), afirmando que a moagem tem maior influência na variação do consumo de Hidróxido de Cálcio em amostras com baixo teor de sílica amorfa.

4.2.3.2 ÍNDICE DE DESEMPENHO COM CIMENTO PORTLAND AOS SETE DIAS

A Figura 4.12 apresenta os resultados do ensaio de Índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias em relação ao tempo de moagem e o teor de sílica amorfa das CCAs. Este ensaio mostra que, de maneira geral, houve acréscimo na resistência das amostras ensaiadas à medida que aumentou o tempo de moagem, e conseqüentemente com a diminuição do diâmetro médio da partícula de CCA, independente do teor de sílica amorfa.

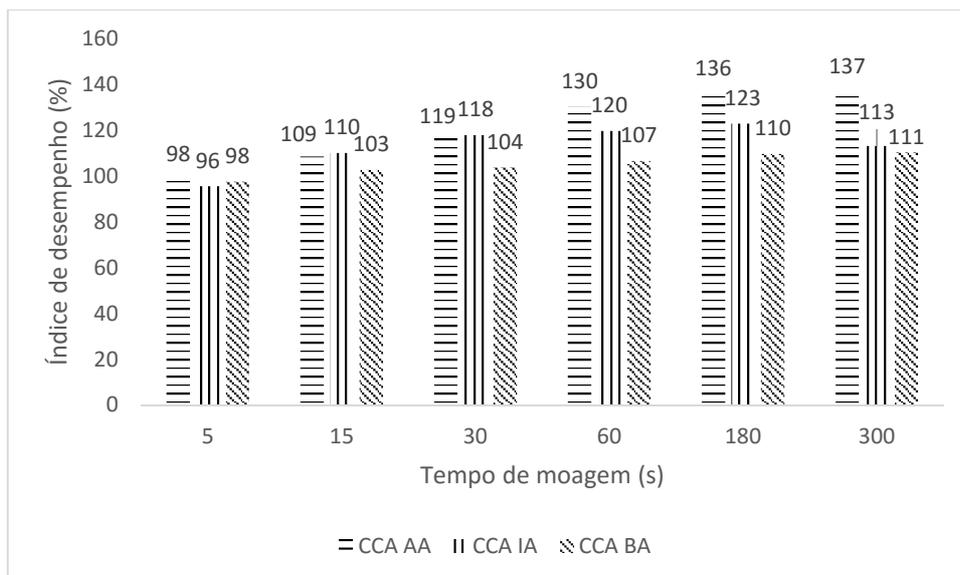


Figura 4.12 – Resultados entre o índice de desempenho aos sete dias e o tempo de moagem.

As CCAs AA, BA e IA moídas com o tempo de 5s não apresentaram desempenho satisfatório segundo a norma ABNT NBR 13956-1:2012 que estipula que o índice de desempenho mínimo da amostra seja de 105% aos sete dias para ser classificada como sílica ativa (pozolana altamente reativa). As amostras AA e IA atendem a norma a partir de 15s de moagem, enquanto a amostra BA só atende este requisito de norma à partir da moagem de 60 segundos.

A Figura 4.13 demonstra uma forte relação entre o índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias e o diâmetro médio das amostras. A CCA AA apresenta valores entre 98% e 137% de índice de desempenho respectivamente para diâmetro médio 27,34 e 6,94 μm . Observa-se uma correlação com alto $R^2=0,98$ para uma função polinomial de segundo grau com concavidade para cima.

Para as CCAs IA os valores encontrados nos ensaios foram 96% e 123% de índice de desempenho respectivamente para diâmetros médios de 19,63 e 6,04 μm . A amostra CCA IA 300 com diâmetro médio de 5,78, apresentou valores menores de índice de desempenho (113%) em relação à amostra com diâmetro médio de 6,04 μm (123%). Uma hipótese para

este comportamento é a flocculação dos grãos de CCA, amostra muito fina, havendo pouca influência do efeito Filler.

Para a CCA BA, os resultados encontrados foram entre 98% e 113% de índice de desempenho respectivamente para diâmetros médios de 21,85 e 5,95 μm . Observa-se uma declividade na curva que indica um menor aumento do índice de desempenho com o aumento do tamanho da partícula.

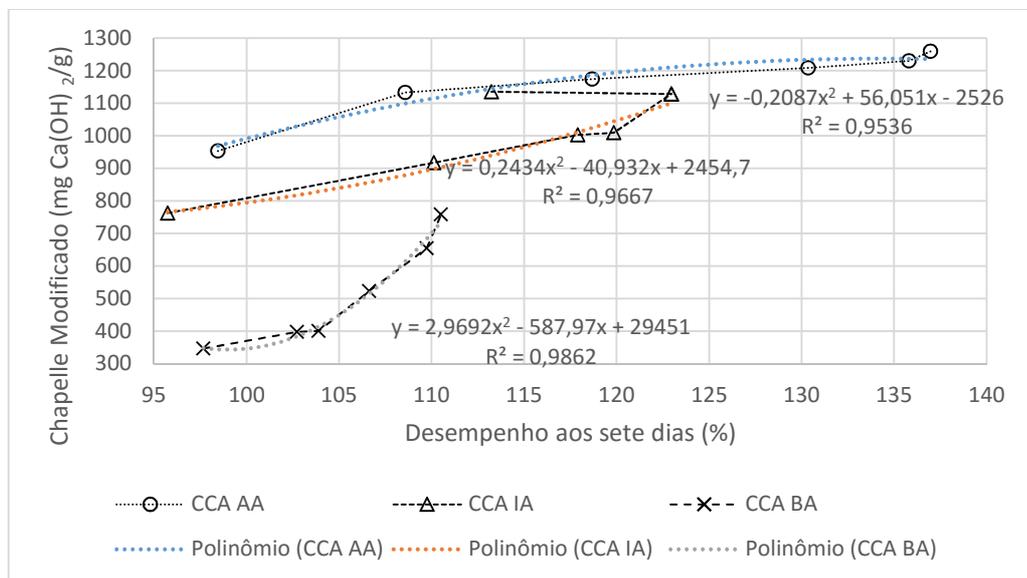


Figura 4.13 – Relação entre o consumo de hidróxido de cálcio e o desempenho com cimento Portland.

A CCA BA apresentou boa correlação entre os resultados com alto $R^2=0,98$, demonstrando a forte relação entre o consumo de hidróxido de cálcio e o índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias. A linha de tendência adotada é uma curva polinomial descrita por uma função do segundo grau com concavidade para cima demonstrando que há aumento maior do consumo de hidróxido de cálcio em relação ao índice de desempenho.

A CCA AA também apresentou alto $R^2= 0,95$, porém com comportamento inverso ao da amostra BA, apresentando concavidade para baixo demonstrando que existe um aumento

maior do seu índice de desempenho quando comparado ao aumento do consumo de Ca(OH)_2 . Uma hipótese a este comportamento é que seja decorrente do efeito filler.

Analisando os cinco primeiros pontos da CCA IA e retirando o ponto que apresenta comportamento fora do esperado (com D_m de $5,78 \mu\text{m}$), observou-se comportamento semelhante à CCA AA, até o terceiro ponto da curva, com Diâmetro médio de $8,08 \mu\text{m}$. Para diâmetros do grão menores do que $8,08 \mu\text{m}$ existe uma tendência do comportamento semelhante à da CCA BA com maior aumento do consumo de hidróxido de cálcio em relação ao aumento do índice de desempenho. A curva referente à CCA IA apresenta alto $R^2=0,96$, demonstrando assim forte relação entre o consumo de hidróxido de cálcio e o índice de desempenho aos sete dias.

Assim a CCA IA, com 32% de teor de sílica amorfa, apresenta resultados compatíveis com uma pozolana altamente reativa a medida que ocorre o refinamento do tamanho do grão. Seus resultados são muito próximos à CCA AA, com alto teor de sílica amorfa (79%), tanto para o ensaio de Chapelle Modificado quanto para o ensaio de índice de desempenho. Esses resultados viabilizam a utilização deste material com adição mineral ao cimento Portland.

5 CONCLUSÕES

Tendo como base os resultados do programa experimental desenvolvido e as análises feitas são apresentadas algumas conclusões que, em princípio, são válidas para os materiais e as condições experimentadas.

Durante a pesquisa foram produzidas três amostras de CCA com diferentes teores de sílica amorfa, por meio de queima controlada. A quantidade de sílica amorfa variou conforme a temperatura de calcinação. De acordo com os resultados obtidos nos métodos de avaliação foram selecionadas CCA com alto teor de sílica amorfa (CCA AA > 70%), CCA com intermediário teor de sílica amorfa (20% < CCA IA < 70%) e CCA com baixo teor de sílica amorfa (CCA BA < 20%)

Nesta pesquisa foram escolhidas por meio de um programa experimental três temperaturas de calcinação. As amostras calcinadas foram levadas para o moinho de panelas e deram origem à 18 amostras com diâmetro médio variando da seguinte forma de acordo com o teor de sílica amorfa:

- A amostra CCA AA teve seu diâmetro médio entre 6,94 μm e 27,67 μm .
- A amostra CCA IA teve o diâmetro médio entre 5,78 μm e 19,63 μm .
- A amostra CCA BA apresentou diâmetro médio entre 5,95 μm e 21,85 μm .

Os tempos de moagem para obter esta granulometria foram: 5s, 15s, 30s, 60s, 180s e 300s. Durante a moagem, foi observado que o teor de sílica amorfa influenciou na eficiência da moagem. A CCA com menor teor de sílica amorfa apresentou maior facilidade de moagem.

De acordo com o tempo de moagem as amostras também apresentaram diferentes superfícies específicas. A superfície das amostras foi obtida por meio de ensaio de superfície específica Blaine, apresentaram os seguintes valores:

- CCA AA apresentou valores de superfície específica Blaine variando entre 15.325,4 cm²/g e 24.547,3 cm²/g.
- CCA IA os valores obtidos em relação à superfície específica Blaine são entre 9.948,9 cm²/g e 15.417,60 cm²/g.
- CCA BA demonstra os valores obtidos em relação à superfície específica Blaine entre 6.039,1 cm²/g e 18.258,3 cm²/g.

As amostras apresentaram bons resultados nos ensaios de Chapelle Modificado e Índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias, podendo ser classificadas como pozolanas altamente reativas. Os valores encontrados são os seguintes:

- CCA AA demonstrou valores entre 954 e 1260 mg de Ca(OH)₂/g de amostra. Esses valores caracterizam todas as amostras CCA AA como pozolanas altamente reativas. O resultado de índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias ficaram entre 98 e 136%. Para este resultado somente a amostra com maior diâmetro médio não atinge requisitos para utilização em concretos e argamassas como sílica ativa.
- CCA IA demonstrou valores entre 763 e 1136 mg de Ca(OH)₂/g de amostra. Assim todas as amostras CCA IA apresentam resultados que a caracterizam como pozolanas altamente reativas. O resultado de índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias ficaram entre 95,7 e 123%.
- CCA BA demonstrou valores entre 347 e 759 mg de Ca(OH)₂/g de amostra. Assim para esta amostra somente com o Diâmetro médio bastante reduzido foi possível caracteriza-la como pozolana altamente reativa, no entanto é importante ressaltar que houve importante aumento de consumo de hidróxido de cálcio em relação ao tempo

da moagem. Quanto ao índice de desempenho com cimento Portland aos sete dias foram encontrados valores entre 97,7 e 110%, assim amostras com diâmetro médio menor que 10 μm já apresentavam valores de desempenho similares à sílica ativa para concretos e argamassas.

Assim, é importante ressaltar, o comportamento das amostras CCA IA, que mesmo com o teor de atividade pozolânica intermediário, 32,2%, demonstrou aumento substancial do consumo de hidróxido de cálcio em relação à diminuição do tamanho da grão. Esta amostra também apresentou índice de desempenho com cimento Portland com comportamento semelhante à amostra CCA AA, que apresenta um teor de sílica amorfa de 79,5%. Por fim, após os resultados da CCA IA, é possível afirmar que é viável a sua utilização como adição mineral altamente reativa ao cimento Portland.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Em relação as pesquisas para trabalhos futuros sugerem-se os seguintes temas:

- Obter e avaliar o efeito da atividade pozolânica, a partir da calcinação controlada, outros teores intermediários de sílica amorfa;
- Estudo de uma moagem mais eficiente, inclusive com o uso de defloculantes para materiais muito finos;
- Investigação da superfície específica pelo método de Blaine correlacionando com o diâmetro médio do grão e seu teor de sílica amorfa.
- Analisar os métodos de Rietveld e/ou Ressonância Magnética Nuclear para determinação de teores de sílica amorfa nas amostras de CCA,;
- Estudar a obtenção de amostras de nanosílica a partir da moagem, com uso de defloculantes, de CCAs;
- Determinar, por meio do ensaio de índice de desempenho com cimento Portland, outras idades de ruptura.
- Estudar a influência dos contaminantes, oriundos de agrodefensivos, nas amostras de CCAs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, DANIEL DA SILVA. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas**. 2015. 181 f. Projeto de Qualificação (Doutorado), Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

ANTONIASSI, Juliana Lívi. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais Pozolânicos – Requisitos**. NBR 12653. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de perda ao fogo**. NM 18. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias**. NBR 13956-3. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado**. NBR 15895. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. NBR 16372. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**. NBR 5751. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cimento Portland**. NBR 5752. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Ensaio de pozolanidade para cimento Portland pozolânico**. NBR 5753. Rio de Janeiro, 2012.

BENASSI, L. et al. **Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator**. Journal of Environmental Management, v. 159, p. 128–134, 2015.

CHEN, G. et al. Production of amorphous rice husk ash in a 500 kW fluidized bed combustor. **Fuel**, v. 144, p. 214–221, 2015.

CORDEIRO, G. C. et al. **Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash**. Cement and Concrete Composites, v. 33, n. 5, p. 529–534, maio 2011.

CORDEIRO, G. C. et al. **Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete.** Cement and Concrete Research, v. 39, n. 2, p. 110–115, fev. 2009.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** 2006. 445 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C. et al. **Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 99–107, out. /dez. 2009.

CORDEIRO, G. C. et al. **Cement & Concrete Composites Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash.** Cement and Concrete Composites, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

DELLA, V. P. et al. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica.** Cerâmica Industrial, v. 10, n. 2, p. 4, 2005.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. **Comparison of test methods to assess pozzolanic activity.** Cement and Concrete Composites, v. 32, n. 2, p. 121–127, fev. 2010.

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

FERNANDES, I. J. et al. **Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy.** Fuel, v. 165, p. 351–359, 2016.

FOLETTTO, E. L. et al. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz.** v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GOBBO, L.A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland.** Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HANAFI, S. **Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash.** Thermochemica Acta, v. 37, p. 137–143, 1980.

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

JUENGER, Maria C.G., SIDDIQUE, Rafat. **Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete.** Cement and Concrete Research, v. 78, p. 71-80, mar. 2015

KHANGAONKAR, P. R.; RAHMAT, A.; JOLLY KUTTY, K. G. **Kinetic study of the hydrothermal reaction between lime and rice-husk-ash silica.** Cement and Concrete Research, v. 22, n. 4, p. 577–588, jul. 1992.

LUXAN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. **Rapid Evaluation Of Pozzolanic Activity Of Natural Products.** Cement and Concrete Research, v. 19, p. 63–68, 1989.

LUXAN, M. P. DE; SORIA, F. T. **Study and critical review of the pozzolanicity test.** Cement and Concrete Research, vol. 5, p. 461-480, 1975. 1975.

MELO, GABRIEL ROCHA PINTO DE. **Determinação do teor de sílica amorfa em amostras de adições minerais altamente reativas pelo método analítico rápido.** 2013. 63 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil), Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Ed. IBRACON, 3ª. Edição, São Paulo, Brasil, 2008.

SILVA, Izelman Oliveira da. **Influência da Cinza de Casca de Arroz amorfa e cristalina e da sílica ativa na reação álcali-agregado.** 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, GO, 2007.

PÁDUA, P. G. L. DE. **Desempenho De Compósitos Cimentícios Fabricados Com Cimentos Aditivados Com Cinzas De Bagaço De Cana-De-Açúcar in Natura E Beneficiadas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2012.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M. **Determination of amorphous sílica in rice husk ash by a rapid analytical method.** Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46071, Spain, 2001.

PONTES, J. M. P. DO N. **Reatividade de Pozolanas para Argamassas e Betões.** 2011. 106 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** 2006. 345 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

QUARCIONI, V. A. et al. **Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic material.** Revista Ibracon de Estruturas e Materiais, v. 8, n. 1, p. 1–7, fev. 2015.

REGO, J. H. S. **Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento.** 2001. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

RÊGO, J. H. S. **As cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa amorfa como adição mineral ao cimento – Aspectos da microestrutura das pastas.** 2004. 274 p. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

RÊGO, J. H. S. et al. **Effect of Particle Size of Residual Rice-Husk Ash in Consumption of Ca(OH)₂.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 27, n. 6, p. 04014178, jun. 2015.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK. **Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica contents.** *Construction and Building Materials*. v. 80, p. 56–68, 2015.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho.** 2006. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SENSALE, G. R. DE. **Cement & Concrete Composites Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials.** v. 32, p. 718–725, 2010.

SENSALE, G. R. DE. **Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials.** *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 9, p. 718–725, out. 2010.

SILVEIRA, A. A. **Utilização de Cinza de casca de Arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos.** 1996. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

XU, W.; LO, T. Y.; MEMON, S. A. **Microstructure and reactivity of rich husk ash.** *Construction and Building Materials*, v. 29, p. 541–547, abr. 2012.

BENASSI, L. et al. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fl y ash from a solid waste incinerator. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 128–134, 2015.

CHEN, G. et al. Production of amorphous rice husk ash in a 500 kW fluidized bed combustor. **Fuel**, v. 144, p. 214–221, 2015.

CORDEIRO, G. C. et al. Influence of the partial replacement of cement by ultrafine rice husk ash with high-carbon content on the properties of concrete. p. 99–107, 2009.

CORDEIRO, G. C. et al. Cement & Concrete Composites Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Cement & Concrete Composites Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 121–127, 2010.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GOBBO, L. D. A. APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND. 2009.

HANAFI, S. TREATMENT OF RICE-HUSK ASH. v. 37, p. 137–143, 1980.

LUXAN, M. P. DE; SORIA, F. T and CONCRETE RESEARCH . Vol . 5 , pp . 461-480 , 1975 . Pergamon Press , Inc Printed in the United States . STUDY AND CRITICAL REVIEW OF THE POZZOLANITY TEST (Refereed). 1975.

METHA; MONTEIRO. **Mehta, 14.pdf**, 2008a.

METHA; MONTEIRO. **MEHTA 3-4.pdf**, 2008b.

OLIVEIRA, I. DA SILVA. **Influência da Cinza de Casca de Arroz amorfa e cristalina e da sílica ativa na reação álcali-agregado**. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2007.

PÁDUA, P. G. L. DE. **Desempenho De Compósitos Cimentícios Fabricados Com Cimentos Aditivados Com Cinzas De Bagaço De Cana-De-Açúcar in Natura E Beneficiadas**. [s.l.: s.n.].

PAYÁ, J. et al. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 227–231, fev. 2001.

PONTES, J. M. P. DO N. Reactividade de Pozolanas para Argamassas e Betões. 2011.

POUEY, M. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006a.

POUEY, M. T. F. **produção de cimento composto e / ou pozolânico**. [s.l.: s.n.].

QUARCIONI, V. A. et al. Indirect and direct Chapelle ' s methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials Métodos de ensaio indiretos e método Chapelle direto. v. 8, n. 1, p. 1–7, 2015.

RAPID EVALUATION OF POZZOLANIC ACTIVITY OF NATURAL PRODUCTS. v. 0008, p. 63–68, 1989.

RÊGO, J. H. DA S. **Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de Arroz produzida sem controle de temperatura como adição mineral João Henrique da Silva Rêgo Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de Arroz produzida sem Controle de Temperatura como Adiç.** [s.l.: s.n.].

RÊGO, J. H. DA S. **As Cinzas de Casca de Arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento- aspectos microestruturais da pasta**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2004.

RÊGO, J. H. S. et al. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. v. 80, p. 56–68, 2015a.

RÊGO, J. H. S. et al. Effect of Particle Size of Residual Rice-Husk Ash in Consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 6, p. 04014178, jun. 2015b.

SENSALE, G. R. DE. Cement & Concrete Composites Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. v. 32, p. 718–725, 2010.

SILVEIRA, A. A. **Utilização de Cinza de casca de Arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos.** [s.l: s.n.].

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ESTUDO DA DOSAGEM DO CONCRETO DE ALTO. 2001.