

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO DA
CINZA DE CASCA DE ARROZ SOBRE A ATIVIDADE
POZOLÂNICA**

Luciana de Nazaré Pinheiro Cordeiro

Porto Alegre
Abr/2009

LUCIANA DE NAZARÉ PINHEIRO CORDEIRO

**ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO DA
CINZA DE CASCA DE ARROZ SOBRE A ATIVIDADE
POZOLÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Orientação: Prof^a. Dra. Ângela Borges Masuero e Prof^a. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin.

Porto Alegre
Abr/2009

C794a Cordeiro, Luciana de Nazaré Pinheiro

Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica / Luciana de Nazaré Pinheiro Cordeiro. – 2009.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

Orientadora: Profa. Dra. Ângela Borges Masuero

Orientadora: Profa. Dra. Denise Carpena Coitinho Dal Molin

1. Cinza de casca de arroz. 2. Materiais de construção – Ensaios. I. Masuero, Ângela Borges, orient. II. Dal Molin, Denise Carpena Coitinho, co-orient. III. Título.

CDU-691.32(043)

LUCIANA DE NAZARÉ PINHEIRO CORDEIRO

**ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO DA
CINZA DE CASCA DE ARROZ SOBRE A ATIVIDADE
POZOLÂNICA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 23 de abril de 2009

Prof^ª. Ângela Borges Masuero
Dra. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Orientadora

Prof^ª. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dra. pela Universidade de São Paulo
Co-Orientadora

Prof. Dr. Fernando Schnaid
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Nilo César Consoli (UFRGS)
Ph. D. Conordia University, Canadá

Prof. Paulo Sérgio Lima Souza (UFRGS)
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Claudio de Souza Kazmierczak (UNISINOS)
Dr. pela Universidade de São Paulo

*Dedico este trabalho à memória de minha
vizinha Maria, com eterna saudade. E aos meus
pais Eloíza e Lucival com amor.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus pela minha vida, pela oportunidade de atravessar o país e realizar um sonho. E pela sua onipresença que regeu minha vida, dando-me colo e equilíbrio nos momentos, que não foram poucos, que mais precisei.

Agradeço a minha mãe, Eloiza, essa grande mulher, que exala sabedoria, coragem e bondade. Mãe e mulher que desejo imitar e seguir. Meu porto seguro, minha conselheira, meu grande amor na Terra. E minha maior incentivadora, que acreditou em mim, mesmo nos momentos em que eu mesma não acreditava. Sou abençoada por ser sua filha, e se hoje estou escrevendo este agradecimento, foi porque você me apoiou, obrigada. TE AMO MUITO MÃE LUIZA.

Ao meu amado pai, que a sua tímida e contida maneira também me apoiou. E ao meu irmão Junior, que por sinal se apropriou indevidamente do meu quarto em Belém, muito obrigada.

A minha avó Mariazinha, por todo amor e carinho depositado. A minha vó Lina por ter me criado, e me enchido de mimos durante grande parte de minha criação, e que me deixava a par dos acontecimentos pelas ligações sagradas dadas as quartas e domingos. As minhas tias Leonice, Leonora e Lucila, por terem me ouvido, nos momentos de angústias e desabafos; por terem me xingado quando mereci. E pelo apoio financeiro, quando precisei. Eu amo demais vocês.

A minha grande e amada amiga Regina, e ao meu eterno amigo e professor Paulo Sérgio, pelo incentivo para que eu ingressasse no mestrado. Obrigada pela força, confiança, amizade. O apoio de vocês foi um divisor de águas em minha vida.

As minhas amadas orientadoras, a Ângela Masuero obrigada pelo carinho, pela atenção, pela paciência. Essa grande mulher que tanto me aturou, é muito parecida em gestos e palavras com minha mãe, e foi fundamental no desenvolvimento desse trabalho, sei que estou entre as orientandas preferidas, e ela sabe que tem um espaço reservado em meu coração. A Denise Dal Molin, que no início eu tinha medo, mas que com a convivência se mostrou inexplicavelmente maravilhosa, ela transmite uma paz e uma calma, contagiante. Foi graças a uma palestra dela, a cinco anos atrás, sobre cimento branco e colorido que decidi ser pesquisadora, motivação é seu segundo nome. Muito obrigada professoras!

Ao Luciano Gobbo, ao Renato e a professora Ruth pela imprescindível ajuda no entendimento do método de refinamento Rietveld, e nas análises de difração de raios x, além do carinho, disponibilidade e paciência.

A minha amiga “*gringa*” Ana Carina, que me mostrou Porto Alegre, e juntamente com minha amiga Juliana Young me tirou do exílio e mostrou que Porto Alegre não era tão ruim quanto eu achava.

A minha família gaúcha formada pela Cris Pauletti, que desempenhou o papel de minha mãe. A Piovesano e a Francisco, conhecidas também como Ângela e Danielle respectivamente, minhas irmãs, amigas, médicas, personal style. Engraçado como três pessoas totalmente diferentes, se davam tão bem, meninas vocês foram meus pilares aqui nessa cidade, valeu! À Ana Paula amiguinha pós doutora e pintora, a Francieli e o Paulo meus companheiros de RU, ao meu amigo “nerd” Azambuja, a Geilma minha pós-doutora querida que me auxiliou na análise estatística, a Ju Brito que me adotou junto com seu marido, Luz, Carolzinha. Obrigada!

Ao Pagnussat, também conhecido como Daniel, que foi meu pai, irmão, amigo, psicólogo... Que me encheu de mimos fez minhas vontades, e contribuiu pro meu sedentarismo; que ficou horas e horas ouvindo minhas lamentações e besteiras. Que sempre atendeu minhas chamadas, que me ajudou mesmo com seu silêncio, quando eu me sentia desesperada, era para ele que eu ligava e chorava. Esse menino é um grande e raro homem. Nossa amizade está entre as coisas mais bonitas e importantes que fiz em minha vida, eu te amo com toda a força do meu coração. E ai de ti que suma viu professor! Acreditastes em mim, e agora vou ser mestre, quanta responsabilidade! Valeu PAGNUSSAT!

Aos alunos bolsistas do NORIE que colaboraram na parte de laboratório, em especial ao Anderson que na fase final, mesmo falando, e como ele falava, me ajudou bastante. Aos laboratoristas Éder e Airton, obrigada pelo apoio, e não me refiro só as atividades de laboratório, mas pelas longas conversas, vocês são meus eternos irmãozinhos.

Ao meu namorado Luciano, por toda dedicação, carinho, paciência, e amor! Mesmo não entendendo nada de engenharia, foi de extrema importância nessa pesquisa.

A Dona Dora Fracasso e sua amada família, que me acolheu, me incentivou, me fez parte da família; e com quem compartilhei grandes e saborosas churrascadas de domingo. A Dona

Suzana, a Socorro, a Tetê, minhas amigas da igreja que também me adotaram, ganhei tantas mães nessa cidade.

Agradeço a CAPES, pelo auxílio financeiro que possibilitou total dedicação aos estudos.

Obrigada Porto Alegre, por ter me acolhido nesses 2 anos, cidade linda e com raiz cultural invejável. Fostes tu POA, que me viu crescer, e amadurecer, foi aqui que aprendi a me virar, foi aqui que deixei de ser criança e me transformei mulher. Mas é na minha amada Belém, minha terra, meu chão, que minhas raízes estão fincadas. Morro de saudade do cheiro, da “chuva das duas”, das festas, do açaí, do povo paraense. E por mais longe que meus pés ainda venham a percorrer, é para ti Belém que sempre irei retornar. É aí que quero construir minha família, então me aguarde!

Enfim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui. Valeu!!!

RESUMO

CORDEIRO, L.N.P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 2009.

Cinzas de casca de arroz são resíduos de comprovada eficiência como material pozolânico. No entanto, a variabilidades do material, decorrente das diferentes condições de geração impedem que o mesmo seja comercializado. Assim o presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da variação do índice de amorfismo (IA) de cinzas de casca de arroz, sobre a atividade pozolânica deste material. As cinzas foram utilizadas em substituição parcial ao cimento. A metodologia de pesquisa foi dividida nas seguintes fases: (1) Coleta das cascas de arroz; (2) produção das cinzas de casca de arroz através da queima em diferentes temperaturas (500, 650, 800, 950 e 1100°C) realizada em forno de laboratório. Fixou-se o tempo de residência do material (3 horas), a taxa de aquecimento (5°C/min), e resfriamento lento. Posteriormente utilizou-se a moagem das cinzas em diferentes tempos para que os diâmetros atendessem a finura apropriada para uma pozolana. (3) Em seguida o material gerado foi caracterizado através de ensaios químicos, físicos e mineralógicos; os demais materiais, tais como cimento e areia, também foram caracterizados, de forma que atendam as especificações normativas. (4) Com base nas análises dos resultados, foram moldados 6 corpos-de-provas de argamassas para realização do ensaio de índice de atividade pozolânica com o cimento. (5) A etapa final foi a quantificação do índice de amorfismo por meio de refinamento de Rietveld. Os resultados demonstraram que o índice de amorfismo pode ser utilizado como parâmetro de controle de cinzas residuais. O índice de amorfismo está diretamente relacionado à temperatura de queima e ao tempo de moagem e a atividade pozolânica, sofre influência dessa variável bem como de outras tais como diâmetro médio dos grãos e relação água/aglomerante.

Palavras-chave: cinza de casca de arroz; índice de amorfismo; refinamento Rietveld.

ABSTRACT

CORDEIRO, L.N.P. **Analysis of variation of the index of amorfization the ash of rice husk on the pozzolanic activity.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

The rice husk ash is a waste of proved performance as pozzolanic material. However, the variability of the material, as a result of different generation conditions, restricts its use. Thus, this study aims to determine the influence of variation of the amorphous index (AI) of rice husk ash on the pozzolanic activity of this material. The ash was used as partial replacement of cement. The methodology of research was divided into the following steps: (1) Collection of rice hulls, (2) production of rice husk ash at different temperatures (500, 650, 800, 950 and 1100 °C) made in a small lab furnace. The time into the furnace was fixed (3 hours), as well as the rate of heating (5 ° C / min) and the slow cooling adopted. Thus, the ashes had been grinded at different times until appropriate diameters. (3) Then, chemical, physical and mineralogical characterization had been carried through, as well as other materials such as cement and fine aggregate according standard specifications. (4) According previous analysis of results, 6 mortar samples were molded to perform testing of pozzolanic activity index with Portland cement. (5) The final step was to quantify the amorphous content by the Rietveld refinement. The results showed that the index of amorphous can be used as a control parameter for rice husk ashes. The amorphous index is directly related with the burning temperature and the grinding time, The pozzolanic activity was also influenced by these variables as well as medium diameter of grains and its water/binding ratio.

Keywords: ash rice husk ; amorfization index; Rietveld refinement.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	17
1.3 OBJETIVO	20
1.3.1 Objetivo geral.....	20
1.3.2 Objetivos específicos.....	20
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2 POZOLANAS.....	22
2.1 DEFINIÇÃO	22
2.2 CLASSIFICAÇÃO	23
2.3 O USO DA POZOLANA NO CIMENTO PORTLAND	24
2.3.1 Atividade Pozolânica.....	24
2.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA POZOLANICIDADE	27
2.4.1 Método de Luxan	28
2.4.2 Método de Chapelle	29
2.4.3 Método de Chapelle modificado – IPT	29
2.4.4 Método proposto pela NBR 5751 (ABNT, 1992).....	30
2.4.5 Método proposto pela NBR 5752 (ABNT, 1992).....	30
2.4.6 Método proposto pela NBR 5753 (ABNT, 1992).....	31
3 CINZAS DE CASCAS DE ARROZ	33
3.1 O USO DA CCA COMO CO-PRODUTO	34
3.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA NAS CARACTERÍSTICAS DA CCA	36
3.3 INFLUÊNCIA DO GRAU DE MOAGEM NAS CARACTERÍSTICAS DA CCA	38
3.4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA CCA	40
3.5 MINERALOGIA DA SÍLICA.....	42
3.5.1 Difractometria de raios X (DRX)	45
4 PROGRAMA EXPERIMENTAL	50
4.1 MATERIAIS.....	51
4.1.1 Cimento	51

4.1.2 Água de amassamento	51
4.1.3 Agregado Miúdo	52
4.1.4 Casca de arroz	52
4.2 MÉTODOS	53
4.2.1 Produção das CCA	53
4.2.2 Caracterização dos materiais	55
4.2.3 Avaliação da Pozolanicidade	56
4.2.4 Avaliação da quantidade de sílica amorfa	58
5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS	59
5.1 PRODUÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	61
5.2.1 Análise química da CCA	
5.2.2 Análise mineralógica da CCA	62
5.2.3 Superfície específica.....	66
5.2.4 Análise granulométrica.....	67
5.2.5 Massa específica da CCA	69
5.2.6 Índice de Atividade Pozolânica com o cimento.....	69
5.2.7 Índice de Amorfismo	71
5.2.8 Correlação entre o índice de amorfismo (IA) e a temperatura de queima.....	75
5.2.9 Correlação entre os índices de amorfismo das diferentes cinzas produzidas e o índice de atividade pozolânica.....	76
5.2.10 Correlação entre os índices de amorfismo das diferentes cinzas produzidas e o tempo de moagem	77
5.2.11 Correlação entre o diâmetro médio das diferentes cinzas produzidas com o índice de atividade pozolânica.....	78
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
6.1 CONCLUSÕES GERAIS	81
6.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	82
REFERÊNCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito da substituição de uma pozolana natural sobre o calor de hidratação	26
Figura 2: Alcalinidade total x teor de CaO	32
Figura 3: Variação do IAP com o tempo de moagem	39
Figura 4: Composição mineralógica de CCA obtidas em diferentes processos de queima	42
Figura 5: Variações polimórficas em função da temperatura e pressão	43
Figura 6: Imagens do MEV quartzo, tridimita e cristobalita	44
Figura 7: Esquema ilustrativo do fenômeno de DRX	45
Figura 8: Forno elétrico	53
Figura 9: Moinho de bolas	55
Figura 10: Ensaio de consistência	57
Figura 11: Moldes com argamassas feitas com CCA	57
Figura 12: Difração de raios X de CCA obtidas da queima de cascas de arroz em diferentes temperaturas	60
Figura 13: Difratoograma da CCA gerado pela queima da CCA a 500°C	63
Figura 14: Difratoograma da CCA gerado pela queima da CCA a 650°C	63
Figura 15: Difratoograma da CCA gerado pela queima da CCA a 800°C	64
Figura 16: Difratoograma da CCA gerado pela queima da CCA a 950°C	64
Figura 17: Difratoograma da CCA gerado pela queima da CCA a 1100°C	65
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, de cinzas amorfas e cristalinas (900x)	66
Figura 19: Influência do tempo de moagem no diâmetro médio de diferentes CCA	68
Figura 20: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para CCA ₅₀₀	71
Figura 21: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para CCA ₆₅₀	72
Figura 22: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para CCA ₈₀₀	72
Figura 23: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para CCA ₉₅₀	73
Figura 24: Correlação entre temperatura de queima e o índice de amorfismo	75
Figura 25: Correlação entre temperatura de queima e o índice de amorfismo: método químico	76
Figura 26: Correlação entre IAP e IA	77
Figura 27: Correlação entre IA e o tempo de moagem	77
Figura 28: Correlação entre IA e massa específica	78
Figura 29: Correlação entre diâmetro médio e IAP	79
Figura 30: Esquema ilustrativo da cristalização da CCA	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exigência da NBR 12653 (1992)	23
Tabela 2: Valores de PCI	33
Tabela 3: Composição química de diversas CCA	40
Tabela 4: Resumo dos ensaios e metodologias adotadas	50
Tabela 5: Caracterização física do cimento CPN-40	51
Tabela 6: Caracterização química do cimento CPN-40	51
Tabela 7: Comparação da composição química das CCA obtidas pela calcinação a diferentes temperaturas com a bibliográficas	61
Tabela 8: Composição mineralógica das CCA produzidas em diferentes temperaturas	62
Tabela 9: Superfície específica das CCA calcinadas em diferentes temperaturas	66
Tabela 10: Tamanho das partículas de CCA calcinadas em diferentes temperaturas em função dos diferentes tempos de moagens	67
Tabela 11: Diâmetro de CCA escolhidos para produção da argamassa	69
Tabela 12: Massa específica das CCA calcinadas em diferentes temperaturas	69
Tabela 13: Composição das argamassas	69
Tabela 14: Atividade pozolânica das CCA produzidas em diferentes temperaturas	70
Tabela 15: Condições instrumentais obtidas pelo refinamento de rietveld	73
Tabela 16: Teor de amorfismo para CCA calcinadas em diferentes temperaturas	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS: Área Superficial

CA: Casca de Arroz

CAH: Aluminato de Cálcio Hidratado

CCA: Cinza de Casca de Arroz

CH: Hidróxido de Cálcio

CIENTEC: Fundação de Ciências e Tecnologia

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

CSCH: Silico Aluminato de Cálcio Hidratado

CSH: Slicato de Cálcio Hidratado

DM: Diâmetro Médio

DRX: Difractometria de Raios X

H: Água

IA: Índice de Amorfismo

IAP: Índice de Atividade Pozolânica

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas

NBR: Norma Brasileira Registrada

NM: Norma Mercosul

NORIE: Núcleo Orientado de Inovação Tecnológica

OH: Hidroxila

PCI: Poder Calorífico Inferior

Rc: Resistência a Compressão Simples

SNIC: Sindicato Nacional da Indústria do cimento

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A poluição ambiental não é um problema novo, tão pouco um problema regional. Trata-se de um problema global, associado ao crescimento populacional e à urbanização do planeta (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

Em paralelo ao crescimento populacional e à urbanização tem-se os avanços tecnológicos que são inevitáveis, e incontestavelmente benéficos. A questão é a velocidade com que os mesmos acontecem que vão bem além da real necessidade do consumidor. As escolhas hoje são pensadas em curto prazo; o desejo consumista apaga a visão holística de futuro, junto com todas as conseqüências do uso de uma tecnologia.

Atualmente a população mundial é de 6,7 bilhões de habitantes (CENSUS BUREAU, 2009), fator este que exige uma grande demanda de produtos e serviços. Conseqüentemente tem-se o aumento da produção de agentes poluidores, que contribuem para problemas tais como o aquecimento global, efeito estufa, tempestades, enchentes, queimadas e outras catástrofes naturais. Estes preocupam a sociedade como um todo e motivam o desenvolvimento de ações que visem à preservação do meio ambiente.

A construção civil é um dos setores da economia que afeta consideravelmente o meio ambiente, tanto pelo consumo de recursos naturais, quanto pela produção de resíduos. De acordo com John (2004), estima-se que a construção utiliza algo entre 20 e 50% do total de recursos naturais consumidos pela sociedade. São areias, calcários, argilas, entre outros. É um voraz consumidor de água e energia, seja no processo construtivo, ou seja, na produção dos materiais, criando um ciclo que eleva a geração dos resíduos e a extinção gradativa dos recursos naturais.

É necessário que a qualidade de vida presente e futura seja melhorada. Investir em pesquisas científicas que irão, em parte, compensar os danos já causados é uma das formas encontradas para garantir a continuidade saudável da vida humana.

No cenário internacional, é notável a mudança da mentalidade quanto ao uso de materiais sustentáveis, visto que vivemos um momento de transformações práticas e metodológicas que incentivam cada vez mais pesquisas com viés ambiental.

A casca do arroz é um produto de lenta biodegradação, que ocupa pelo seu volume grandes espaços no aterro sanitário. A cinza de casca de arroz, por sua vez, não ocupa grandes áreas, tem potencial para ser aproveitada em diferentes ramos na construção civil. Como cita Agarwal (2006) que estudou o efeito pozolânico em diversos materiais silicosos; Bondioli (2007) que estudou o efeito da cinza de casca de arroz (CCA) na síntese de pigmentos cerâmicos; Naya et al. (2009) que estudou a CCA para a remoção de metais pesados; Siddique e Klaus (2009) que estudaram a influência do metacaulim em concretos e argamassas; entre outros. No entanto, esse resíduo ainda não é aproveitado a nível comercial.

No âmbito nacional pode-se dizer que o tema reaproveitamento de resíduos vem sofrendo uma importante reversão no nível de prioridade que o assunto normalmente preenchia. A própria legislação relacionada aos resíduos gerados pelo setor estabelece às empresas geradoras suas responsabilidades no que se refere à sua destinação final.

Nesse contexto, diversas pesquisas foram desenvolvidas no sentido de aproveitar os resíduos produzidos, dentre elas destacam-se Okida (2006) e seu trabalho sobre minimização e reaproveitamento de resíduo sólido de fundição; Lovato (2007) que trabalhou com agregados reciclados em concreto; Santos (2008) que estudou o aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas, entre outros.

Seguindo a linha de pesquisa de reaproveitamento de resíduo, tem-se a CCA e sua utilização como substituição parcial de cimento, especificamente neste trabalho pretende-se analisar a influência índice de amorfismo sobre as propriedades das argamassas que a incorporem, acredita-se que com esse parâmetro seja possível reduzir a variabilidade da CCA residuais.

1.2 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

O uso de tecnologias para economia energética e uma mudança comportamental podem reduzir substancialmente as emissões de CO₂ do setor da construção civil, que acumula cerca de 30 a 40% do uso global de energia, segundo o IPCC (2007), publicado pelo Programa Nacional das Nações Unidas para o Meio Ambiente.

Em termos de fonte de emissão de CO₂, a indústria cimenteira é responsável por cerca de 10% das emissões mundiais (TAYLOR et. al, 2006). Caracterizada pela geração de impactos ao longo de sua cadeia produtiva, essa indústria tem seu crescimento associado à demanda da indústria de construção civil, que nos últimos anos encontrou uma economia mundial favorável para o seu crescimento. A produção brasileira de cimento alcançou em 2007,

segundo dados fornecidos pelo SNIC, 46,5 milhões de toneladas. Esse número confere ao país a participação no ranking dos dez maiores produtores de cimento no mundo, seguido em ordem crescente pela Itália, Turquia, Coréia do Sul, Espanha, Rússia, Japão, Estados Unidos, Índia e China.

O cimento Portland é o principal ligante hidráulico usado no concreto moderno. Composto basicamente por calcário, argila e gipsita ele consome cerca de 4 giga joule de energia por tonelada de cimento durante sua produção (MEHTA&MONTEIRO, 2008). Segundo o Anuário de 2008 do Ministério de Minas e Energia (MME) para cada tonelada de cimento produzida, são emitidas 900 kg de CO₂. Tentando minimizar os efeitos desses gases, uma prática comum que está sendo adotada por muitas cimenteiras no mundo inteiro é a utilização de resíduos como substitutos parciais do cimento.

Logo, um setor que se alimenta em grande escala de produtos naturais, e de fontes de energia não renováveis, precisa o quanto antes desenvolver um modelo de produção que priorize a economia dos recursos naturais, e reduza o consumo de combustíveis fósseis.

Pesquisas recentemente publicadas, tais como Vieira (2005); Cordeiro (2006); Kawabata (2008) comprovaram o que já era sabido: que os resíduos agrícolas podem diminuir e muito o uso de cimento na preparação de concretos e argamassas, além de conferirem ao produto final melhorias nas propriedades associadas à resistência e durabilidade.

A cinza de casca de arroz (CCA) é um resíduo da cadeia produtiva do arroz que desempenha um excelente papel como material pozolânico, se processado adequadamente. Rico, em sílica, pode ser usada tanto em substituição ao cimento quanto como adição em concretos e argamassas (CORDEIRO, 2006).

O arroz está entre os produtos mais produzidos e consumidos no mundo. A estimativa da safra mundial de arroz divulgada pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, sigla em inglês) mostra que o mundo deve produzir aproximadamente 440 milhões de toneladas de arroz para a safra 2008/2009. O Brasil contribuirá para esta safra com aproximadamente 13 milhões de toneladas de arroz, segundo o quinto levantamento realizado pela CONAB (2009).

A casca de arroz é um resíduo volumoso, que representa um grande problema de acúmulo para moinhos de arroz centralizados. Para cada tonelada de arroz produzido tem-se 20% de casca arroz; e desse total 20% é convertido em cinzas de casca de arroz (PRUDÊNCIO JR et

al, 2003), tem-se a partir desse resíduo, disponível no mundo inteiro, a possibilidade de aproveitamento para o desenvolvimento de novos materiais com baixos custos.

O interesse na realização dessa pesquisa pode ser justificado pelo panorama atual no que diz respeito a ações sustentáveis. A CCA é um resíduo disponível no mundo inteiro, de considerável volume, com características muito competitivas no mercado, concorrendo até com a adição de sílica ativa tanto no que concerne a qualidade. Isto sem considerar que a incorporação de resíduos contribui tanto para a diminuição das emissões de CO₂ quanto para encapsulamento dos resíduos já gerados.

Diversos pesquisadores mostraram interesse no estudo das propriedades desse material, podendo destacar: Silveira (1996), Hasparyk (1999), Payá (2001), Oda (2003), Silva (2004), Dafico e Prudêncio (2002), Rêgo (2004), Bui e Stroeven (2005), Ferro et al. (2007), dentre outros.

Autores como Mehta e Monteiro (1994) apresentam a cinza de casca de arroz como uma pozolana altamente reativa. Apesar dos resultados da incorporação desse material em concreto e argamassas em diversas pesquisas serem fascinantes, mesmo assim o produto ainda não é comercializado. Um dos pontos que podem ser destacados para essa não comercialização é o fato deste material ser muito heterogêneo. Essa heterogeneidade é justificada pelo fato de que a casca de arroz e cinza de cascas de arroz serem tratadas separadamente. Ou seja, pensa-se na casca só com sua função de fonte de energia, dessa forma ela é queimada de qualquer jeito, sem controle algum. Já a cinza para ser comercializada precisa de um mínimo de controle para que suas propriedades apresentem um desarranjo estrutural suficiente que permita a reações pozolânicas. Logo o aproveitamento total do resíduo só acontecerá quando o processo cinza e casca de arroz forem pensados conjuntamente.

Pela queima da casca de arroz é possível obter-se cinzas com aproximadamente 95% de sílica pura (FOLLETO et al., 2005). A obtenção de uma CCA com boas características para aplicação em argamassas e concretos depende do método de geração utilizado, pois este influenciará nas características adequadas para a produção de cinzas de elevada reatividade.

Dentre os fatores que favorecem a reatividade da CCA está a condição de queima, pelo fato da mesma estar diretamente relacionada às transformações estruturais que ocorrem na sílica. Na década de 80, Cook (1986) descreveu como as transformações estruturais da sílica ocorrem. Segundo o autor, num primeiro momento, até 100°C, ocorre a perda de massa inicial resultado da evaporação de água adsorvida. A cerca de 350°C ocorre a ignição do material

volátil, dando início à queima da casca de arroz. Entre 400 e 500 °C, o carbono residual é oxidado, sendo nesse estágio observada a perda de massa mais substancial.

Após essa etapa a cinza apresenta um grande desarranjo estrutural, que permite sua identificação qualitativa como um material amorfo. O emprego de temperaturas acima de 600°C permite então um arranjo cristalino das estruturas da sílica, que no decorrer das temperaturas acarretam a formação de diferentes fases da sílica denominadas como quartzo, tridimita e cristobalita.

Em sua tese de doutorado, no qual foi dada ênfase aos aspectos microestruturais de pastas de cimento com cinza de casca de arroz como adição mineral, Rego (2004) observou que o índice de amorfismo, assim como a finura, influenciam diretamente sobre a atividade pozolânica de cinzas de cascas de arroz produzidas por diferentes formas de queima. No entanto, ainda não era sabido até que ponto a variação do índice de amorfismo, em níveis quantitativos, influenciaria sobre a atividade pozolânica.

A originalidade do tema está na quantificação das fases sílica presentes na CCA. Esta quantificação é feita através do refinamento Rietveld, método matemático que trabalha com diferença de difratograma de raios X. As informações obtidas são dadas pela introdução direta de dados cristalográficos.

1.3 OBJETIVO

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa é analisar a influência da variação do índice de amorfismo da CCA sobre a atividade pozolânica.

1.3.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos destacam-se:

a) analisar o comportamento químico, físico e mineralógico das CCA provenientes de diferentes temperaturas de queima; no caso da presente pesquisa trabalhou-se com cinco diferentes temperaturas (500, 650, 800, 950 e 1100°C) de queima, fixando apenas o tempo de residência, a taxa de aquecimento e o tipo de resfriamento;

- b) realizar um estudo de tempos de moagens no moinhos de bolas (3, 5, 7, 9 e 12h), a fim de se identificar qual o tempo de moagem necessário para obtenção de diâmetros menores de 10 μm ;
- c) analisar a influência da cristalinidade da cinza de casca de arroz no tempo de moagem.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação de mestrado está dividida em quatro capítulos, conforme segue:

No primeiro capítulo têm-se as considerações iniciais, importância do tema, estrutura do trabalho e os objetivos.

O segundo e terceiro capítulo compõem a revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como pozolanas e cinzas de casca de arroz. Nesses capítulos é possível encontrar informações contendo definição, classificação, aplicação desses materiais, entre outras.

No quarto capítulo são apresentados os materiais bem como a metodologia adotada nesta pesquisa, que se resume em cinco fases: coleta das cascas de arroz; produção das cinza de cascas de arroz; caracterização química, física, e morfológica dos materiais; determinação do índice de amorfismo e determinação da atividade pozolânica.

No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos em cima dos quais são feitas as análises.

Finalmente no sexto capítulo, apresentam-se as conclusões finais do trabalho, assim como sugestões para futuras pesquisas.

2 POZOLANAS

Relatos acerca das primeiras construções desenvolvidas pelo homem, de aproximadamente 10.000 anos, indicam que os egípcios foram pioneiros no desenvolvimento de materiais ligantes. Acredita-se que parte da pirâmide de Giza foi feita com uma mistura ligante alcalina a base de aluminossilicato, que em algum momento, precipitou-se ou sofreu geopolimerização. A cal surge posteriormente, descoberta, ao que tudo indica, pela civilização grega, e torna-se um aglomerante muito difundido ao longo da história das civilizações (ALVES, 2002; BARSOUM e GANGULY, 2006).

A evolução das construções pode, sob diversos aspectos, ser avaliada como cíclica, com hábitos que vêm e vão através dos tempos. Babilônicos, egípcios, gregos, entre outros povos, utilizaram materiais com características pozolânicas em épocas e regiões diferentes. Com a descoberta do cimento Portland estes materiais entraram em desuso, mas hoje a engenharia vive um novo ciclo no que diz respeito ao uso de pozolanas, especialmente porque o mercado consumidor se faz exigente com relação à aplicação de materiais sustentáveis (COOK, 1986; SANTOS, 2008).

2.1 DEFINIÇÃO

Originalmente, o termo pozolana era atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica, com propriedades similares aos da cidade italiana de Pozzuoli, que reagem com a cal em presença de água, à temperatura ambiente. Com o decorrer do tempo, a definição foi estendida a outros materiais que, embora de origens diversas, exibem comportamento semelhante (MASSAZZA, 1998)

Atualmente, considera-se pozolânico todo material inorgânico, natural ou artificial, silicoso ou alumino-silicoso que por si só não apresenta atividade hidráulica. Entretanto, quando finamente moído e em presença de água, reage com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento, formando produtos resistentes (ACI 116-R-00, 2002).

Muitas adições de origem mineral apresentam propriedades pozolânicas. Nesse sentido o conhecimento da definição de adições minerais (NBR 11172, 1990) torna-se importante uma vez que são materiais que, conjuntamente com o cimento Portland, proporcionam

desempenho tecnológico diferenciado aos produtos cimentícios, além de reduzirem os impactos ambientais (CORDEIRO, 2006).

2.2 CLASSIFICAÇÃO

A NBR 12653 (1992) classifica os materiais pozolânicos em três grupos, conforme apresentado na tabela 1. Esta classificação baseia-se na origem dos materiais e não especifica uma classe particular para pozolanas altamente reativas, como pode ser o caso da cinza de casca de arroz.

Tabela 1: Exigências da NBR 12653(1992)

Recomendações	Classe N	Classe C	Classe E
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , % mín.	70	70	50
SO ₃ % máx.	4	5	5
Teor de umidade % máx.	3	3	3
Perda ao fogo % máx.	10	6	6
Alcális disponíveis em Na ₂ O, % máx.	1,5	1,5	1,5

Classe N: pozolanas naturais e artificiais (argilas calcinadas); Classe C: cinzas volantes e materiais resultantes da queima do carvão; Classe E: o que não se enquadram na classes N ou C.

Tashima (2006) critica esta norma, primeiramente por classificar os materiais pozolânicos em função somente da origem do material, não fazendo nenhuma menção às pozolanas altamente reativas como a sílica ativa, metacaulim e a cinza de casca de arroz. Gava (1999) considera que conteúdos mínimos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 1992) não estão diretamente relacionados com as propriedades do material. Com relação ao limite mínimo de 70% da soma SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, a autora considera esta como uma característica contestável uma vez que a atividade pozolânica está influenciada pelo teor de SiO₂ e/ou Al₂O₃ amorfos, sendo, portanto, incoerente fixar um limite que não contemple a forma de arranjo estrutural, ou seja, cristalino ou amorfo.

Outro fator questionável na norma é a forma de obtenção do índice de atividade pozolânica (NBR 5752, ABNT 1992). O procedimento do ensaio que determina a fixação da trabalhabilidade faz com que a demanda de água para pozolanas muito finas seja muito elevada, faz com que a resistência das argamassas com pozolanas seja diminuída, em comparação ao traço controle.

Nesse sentido, desenvolver normas que considerem de forma mais abrangente as características físicas, químicas e mineralógicas das adições minerais é necessário. Enquanto isto não acontece, a norma vigente pode ser aplicada, desde que se tome cuidado com as considerações acima apresentadas.

2.3 O USO DA POZOLANA NO CIMENTO PORTLAND

A preocupação com a durabilidade das estruturas, elevação de resistência e o interesse na destinação adequada de resíduos vêm tornando cada vez mais freqüente o uso de pozolanas em matrizes de cimento Portland.

Jahren (2003) projetou, para uma estimativa de 2,5 bilhões de toneladas de cimento em 2020, as seguintes quantidades de adições ao clínquer que poderiam ser usadas como ferramenta para a redução das emissões de dióxido de carbono associadas à produção de cimento:

- Cinza volante: 500 milhões de toneladas;
- Fíler Calcário: 170 milhões de toneladas;
- Escória de alto-forno: 75 milhões de toneladas;
- Pozolanas naturais: 50 milhões de toneladas;
- Outras cinzas: 25 milhões de toneladas;
- Total: 820 milhões de toneladas.

Como se pode ver, só com a incorporação de pozolanas naturais seria possível diminuir, em massa, 50 milhões de toneladas de clínquer, sem contar os outros tipos de adições que podem ser utilizadas. Considerando todas adições disponíveis que podem ser misturadas ao cimento Portland, é possível reduzir o fator clínquer a 0,62, bem menor se comparado ao fator mundial, que é de 0,86 (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Em longo prazo isso significaria ganho ao meio ambiente, pela diminuição do consumo de recursos naturais não renováveis, pela economia de energia, e pela diminuição da emissão de CO₂ tanto na fabricação do clínquer quanto na fabricação de cimento.

2.3.1 Atividade Pozolânica

A pozolana, quando introduzida numa matriz cimentícia, reage com o hidróxido de cálcio (CH) formado na hidratação do cimento e gera produtos resistentes de hidratação como o

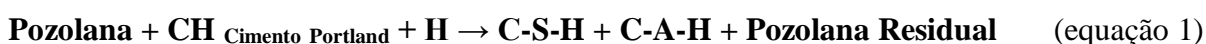
silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e/ou o silico-aluminato de cálcio hidratado (S-A-C-H) (VIEIRA, 2005; TASHIMA, 2006).

O termo atividade pozolânica compreende todas as reações que envolvem os constituintes ativos das pozolanas, hidróxido de cálcio e água; em geral esse termo está relacionado a dois fatores, que são: quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a taxa com que tal combinação se processa (MASSAZZA, 1998). O primeiro depende da relação Ca(OH)_2 /fases ativas e do equilíbrio entre as frações de cal combinada e livre no sistema. O segundo está fortemente relacionado à superfície específica das partículas (COOK 1986).

A atividade da pozolana depende principalmente da sua natureza e, mais precisamente, da qualidade e quantidade das fases ativas (amorfas) presentes na pozolana. A aptidão dos materiais pozolânicos de reagirem com o hidróxido de cálcio, formando compostos de propriedades aglomerantes, que melhoram as propriedades do cimento, concreto e argamassa, reside no fato de o silício e óxido de alumínio presentes na sua composição se encontrarem em estruturas amorfas ou desordenadas atômicamente (FARIAS FILHO et al., 2000).

A reação pozolânica vem a ser uma reação que se desencadeia devido à reatividade da sílica e da alumina ao hidróxido de cálcio, à fraqueza e à instabilidade de suas ligações estruturais no material original (MALQUORI, 1960). Esta se caracteriza pelo consumo lento do CH livre, após hidratação do cimento anidro, pelo material pozolânico, gerando C-S-H (silicato de cálcio hidratado) adicional e pode ser representada, de forma simplificada pela equação 1.

As partículas finamente divididas da pozolana residual (que não reagem com os produtos de hidratação do cimento) e outros compostos formados durante a reação pozolânica, como os cálcio aluminato hidratados (C-A-H), atuam apenas como fíler, reduzindo a porosidade da estrutura resultante. A combinação dos efeitos pozolânico e fíler decorrentes da reação pozolânica representa uma contribuição importante para a resistência e durabilidade da pasta endurecida frente a meios ácidos (VIEIRA, 2005).



onde:

CH_{Cimento Portland}: Hidróxido de Cálcio do cimento Portland

H: Água

C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado

C-A-H: Aluminato de Cálcio Hidratado

A importância técnica atribuída ao uso de cimento pozolânico se resume em três aspectos que podem ser associados à reação pozolânica. Primeiramente, tem-se uma reação mais lenta, com baixa liberação de calor de hidratação, conseqüentemente terá menos problemas de fissuração. A figura 1 mostra o efeito da substituição parcial do cimento Portland por uma pozolana natural sobre o calor de hidratação do cimento Portland.

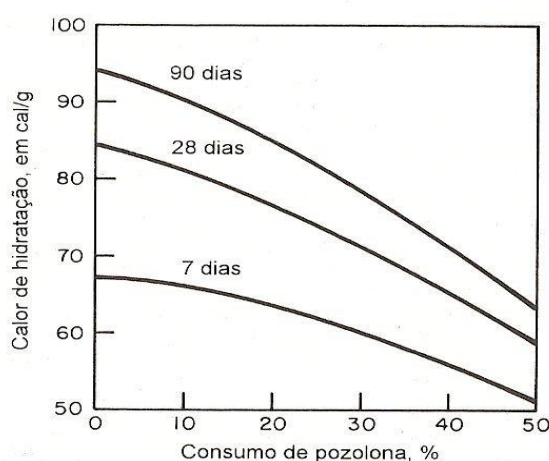


Figura 1: Efeito da substituição de uma pozolana natural sobre o calor de hidratação
Fonte: MEHTA&MONTEIRO (2008)

O segundo aspecto é que a hidratação do cimento Portland libera uma grande quantidade de hidróxido de cálcio como resultado da hidratação do C_3S e do C_2S (30% da massa do cimento anidro). Este hidróxido de cálcio contribui muito pouco para a resistência mecânica da pasta de cimento hidratada podendo ser responsável por problemas de durabilidade, uma vez que pode ser lixiviada facilmente pela água. Esta lixiviação resulta em aumento de porosidade da matriz da pasta de cimento e, assim, em maior vulnerabilidade ao ataque de agentes nocivos. Já a reação pozolânica consome hidróxido de cálcio ao invés de produzi-lo, contribuindo para o aumento da durabilidade da pasta endurecida (AITCIN, 2000).

O terceiro e último aspecto diz respeito à distribuição do tamanho dos poros dos cimentos pozolânicos hidratados. Os produtos da reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, aumentando assim a resistência e reduzindo a permeabilidade do sistema. (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Com relação ao efeito físico das pozolanas no concreto, Souza (2003) descreve que os mesmo podem ocorrer de formas distintas, quais sejam:

- a) pelo efeito microfíler, onde acontece um aumento na densidade da mistura pelo maior preenchimento dos vazios, decorrente principalmente das minúsculas partículas destas pozolanas, normalmente mais finas que as partículas de cimento;
- b) pelo preenchimento dos poros, pois ao invés de grandes cristais serão gerados pequenos cristais em grandes números que preencherão os espaços deixados pela reação de hidratação. Como resultado tem-se o refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento;
- c) através da densificação da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado, devido à interferência na movimentação das partículas de água livre em relação aos sólidos da mistura. A alteração na movimentação provoca a eliminação ou redução do acúmulo de água que comumente fica retido sob o agregado. Este efeito ainda é acompanhado pela diminuição do número de vazios entre as partículas de cimento e a superfície do agregado (efeito microfíler) e pela redução da concentração de hidróxido de cálcio nesta região do concreto (ação química).

2.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA POZOLANICIDADE

O emprego em conjunto de cimento Portland e adições minerais promove alterações significativas nas propriedades do produto tanto no estado fresco quanto no endurecido. A diversidade de comportamento e a necessidade de qualificar os vários materiais que surgiram no mercado justificaram a introdução de uma medida que demonstrasse a eficácia das pozolanas. Introduziu-se desta forma o conceito de “atividade pozolânica”, que nada mais é do que um parâmetro, que permite a análise da reatividade de um material e a avaliação de qual pozolana apresenta melhor qualidade.

Zampieri (1989) considera bons materiais pozolânicos aqueles que se apresentam mais reativos e que melhor se adéquam ao uso com cimento Portland.

A variedade de métodos de ensaios para quantificar a reação pozolânica demonstra a grande dificuldade que o meio acadêmico tem de encontrar uma metodologia que sirva para todos os tipos de pozolanas. A heterogeneidade dos materiais utilizados, bem como fenômenos que ocorrem durante a hidratação, são alguns dos fatores que justificam a incapacidade de modelar a atividade pozolânica, sendo possível apenas identificar tendências gerais de comportamento (REGO, 2004).

Nesse sentido, a avaliação da atividade pozolânica deve ocorrer de forma ampla, levando em consideração as características químicas, morfológicas e físicas do material e a resistência mecânica dos produtos de reação da pozolana com a cal e com cimento (SWAMY, 1993).

GAVA (1999) fez um estudo comparativo de diferentes métodos para a avaliação da atividade pozolânica, chegando à conclusão que os mesmos não apresentam uma concordância com o real desempenho das pozolanas nas argamassas, por não considerarem uma série de fatores que influenciam na reação pozolânica, e que estes métodos para seleção e classificação de pozolanas inibem o uso de determinado tipo de pozolana ao classificá-las de forma errônea.

No Brasil, existem normas para avaliação da atividade pozolânica do material. Estas são baseadas tanto na resistência mecânica das misturas, quanto em ensaios químicos. A seguir serão apresentadas, de forma sucinta, os métodos empregados para avaliação da atividade pozolânica.

2.4.1 Método de Luxan

Este método, proposto por Luxan et al. (1989), consiste em medir a pozolanicidade através da variação da condutividade de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes e depois de 2 minutos da pozolana ser adicionada e misturada de forma contínua na solução a 40°C (5g de pozolana para 200 ml de solução). Após a adição da pozolana, a condutividade decresce devido a menor quantidade de íons Ca^{2+} e $(\text{OH})^-$ na solução, sendo o índice de atividade pozolânica definido como a relação entre condutividade elétrica antes da pozolana ser adicionada à solução e após o tempo decorrido de 120 segundos. É possível classificar o material da seguinte forma:

- Materiais sem atividade pozolânica: $\Delta \text{ mS/cm} < 0,4$;
- Materiais de atividade pozolânica moderada: $\Delta \text{ mS/cm} < 1,2$;
- Materiais de boa atividade pozolânica: $\Delta \text{ mS/cm} > 1,2$;

Para Rodrigues (2004), o método em questão apresenta como vantagem a simplicidade de aplicação. Entretanto o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica da adição mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer a nucleação com os íons Ca^{2+} , sendo atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre íons e sílica amorfa; principalmente considerando-se o curto período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica. Desta forma, o

decréscimo na condutividade seria muito mais uma função da superfície específica das partículas do que do teor e da qualidade de sua fase ativa.

2.4.2 Método de Chapelle

É um método direto de medição de variação do teor de Ca(OH)_2 . Foi idealizado em 1959 por Chapelle, e o principal diferencial está em acelerar os resultados. Esse método permite caracterizar uma pozolana pela taxa de reação com a cal em um tempo padronizado, geralmente 16 horas, por um processo acelerado de elevação da temperatura. Pesquisadores como Rêgo (2001) se opõem a este princípio pelo argumento que o hidrato formado nessas condições não tem a mesma natureza e nem a mesma solubilidade daquele formado à temperatura ambiente.

A proposta do método é que a pozolanicidade de um material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana, através da comparação de uma mistura de pozolana com óxido de cálcio, e outra sem pozolana. Em um béquer contendo 200ml de água destilada coloca-se 1 g do material pressuposto como a pozolana moída a finura do cimento e 1 g de cal. As misturas são mantidas em ebulição (100°C), durante 16 horas, em equipamento padronizado para o ensaio. Após o resfriamento da solução, em temperatura ambiente, é acrescentado à solução sacarose, e em seguida faz-se a agitação e filtra-se a solução resultante. Logo a seguir adiciona-se fenolftaleína como indicador, fazendo a titulação de HCl 0,1 N. Por último, calcula-se atividade pozolânica por Chapelle (NITA, 2006).

É importante evitar a perda de água por evaporação. O resultado é expresso em mg CaO/g e, quanto maior o consumo de CaO, maior a pozolanicidade do material. Contrastando com a elegância do princípio, geralmente ocorre uma séria dispersão dos resultados, e esse fato só pode ser melhorado com a padronização de todos os fatores que influenciam as condições de operação: modo de aquecimento, forma e material do recipiente, entre outros.

2.4.3 Método de Chapelle modificado – IPT

É um método químico em que a pozolanicidade do material é determinada pela quantidade de cal fixada pela pozolana. RAVRDY et al. (1980) aperfeiçoaram o método desenvolvido por Chapelle e obtiveram sucesso em reduzir a variabilidade dos resultados agindo nesses fatores, sendo que a primeira precaução consistiu no uso de frascos feitos de aço que eliminam o ataque ao recipiente.

O artifício principal reside no fato que a reação aconteça em um recipiente hermeticamente fechado, colocado em uma caldeira ao ponto de ebulição da água. A solução é levada a 100°C, mas não ferve. Para evitar a queda da pressão, deve-se levar a solução previamente ao ponto de ebulição em um bico de bunsen com tela metálica, em seguida retirando-a do fogo e fechando imediatamente com um tampa de elastômero de silicone. Deixa-se o recipiente lacrado em um banho-maria com a água no ponto de ebulição, continuando com a agitação mecânica. Quando parar a reação, esfria-se o recipiente debaixo de uma corrente de água sem o abrir. Para que um material seja classificado como pozolânico estipula-se um limite mínimo de 330 mg CaO/g pelo Método Chapelle Modificado.

2.4.4 Método proposto pela NBR 5751 (ABNT, 1992)

Esta norma prescreve um método de determinação do índice de atividade pozolânica com cal. Trata-se de um método físico de determinação da pozolanicidade.

Os ensaios envolvendo a medição da resistência mecânica de misturas pozolana/cal podem ser executados em argamassas (pozolana + Ca(OH)_2 + areia+ água) ou em pastas (pozolana + Ca(OH)_2 + água). A opção pelas argamassas representa uma tentativa de ensaiar o material sob condições mais próximas daquelas empregadas correntemente. Entretanto, a interação entre as curvas granulométricas da areia e da pozolana pode mascarar ligeiramente as medições e contribuir para a obtenção de resultados diferenciados.

Segundo ZAMPIERE (1993), a realização deste ensaio tem como objetivo eliminar as variações decorrentes dos desempenhos diferenciados dos cimentos. Muitos autores (REGO, 2004 e POUHEY, 2006) têm optado por investigar a qualidade dos materiais pozolânicos em misturas com cal hidratada.

Para Weber (2001), este ensaio não é muito utilizado devido à variação na qualidade da cal e seu reflexo sobre os resultados obtidos neste ensaio.

2.4.5 Método proposto pela NBR 5752 (ABNT, 1992)

Esta norma descreve o método de determinação do índice de atividade pozolânica com cimento portland. Trata-se de um método físico de determinação da pozolanicidade.

O método de ensaio é avaliado em função do desempenho mecânico de duas argamassas, preparadas com o proporcionamento e a consistência padronizados. A primeira argamassa tem o traço 1:3 (em massa) de cimento e areia normal, ajustando-se a água para um índice de consistência de (225 ± 5) mm conforme NBR 7215 (ABNT, 1982); na segunda, 35% do

volume de cimento utilizado na primeira argamassa é substituído por pozolana, acrescentando-se água da mesma maneira já descrita para a primeira argamassa, até o índice de consistência especificado. São moldados 3 corpos-de-prova (seguindo as prescrições da NBR 7215 (ABNT, 1982) para cada argamassa. Nas primeiras 24 horas, as argamassas são curadas nos moldes e, vencido este prazo, são retiradas dos mesmos e levadas à cura por 27 dias, à temperatura de $(38\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

É um método com algumas limitações já que os resultados podem ser facilmente influenciados por fatores externos, como por exemplo, a composição do cimento usado e a variação da relação água/aglomerante (GAVA, 1999; WEBER, 2001).

Rego (2004) apresenta algumas críticas ao método, tal como o fato da substituição do cimento pela CCA ser feito em volume, pois como a CCA tem massa específica menor do que a do cimento, a massa de CCA que substitui o cimento é menor que a massa de cimento retirado. No entanto, o autor considera que este é o método que melhor representa a real complexidade das reações que ocorrem entre a CCA e o cimento e que seu resultado é consequência da sinergia entre a reação pozolânica, o efeito fíler e dos pontos de nucleação das partículas de CCA na pasta de cimento.

2.4.6 Método proposto pela NBR 5753 (ABNT, 1992)

Conhecido como “Método de Fratini” trata-se de um método químico, de aplicação restrita aos cimentos Portland pozolânicos (teor de pozolana entre 15 e 50%).

O método Fratini parte do princípio de que, na solução que banha intimamente uma pasta de cimento hidratado, praticamente só se dissolvem a hidróxido de cálcio de hidrólise e os hidróxidos alcalinos derivados da hidratação das fases do cimento.

A pozolanicidade é avaliada por comparação entre a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na solução em contato com a pasta de cimento e a quantidade de saturação de um meio com a mesma alcalinidade. Seu resultado é expresso por um par de valores: quantidade de CaO (mmol CaO/L) e alcalinidade total (mmol OH/L) da solução em contato com a pasta de cimento hidratada. A posição do ponto resultante da locação destas duas coordenadas indica se o cimento é ou não pozolânico.

A curva de saturação do hidróxido, em função da alcalinidade, é apresentada na Figura 2. Para um cimento pozolânico, a quantidade de hidróxido de cálcio, em função da alcalinidade, deve estar sempre abaixo da curva. Para a avaliação de pozolanas, são feitas misturas em diferentes

proporções de cimento e pozolana, analisando-se os resultados de forma semelhante ao que foi descrito anteriormente, avaliando-se se as misturas estudadas comportam-se como cimento pozolânico.

A norma admite que operando-se com 20g de cimento e 100ml de água, à temperatura de 40°C, atinge-se uma situação de equilíbrio em 7 dias. Após esse período, os cimentos pozolânicos que ainda apresentam soluções supersaturadas em hidróxido de cálcio, ou exibem um teor insuficiente da adição ou a pozolana é pouco reativa. Nestes casos, é comum estender o ensaio até 14 dias, quando então todo cimento pozolânico de atividade aceitável não mais deverá exibir uma solução supersaturada em hidróxido de cálcio.

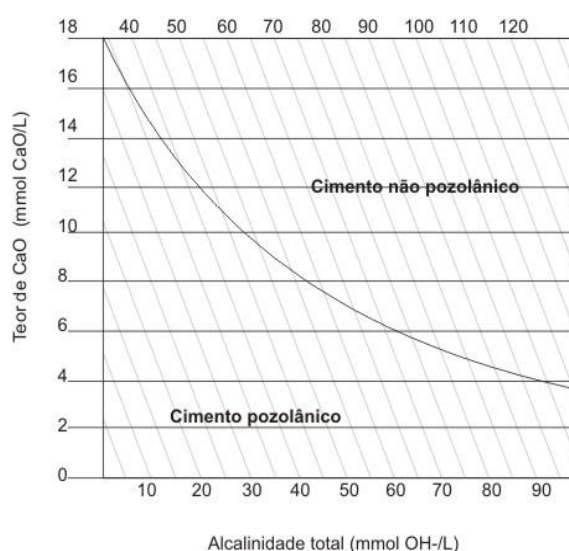


Figura 2: Alcalinidade total x Teor de CaO
Fonte: NBR 5753 (1992)

Ressalta-se, mais uma vez, que o processo químico de fixação da cal pela pozolana não assegura por si só um desempenho satisfatório do cimento, o que torna os resultados proporcionados pelo Fratini também passíveis de crítica.

3 CINZAS DE CASCAS DE ARROZ

A competitividade no mundo globalizado está exigindo cada vez mais, dos setores da economia, atenção com relação a questões como energia e aproveitamento de resíduos. A casca de arroz é um dos mais abundantes resíduos agroindustriais. Composta principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico, possui uma estrutura fibrosa, de baixa densidade e elevado volume (HOUSTON, 1972).

A cada tonelada de arroz produzida geram-se 200 kg de cascas (MEHTA e MONTEIRO, 1994). De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), trata-se de um resíduo de classe II, não inerte e não perigoso à saúde humana e ao meio ambiente. No entanto, sua lenta biodegradação contribui para que o resíduo permaneça por longos períodos de tempo inalterado (REGO, 2004).

A questão ambiental de poluição dos rios e solos, juntamente com a necessidade de minimização de emissões globais de gás carbônico, é um ponto favorável à utilização de resíduos como biomassa. Na tabela 02 estão os valores de poder calorífico inferior (PCI) de alguns dos principais combustíveis utilizados para produção de energia.

Tabela 2: Valores de PCI dos principais combustíveis utilizados para produção de energia

Combustíveis	PCI	Combustíveis	PCI
Álcool de cana	5500 kcal/l	Cavaco de pinho	2500 kcal/kg
Bagaço de cana (20% de água)	3200 kcal/kg	Coque de lenha	7600 kcal/kg
Bambu (10% de água)	3700 kcal/kg	Fibra de palmito	3800 kcal/kg
Borra de café	1570 kcal/kg	Gás biogestor (Biogás)	5000 kcal/Nm ³
Carvão mineral Charqueada/RS	3100 kcal/kg	Gás GLP (50%)	11025 kcal/kg
Carvão vegetal	7500 kcal/kg	Gás natural	9065 kcal/Nm ³
Casca de arroz (12% de água)	3300 kcal/kg	Óleo diesel	8620 kcal/l
Casca de côco	4000 kcal/kg	Querosene	8300 kcal/l

Fonte: <http://www.aalborg-industries.com.br/downloads/poder-calorifico-inf.pdf>

No caso de indústrias arroteiras, muitas já substituíram o processo de geração de calor e vapor trocando lenhas por cascas de arroz. Essa troca foi feita principalmente pelo alto poder calorífico deste resíduo (aproximadamente 3300 kcal/kg) e pelo seu custo praticamente nulo.

Na geração de energia pela combustão da casca de arroz, o resíduo final é a cinza de casca de arroz (CCA), denominada também como cinza residual quando obtida sem controle de temperatura e tempo de residência (DELLA et al., 2001). Trata-se de um resíduo com alto teor de sílica e com alta superfície específica; que durante a combustão a lignina e a celulose presente na casca são removidas, permanecendo uma estrutura celular porosa (FERREIRA, 1999).

A utilização da cinza, direta ou indiretamente para algum fim comercial, fecharia o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento de matéria-prima proveniente da lavoura. Afinal, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero (HOFFMAN et al. 2002). Se toda casca de arroz disponível fosse queimada para a geração de energia, a produção resultante, em termos de cinza pura, seria cerca de 20% em massa total da casca (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

3.1 O USO DA CCA COMO CO-PRODUTO

O arroz, durante seu crescimento, apresenta a formação de uma casca que reveste e protege os grãos. A casca de arroz é removida durante o processo de refino do arroz e possui baixo valor comercial, pois seus componentes principais, tais como SiO_2 e as fibras, não possuem valor nutritivo, sendo inúteis para alimentação humana ou animal (FERREIRA, 1999).

Devido ao seu poder calorífico e custo praticamente nulo, a casca de arroz vem cada vez mais substituir a lenha empregada na geração de calor e vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos.

A combustão da casca de arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de queima, quanto do equipamento, da temperatura e do tempo de queima.

Quando a CCA está sob a forma amorfa, a mesma não apresenta risco à saúde, porém quando contém sílica sob a forma cristalina esta se torna prejudicial. Como a CCA contém alto teor de sílica, isto a torna um resíduo valorizado. No entanto, só terá valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta superfície específica, tamanho e pureza da partícula.

Cada vez mais as indústrias estão entendendo que a minimização do desperdício e a integração dos subprodutos nos seus processos é uma fonte inesgotável de inovação tecnológica e, portanto, aumento da competitividade.

Na cadeia produtiva do cimento Portland, a produção do clínquer é a fase de maior dispêndio energético, sendo responsável por cerca de 50% do total de energia consumida (OECD/IEA, 2000), entre 4 e 8 MJ/kg cimento (Der-Petrossian e Johansson, 2000). Considerando que a produção nacional de cimento, em 2007, foi de 46 milhões de toneladas, e desse total tem-se um teor aproximado de 80% de clínquer no cimento (SNIC, 2007). Nesse sentido utilizar a CCA como substituto parcial do cimento, por conta do alto teor de sílica presente em sua estrutura, resolveria não só o problema energético decorrente da geração do clínquer, como também ajudaria na transformação da CCA até então considerada resíduo industrial, em um subproduto de interesse comercial.

Segundo dados do terceiro prognóstico do IBGE (2009), para safra deste ano, a produção nacional de arroz ultrapassará 12 milhões de toneladas, valor superior em 0,5% à obtida em 2008. Se toda casca de arroz disponível fosse queimada para a geração de energia, a produção resultante em termos de cinza pura seria cerca de 20% da casca (MEHTA & MONTEIRO, 1994)

Um grande número de usos para esses resíduos beneficiados tem sido relatado na literatura:

- a) adsorventes: Malek e Mahvi (2006) utilizaram a CCA para a remoção de fenol em sistemas aquosos; Feng et al. (2004) estudaram o desenvolvimento de CCA para adsorção de chumbo e mercúrio de águas residuárias;
- b) carga em concreto polímeros: para Folleto et al. (2005), a CCA pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânica, fornecendo, assim, um composto com melhor desempenho;
- c) sínteses de zeólitas e wolastonita: a CCA, por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte do mesmo para gerar a estrutura de zeólitas e wolastonita com menor custo energético, menor número de etapas e menor consumo de reagentes (FERNANDES, 2006);
- d) produção de cimento e uso em concreto e argamassas: o uso de CCA como fonte de sílica no cimento aumenta a resistência e a durabilidade de concretos e argamassas, além de reduzir a porosidade; o que é extremamente importante visto que permite a sua aplicação em locais que sofrem com agentes agressivos tais como ataques de sulfatos e ácidos (FERREIRA, 1999 e CASSAL, 2000);

- e) suporte de catalisadores metálicos: Chang et al. (1997) apud Folleto et al. (2005) fizeram estudos do uso da CCA como suporte para preparação de catalisadores à base de níquel. Além disso, tem-se utilidade na preparação de catalisadores de cobre para uso na reação de desidrogenação de etanol.
- f) produção de sílica pura: Kalapathy et al. (2000) obteve sílica gel e em pó através da cinza de casca de arroz por meio de tratamento químico.

3.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA NAS CARACTERÍSTICAS DA CCA

Estudos comprovam que as propriedades da CCA estão fortemente ligadas às temperaturas de queima da casca de arroz. O aumento da temperatura de queima promove as transformações de fases da sílica contida na cinza de casca de arroz, influenciando diretamente na quantidade de sílica reativa (HANAFI et al., 1980).

Além da temperatura, o tipo de forno em que a cinza é gerada pode favorecer a produção de sílica amorfa. Pode-se dizer que um forno do tipo leito fluidizado, comparado a um forno comum, possui mais vantagens na produção de CCA amorfa devido às características peculiares dos leitos fluidizados que em geral apresentam inexistência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas. Adicionalmente apresenta um excelente contato entre fase sólida e o fluido (Moreira, 2007). Sendo assim, obtém-se um controle quase perfeito da temperatura de combustão da casca de arroz que, aliado a um contato bastante efetivo entre a casca de arroz e o ar, propicia rendimentos de combustão extremamente elevados e cinzas com teores de carbono quase nulos, além de granulometria fina e principalmente forma estrutural constante.

Associada à temperatura e ao tipo de forno, a taxa de aquecimento e o tempo de residência na temperatura desejada completam os fatores que regem as características físicas e químicas das CCA produzidas (TIBONI, 2007). Nesse sentido, fazer um estudo na literatura sobre as condições de geração da CCA que são adotadas são de grande valia às escolhas do pesquisador caso deseje produzir CCA amorfa e/ou cristalina.

É sabido que a queima sem controle da casca de arroz fornece como produto a CCA rica em sílica, normalmente na forma cristalina. Se submetida à queima controlada, a sílica pode ser amorfa, caracterizada por uma alta reatividade (CHANDRASEKHAR et al., 2003).

Com relação às transformações estruturais que regem a formação de cinzas amorfas e/ou cristalinas, tem-se que inicialmente ocorre a perda de massa em temperaturas de até 100° C, resultando na evaporação da água absorvida. A cerca de 350° C ocorre a ignição do material mais volátil, dando início à queima da casca de arroz. Entre 400 e 500° C, o carbono residual é oxidado, sendo neste estágio observada a perda de massa mais substancial. Após esta etapa a cinza é rica em sílica amorfa. O emprego de temperaturas acima de 600° C pode levar à formação de quartzo, e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação de outras formas cristalinas. Acima de 800° C, a sílica presente na CCA é essencialmente cristalina (COOK, 1986b).

Vários autores, alguns citados por Isaia (1995), estudaram a questão da influência das condições de temperatura e tempo de residência no processo de combustão da CCA:

- a) Bartha e Huppertz (1974), estudando o efeito da incineração da casca de arroz, concluíram que a cristalização ocorre em torno dos 725°C;
- b) Hamad e Khattab (1981) perceberam que as cinzas produzidas com temperaturas relativamente baixas (500 a 600°C) apresentam sílica no estado amorfo. A 800°C detectou cristobalita e a 1150°C detectou cristobalita e tridimita.;
- c) Smith (1984) diz que para obtenção de sílica na forma amorfa é necessária que a casca seja queimada em até 700°C, por um período que varia de 3 a 5 horas;
- d) Al-Khalaf e Yousift (1984) constataram que a temperatura de queima mais conveniente e econômica, levando em consideração a qualidade da CCA produzida e o gasto de energia usado no seu preparo, é de 500°C por um período de duas horas;
- e) Dass (1984) considera que temperaturas até 700°C produzem sílica amorfa, a partir dessa temperatura vai ocorrendo um aumento gradual na formação de estruturas cristalinas, até que a 1100°C a propriedade pozolânica da cinza está completamente perdida;
- f) Boateng e Skeete (1990) entendem que a temperatura de queima deve manter-se entre 800 e 900°C para que a cinza se apresente na forma amorfa e reativa;
- g) Sugita et al.(1992) considera como melhor temperatura de queima, aquela que se encontra na faixa de 400 a 660°C. Para tal, patenteou dois diferentes processos de queima de casca de arroz, visando obter cinzas com cor branca e altamente reativas. O tempo de residência utilizado pelo referido autor não ultrapassou os 60 minutos;

- h) Hanafi et al. (1980), analisando cinzas obtidas em temperaturas que variam de 500 a 1400°C, constataram que um desenvolvimento do caráter cristalino ocorre a partir dos 800°C;
- i) Cordeiro (2006) conseguiu produzir CCA amorfa em temperatura de queima de 600°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e o tempo de residência de 3 horas.

Observa-se que entre a maioria dos autores existe um ponto de concordância no que diz respeito à produção de CCA amorfas, que é em temperaturas próximas a 700°C. Acima deste valor é possível perceber a formação dos primeiros pontos cristalinos, isso se levar em consideração a produção de CCA em forno comum.

O que se percebe também de fato, é que as diferentes condições de temperatura e tempo de queima propiciam a formação de proporções de sílica na forma polimórfica (estruturas cristalinas diferentes: quartzo, cristobalita e tridimita e amorfas (vítrea).

3.3 INFLUÊNCIA DO GRAU DE MOAGEM NAS CARACTERÍSTICAS DA CCA

O grau de moagem, em conjunto com as condições de queima, é um dos fatores que influenciam nas características das CCA. Trata-se de uma operação dispendiosa, porém necessária, que é capaz de modificar as propriedades físicas da cinza da casca de arroz, tais como a superfície específica e finura.

A moagem consiste na fragmentação de uma estrutura sólida quando submetida a esforços mecânicos, aplicados por elementos que provocam deformação das partículas a ponto de conferir maior compacidade à mistura. Ela pode ser realizada a seco ou a úmido, dependendo do material a ser moído e do processo subsequente.

Diferentes tipos de corpos moedores podem ser utilizados para cominuição das partículas de CCA, dentre os quais estão o moinho de bolas horizontal e vertical, o agitador, o planetário e o micronizador.

O grau de moagem, além de estar diretamente ligado ao tipo e às características de cada moinho, sofre influência significativa da temperatura de queima (CASSAL, 2000). Após a queima, a dimensão da cinza é praticamente a mesma da casca, e por conta disso as mesmas precisam passar por um processo de beneficiamento, de forma que atendam a finura apropriada para o uso como adição. Entretanto, um peneiramento, antes da moagem, torna-se

importante para eliminar todo e qualquer resíduo que não tiver sido bem queimado (ALVES E GOULART, 1981).

Prudêncio Jr (2003) constatou que a medida que se aumenta o tempo de moagem, a pozolonicidade também aumenta. No entanto, em moagens prolongadas esse efeito não se mantém, o autor citado atribui este fato a dificuldade de dispersar partículas muito finas na argamassa tal qual mostra a figura 3.

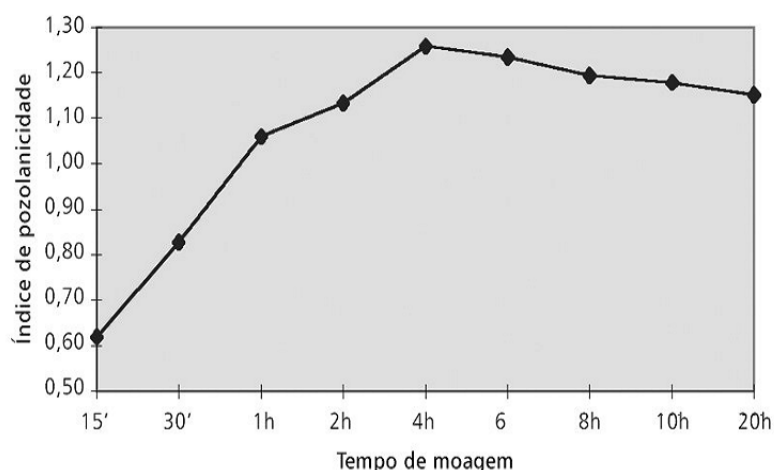


Figura 3: Variação do IAP com o tempo de moagem
Fonte: Santos (1997) apud Pedrozo (2008)

Com relação aos resultados obtidos por diferentes pesquisadores sobre os efeitos das condições de moagens tem-se que:

- o crescimento da área superficial está diretamente ligado ao aumento do tempo de moagem; e que este influencia no crescimento da resistência à compressão (GUEDERT, 1989);
- o aumento da finura da CCA melhora a trabalhabilidade, a retenção de água e a incorporação de areia na argamassa (FARIAS e RECENA, 1990);
- a finura da CCA aumenta com o aumento do tempo de moagem e diminui com o aumento da temperatura de queima, sendo que os valores máximo de finuras foram em temperaturas de 450 e 500°C (AL-KHALAF e YOUSSEF, 1984).

Concluindo, tem-se que o tempo de moagem leva a diferentes superfícies específicas e que estas influenciam de forma significativa na pozolonicidade do material, e que existe um tempo de moagem ótimo para que a CCA atinja a máxima pozolonicidade. A partir deste tempo ótimo, há um aumento demasiado de área específica, que pode dificultar a dispersão da pozolana na argamassa, prejudicando seu resultado final (SANTOS, 1997).

3.4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA CCA

A CCA é um material considerado há muito tempo como um superpozolana. Suas características variam, basicamente, em função da composição química da casca e das condições de queima adotada.

Segundo Mehta apud Sensale (2006), cascas de arroz de diferentes origens, queimadas com controle de combustão, pelo mesmo método, fornecem cinzas com diferentes características. Neste sentido, a avaliação das características químicas do material é de fundamental importância, uma vez que através dela é possível saber a proporção de materiais com potencial reativo; bem como identificar materiais que possam vir a prejudicar as propriedades de argamassas e concretos.

Ao avaliar a composição química de cinzas de casca de arroz, sob diferentes condições de queima, Sensale (2006) observou que as cinzas são predominantemente de natureza silicosa; que os teores de sílica estão entre 87 e 95%. E que os outros componentes reativos (Al_2O_3 e Fe_2O_3) aparecem em proporções menores. Estes resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Composição química de diversas CCA.
Fonte: Sensale (2006)

AUTOR (ANO) TEMPERATURA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PF
COOK (1976) 450°C	93,15	0,41	0,20	0,41	0,45	ND	0,08	2,31	2,77
SALAS (1986) 1000°C	91,26	0,94	0,37	2,15	0,88	ND	ND	ND	ND
CINCOTTO (1989) 500-600°C	94,7	0,09	1,46	0,99	0,95	0,21	0,04	1,75	7,29
HWANG e WU (1989) 400°C	88,95	ND	0,74	2,02	1,13	0,83	0,76	6,48	ND
600°C	88,67	ND	0,46	1,73	0,84	0,81	1,09	6,41	ND
700°C	92,15	ND	0,0	1,60	0,51	0,79	0,99	3,94	ND
1000°C	95,48	ND	0,43	1,16	0,59	0,09	0,73	1,28	ND
GUEDERT (1989) Sem controle	93,11	0,92	0,40	0,52	0,85	ND	0,12	1,12	ND
SUGITA et al (1992) 600°C	90,00	0,10	0,40	0,40	0,30	ND	0,06	2,41	4,20
SILVEIRA (1996) 560°C	93,00	ND	0,05	0,59	1,90	ND	0,62	3,40	ND
SANTOS (1997) Sem controle	90,32 95,12 93,50 95,64	1,36 1,42 1,90 1,40	0,85 1,01 0,98 0,95	1,67 1,58 1,17 1,30	0,50 0,37 0,63 0,43	0,04 0,00 0,03 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00	0,73 0,44 0,66 0,47	11,35 9,87 4,44 9,18
SENSALE (2006) De termoeletrica Queima controlada	87,2 88,00	0,15 -	0,16 0,10	0,55 0,80	0,35 0,20	0,32 -	1,12 0,70	3,60 2,20	6,55 8,10

Obs.: ND = não determinado

Percebe-se, também, pela análise química, que além da sílica, a CCA pode apresentar em sua constituição elementos inorgânicos, tais como sódio, potássio, cálcio, magnésio e ferro.

Observa-se, ainda, que os álcalis K_2O e Na_2O ocorrem como principais impurezas e atingem valores de até 6,5%. Outras impurezas como CaO e MgO estão presentes em todas as cinzas, só que em teores não superior a 2%. Dependendo do solo e/ou do fertilizante usado, as cinzas podem apresentar alta quantidade de K_2O e Na_2O , que são as principais impurezas. E que a perda ao fogo, em termos gerais, apresenta valores próximos a 10%.

Com relação às características de coloração das cinzas, Dafico (2001) relata que a falta de visão comercial talvez tenha sido um dos principais motivos pelo qual, diversos pesquisadores se detiveram apenas na busca de um material altamente reativo, não se preocupando em desenvolver um produto que além das propriedades pozolânicas, apresentasse cor clara, o que aumentaria consideravelmente seu valor comercial.

Segundo BOATENG e SKEETE (1990), as mudanças na coloração são associadas com o desenvolvimento do processo de combustão assim como pelas transformações estruturais da sílica na cinza. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longos períodos de retenção, com a formação de sílica na forma de cristobalita e tridimita. Cor mais escura é um indicativo da presença de um maior teor de carbono.

No relativo à composição mineralógica, HARA et al. (1989), analisando cinzas de cascas de arroz proveniente de processos de queima diferentes, constataram variações nas características físicas e mineralógicas, conforme mostra a figura 4. Até $500^{\circ}C$, a cinza compõe-se essencialmente de matéria não cristalina, podendo ser detectada a formação de quartzo acima de $600^{\circ}C$, enquanto que quando queimada sem esse controle apresentam-se fases cristalinas com a formação de tridimita e a temperaturas mais altas de cristobalitas.

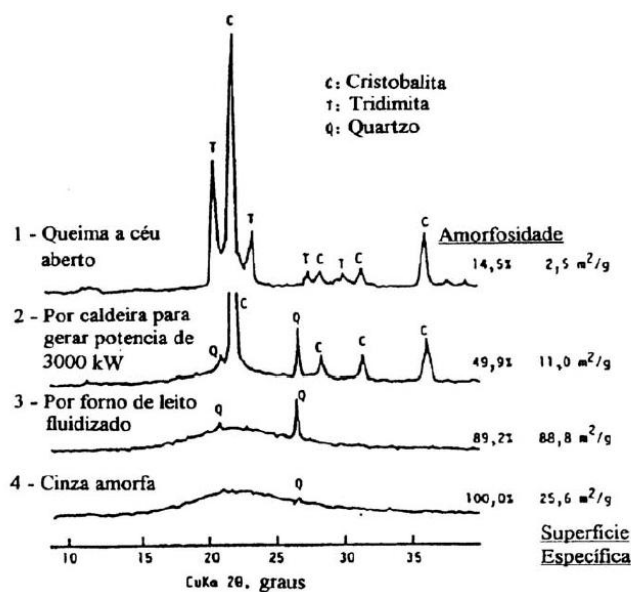


Figura 4: Composição mineralógica de CCA obtidas em diferentes processos de queima.
Fonte: REGO (2004)

3.5 MINERALOGIA DA SÍLICA

Para que um material possa ser considerado uma pozolana é necessário que sua composição química seja à base de sílica ou alumínio e que estes apresentem reatividade com o hidróxido de cálcio (CASSAL, 2000).

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. Quando seus arranjos encontram-se defeituosos, ou seja, sem estrutura regular definidas são denominadas de amorfas. Caso contrário, quando esses arranjos apresentam-se ordenados e sem falhas, denomina-se como cristalinos (DANA, 1983).

O polimorfismo é a propriedade dos materiais existirem sob mais de uma forma cristalina, ou seja, é a ocorrência de substâncias minerais com igual composição química e diferentes redes cristalinas. Essa transformação nas redes cristalinas acontece devido às diferentes condições de pressão e temperatura. No que diz respeito a transformações, decorrentes de mudança de temperatura, admite-se que os átomos rompem suas ligações existentes, para formar um novo empacotamento atômico, dando origem a novas estruturas. As transformações estruturais da sílica em função da variação de temperatura e pressão ocorrem conforme mostra a figura 5 (KLEIN & HURLBUT, 1999).

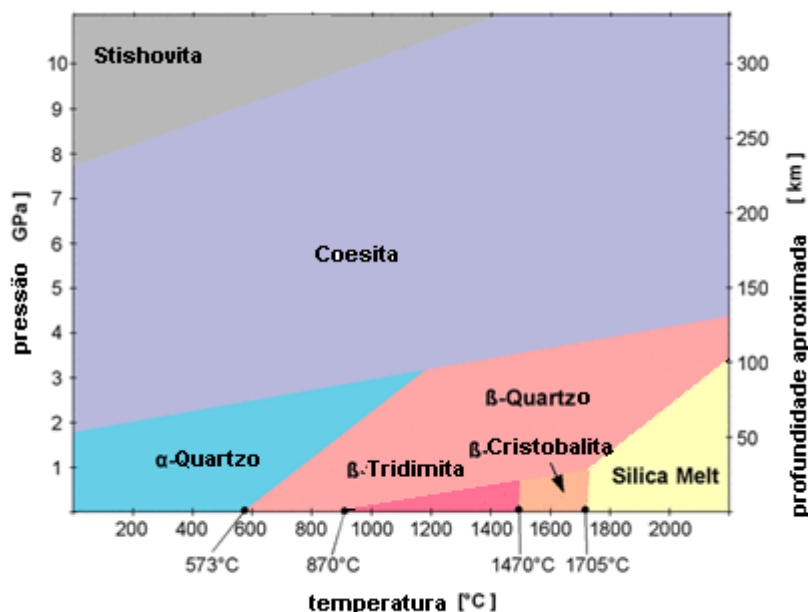


Figura 5: Variações polimórficas em função da temperatura e pressão
 Fonte: KLEIN e HULBURT (1999)

Os polimorfos de sílica mais importante e os seus intervalos de estabilidade são: quartzo α , estável à temperatura atmosférica e até 573°C; quartzo β estável de 573 a 870°C pode existir forma metaestável acima de 870°C; a tridimita α pode existir à temperatura atmosférica e até 117 °C, mas não é a forma mais estável nesse intervalo; a tridimita β que pode existir acima dos 117 °C e é a forma mais estável de 870 a 1470°C. Por último tem-se cristobalita α que pode existir a temperatura atmosférica e até 200 a 275°C, mas não é a forma mais estável neste intervalo; e a cristobalita β que se encontra acima de 275 °C e é estável desde 1470 até seu ponto de fusão. Deve-se notar que a nomenclatura utilizada é a para a fase de menor temperatura e b para a fase de temperatura mais elevada

As três principais formas cristalinas de sílica (quartzo, cristobalita e tridimita) possuem estruturas cristalinas muito diferentes, tendo cada uma um campo de estabilidade bem definido sob condições de equilíbrio. Todavia, as transformações de uma para as outras são um tanto lentas, de tal modo que as formas de alta temperatura, cristobalita e tridimita, podem existir em equilíbrio metaestável abaixo de suas temperaturas de inversão. Na figura 6 têm-se as imagens obtidas através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura de elétrons espalhados, dos cristais de quartzo, tridimita e cristobalita.

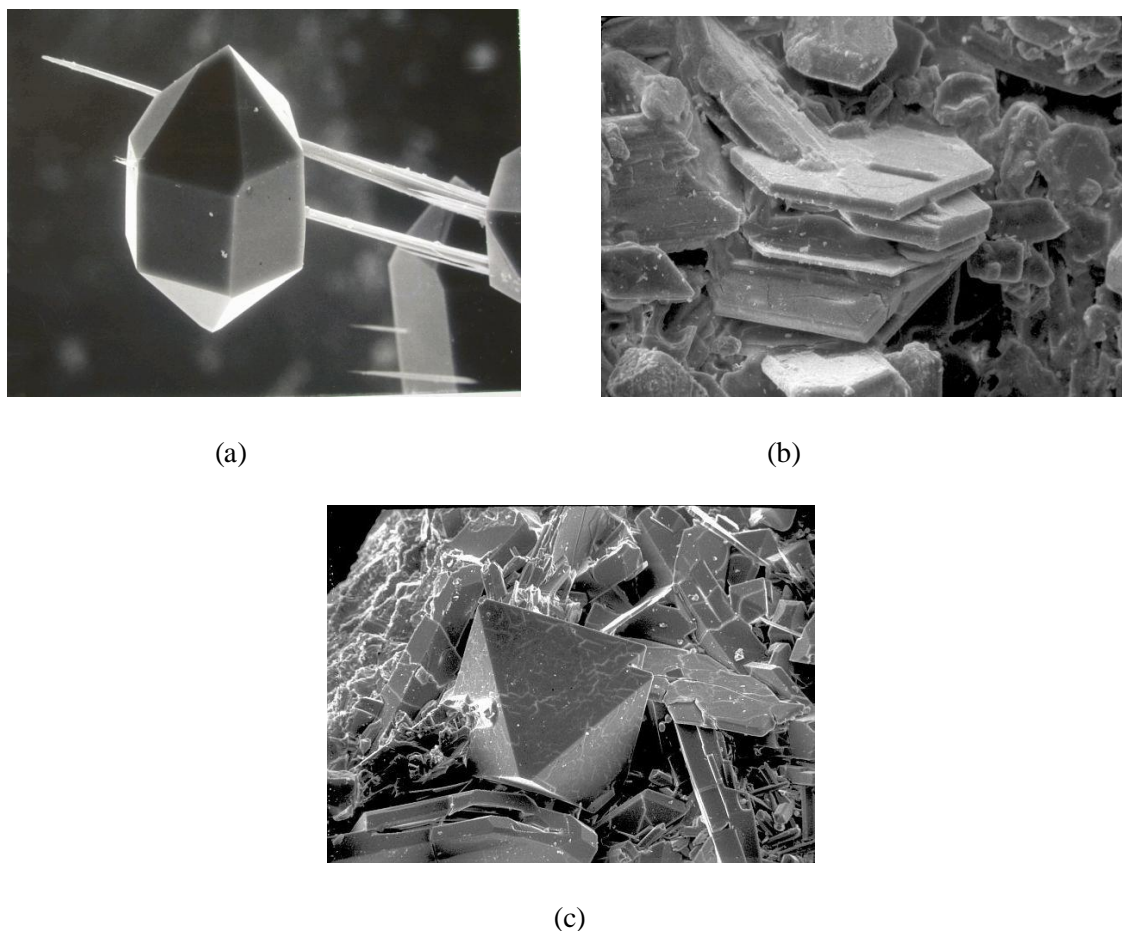


Figura 6: Imagens do MEV quartzo (a), tridimida e cristobalita (c)
 Fonte: http://minerals.caltech.edu/Silica_Polymorphs/index.html

O quartzo é a forma mais estável e mais comum da sílica, ele ocorre sob condições de temperaturas mais baixas. Tanto o quartzo- β quanto o quartzo- α tem simetria hexagonal, a estrutura dessas duas formas de quartzo são semelhante, no entanto, os tetraedros de SiO_4 do quartzo- β são menos regulares e sofreram rotação em relação às suas posições ideais; assim, a transformação α - β é um dos movimentos atômico relativamente mais pequeno que não envolvem qualquer ruptura das ligações Si-O ou troca de íons (DEER, 1992).

A tridimita- β é hexagonal, formada por uma rede aberta de tetraedros de SiO_4 que compartilham o oxigênio de modo a formarem anéis com seis componentes. A tridimita- α é ortorrômbica, mas sua estrutura apenas envolve ligeiras modificações da forma tridimita- β . Ao contrário do quartzo, a tridimita tem uma estrutura muito aberta contendo canais através dos quais podem ser retidos grandes íons que constituem impurezas, que influenciam possivelmente as modificações estruturais consideradas (DEER, 1992).

A cristobalita- β é cúbica e a sua estrutura pode ser descrita por analogia com a tridimita- β , uma vez que se baseia em folhas semelhantes de anéis com seis tetraedros de SiO_4 . A

cristobalita- α é tetragonal, mas a sua estrutura está estreitamente relacionada com o da cristobalita- β (DEER, 1992).

Como a reatividade da sílica está relacionada entre outras coisas com o polimorfismo dos silicatos, o conhecimento básico destas transformações torna-se interessante, uma vez que contribui para o direcionamento na escolha das temperaturas quando se deseja produzir cinzas de cascas de arroz com interesse comercial.

A difratometria de raios X é uma das ferramentas que auxilia na caracterização mineralógica dos materiais. Nesse sentido o conhecimento básico do fenômeno que envolve essa técnica é de suma importância, não só para a identificação dos polimorfos dos silicatos, entre como também para identificação de outros minerais.

3.5.1 Difratometria de raios X (DRX)

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

Um feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

O princípio básico desta técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos difratados que constituem o feixe difratado (KAHN, 1991; GOBBO, 2003). Ao incidir a radiação em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando desta forma o fenômeno acima descrito, conforme mostra a figura 7.

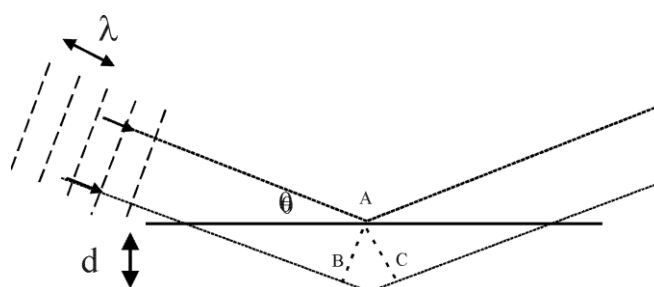


Figura 7: Esquema ilustrativo do fenômeno de DRX (Lei de Bragg)

Fonte: http://fisica.ufpr.br/LE/roteiros/difra_r_x.htm

A lei que rege este fenômeno é conhecida como lei de Bragg (equação 2), a qual estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{equação 2})$$

onde:

n: número inteiro

λ : comprimento de ondas dos raios incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de DRX para caracterização das fases destacam-se a simplicidade e rapidez do método; a confiabilidade dos resultados obtidos; a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e a análise quantitativa dessas fases. Em se tratando de análise quantitativa pode-se dizer que o método Rietveld é um dos mais aplicados.

3.5.1.1 Método de Rietveld (MR)

O método de Rietveld é amplamente reconhecido como ferramenta de grande utilidade na análise estrutural dos materiais cristalinos e tem se firmado como uma ferramenta para análise quantitativa de fases

O método de maneira simplificada consiste em se minimizar a diferença entre espectros medidos e calculados, passo a passo, num difratograma digital. O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes, como também considerar as características cristalográficas (FANCIO, 1999).

A grande vantagem do método para quantificação é que se utilizam todos os pontos de um espectro, e superposição de picos, que usualmente inviabilizam outros métodos de quantificação por difração em amostras pulverizadas.

A quantificação pelo método de Rietveld baseia-se em três considerações iniciais (Philippo et al. 1997): i) cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades de cada pico de difração; ii) a superposição dos espectros de difração faz-se por simples adição, sem interferência; e iii) a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase na mistura.

Os dados quantitativos são deduzidos de fatores de escala, após a superposição e minimização de diferenças de espectros medidos e calculados, este obtido a partir de modelamento de cada fase na mistura. A base matemática do método é descrita pela equação 3:

$$Y_i = \sum_p [S_p \sum_k [L_k P_k H_k |F_k|^2 G(\Delta\Theta_{ik}) P_{o_k}] + Y_{bi}] \quad (\text{equação 3})$$

onde:

Y_i : somatória da intensidade do background com todas as reflexões de Bragg;

k : reflexões de Bragg;

S_p : fator de escala;

p : fases

L_k : fator Lorentz;

P_k : fator de polarização;

H_k : fator de multiplicidade;

F_k : fator estrutural;

$G(\Delta\Theta_{ik})$: função de perfil da reflexão;

P_{o_k} : função de orientação preferencial

Y_{bi} : background refinado

Três grupos de parâmetros devem ser incluídos no modelamento: i) parâmetros instrumentais (correção do zero do equipamento); ii) parâmetros estruturais, como grupo espacial, parâmetros de cela unitária, posições dos átomos no retículo e sua ocupação, absorção e fatores térmicos; iii) parâmetros de cristalinidade, como assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos.

Apesar das enormes vantagens que o método de Rietveld tem sobre os métodos tradicionais de quantificação por difração de raios X, são necessários alguns cuidados, inclusive de interpretação dos resultados. A influência de orientação preferencial, extinção primária e detecção não-linear podem ser reduzidas nesse método, uma vez que todo o espectro é utilizado, e não apenas as reflexões mais intensas (BISH & POST 1993).

A maior dificuldade potencial, na parâgenese quantificada, é a presença de fases com microabsorção exageradamente diferente das outras fases, particularmente de goethita, hematita e magnetita (para a radiação $\text{CuK}\alpha$ utilizada). Este efeito pode ser eliminado por utilização de outra radiação mais apropriada, ou minimizado pela pulverização mais intensa da amostra. Estima-se que a microabsorção diferencial interfere menos, em partículas com

diâmetros que variam entre 5 e 10 μm (BISH & REYNOLDS, 1989). Neste caso, é necessário tomar cuidado com sobreposição, que pode afetar a cristalinidade dos minerais.

Um outro fator de grande importância para um bom refinamento pelo método de Rietveld é contagem elevada. Como em geral não é possível gerar um feixe de raios X mais intenso, o tempo de contagem em cada passo é que deve ser variado. Trabalha-se, de modo geral, com pelo menos 3 segundo por passo, para simples quantificação de fases. Se o objetivo for cristalográfico, podem ser necessários mais de 10 segundos. O tamanho do passo, por outro lado, pode ser ampliado, o que se traduz em menor precisão dos índices de müller medidos, mas ajuda a reduzir o tempo de análise.

Também é importante que sejam analisadas as reflexões em ângulos maiores, pelo menos até 100 ou 120° 2θ , incluindo o maior número de picos para refinamento. Isto ajuda a compensar os efeitos de orientação preferencial, assimetria de picos e outros, mais intensos no início do espectro. Recomenda-se, aliás, verificar se a eliminação do início do espectro (por exemplo, iniciando-se o refinamento a 20° 2θ melhora os resultados.

Outra grande vantagem, exclusiva dos métodos de quantificação a partir de espectros de difração de raios X, e particularmente operacional com o método de Rietveld, é a determinação da quantidade de material amorfo.

Para isto basta adicionar uma quantidade conhecida de um padrão interno, em geral 10 a 15% em massa. O padrão interno deve ser perfeitamente cristalino, não estar entre as fases identificadas na amostra original, e de preferência ser de fácil refinamento. Silício e tungstênio elementares, coríndon e fluorita estão entre os padrões mais comuns. A diferença entre a soma das frações em peso dos componentes cristalinos, e a unidade dá a fração em peso total dos componentes amorfos (Neumann, 2004).

Com relação às etapas de refinamento Bish e Post (1993) apresentam sugestões para o refinamento de uma estrutura cristalina de uma amostra qualquer. Inicialmente considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade, insere-se as informações de cada fase anteriormente identificadas, e inicia-se então os ciclos. Sugere-se que os primeiros ciclos sejam realizados com os coeficientes de linha de base (background) e fator de escala. Uma vez que os indicadores entrem em convergência, o deslocamento ou o zero de goniômetro podem ser refinados, dando início ao refinamento de perfis de pico e assimetria. Em seguida, são refinados os parâmetros de cela para cada fase.

Com relação aos indicadores de erros do refinamento Young (1995) considera o controle gráfico importante para a qualidade do refinamento, uma vez que através deles é possível detectar problemas de ajuste de linha de base e irregularidade do perfil de pico. Os indicadores numéricos confirmam a qualidade, mas nem sempre permitem identificar os problemas.

É considerado melhor resultados de refinamento aquele que fornece um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. O índice ponderado deve ser analisado quando se deseja verificar se o refinamento está convergindo, ele é representado pela sigla (Rwp). Se este valor estiver diminuindo ao longo dos ciclos de refinamento do programa significa que o refinamento está sendo bem sucedido. A partir do momento em que não ocorre variação deste parâmetro, significa que o seu mínimo foi atingido. O Rwp que fornece a medida da qualidade do ajuste entre os dados observados e calculados deve ser inferior a 15% para ser considerado aceitável (PAULUK, 2008).

Outros indicadores numéricos são o índice de Bragg (Rp) que mede a qualidade do ajuste entre as intensidades integradas observadas e calculadas; e o índice esperado (Rexp) que mede a qualidade das intensidades coletadas. Valores de Rwp e Rexp próximos significa que os mesmos apresentam uma mesma tendência, sendo assim é possível considerar como satisfatório o refinamento.

Por fim, será considerado satisfatório o refinamento cujo goodness-of-fit (GOF), valor equivalente da relação entre Rwp e Rexp, for menor que 1,7. Na prática, valores inferiores a 5 já refletem um refinamento otimizado.

Em termos de aplicabilidade o método pode ser usado na análise quantitativa de fases; ajustes de parâmetros de células e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Espera-se, com esse planejamento, ter mais controle sobre os parâmetros que regem as características das cinzas de casca de arroz que influenciam na sua heterogeneidade em função do seu processo de produção. Os ensaios foram desenvolvidos no laboratório do Núcleo Orientado para Inovação da Edificação (NORIE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os ensaios que foram realizados em outros locais estão referidos no texto. As etapas de ensaios desta investigação estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4: Resumo dos ensaios e metodologia adotada

Etapas	Ensaio	Detalhes	Método/Equipamento
Coleta das cascas de arroz	*	Cascas secas	NBR 10007 (ABNT, 2004)
Produção das CCA	Calcinação	5 temperaturas de queima (500, 650, 800, 950 e 1100° C)	Mufla elétrica
	Moagem	5 tempos diferentes (3, 5, 7, 9 e 12 horas)	Moinho de bolas
Caracterização dos materiais	Análise química	1 análise por amostra	FRX
	Análise mineralógica	1 análise por amostra	DRX
	Superfície específica	1 análise por amostra	Adsorção de nitrogênio (BET)
	Diâmetro médio	1 análise por amostra	Granulometria a laser
	Massa específica	2 ensaios consecutivos	NM 23 (ABNT, 2000)
Avaliação da pozolanicidade	Índice de atividade pozolânica com o cimento	6 CP'S para cada tipo de CCA	NBR 5752 (ABNT, 1992)
Avaliação da quantidade sílica amorfa	Índice de amorfismo	1 análise de DRX para cada CCA	Método de Rietveld

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Cimento

Utilizou-se na presente pesquisa o cimento Portland de procedência do Uruguai, CPN-40, similar ao CPI da indústria brasileira. O mesmo foi devidamente acondicionado no laboratório, em sacos plásticos lacrados, visando a manutenção de suas propriedades até o momento de sua utilização.

A justificativa para a escolha deste tipo de cimento reside no fato do mesmo ser o mais puro encontrado no mercado. Fator este que possibilita analisar de forma mais precisa a reatividade de materiais usados em substituição parcial ao cimento.

A caracterização físico-química foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER-UFRGS) e pela Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC-RS) e encontra-se respectivamente nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Caracterização física do cimento CPN-40

Ensaio	Resultados
Área superficial (BET)	4,15 m ² /g
Diâmetro médio (D ₅₀)	15,88 µm
Massa específica	3,08 kg/dm ³

Tabela 6: Caracterização química do cimento CPN-40

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	CaO Livre	K ₂ O	SO ₃	Perda ao fogo	Resíduos Insolúvel
Valores	20	4,05	3,14	2,75	60,45	0,40	1,01	1,94	5,03	4

4.1.2 Água de amassamento

A água utilizada para a mistura das argamassas foi proveniente do Departamento Municipal de Águas e Esgoto (DMAE) de Porto Alegre.

4.1.3 Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado tem dimensões padronizadas em quatro faixas granulométricas – 1,2, 0,6, 0,30 e 0,15 mm, representando cada uma 25% do agregado miúdo. A areia adotada nesse trabalho segue o padrão secundário sugerido por Recena (1994). Esse autor comprovou que não houve diferença significativa nos resultados de resistência à compressão, conforme procedimentos da NBR 7215 (1996), para as amostras preparadas com a areia normalizada proveniente do IPT e a areia padrão secundário proveniente do Rio Guaíba.

A areia utilizada para composição das argamassas é de origem quartzosa oriunda do rio Jacuí, disponível comercialmente na região de Porto Alegre. Em termos de caracterização física a mesma apresenta diâmetro máximo e massa específica iguais a 2,4 mm e 2,6 kg/dm³, respectivamente.

4.1.4 Casca de arroz

A casca de arroz utilizada nessa pesquisa provém de um engenho, localizado no município de Viamão/RS. Neste engenho, a casca de arroz não é reaproveitada no processo, no entanto, ela é vendida para terceiros que utilizam em camas de animais. Até a venda, todo resíduo produzido fica armazenado em caixas de depósito.

As coletas das cascas de arroz foram feitas em sacos de 10 kg, e se deu vários pontos da caixa de depósito, de forma a obter uma amostra representativa que atendesse as recomendações da NBR 10007 (ABNT, 2004). No total foram coletados 70 kg de cascas num único dia. As cascas de arroz correspondem à safra do primeiro semestre de 2008.

Com as cascas previamente secas em laboratório partiu-se para etapa de produção das cinzas de cascas de arroz. Antes, no entanto, elas foram peneiradas, na peneira de diâmetro 4.8 mm, a fim de excluir as possíveis impurezas que pudessem comprometer a qualidade das argamassas, ao fim do peneiramento nada foi encontrado.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção das CCA

4.2.1.1 Calcinação

Considerando que um dos objetivos do trabalho seria a produção de cinzas de cascas de arroz com diferentes características morfológicas, optou-se pela produção das cinzas em laboratórios, a fim de se ter maior controle sobre o material produzido.

A queima das cascas de arroz foi efetuada em forno mufla, marca Sanchis (modelo D), de potência 12,6 Kw, voltagem 220/3, e com aquecimento elétrico e temperatura máxima de 1200°C.

As calcinações foram realizadas em cadinhos de porcelanas nas temperaturas 500°C, 650°C, 800°C, 950°C e 1100°C, buscando assim a produção de pozolanas a diferentes graus de desarranjo cristalino.

O ciclo de queima empregado foi lento, com patamar de três horas na temperatura desejada e taxa de aquecimento de 5°C/min. Optou-se pelo resfriamento lento, que foi realizado dentro do forno (figura 8).



Figura 8: Forno elétrico utilizado para obtenção da CCA

A escolha de tais temperaturas baseou-se no levantamento bibliográfico, cuja compilação compuseram os capítulos II e III, que cita autores como Bartha e Huppertz (1977), Smith (1984), Dass (1984) e Cordeiro (2006).

Inicialmente a queima foi realizada em cadinhos de porcelanas, de capacidade 50 ml. Foi possível colocar no forno nove cadinhos simultaneamente. No entanto, como a quantidade

desejada de CCA era muito grande e o rendimento obtido não se demonstrou viável para a produção da quantidade mínima necessária para realização dos ensaios no tempo disponível para realização da dissertação, optou-se por realizar a queima diretamente sobre a base interna do forno.

Colocavam-se cerca de 700g de cascas por queima, tomando o cuidado de formar pilhas com altura aproximadamente constantes, e que não fossem muito altas. Nessa pesquisa procurou-se trabalhar com pilhas não superior a 7 cm. No fim do processo eram obtidas cerca de 140g de cinzas, ou seja, 20% do material colocado, percentual similar ao encontrado na bibliografia. As cinzas foram armazenadas, em recipientes lacrados, até atingir a quantidade necessária para os demais ensaios da pesquisa.

4.2.1.2 Moagem

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.

Nessa pesquisa os tempos de moagem foram pré-estabelecidos em 3, 5, 7, 9 e 12 horas, com o objetivo de identificar o tempo mínimo suficiente para obter cinzas com granulometrias equivalentes às encontradas em pesquisas relatadas na bibliografia (FERREIRA, 1999, SENSALÉ 2000).

Como a CCA é um material volumoso, a quantidade de cinza colocada por período de moagem não ultrapassou 300 gramas, devido a capacidade do jarro de porcelana usado no trabalho. O moinho utilizado foi o de bolas horizontal (figura 9) com jarro de porcelana de diâmetro igual a 35 cm, movido por um motor com rotação de 40 rpm.

A razão entre a carga dos corpos moedores e a quantidade de cinza foi constante, utilizando-se uma proporção 5:1 (bolas:cinzas). A escolha deste proporcionamento foi embasada nos resultados obtidos por Pouey (2006), que utilizou o mesmo equipamento.

As bolas utilizadas na presente pesquisa foram de alumina com diâmetros variando entre 10 e 20 mm. Após a moagem as amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização do material.



Figura 9: Moinho de bolas.

4.2.2 Caracterização dos materiais

4.2.2.1 Análise química da CCA

A técnica de fluorescência de raios x (FRX) é um método usual para determinação de composição química de materiais em gerais. O ensaio baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca excitação dos átomos que permite a radiação secundária chamada fluorescência. Os raios emitidos têm um comprimento de onda característico para cada um dos elementos que constituem a amostra, na proporção dos elementos presentes. O ensaio foi realizado no laboratório de Geoquímica da UFRGS

4.2.2.2 Análise mineralógica da CCA

No âmbito de caracterização mineralógica a difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de análises. As análises da CCA dessa pesquisa foram efetuadas no laboratório de Geoquímica da UFRGS. A escolha por este laboratório deu-se pelo fato do mesmo realizar as identificações dos picos.

O difratômetro utilizado foi o da marca Siemens, modelo D5000, radiação $\text{CuK}\alpha$ com intervalo de medida na faixa de 2° a 72° de 2θ e passo a cada 3 segundo de 0.02° .

4.2.2.3 Análise da superfície específica da CCA

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, tipicamente expressa em metro quadrado por quilograma. No caso de materiais muito finos e de elevada porosidade, tais como a cinza de casca de arroz, recomenda-se a determinação da superfície específica pelo método BET (Neville, 1997; Taylor, 1997). O ensaio foi realizado no LACER/UFRGS.

4.2.2.4 Análise granulométrica da CCA

No desenvolvimento deste trabalho, a determinação da distribuição de tamanho das partículas foi de grande importância para a escolha do diâmetro ótimo das cinzas produzidas.

A técnica empregada foi a de análise granulométrica à laser. O ensaio tem como vantagem o fato de não apresentar o resultado da partícula (ou grão) individualizada, mas sim uma média total da amostra. A quantidade de CCA necessária para este ensaio foi aproximadamente 50 gramas.

A amostra foi preparada na forma de suspensão (amostra + água) e submetidas à agitação para completa desaglomeração das partículas e, então, inserida no equipamento para a realização da leitura. Os ensaios foram realizados no LACER/UFRGS, e todas as cinzas produzidas foram moídas nos tempos pré-estabelecidos pelo programa experimental.

4.2.2.5 Análise da massa específica da CCA

A determinação da massa específica da pozolana seguiu os procedimentos da NBR NM 23 (ABNT, 2000), que estabelece o método de determinação da massa específica do cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, sendo a massa real obtida através do deslocamento do líquido no interior do recipiente.

4.2.3 Avaliação da Pozolanicidade

O ensaio de índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento da pozolana foi executado conforme prescreve a NBR 5752 (1992). Este ensaio é uma medida direta do grau de pozolanicidade do material por meio da determinação da resistência à compressão simples, conforme a NBR 7215 (1996), de corpos-de-prova de argamassas no traço 1:3 (cimento:areia), em massa.

A argamassa denominada como referência contém somente cimento Portland; enquanto as demais apresentavam 35% de substituição do volume absoluto de cimento por cinza de casca

de arroz. A quantidade de água foi determinada por uma consistência fixa de $225 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$, verificada através do ensaio da mesa de consistência recomendada pela NBR 13276 (2002), conforme mostra a figura 10.



Figura 10: Ensaio de consistência (a) preenchimento do molde com argamassa e (b) argamassa pronta para ser submetida ao ensaio

De acordo com a norma de atividade pozolânica com cimento devem ser moldados corpos-de-prova, de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura (figura 11).



Figura 11: Moldes com argamassas feitas com CCA

Durante as primeiras 24 horas, os corpos-de-prova foram mantidos nos respectivos moldes, cobertos por placas de vidros. Após esse período foram levados à câmara úmida, onde permaneceram por 27 dias. Completada a cura, os mesmos foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão simples. O índice de atividade pozolânica com o cimento é dado pela razão entre resistência à compressão média da argamassa de referência pela resistência à compressão média da argamassa com pozolana.

4.2.4 Avaliação da quantidade de sílica amorfa

O índice de amorfismo é o parâmetro que mede a quantidade de elemento reativo, presente no material, mostrando-se de extrema importância para argamassas compostas por cimento e pozolana.

Na presente pesquisa foi avaliada a quantidade de sílica reativa contida na cinza de casca de arroz calcinada em diferentes temperaturas. Pretendia-se com essa quantificação, analisar até que ponto a variação de temperatura influencia quantitativamente nas características morfológica do material.

Para quantificação de materiais amorfos recomenda-se a adição de um mineral conhecido, perfeitamente cristalino, denominado de padrão interno. A adição deste material visa facilitar o refinamento de materiais predominantemente amorfos. Nessa pesquisa, optou-se pela fluorita de lítio (LiF), que foi misturada a CCA. A quantidade de LiF foi de 10% sobre a massa da CCA.

Os difratogramas foram coletados em modo passo a passo (0,02 graus/s), em intervalos 2θ de 2° a 72° . Foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Philips MPD 1880-PW1710, pertencente ao LCT-EPUSP. As fendas de divergência, recepção e espalhamento correspondem aos seguintes valores, respectivamente, $\frac{1}{2}^\circ$, 0,2 mm, $\frac{1}{2}^\circ$. Os dados foram analisados através do programa X Pert High Score. Os modelos de estruturas cristalinas utilizadas no refinamento para cada fase foram os padrões difratométricos do JCPDS. O refinamento foi realizado através do programa X Pert Plus.

Os parâmetros de refinamento selecionados incluem os fatores de escala, o deslocamento da amostra, os parâmetros de rede de cada fase, os parâmetros que definem a largura e o perfil dos picos calculados e a função de orientação preferencial e assimetria.

A ordem de refinamento adotada nesta pesquisa consistia em iniciar pelo fator de escala e pela condição de deslocamento da amostra. A segunda etapa consistia no refinamento dos parâmetros de rede, seguido dos parâmetros da largura à meia altura. Um vez ajustados esses parâmetros dava-se continuidade ao processo refinando a orientação preferencial, e as posições atômica. O último parâmetro a ser refinado eram os parâmetros referentes a assimetria. Recomenda-se para um mesmo difratograma que o refinamento seja repetido, e que os resultados obtidos sejam semelhantes.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

5.1 PRODUÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ

A calcinação de cinzas de cascas de arroz em cinco diferentes temperaturas (500°C, 650°C, 800°C, 950°C e 1100°C) visava a produção de cinzas com diferentes características cristalográficas, de forma que uma faixa de material com características amorfas e cristalinas fosse produzida. A avaliação do processo de queima se deu por análise mineralógica semi-qualitativa.

A difratometria de raios X foi feita sob as condições mínima de ensaio (baixa contagem, como forma de reduzir o tempo de varredura). Os parâmetros de ensaios adotados compreende em ângulo inicial de 5°; ângulo final 75 °; e passo angular por segundo de 0,05°. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Siemens, modelo D₅₀₀₀, radiação CuK α , pertencente ao LACER/UFRGS.

Os difratogramas obtidos encontram-se disposto na figura 12. Percebe-se que a CCA₅₀₀, e a CCA₆₅₀ quase não possuem picos cristalinos, fator este que permite sua classificação como cinzas predominantemente amorfas.

Na CCA₈₀₀ é possível perceber um número maior de picos se comparado com os difratogramas anteriores. A partir dessa temperatura nota-se que os picos cristalinos de sílica vão aumentando à medida que se aumenta a temperatura de queima. É notadamente visível que as cinzas calcinadas a CCA950 e CCA1100 contêm mais picos cristalinos que as cinzas calcinadas em menores temperaturas.

Diante do exposto verifica-se que a formação do caráter cristalino da sílica presente na cinza de casca de arroz está fortemente associada à temperatura de queima a qual este material foi submetido, o que está em consonância com os estudos de Cook (1986), Hanafi et al. (1999), Payá (2000), entre outros.

Após a queima nas diferentes temperaturas, as cinzas de casca de arroz apresentavam praticamente o mesmo diâmetro e acabavam não atendendo a granulometria apropriada para o uso como adição pozolânica. Por conta disso, o material gerado foi submetido à moagem. Após essa etapa os materiais produzidos são submetidos a ensaios de caracterização.

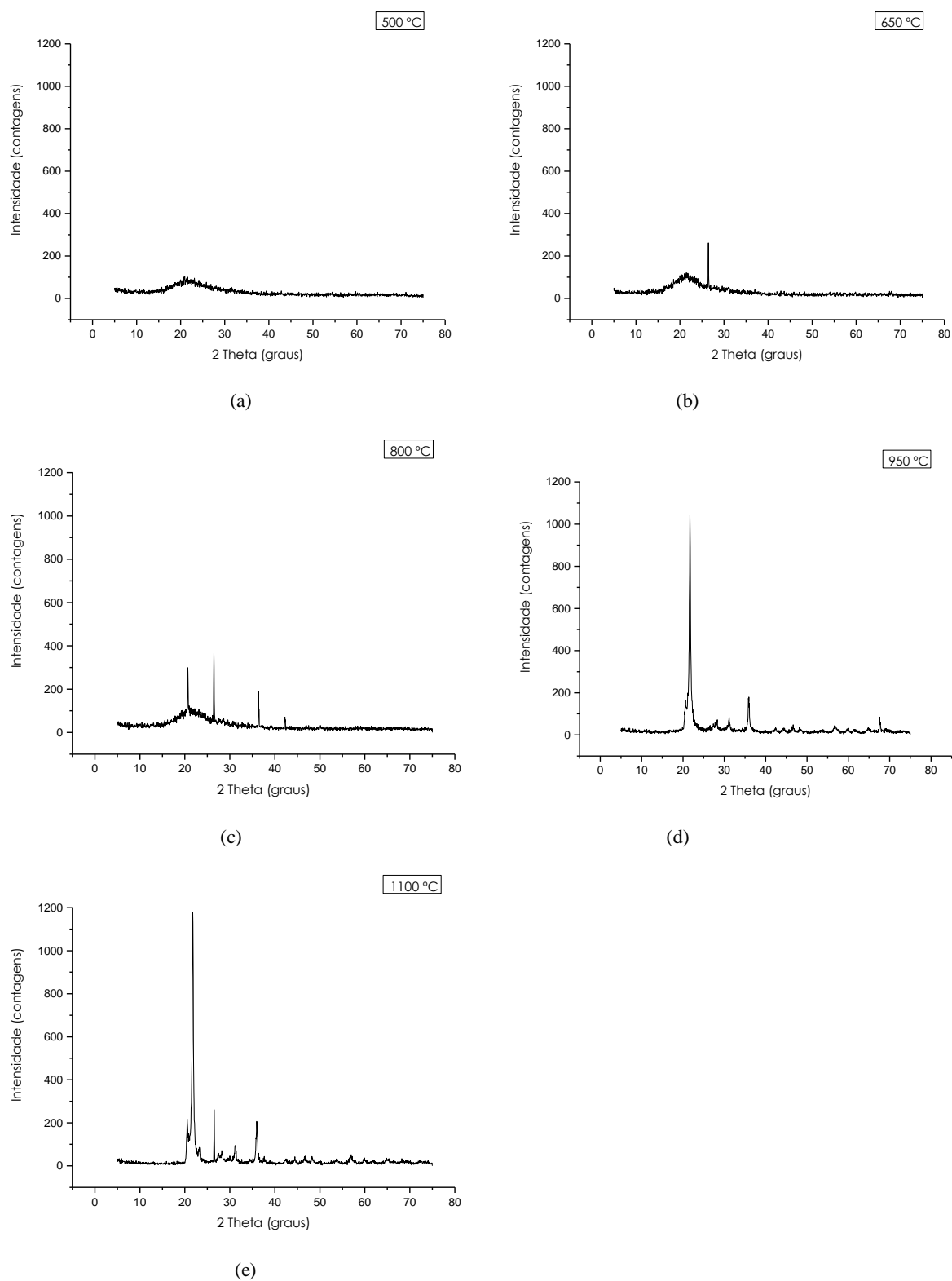


Figura 12: Difração de raios X das CCA obtidas pela queima de casca de arroz em diferentes temperaturas: (a) 500°C, (b) 650°C, (c) 800°C, (d) 950 °C, (e) 1100°C

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1 Análise química da CCA

A tabela 7 traz uma comparação dos valores encontrados na bibliografia com os valores obtidos na presente pesquisa. Percebe-se que o resultado obtido está de acordo com o encontrado na literatura.

Tabela 7: Comparação da composição química da CCA obtida com a CCA apresentada na bibliografia.

AUTOR (ANO) TEMPERATURA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PF
COOK (1976) 450°C	93,15	0,41	0,20	0,41	0,45	ND	0,08	2,31	2,77
SALAS (1986) 1000°C	91,26	0,94	0,37	2,15	0,88	ND	ND	ND	ND
CINCOTTO (1989) 500-600°C	94,7	0,09	1,46	0,99	0,95	0,21	0,04	1,75	7,29
HWANG e WU (1989) 400°C	88,95	ND	0,74	2,02	1,13	0,83	0,76	6,48	ND
600°C	88,67	ND	0,46	1,73	0,84	0,81	1,09	6,41	ND
700°C	92,15	ND	0,0	1,60	0,51	0,79	0,99	3,94	ND
1000°C	95,48	ND	0,43	1,16	0,59	0,09	0,73	1,28	ND
GUEDERT (1989) Sem controle	93,11	0,92	0,40	0,52	0,85	ND	0,12	1,12	ND
SUGITA et al (1992) 600°C	90,00	0,10	0,40	0,40	0,30	ND	0,06	2,41	4,20
SILVEIRA (1996) 560°C	93,00	ND	0,05	0,59	1,90	ND	0,62	3,40	ND
SANTOS (1997) Sem controle	90,32 95,12 93,50 95,64	1,36 1,42 1,90 1,40	0,85 1,01 0,98 0,95	1,67 1,58 1,17 1,30	0,50 0,37 0,63 0,43	0,04 0,00 0,03 0,00	0,00 0,00 0,00 0,00	0,73 0,44 0,66 0,47	11,35 9,87 4,44 9,18
SENSALE (2006) De termoelétrica	87,2	0,15	0,16	0,55	0,35	0,32	1,12	3,60	6,55
Queima controlada	88,00	-	0,10	0,80	0,20	-	0,70	2,20	8,10
CORDEIRO (2009) 500°C	89,58	ND	0,17	1,34	1,02	ND	ND	2,78	4,29
650°C	85,08		0,38	1,23	0,96			2,59	4,31
800°C	90,94		0,18	1,24	1,06			2,24	2,43
950°C	90,86		0,16	1,28	1,04			2,23	2,38
1100°C	91,94		0,21	1,40	1,14			2,15	0,43

Obs.: ND = não determinado

Todas as cinzas produzidas apresentam uma quantidade de SiO₂ superior a 80%, valores similares aos encontrados na bibliografia. Que definem a natureza do material como silícea.

No que diz respeito à pozolanicidade, tem-se que a soma dos teores percentuais de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ superam os mínimos, de 50%, estabelecidos pela NBR 12653 (1992). Tem-se também que os teores de álcalis (Na₂O, K₂O, MgO e CaO) não ultrapassam os máximos estabelecidos pela referida norma, fator este satisfatório uma vez que esses constituintes em grandes quantidades podem vir a prejudicar o desempenho do produtos à base de cimento com relação a questões de durabilidade (NEVILLE, 1994).

Com relação aos valores de perda ao fogo percebe-se que os mesmos estão compatíveis com o valor máximo de 6% estabelecido NBR 12653 (1992). Quanto maior a temperatura de queima, menor o teor de perda ao fogo, mostrando que em altas temperaturas tanto a umidade quanto o teor de materiais voláteis já foram eliminados, restando apenas a matéria orgânica na forma de carbono livre.

5.2.2 Análise mineralógica da CCA

No âmbito de caracterização mineralógica a difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de análises. As análises da CCA dessa pesquisa foram efetuadas no laboratório de Geoquímica da UFRGS. A escolha por este laboratório deu-se pelo fato do mesmo realizar as identificações dos picos que deram o direcionamento necessário para as fases que seguem.

O difratômetro utilizado foi o da marca Siemens, modelo D₅₀₀₀, radiação CuK α com intervalo de medida na faixa de 2° a 72° de 2 θ e passo a cada 3 segundo de 0.02°. As amostras de cinzas encontravam-se moídas com granulometria menor a 10 μ m.

As composições mineralógicas das amostras analisadas encontram-se na tabela 8, o sombreamento representa os minerais presentes em cada amostra.

Tabela 8: Composição mineralógica das CCA produzidas em diferentes temperaturas

FASE	FÓRMULA QUÍMICA	ICDD*	CCA 500	CCA 650	CCA 800	CCA 950	CCA 1100
QUARTZO	SiO ₂	33-1161					
CALCITA	CaCO ₃	05-0586					
PLAGIOCLÁSIO	NaAlSi ₃ O ₈	20-0554					
CRISTOBALITA	SiO ₂	82-0512					
CRISTOBALITA α	SiO ₂	76-0941					
FELDSPATO ALCALINO	KAlSi ₃ O ₈	10-0479					

ICDD (International Center for Diffraction Data): ficha padrão de identificação dos minerais

Nas figuras de 13 a 17 têm-se os difratogramas obtidos, e os respectivos minerais identificados.

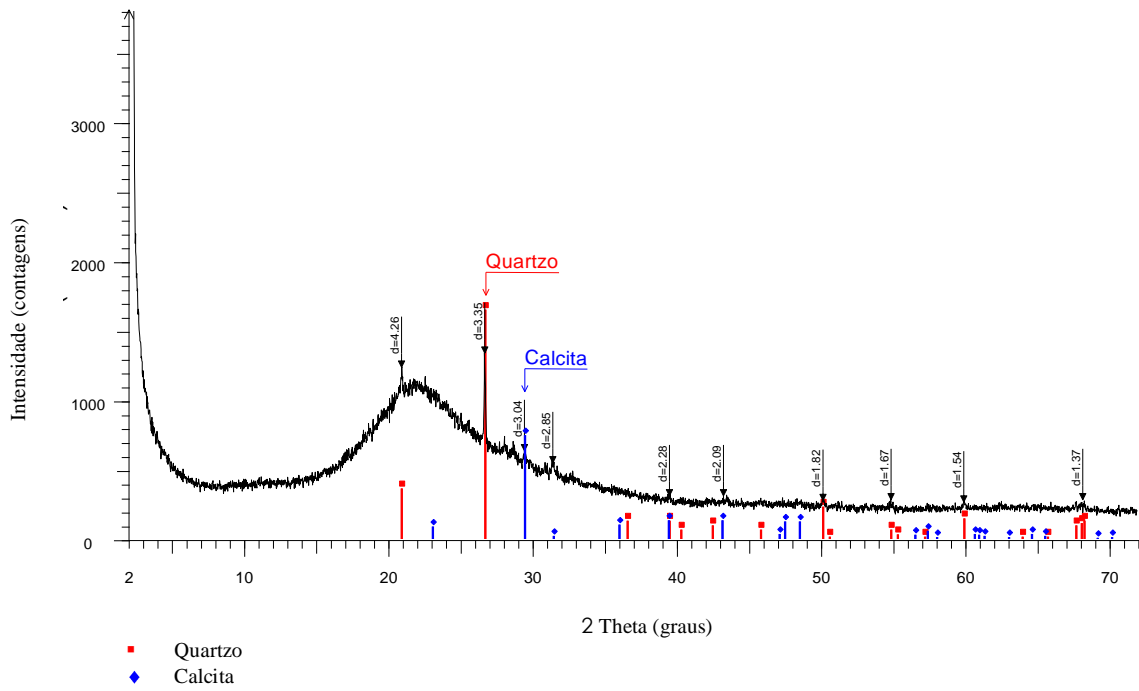


Figura 13: Difratoograma da CCA gerada pela queima da casca de arroz a 500°C

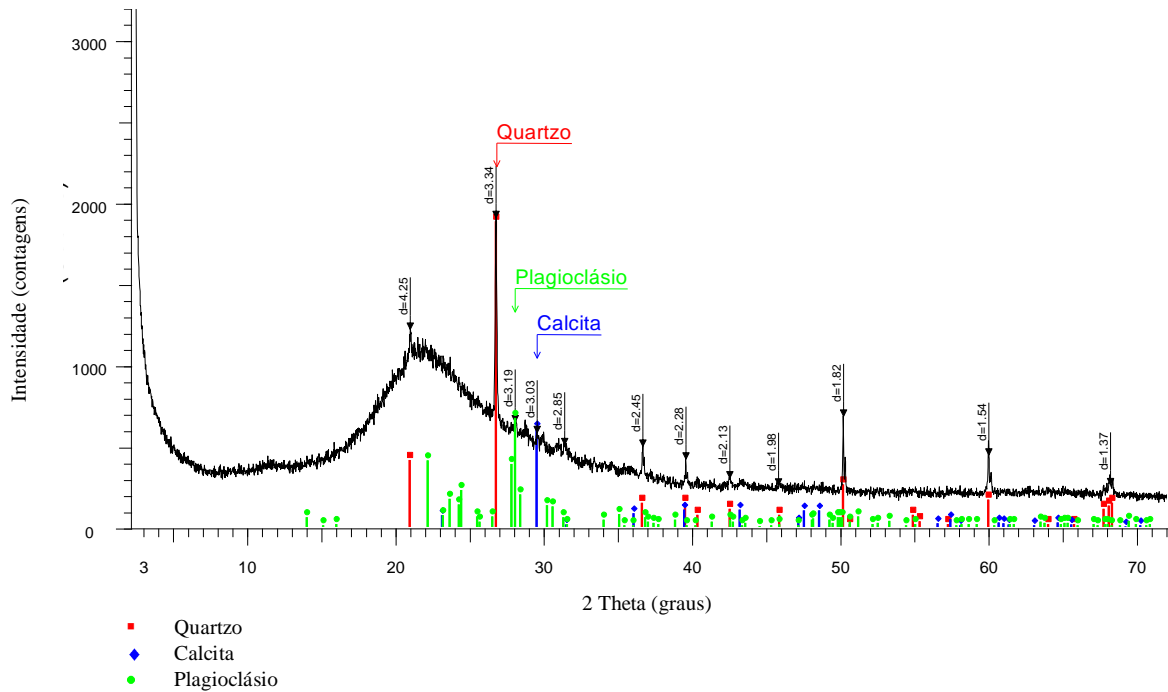


Figura 14: Difratoograma da CCA gerada pela queima da casca de arroz a 650°C

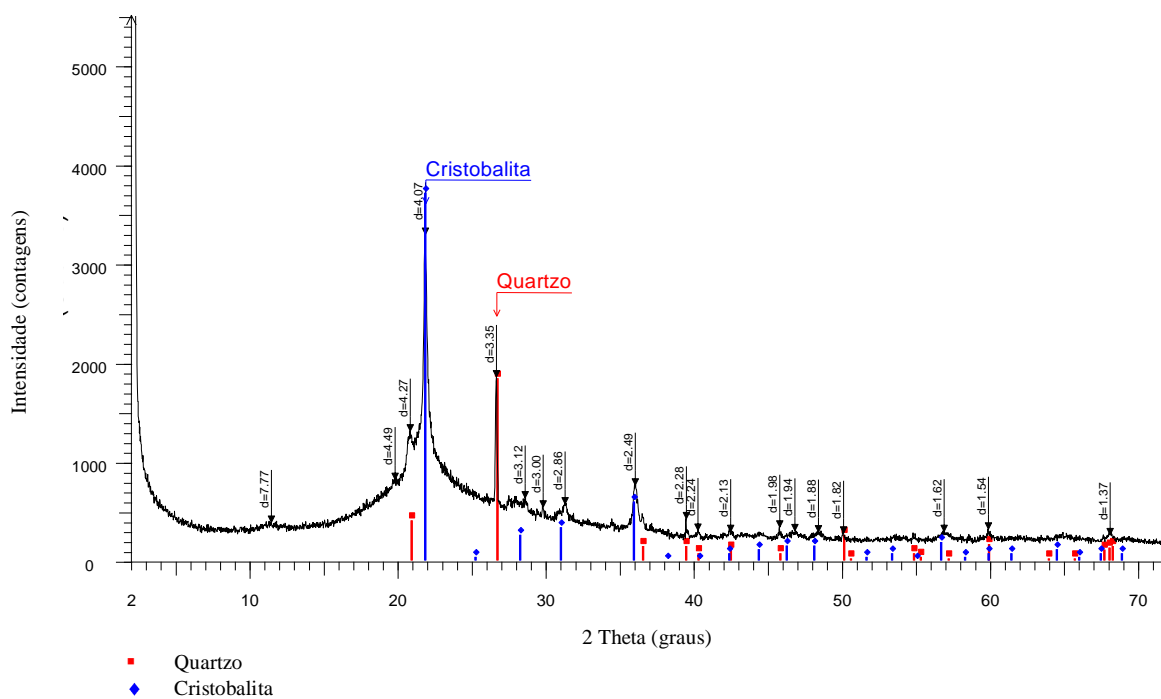


Figura 15: Difratograma da CCA gerada pela queima da casca de arroz a 800°C

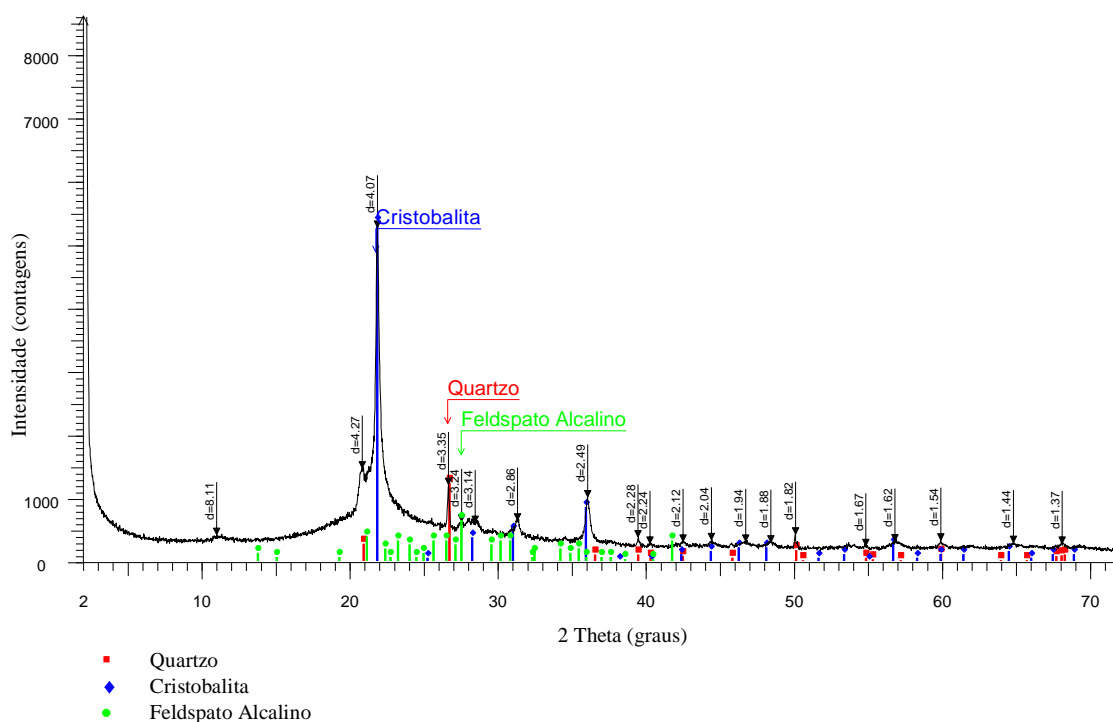


Figura 16: Difratograma da CCA gerada pela queima da casca de arroz a 950°C

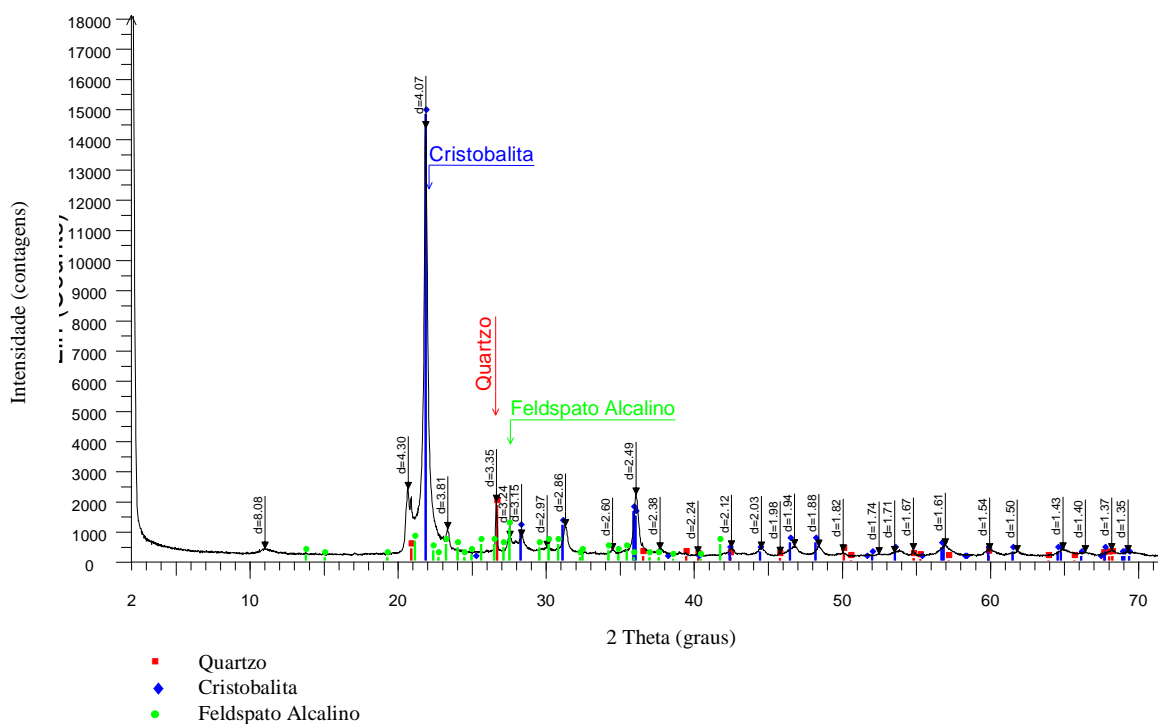


Figura 17: Difratograma da CCA gerada pela queima da casca de arroz a 1100°C

Observa-se que todas as pozolanas contêm materiais cristalinos. Traços de quartzos são vistos desde a CCA₅₀₀ até a CCA₁₁₀₀. Picos de cristobalita tornam-se visíveis a partir da CCA₈₀₀. Na CCA₁₁₀₀ verifica-se que a cristobalita sofreu uma transformação modificando-se para sua forma de cristobalita α .

No que diz respeito ao indicativo de compostos amorfo, verifica-se no espectro da CCA₅₀₀ um pico largo entre 15° 2 θ e 36° 2 θ . Este alargamento vai diminuindo à medida que a temperatura aumenta. No espectro da CCA₈₀₀ é nítida a verificação da transformação das fases, observando-se a redução do halo amorfo e a formação do pico de cristobalita, que vai se tornando mais definido à medida que a temperatura aumenta.

Com relação à detecção de alguns minerais, tais como feldspato alcalino, calcita e plagioclásio, pode-se dizer que a avaliação é bastante complexa; tendo em vista a baixa intensidade de seus picos, que se encontram distribuídos bem próximo do ruído de fundo dos espectros difratométricos.

5.2.3 Superfície específica

Os resultados do ensaio de superfície específica por adsorção de nitrogênio encontram-se dispostos na tabela 9.

Tabela 9: Superfície específica das CCA calcinadas em diferentes temperaturas expresso em m^2/g

Temperatura (°C)	500	650	800	950	1100
Área Superficial (m^2/g)	40,71	43,26	14,66	21,03	4,31

Percebe-se que os resultados variaram de 4 a 44 m^2/g , essas diferenças de valores são atribuídas às diferentes temperaturas queimas, nas quais as cinzas foram produzidas. A CCA₆₅₀ foi a que apresentou maior valor de área superficial 43,26 m^2/g enquanto a CCA₁₁₀₀ obteve o menor resultado 4,31 m^2/g .

De modo geral, as áreas superficiais apresentaram a mesma tendência encontrada na bibliográfica, que consiste em sua redução, à medida que se aumenta a temperatura de queima. Este fato pode ser explicado pela fusão da sílica em altas temperaturas, que promove a densificação da estrutura da sílica, observada nitidamente na figura 18_b. Essa densificação além de diminuir a área superficial, faz com que a CCA aumente sua massa específica à medida que se aumenta a temperatura de queima.

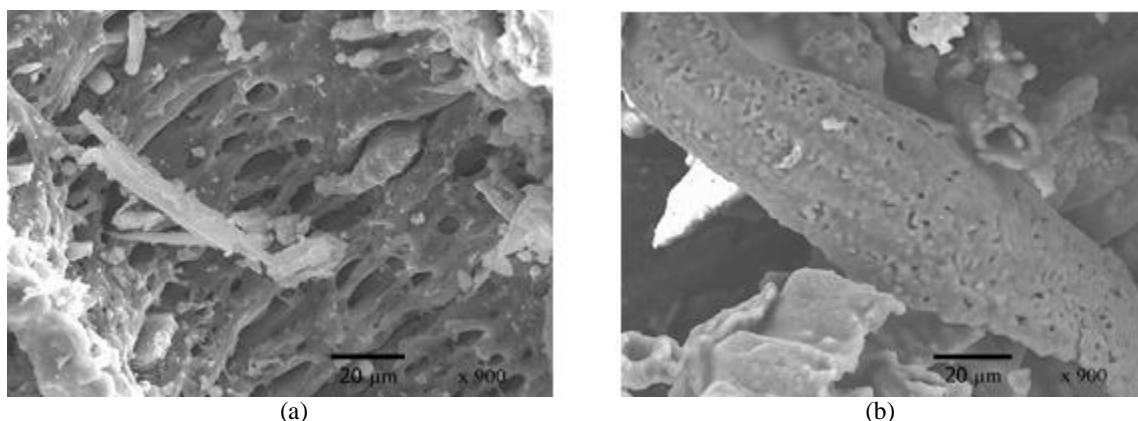


Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários de cinzas amorfas (a) e cristalinas (b) com magnificação de 900 vezes.

Fonte: Pouey (2006)

Com relação à figura 18_a, observa-se que a sílica em sua forma amorfa, tem uma estrutura “rendilhada”, com muito poros; este fator explica o porquê das cinzas com menores quantidades de cristais alcançarem o diâmetro menores ou iguais a 10 μm com uma energia de moagem menor que as cinzas com mais cristais.

5.2.4 Análise granulométrica

O estudo de tempo de moagem visa a identificação do diâmetro ótimo das cinzas de casca de arroz produzidas. A tabela 10 mostra os diâmetros obtidos pelos diferentes tempos de moagem, as análises dos resultados terá como base os diâmetros médios obtidos (\emptyset_{50}).

Tabela 10: Tamanho das partículas de CCA calcinadas em diferentes temperaturas em função dos diferentes tempos de moagens

Condição de moagem	Temperatura de queima	Tamanho das partículas		
		\emptyset_{10}	\emptyset_{50}	\emptyset_{90}
3 h	500°C	3,07	13,54	34,76
5 h		3,00	13,14	34,30
7 h		1,82	8,37	26,89
9 h		1,61	6,65	19,10
12 h		1,65	7,19	22,75
3 h	650°C	1,66	9,63	29,63
5 h		1,38	7,71	22,95
7 h		1,26	6,79	19,41
9 h		1,20	6,45	18,68
12 h		1,16	6,04	17,02
3 h	800°C	3,96	19,64	44,05
5 h		2,08	11,47	33,23
7 h		1,67	9,35	26,72
9 h		1,59	8,50	23,19
12 h		1,52	8,02	21,27
3 h	950°C	4,29	22,01	45,69
5 h		3,57	18,36	39,02
7 h		1,95	12,18	32,72
9 h		1,76	11,01	29,58
12 h		1,64	9,60	24,79
3 h	1100°C	3,94	23,82	49,26
5 h		2,74	18,24	39,36
7 h		1,66	12,23	35,86
9 h		1,57	11,07	32,09
12 h		1,38	9,11	27,15

É nítido que o aumento do tempo de moagem provocou a redução do tamanho médio das partículas do material. A tendência das partículas de CCA é de reduzir o tamanho com o aumento do tempo de moagem, no entanto, esse comportamento não aconteceu na CCA produzida a uma temperatura de 500°C. Percebe-se que no tempo de 12 horas houve um aumento de 7%, no tamanho do grão com relação ao valor que o antecede. Esse

comportamento indica que durante processos de moagem mais prolongados ocorre uma aglomeração das partículas no interior do moinho; essa mesma aglomeração foi observada no trabalho de Pouey (2006).

Com relação às demais temperatura percebe-se que na 650°C houve uma redução de diâmetro equivalente a 37%, na temperatura 650% e 800°C a redução similar 59% e 56% respectivamente; e na temperatura de 1100°C a redução das partículas foi de 62%. Nota-se que para temperaturas mais elevadas a energia despendida é maior para se obter praticamente o mesmo resultado. De uma forma geral os valores dos diâmetros apresentaram mínimos de 6% e máximos de 23% nas diferentes temperaturas.

Na figura 19 tem-se a representação gráfica dos resultados obtidos no ensaio de granulometria a laser, os dados plotados para as diferentes temperaturas são referentes ao diâmetro 50% passante.

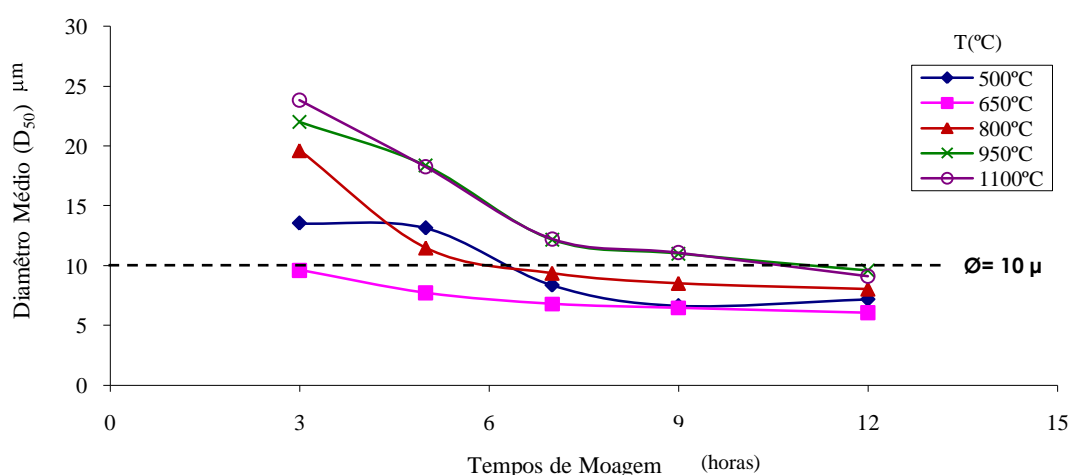


Figura 19: Influência do tempo de moagem no diâmetro médio de diferentes CCA

Percebe-se que as cinzas produzidas em temperaturas elevadas (950 e 1100°C), exigiram uma maior energia de moagem (12 horas), para alcançar um diâmetro similar a 650°C que foi moída só por 3 horas. Este fato pode ser explicado da seguinte forma: a sílica amorfa, cuja estrutura é porosa, presente na CCA quando submetida a uma temperatura de queima elevada, forma cristais de sílica que densificam a estrutura da CCA, por conta desta densificação a quebra da estrutura pela moagem se torna mais difícil, isso explica a dificuldade que a CCA₉₅₀ teve para se equiparar a CCA₆₅₀. A CCA₅₀₀ apresentou um comportamento diferente das demais durante o processo de moagem, além das considerações já citadas sobre a aglomeração das partículas, outro fator que pode explicar é a presença de carbono, que

possivelmente é superior que as demais, sendo assim o carbono torna a estrutura mais densa, fator esse que explica o porquê essa cinza exigiu mais energia de moagem que a CCA₆₅₀.

Os diâmetros escolhidos para pesquisa encontram-se disposto na tabela 11. Optou-se em utilizar diâmetros menores ou iguais a 10 µm. Por serem os mesmo adotados por Malhotra e Metha (1996). Os referidos autores, em seu estudo com cinza de casca de arroz como adição mineral, obtiveram bons resultados ao considerar este como diâmetro de moagem ideal.

Tabela 11: Diâmetros de CCA escolhidos para a produção de argamassas

Amostras	Temperatura (°C)	Diâmetro D ₅₀ (µm)	Tempo de moagem (horas)
CCA ₅₀₀	500	8,37	7
CCA ₆₅₀	650	9,63	3
CCA ₈₀₀	800	9,35	7
CCA ₉₅₀	950	9,60	12
CCA ₁₁₀₀	1100	9,11	12

5.2.5 Massa específica da CCA

Com relação à massa específica, observa-se (tabela 12) que os valores seguem os mesmos obtidos na literatura, quanto maior a temperatura maior a massa específica, exceto para 500°C que mostrou um comportamento diferente. Agopyan (1991) encontrou valores que variavam de 1,88 a 2,11 kg/dm³; enquanto que os valores encontrados por Rego (2004) ficaram no intervalo de 2,10 a 2,30 kg/dm³.

Tabela 12: Massa específica das CCA calcinadas em diferentes temperaturas expresso em g/cm³

Temperatura	500° C	650° C	800° C	950° C	1100° C
Massa específica	2,17	2,02	2,05	2,22	2,25

5.2.4 Índice de Atividade Pozolânica com o cimento

Admitindo, que durante o ensaio pode acontecer imprevistos, optou-se em moldar seis corpos-de-prova, ao invés de três como recomenda a norma, para cada um dos traços de argamassas (tabela 13).

Tabela 13: Composição das argamassas

Mistura	Pozolana (g)	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	Abatimento Médio (mm)	Relação água/agl.
REF	-	748,80	2246,40	350,53	225	0,47
CCA ₅₀₀	184,68	486,72	2246,40	378,80	226	0,56
CCA ₆₅₀	174,46			318,80	220	0,48
CCA ₈₀₀	174,46			378,80	230	0,57
CCA ₉₅₀	188,90			349,31	223	0,58
CCA ₁₁₀₀	191,45			369,74	230	0,55

Os resultados do IAP, resistência à compressão média e água requerida estão expressos em valores percentuais, na tabela 14. A amostra de referência utilizada para determinação deste índice obteve resistência média, aos 28 dias, de 28,69 MPa.

Observa-se a partir desses resultados que os índices de atividade pozolânica das CCA encontram-se em conformidade com a norma NBR 5752 (1992) para o material ser considerado uma pozolana, ou seja, superior a 75%. Exceção feita à CCA₁₁₀₀, que não atingiu o referido valor. De modo geral, os valores confirmam para a condição de produção apresentada, que a cinza de casca de arroz, mesmo calcinada a elevadas temperaturas, pode ser utilizada como material pozolânico.

Tabela 14: Atividade Pozolânica das CCA produzidas em diferentes temperaturas

TIPO DE CINZA	RESISTÊNCIA MÉDIA (MPa)	IAP (%)	ÁGUA REQUERIDA (%)
CCA ₅₀₀	31,51	109,83	119,15
CCA ₆₅₀	24,72	86,16	102,12
CCA ₈₀₀	26,05	90,80	121,27
CCA ₉₅₀	24,19	84,32	123,40
CCA ₁₁₀₀	20,62	71,87	117,02

Com relação à água requerida só a substituição com CCA₆₅₀ atendeu a norma, apesar dos resultados de pozolanicidade com o cimento estarem satisfatório. As quantidades de água requerida pelas argamassas variaram entre 17 a 23% superior à obtida na argamassa referência, maior que o valor máximo de 10% permitido pela NBR 12653 (1992) para a classe de resíduo E. Este comportamento pode ser creditado ao fato das CCA apresentarem elevada finura da CCA (CCA de diâmetro médio aproximadamente igual a 10 micra, está substituindo um cimento com diâmetro médio de aproximadamente de 15 micra), o que faz com que seja necessária uma maior quantidade de água para que a argamassa possa atingir a consistência definida por norma (225 ± 5 mm).

Os resultados reforçam a crítica à norma 5752 (1992) realizada por Gava (1999), sobre a adequabilidade da mesma para materiais finos, uma vez que para esses tipos de materiais os resultados podem ser facilmente influenciados por fatores tais como composição do cimento usado e variação da relação água/aglomerante.

5.2.5 Índice de Amorfismo

Os resultados do refinamento dos dados obtidos a partir da análise de DRX da amostra de CCA produzidas em diferentes temperaturas são apresentados em forma de gráficos nas figuras 20 a 23.

As linhas em azul representam o difratograma calculado empregando-se o método de Rietveld; e as linhas em vermelho representam o difratograma obtido pela DRX. Na base do gráfico tem-se uma reta em vermelho que representa o desvio entre o calculado e o real.

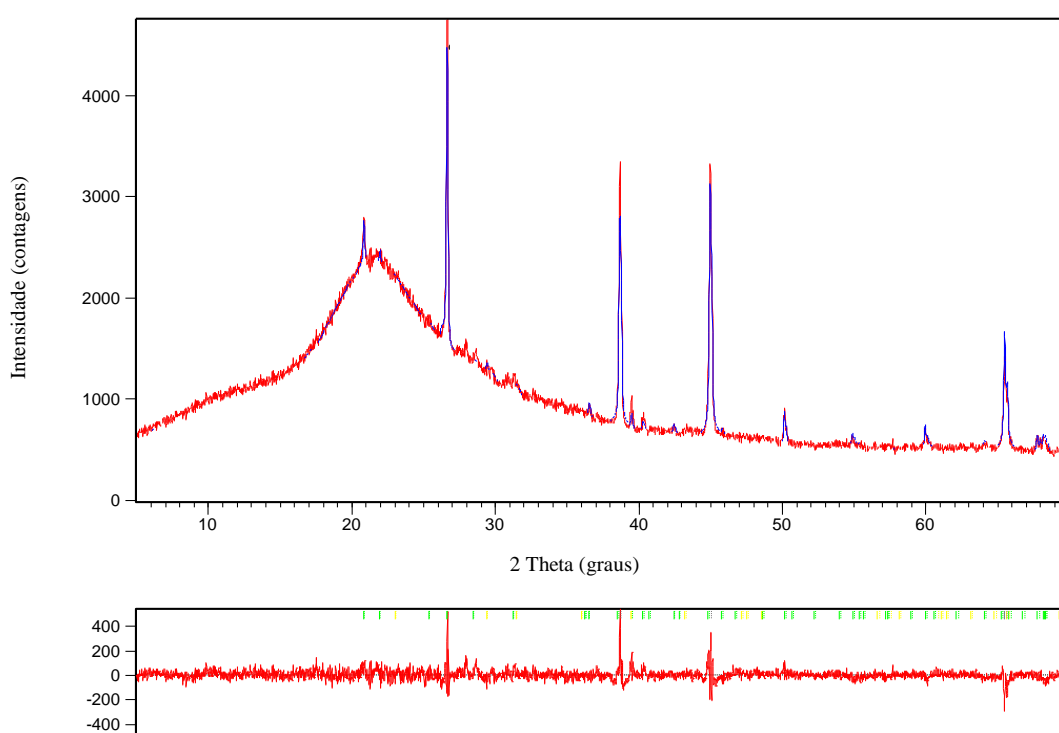


Figura 20: Refinamento pelo método de Rietveld para CCA₅₀₀ e ruído obtido

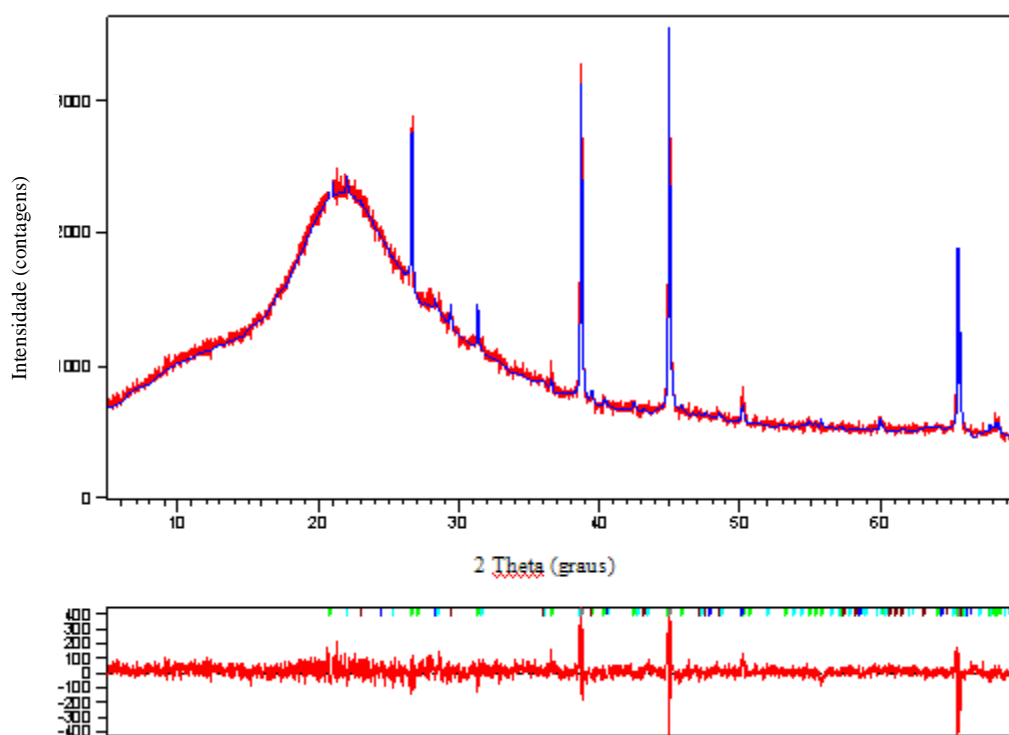


Figura 21: Refinamento pelo método de Rietveld para CCA₆₅₀ e ruído obtido

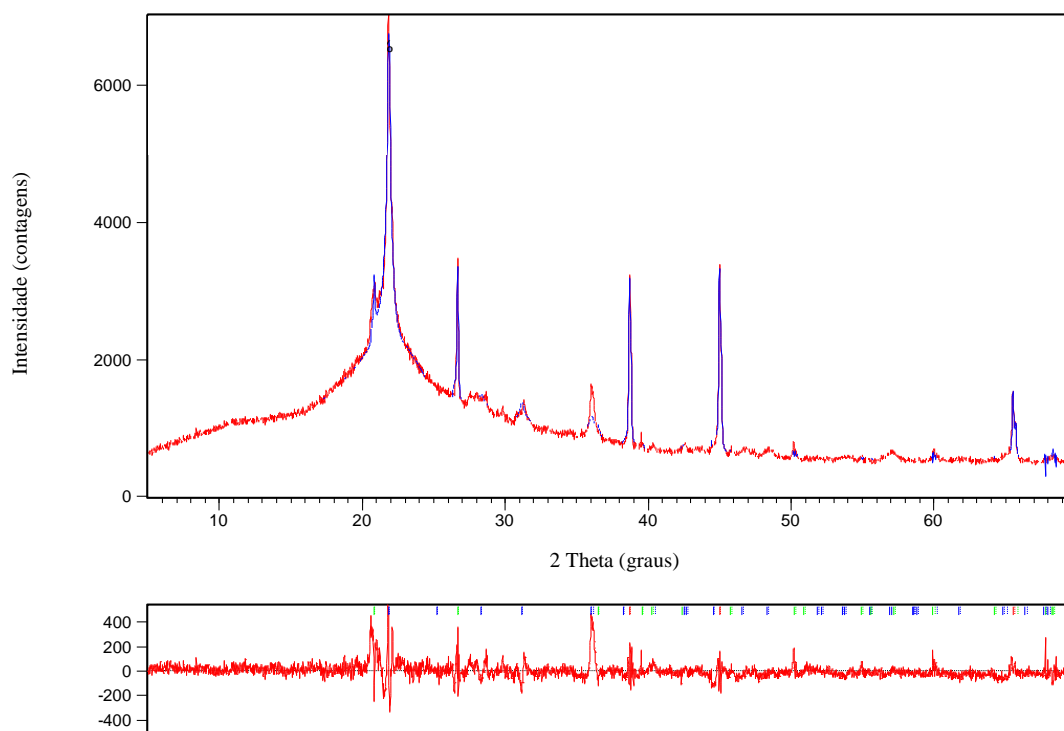


Figura 22: Refinamento pelo método de Rietveld para CCA₈₀₀ e ruído obtido

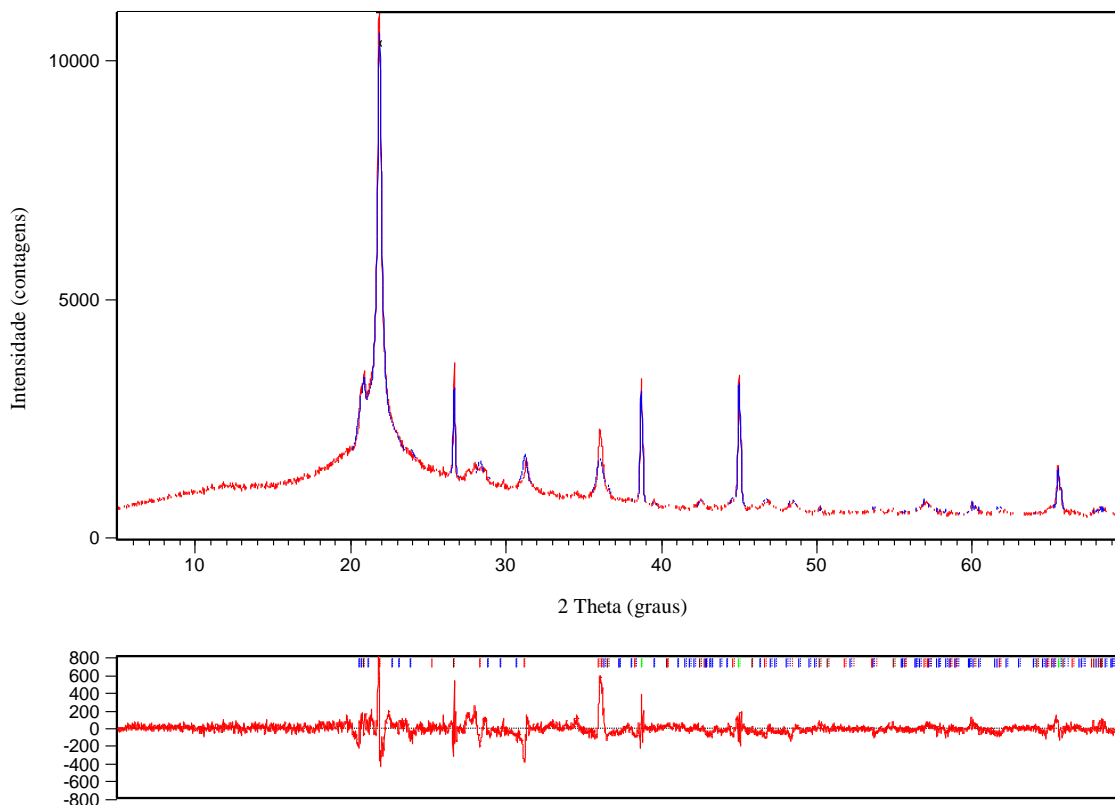


Figura 22: Refinamento pelo método de Rietveld para CCA₉₅₀ e ruído obtido

De forma geral os desvios observados graficamente nas figuras 19 a 22 apresentam em sua maioria uma linha contínua, com alguns ruídos; mas que em termos visuais define o ajuste como satisfatório.

A tabela 15 apresenta os valores dos parâmetros de perfil instrumental obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Tabela 15: Condições instrumentais adotadas para refinamento de Rietveld

Tipos de Cinzas	Indicadores Numéricos (%)			
	GOF	Rp	Rwp	Rexp
CCA ₅₀₀	1,66	3,18	4,33	3,36
CCA ₆₅₀	1,95	3,23	4,65	3,32
CCA ₈₀₀	3,19	4,59	6,35	3,19
CCA ₉₅₀	3,69	4,41	5,99	3,11

GOF (goodness of fit): índice equivalente ao qui-quadrado estatístico; Rp: índice de Bragg; Rwp: índice ponderado; Rexp: índice esperado

Com relação ao GOF pode ser dizer que seus valores encontram-se numa faixa que reflete um refinamento otimizado. As CCA₅₀₀ e CCA₆₅₀ apresentaram valores mais próximos ao de um refinamento perfeito; esse resultado pode ser explicado pela quantidade de fases ser inferior às demais.

Com relação ao R_p e o R_{exp} , parâmetros que medem a qualidade do ajuste entre as intensidades, pode-se dizer que ambos apresentam a mesma tendência, demonstrando que o refinamento é de boa qualidade.

No que diz respeito aos resultados obtidos pelo R_{wp} percebe-se que os mesmos encontram-se com valores consideravelmente aceitáveis; variando de 4,33 a 6,35%, bem inferior ao valor máximo permitido que é de 15%.

Resumindo, os valores dos parâmetros de perfil instrumental obtidos pelo refinamento de amostras de CCA por Rietveld são considerados aceitáveis e de boa qualidade.

Com relação à quantidade de material amorfo, pode-se dizer que as cinzas de cascas de arroz, para estas condições de produção, apresentaram uma grande quantidade de material amorfo, conforme apresentado na tabela 16.

Tabela 16: Teor de amorfismo para CCA calcinadas em diferentes temperaturas

	CCA ₅₀₀	CCA ₆₅₀	CCA ₈₀₀	CCA ₉₅₀
Teor de amorfismo (%)	88,0	87,7	83,7	68,2

Mesmo a CCA₉₅₀, que qualitativamente seria classificada como cristalina, apresenta em sua composição quase 70% de materiais reativos.

Vale ressaltar que, para quantificação, a análise detalhada das fases presentes na amostra é fundamental, de forma que as bases de dados presentes no laboratório onde foram feitas estas análises deram bem mais atuais que a anterior mostrada. Este fato explica o aparecimento de fases que anteriormente não foram citadas.

No que diz respeito à quantificação de material amorfo da CCA₁₁₀₀, não foi possível chegar ao um ajuste que permitisse a quantificação das fases amorfas. Supõe-se que a mesma apresente uma grande quantidade de sílica na sua forma cristalina, fator este que impossibilitou um ajuste aceitável de um bom refinamento.

5.2.6 Correlação entre o índice de amorfismo (IA) e a temperatura de queima

A figura 24 apresenta a correlação entre o índice de amorfismo e as diferentes temperaturas de queimas.

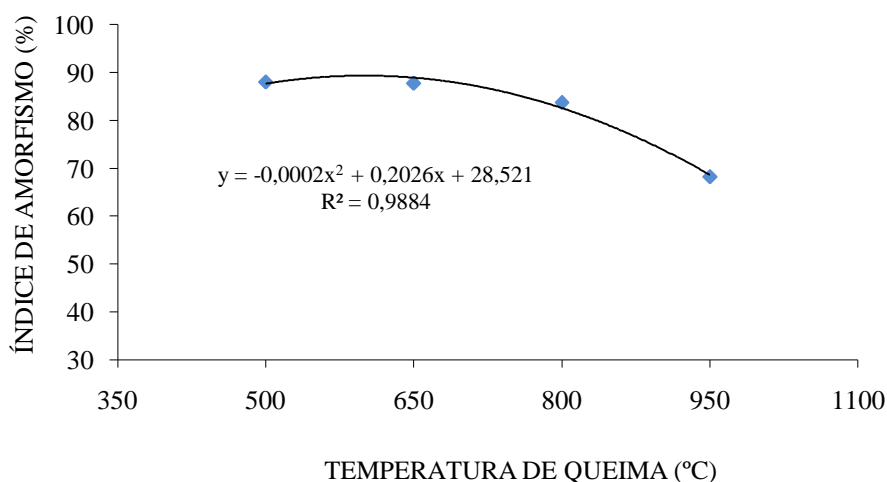


Figura 24: Correlação entre a temperatura de queima e o índice de amorfismo

É sabido que as CCA por sua natureza apresentam uma grande quantidade de sílica em sua estrutura. Observa-se que a quantidade de sílica reativa diminui à medida que se aumenta a temperatura de queima; mesmo assim, a CCA apresenta sílica amorfa remanescente, em altas temperaturas, suficiente para garantir a reação pozolânica. Esse fator pode ser claramente observado na CCA₉₅₀ que possui um teor amorfo de quase 70%.

Feng et al. (2004), também estudaram a porcentagem de material amorfo em diferentes CCA, só que por método químico. Os autores obtiveram para as cinzas produzidas em diferentes temperaturas (550, 600, 700 e 800°C) os valores de índice de amorfismo de 88,6%, 89,6%, 75,4% e 40,2% respectivamente.

Observando as figuras (24 e 25) percebe-se que os índices de amorfismos das CCA apresentam a mesma tendência, de diminuir com o aumento da temperatura. Em termos numéricos o índice de amorfismo das CCA obtidas na faixa de temperatura 500°C a 650°C, foram de aproximadamente 90%, tanto pelo método de Rietveld quanto pelo método químico (Feng et al 2004).

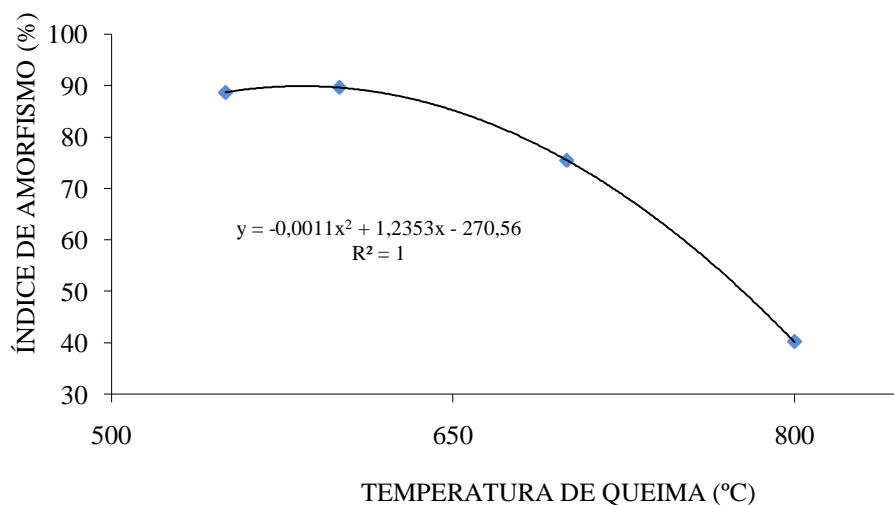


Figura 25: Correlação entre a temperatura de queima e o índice de amorfismo: Método químico (FENG et al., 2004)

Na CCA₈₀₀ o índice de amorfismo pelo método de Rietveld foi de aproximadamente 85% enquanto pelo método químico foi de 40%. Supõe-se que essa diferença seja decorrente da variação dos diâmetros das partículas de CCA utilizadas no método químico, provavelmente as dimensões das partículas de CCA são superiores as utilizadas neste trabalho. Por se tratar de métodos diferentes, condições de produção diferentes e pela falta de dados no artigo de Feng et al (2004), no que se refere as condições as quais as CCA foram produzidas, a comparação entre os dois métodos serve apenas para expressar tendências de comportamento.

5.2.7 Correlação entre os índices de amorfismo das diferentes cinzas produzidas e o índice de atividade pozolânica

A figura 26 apresenta os resultados das correlações do índice de amorfismo (IA) com índice de atividade pozolânica (IAP). Se a correlação do índice de amorfismo com o índice de atividade pozolânica for feita considerando somente os quatro valores apresentados, diz-se não há correlação direta entre essas duas variáveis. No entanto acredita-se que esta correlação exista, só não foi detectada por ter um número reduzido de amostras.

Outra consideração que se pode fazer sobre o índice de amorfismo é que apesar de importante para as reações pozolânicas, este não é o único fator que influencia no crescimento da resistência à compressão, esta depende também do diâmetro dos grãos e da relação água/aglomerante.

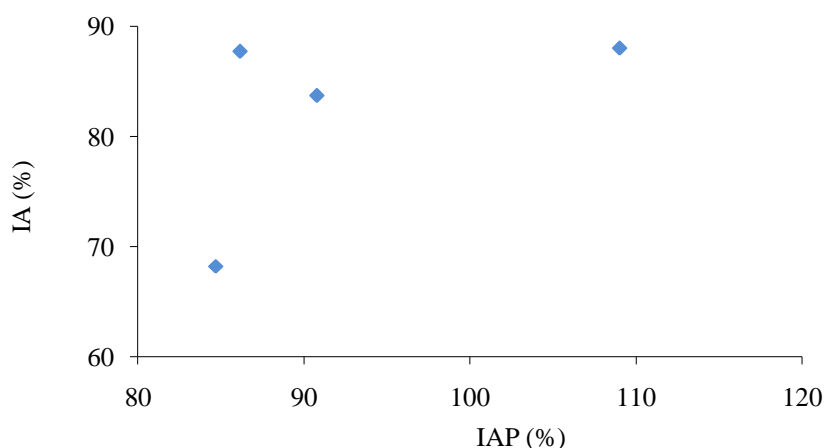


Figura 26: Correlação entre IAP e o IA

O índice de amorfismo é uma ferramenta de análise que permite a identificação do potencial reativo dos materiais, enquanto o índice de atividade pozolânica avalia as reações que envolve os constituintes ativos das pozolanas. O IAP depende do diâmetro médio das partículas, da relação água aglomerante e de quanto de material reativo foi liberado para reação. Acredita-se que se fossem fixados o diâmetro médio e a relação água/aglomerante, seria possível a observação, com mais clareza, da influência do de amorfismo de CCA sobre a atividade pozolânica de argamassas produzidas com essas cinzas.

5.2.8 Correlação entre os índices de amorfismo das diferentes cinzas produzidas e o tempo de moagem

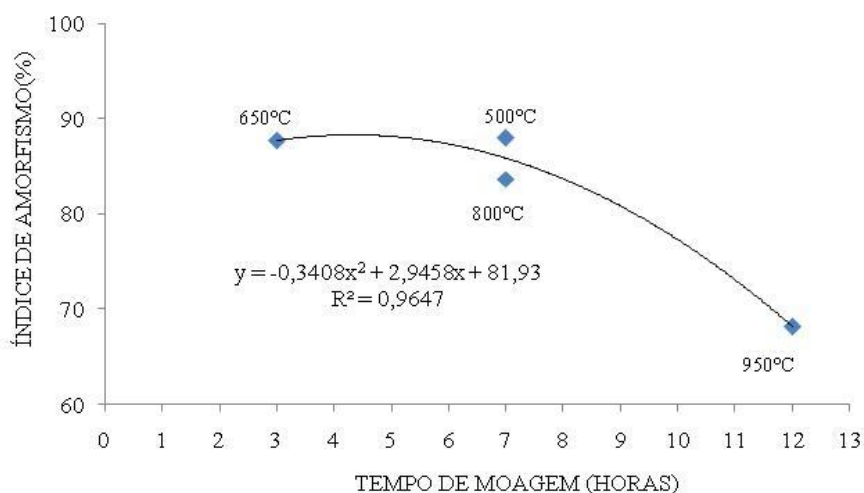


Figura 27: Correlação entre IA e o tempo de moagem

A figura 27 mostra a boa correlação que há entre o tempo de moagem e o índice de amorfismo. Percebe-se que a energia de moagem e o índice de amorfismo estão

correlacionados de forma inversamente proporcional. À medida que se aumenta o índice de amorfismo, diminui-se a energia de moagem despendida.

Esta característica pode ser explicada pela fusão da sílica em altas temperaturas, que promove a densificação da estrutura da sílica. Bartha e Huppertz (1977) consideram que a CCA queimada sob condições controlada demonstra uma estrutura celular porosa e com alta superfície específica. À medida que a temperatura de queima vai aumentando, ocorre um tamponamento da estrutura celular porosa da CCA; o que conseqüentemente diminui a área superficial, aumenta a energia de moagem. Conseqüentemente tem-se o aumento da massa específica (figura 28).

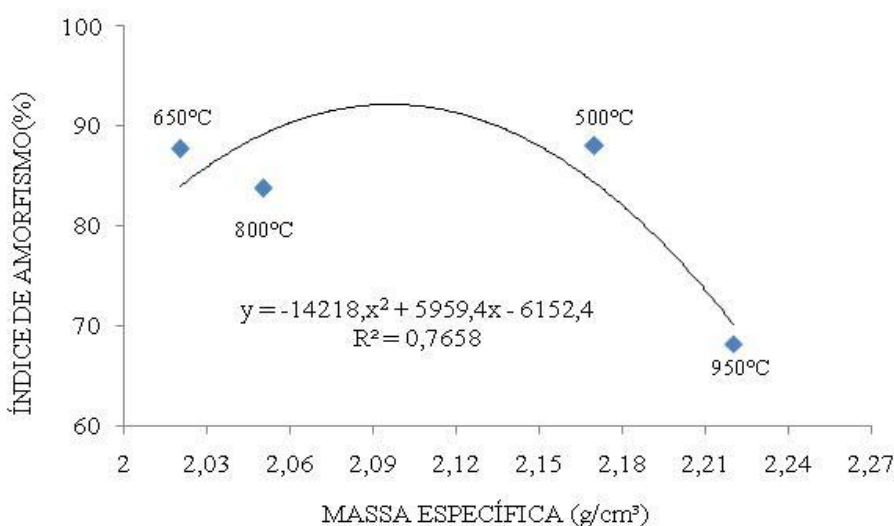


Figura 28: Correlação entre o índice de amorfismo e a massa específica

5.2.9 Correlação entre o diâmetro médio das diferentes cinzas produzidas com o índice de atividade pozolânica.

A figura 29 mostra que o índice de atividade pozolânico e o diâmetro das diferentes CCA apresentam uma boa correlação, com cerca de 100% de correlação.

A primeira informação que se tira do gráfico é que a pozolanicidade aumenta a medida que se diminui o diâmetro das CCA. Outra consideração, diz respeito a cristalinidade do material, a cinza que apresentou maior IAP, além de ter o menor diâmetro, apresenta o maior índice de amorfismo (menor cristalinidade) e foi produzida na menor temperatura, 500°C e com menor diâmetro (8,37 μm).

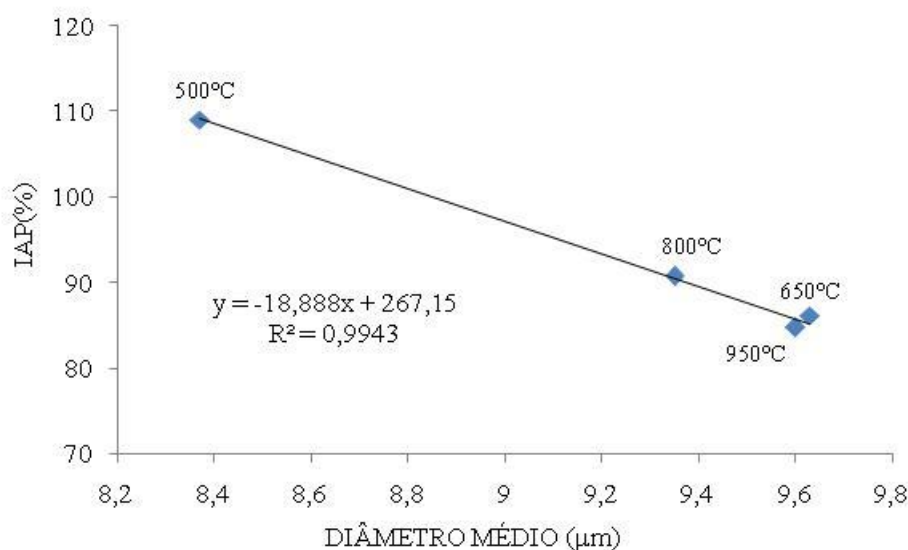


Figura 29: Correlação entre diâmetro médio e índice de atividade pozolânica

O gráfico também mostra que a CCA₆₅₀ e CCA₉₅₀, que apresentam praticamente o mesmo diâmetro obtiveram atividades pozolânicas bem próximas, mesmo sendo produzidas em temperaturas diferentes.

A diferença destas cinzas está na energia de moagem despendida, a CCA₆₅₀ foi moída por 3 horas para alcançar o diâmetro desejado, enquanto a CCA₉₅₀ levou 12 horas para alcançar praticamente o mesmo diâmetro. A explicação para essa semelhança pode ser melhor entendida através da figura 30.

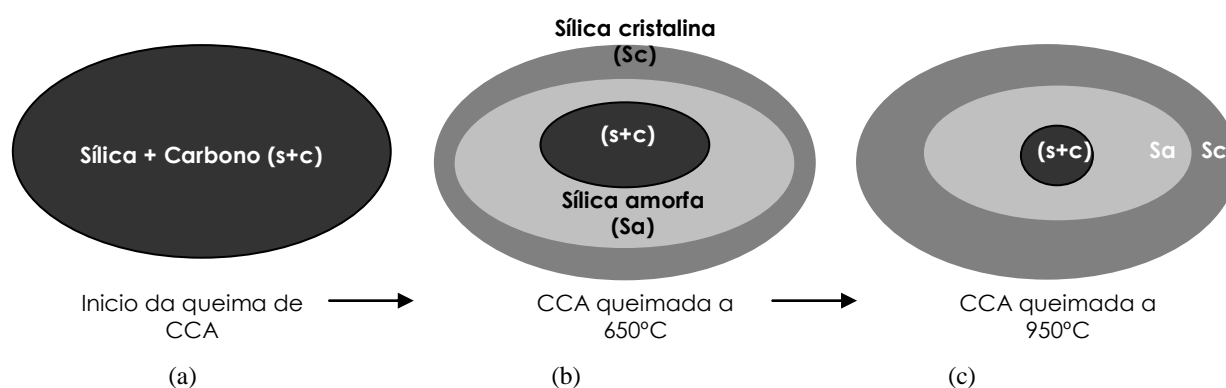


Figura 30: Esquema ilustrativo da cristalização da CCA

Supõe-se que em baixas temperaturas a CCA apresente em sua estrutura sílica e carbono. A sílica compõe cerca de 80% da constituição da CCA, acredita-se que a mesma esteja distribuída uniformemente na CCA. No início da queima da casca de arroz, tem-se

predominantemente sílica e carbono (figura 30_a). A bibliografia diz que em temperaturas próximas a 700°C, a sílica presente na CCA é predominantemente amorfa, com alguns picos cristalinos, o quartzo- β , que pode ser encontrado entre temperaturas de 573°C - 870°C. Em termos gerais, supõe-se que a cristalização da sílica presente na CCA ocorra de fora para dentro (figura 30_b), sendo assim dependendo da condição de queima o material amorfo pode ser encapsulado por finas camadas de cristais.

Em temperaturas muito elevadas como, por exemplo, 950°C, a camada de sílica na sua forma cristalina aumenta, a quantidade de sílica amorfa diminui, restando apenas uma quantidade de carbono misturado a sílica (figura 30_c).

Uma vez que a CCA que sofre cristalização é submetida a um processo de moagem, para alcançar o diâmetro ideal de trabalho, ocorre a liberação de sílica amorfa que estava encapsulada.

Este fato justifica porque a resistência das CCA₆₅₀ e CCA₉₅₀ serem tão próximas, e conseqüentemente apresentarem praticamente o mesmo índice de atividade pozolânica.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, além das conclusões gerais do trabalho, são apresentadas sugestões para futuras pesquisas que venham a complementar o estudo sobre a aplicação da cinza de casca de arroz na produção de cimento, concretos e argamassas.

6.1 CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões apresentadas são baseadas nos resultados do programa experimental desenvolvido e nas análises feitas ao longo do trabalho. Vale ressaltar que as conclusões apresentadas são válidas para as condições experimentais realizadas.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que o índice de amorfismo não é o único fator que possui influência sobre o índice de atividade pozolânica, já que a quantidade de material amorfo, remanescente nas diferentes cinzas produzidas é auto-suficiente para garantir as reações pozolânicas.

Com relação às características químicas das CCA produzidas no presente trabalho, tem-se que as mesmas apresentam uma grande quantidade de sílica em sua composição. Poucas quantidades de impurezas e valores de perda ao fogo que atendem as prescrições estabelecidas pela norma 12653 (1992). Em termos de características físicas, a densificação da estrutura da sílica com o aumento da temperatura influenciou características tais como massa específica, cujo valor aumentou com o aumento da temperatura; e área superficial, que teve uma diminuição proporcional ao aumento da temperatura. Mas de modo geral os resultados estão de acordo com os encontrados na bibliografia.

Com relação ao desempenho avaliado pelo índice de atividade pozolânica percebe-se que este ensaio depende de variáveis tais como: diâmetro, relação água/aglomerante e índice de amorfismo. E que estas analisadas de modo isolado, podem levar a resultados que não expressem a realidade do sistema.

Com relação ao índice de amorfismo, pode-se dizer que o ensaio se mostrou bem mais prático o ensaio de índice de atividade pozolânica, uma vez que não é necessária uma espera de 28 dias para avaliar a reatividade. No entanto, é necessário um conhecimento mínimo de mineralogia, para que se realize a quantificação dos materiais, e a identificação do potencial

reativo do material. Podendo ser aplicado como parâmetro de controle de cinzas de cascas de arroz, sejam elas controladas ou residuais.

Percebeu-se também que só a análise semi-qualitativa não é suficiente para avaliar o potencial reativo de um resíduo com características pozolânicas. Como por exemplo, a CCA₉₅₀ que visualmente apresenta uma grande quantidade de picos cristalinos, em um passado não tão distantes cinzas com essas características eram descartadas, por acreditar que a mesma não teria sílica amorfa suficiente para promover as reações pozolânicas. No entanto, a CCA₉₅₀ produzida nesta pesquisa apresentou quase 70% de sílica na sua forma amorfa, e produziu argamassas com pozolanicidade suficiente para atender a NBR12653 (1992).

No que diz respeito ao tempo de moagem necessário para produção de CCA com diâmetro médio menor que 10 mm, tem-se que as cinzas produzidas em altas temperaturas exigem uma maior energia de moagem para obterem o mesmo desempenho que uma cinza calcinada em temperatura inferior.

Apesar deste trabalho ser pioneiro, em termos de quantificação de fases reativas de CCA por método de Rietveld, os resultados demonstraram-se bastante satisfatórias.

6.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Ao final do trabalho verificou-se que alguns estudos poderiam completar esta pesquisa, e contribuir para o aperfeiçoamento e melhor compreensão da CCA. Assim faz-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- a) estudos microestruturais mais detalhados na CCA, bem como de pasta de cimento produzida com cinzas de diferentes teores de amorfismo;
- b) análise quantitativa por método de Rietveld para temperaturas maiores de 950°C, a fim de identificar o ponto onde a cinza de casca de arroz fica totalmente cristalina;
- c) estudos para avaliar às interações de cinzas com diferentes índice de amorfismo (10% a 90%) e com diferentes diâmetros (5 µm a 20 µm)
- d) estudos comparativos entre os índices de amorfismo de CCA controladas e os índices de amorfismo de CCA residuais;
- e) estudo em argamassas para avaliar a pozolonicidade, utilizando para tal aditivos com o objetivo de manter a quantidade de água constante.

REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, "ACI Committee 116.R-00. "Cement and concrete terminology". ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 2002, 73 p.

AGARWAL, S. K., Pozzolanic activity of various siliceous materials. Cement and Concrete Research. v.36, 2006.

AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Tese (Livre-Docência). São Paulo, 1991. 204p.

AÏTCIN, P. Concreto de Alto Desempenho. Ed. PINI: São Paulo, SP. Tradução de Geraldo G. Serra. 2000. 667p.

ALI, F. H.; ADNAN, A.; CHOY, C. K. Geotechnical Properties of a Chemically Stabilized Soil from Malaysia with Rice Husk Ash as an Additive. Geotechnical and Geological Engineering, Amsterdam, v. 10, 1992.

AL-KHALAF, M.; YOUSIFT, H. A. Use of rice husk ash in concrete. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, v. 6, 1984.

ALVES, S. M. S. Desenvolvimento de compósitos resistentes através da substituição parcial do cimento por resíduo da indústria cerâmica. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). João Pessoa, 2002.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland de alto forno: NBR 5735. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimentos Portland pozolânico: NBR 5736 (EB-758). Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais Pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal: NBR **5751**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR **10004** Resíduos sólidos: classificação, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR **5752**. Rio de Janeiro, 1992

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimentos – método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. NBR **5753**, Rio de Janeiro, 1980

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Areia Normal para ensaio de cimento: NBR **7214**. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland- Determinação de resistência à compressão. NBR **7215**. Rio de Janeiro.1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland composto: NBR **11578**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Aglomerantes de origem mineral: NBR **11172**. Rio de Janeiro,1990 .

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos: NBR **12653**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Agregados – Amostragem: NBR **NM 26**. Rio de Janeiro, 2001.

ASTM C595 – 94a: Standard Specification for Blended Hydraulic Cements, West Conshohocken, 1994

BARSOUM, M. W., GANGULY A., Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt. Journal American Ceramic Society , 2006.

BARTHA, P., HUPPERTZ, E. A., 1974, "Structure and crystallization of silica and Rice husk", Product Utilization, v. 1, pp. 60-65.

BARATA, M.S. Concreto de alto desempenho no Estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. Porto Alegre: Dissertação Mestrado - UFRGS, 1998.

BATTAGIN, A.F. 1987. Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos Portland brasileiros. Associação Brasileira de Cimento Portland.

BISH, D.L., POST, J.E.. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. Am. Mineral., 1993.

BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C. Sample Preparation for X-ray Diffraction Data. In: BISH, D.L.; POST, J.E. (Ed. Modern Powder Diffraction. 1 ed. Washington, D.C., USA: Mineralogical Society of America, 1989.

BOATENG, A. A.; SKEETE, D. A.. Incineration of Rice Hull for use as a Cementitious Material: The Guyana Experience. Cement and Concrete Research. v.20, 1990.

BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T; FERRARI, A. M., Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of $(Pr,Zr)SiO_4$ ceramic pigment. Journal of the European Ceramic Society. v27, 2007.

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

CASSAL S. B., Durabilidade de concretos com adição de cinza de casca de arroz frente ao ataque por ácidos. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

CENSUS BUREAU HOME, U.S disponível em:
<http://www.census.gov/main/www/popclock.html>

CHANDRASEKHAR, S., SATYANARAYANA, K. G., PRAMADA, P. N.RAGHAVAN, P., 2003, "Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview", *Journal of Materials Science*, v. 38, pp. 3159 - 3168.

COOK, D.J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R.N. Cement replacement materials, London: Blackie and Son Ltda, 1986.

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

CRUZ, E. B. et al. Pyrometallurgical treatment of BOF slags for the production of construction materials and refining fluxes. In: Japan Brazil Symposium on Dust Processing Energy Environment In Metallurgical Industries, 1999, Proceedings. São Paulo, 1999.

DAFICO, D. (2001). Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DAFICO, D. A., PRUDÊNCIO, L. R. (2002). Um estudo visando a identificação das condições de queima da casca de arroz para produção de pozolana branca. Foz de Iguaçu - PR,. 2002. p.1671-1680. In: IX Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído Artigo Técnico.

DAL MOLIN, D. C. C., 1995, Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com adição de microssílica. Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 286 p.

DANA, J. D., Manual de Mineralogia. Livros técnicos e científicos. Editora S.A., 1983.

DASS, A. Pozzolanicity of rice husk ash. In: The 9 CIB Congress, Stocholm – CIB-83. To build and take care of what we have built with limited resources. Building Materials and Components, 1984, v. 4, p. 85-96.

DASTOL, M. Produção e propriedades da microssílica da Elkem. In Seminário Tecnológico da Elkem Microssílica, 1, 1984, São Paulo. Anais São Paulo: ELKEM, 1984.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1992, Minerais constituintes das rochas – Uma introdução, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p.

DER-PETROSSIAN, B., Johansson, E., “Construction and Environment – Improving energy efficiency” , Building Issues, No. 2, Vol. 10, HDM, Lund University. (2000)

DELLA, Viviana P. Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a partir de Cinza de Casca de Arroz. Florianópolis, 2001. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

FANCIO, E., Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade De São Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciência). São Paulo, 1999.

FARIAS, Jacira dos S. A.. Cimento para Alvenaria Utilizando Cinza de Casca de Arroz. Porto Alegre, 1990. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FARIAS FILHO, J.; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, Pb. V.4 n.3 UFPB, 2000. p. 437-444.

FARIAS, J. S. A.; RECENA, F. A. P. Study for Brazilian rice husk ash cement. In: SOBRAL, H. S. (Ed.). Proceedings of the second international RILEM symposium. Salvador, 1990.

FENG. H.Q.; YAMAMICHI. M.; SUGITA,S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research. v.34, p.521-526. 2004. Pergamon Press, Ltda.

FERNANDES, A. S. Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza de casca de arroz. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

FERREIRA, Ângela A. Concreto de alto desempenho com adição de cinza de casca de arroz: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade. Porto Alegre, 1999. 154 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FERREIRA, C. S. Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz. Porto Alegre, 1999. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERRO, W. P., WIEBECK, H. - Cinza da Casca de Arroz como Carga em Matrizes de PA 6 e PA 6.6 (2007) disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000300014&lng=en&nrm=iso

FOLLETO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL JR, U. L., JAHN, L. S., Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. Química Nova, vol. 28, nº. 6, 2005.

FONSECA, Margarete R. G. Isolantes Térmicos Fabricados a partir da Cinza da Casca de Arroz: Obtenção, caracterização de Propriedades e sua Relação com a Microestrutura. Porto Alegre, 1999. 120p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GAVA, G. P., 1999, Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 118 p.

GOBBO, L. A., Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação pelo método de Rietveld. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003

GONÇALVES, J.R.A; ALMEIDA, I.R.; SHEHATA, L.C.D. Influência do tipo de agregado graúdo nas propriedades do concreto de alta resistência. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 36., 1994, Porto Alegre. Anais. São Paulo.

GONÇALVES, R. D. C. Agregados reciclados de resíduos de concreto: um novo material para dosagens estruturais. 2001. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos

GRIM, R.E. Applied clay mineralogy. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.

GUEDERT, L. O. Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica do aproveitamento da cinza de casca de arroz como Material Pozolânico. Florianópolis, 1989. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. THERMAL ANALYSIS: Fundamentals and applications to polymer science. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 1995.

HAMAD, M. A., KHATTAB, I. A., 1981, “Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica”, *Thermochimica Acta*, v. 48, n. 3, pp. 343-349.

HANAFI, S. et al. Surface Properties of Silicas Produced by Thermal Treatment of Rice Husk Ash. *Thermochimica Acta*. v.37, 1980. p.137-143.

HARA, N. et al. Hydrothermal Reactivity of Rice Husk Ash and its Use for Calcium Silicate Products. In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete, 1989, Trondheim, Norway. Proceedings...CAMMET, ACI SP-114, 1989, p. 499-516.

HASPARYK, N. P. Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa. Goiânia, 1999. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia Civil. Universidade Federal de Goiás.

HOFFMANN, R., JAHN, S. L., BAVARESCO, M., SARTORI, T. C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte, 2002. Disponível em: http://www.ufsm.br/cenergia/arte_final.pdf

HOUSTON, D. F., 1972, “Rice hulls”. In: Houston, D. F. (ed), Rice – Chemistry and technology, St. Paul: American Association of Cereal Chemists, Inc., pp. 301-352

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200804_5.shtm

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 2009 disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERÚRGIA. Anuário Estatístico da Indústria Siderúrgica Brasileira. Rio de Janeiro, 2004.

IPCC, Relatório Buildings and the Climate Change, 2007 disponível em: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg3.htm>

ISAIA, G. C., GASTALDI, A. L. G., Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. Ambiente Construído, Porto Alegre, 2004.

ISAIA, G. C., 1995, Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 280 p.

JAHREN, P., Greener Concrete – What are the Options? SINTEF Report n. STF-A03610, 2003.

JOHN, V. M. Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. São Paulo, 2000. Tese (livre docência) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: WESLEY JORGE FREIRE e ANTONIO LUDOVICO BERALDO. Tecnologias e materiais alternativos de construção. Campinas: Editora UNICAMP, 2003.

JOHN, V. M. O Meio Ambiente e a Reciclagem, 2004. Disponível em <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/apresl.htm> > - Acesso em 27/03/2009.

KALAPATHY, U., PROCTOR A., A New Method for Free Fatty Acid Reduction in Frying Oil Using Silicate Films Produced from Rice Hull Ash. JAOCS, Vol. 77, nº. 6 2000.

KAHN, H., Caracterização e desenvolvimento de processo de beneficiamento do minério primário de Pitinga, AM - criolita, estanho, zircônio, nióbio, ítrio e terras raras. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral). Universidade de São Paulo. São Paulo, 1991.

KAWABATA, C. Y., Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para construção rural. Tese (Doutorado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. São Paulo, BR-SP, 2008.

KLEIN,C.; HURLBUT,C.S.. Manual of Mineralogy. New York, John Wiley & Sons, 21st edition, 1999.

LEA, F.M. 1970. The chemistry of cement and concrete. 3rd. ed., New York, Dover Publishing, v.1.

LOVATO, P. S. Verificação dos parâmetros de controle de agregados reciclados de resíduos de construção e demolição para utilização em concreto. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2007.

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

MAAGE, M. ; SELLEVOLD, E. J Effect of microsilica on the durability of concreto structures. Concreto International, Detroit, v9, 1987.

MALE . Properties of microsilica concrete: Na overview of microsilica concrete in the UK. Concrete. London. 1989.

MALEKI, A., e MAHVI, H., Application of agricultural waste products for removal of phenol in aqueous systems. Hormozgan Medical Journal Vol 10, No 4, 2006.

MALHOTRA, V. M, CARETTE, G. S., SIVASUNDARAM V. Role of sílica fume in concreto: a review. In Advances in Concreto Technology, 1992. Athens Proceedings. Montreal: CANMET, 1992.

MALHOTRA, V.M. Fly ash, slag, silica fume and rice-husk ask in concreto: a review. Concreto International, Farmington Hills, 1993.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. Advances in concreto technology: pozzolanic and cementitious materials. Canada: Gordon and Breach Publishers, 1996.

MALQUORI, G. Portland-Pozzolan Cement. In: International symposium on the chemistry of cement, 4, Washington, D.C, Paper VIII-3, 1960.

MARTINS, J. G., PAIVA, P.A., 2006, "Materiais de Construção I: Ligantes. 2º edição, disponível em: <http://www2.ufp.pt/~jguerra/PDF/Materiais/Ligantes.pdf>

MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: Hewlett, P. C. (ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition, Arnold Publishers, London, 1998.

MASUERO, A. B. et al. Caracterização de escórias de aciaria como material alternativo na construção. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1998, Curitiba. Anais 1998.

MEHTA, P.K.; AICTIN, P.C. Principles underlying production of high-performance concrete. Cement, Concrete and Aggregates, v.12, n.2, p. 70-78, 1990.

MEHTA, P. K.; PITT. A New Process of Rice Husk Utilization In: Rice By-products Utilization – International Conference. Valencia, Espanha, 1974. p.46-58.

MEHTA, P. K. Mineral Admixture. In: RAMACHANDRAN, V.S. Concrete admixture handbook: properties, science and technology. Noyes Publications: Park Ridge, 1984.

MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by products in concrete. Another look. In: International Conference on the use fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 3., 1989, Trondheim, Norway. Proceedings. Detroit: American Concrete Institute, 1989 (ACI Special Publication).

MEHTA, P.K. & MONTEIRO, P.J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEHTA, P. K & MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Pini, 1994.

MME (Ministério de Minas e Energia), Anuário Estatístico do setor de transformação de não metálicos 2008 disponível em: http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=45.

NAIYA, T. K., BHATTACHARYA, A. K, MANDAL, S., DAS, S. K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. Journal of Hazardous Materials , v. 163, 2009.

NATARAJAN. E. et al. "Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification". Biomass and Bioenergy vol. 15, nº 2, pp. 163-169, 1998, Elsevier Science Ltd., GB.

NEVILLE, A. Chloride Attack of Reinforced Concrete: An Overview. *Materials and Structures*, Cachan, v. 28, 1995.

NEVILLE, Adam M. *Propriedades do Concreto*. São Paulo: Pini. 2^o Edição. 1997.

NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., NETO, A. A., *Caracterização Tecnológica de Minérios*. Centro de Tecnologia Mineral. Comunicação Técnica elaborada para a 4^a Edição do Livro de Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, 2004.

NITA, C. *Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

OECD/IEA, *Climate relevant policy assessment recentwork in the OECD, IEA, NEA and ECMT*. 2000. Disponível em: <http://www.oecd.org/dataoecd/10/4/1953009.pdf>

OKIDA, J. R., *Estudo para minimização e reaproveitamento de resíduos sólidos de fundição*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal Tecnológica do Paraná. Ponta Grossa.

OIKONOMOU, N. D. *Recycled concrete aggregates*. *Cement & Concrete Composites*, v. 27, n. 2, p. 315-318, feb. 2005.

PAULUK, S. *Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zircônitas a partir dos sistemas $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ utilizando o método de Rietveld*. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Ponta Grossa, 2008.

PAYA, J.; BORRACHERO, M.V.; MELLADO, A., ORDOÑEZ.L.M. *Determination of amorphous sílica in rice husk ash by a rapid analytical method*. *Cement and Concrete Research*. v. 31, p.227-231. 2001. Pergamon Press, Ltda.

PETRUCCI, E.G.R.. *Materiais de Construção*. Porto Alegre: GLOBO, 1976

PHILIPPO, S. , NAUD, J., VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. *Applied Geochemistry* 1997.

POON, C. S.; SHUI, Z. H.; LAM, L.; FOK, H.; KOU, S. C. Influence of moisture states of natural and recycled aggregates on the slump and compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 1, p. 31-36, jan. 2004.

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

PRUDÊNCIO JR, L., R., SANTOS, S., DAFICO, D., A., Cinza de casca de arroz. In: ROCHA, J., C., & JOHN, V.,M., Utilização de resíduos na construção habitacional. Porto Alegre: ANTAC (2003).

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÉRE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activite pouzzolanique dos constituents secondaires. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980

RECENA, F. A. P., Estabelecimento de um padrão secundário para a areia normal do rio Tietê a partir da areia do rio Guaíba. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Porto Alegre, 1994.

REGO, J. H. S. Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento. Goiânia. CMEC/UFG, 2001, 200p. Dissertação de Mestrado.

REGO, J. H. S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento – aspectos de microestrutura das pastas. Brasília, 2004. 274p. Tese (Doutorado em Eng. Civil). Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília.

RODRIGUES, C. S., 2004, Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu. Tese de D.Sc., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 265 p.

RODRÍGUEZ, G. Estudio Comparativo entre las Propiedades Mecánicas de Hormigones de Alta Resistencia y Convencionales con Ceniza de Cáscara de Leonardo Behak – Dissertação de Mestrado – Porto Alegre: PPGEC/UFRGS, 2007. Arroz. In: XXIX Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural, 20 p, Punta del Este, 2000.

SANTOS, S., 1997, Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 133 p.

SANTOS, M., L., P., O., , Aproveitamento de resíduos minerais na formulação de argamassas para a construção civil. Tese de Doutorado em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.

SCANDIUZZI, L., ANDRIOLO, F. R., 1981, “Materiais pozolânicos – Utilização e benefícios”. In: Colóquio Sobre Concreto Massa, São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, Brasil, 25 p.

SEIDLER, N. Efeito de adições pozolânicas na alcalinidade e consumo do hidróxido de cálcio durante a hidratação e carbonatação de materiais cimentícios. Porto Alegre. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS, 1999.

SENSALE, Gema Rodriguez B. Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz. Porto Alegre, 2000. 181p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SENSALE, G. R. B. (2006). Strength development of concrete with rice-husk ash. *Cement and Concrete Composites*, n.28, p.158-160, USA.

SIDDIQUE, R., KLAUS, J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*. v 43, 2009.

SILVA, F. C., Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes, Brasília: EMBRAPA Solos, 1999.

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

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

SILVEIRA, A. A. e DAL MOLIN, D. C. A Influência do Tratamento Térmico da Cinza de Casca de Arroz na pozolanicidade e na Resistência à Compressão de Argamassas. I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Goiânia, 1995. p.15-24.

SJOSTROM, Ch. Durability and sustainable use of building materials. LLEWELLYN, Durability of Building Materials and Components 7, London: E & FN Spon, 1996.

SMITH, A.L., Reliability of engineering materials. Butterworths, 1984.

SNIC (Relatório Nacional da industria do cimento 2007) disponível em: http://www.snic.org.br/25set1024/relat_2007-8.html

SOUZA, P. S. L. Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003. 203p

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de argilas, 2ª ed. rev. amp., Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1992.

SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. Evaluation of pozzolaic activity of rice husk ash. In: 4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istambul, 1992. Proceedings. Detroit: American Institute, 1993, 2v., v.1. SP 132-28, p. 495-511.

SWAMY, R. N. (1993) Fly ash and slag: standards and specifications – help or hidrances? Materials and Structures, V. 26, pp. 600 – 613.

TASHIMA, M. M., Cinza de Casca de Arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, 2006.

TAYLOR, M., TAM C., GIELEN, D., Cement chemistry. London: Academic Press, 1990.

TAYLOR, H. F. W. Energy Efficiency and CO2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry. Cement chemistry, 2 ed. London: Thomas Telford, IEA, 2006.

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

VIEIRA, A., A., P., Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2005.

VIEIRA, S.R.S.S.; OLIVEIRA, M.AF. Estudo de alguns agregados brasileiros, com ênfase na avaliação de sua reatividade potencial frente aos álcalis do cimento. In: **39º REIBRAC-REUNIÃO ANUAL DO IBRACON**, 1997, São Paulo. Anais...São Paulo: IBRACON, 1997

WEBER, Silvana Leonita. Metodologia para Obtenção de Sílica de Elevada Reatividade para Uso em Concreto de Alto Desempenho a Partir do Processamento de Cinza de Casca de Arroz. Florianópolis, 2001. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina.

WOLF, Jairo. Estudo sobre a durabilidade de concretos de alta resistência com adições de microsilica. Porto Alegre, 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

YOUNG, R.A. The Rietveld Method. I.U.Cr. New York, Oxford University Press Inc.,1995.

ZAMPIERI, V. A. (1989) Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 191 p.

ZAMPIERE, V. A. Determinação da atividade Pozolânica: Avaliação crítica e proposição de uma metodologia alternativa. In: 3º Congresso Brasileiro do Cimento. Anais ... Vol.1. 1993.

Sites Pesquisados:

Pozolana. In Infopédia [Em linha]. Porto: Porto Editora, 2003-2008. [Consult. 2008-05-27]. Disponível na www: <URL: [http://www.infopedia.pt/\\$pozolana](http://www.infopedia.pt/$pozolana)>.

Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (sigla em inglês, USDA (*United States Department of Agriculture*)), disponível em: <http://www.agrosoft.org.br/agropag/209316.htm>, janeiro de 2009.

Valores de poder calorífico inferior (PCI) disponível em: <http://www.aalborg-industries.com.br/downloads/poder-calorifico-inf.pdf>, janeiro de 2009.

Representação da lei de Bragg disponível em: http://fisica.ufpr.br/LE/roteiros/difra_r_x.htm, janeiro de 2009.

Conselho Nacional de Abastecimento (CONAB, 2009). Acompanhamento da Safra Brasileira dos Grãos, disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/6_levantamento_mar2009.pdf